BIBLIOTECA
INSTITUTO DE QUÍMICA
Universidade de São Paulo

20633

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE QUÍMICA

SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DOS
COMPOSTOS DE ADIÇÃO ENTRE OS MONO E
DICLOROACETATOS DE LANTANÍDEOS (III) E A
QUINOLINA-N-ÓXIDO (QNO)

CREUSA APARECIDA FANTIN
Tese de Doutorado

Prof. Dr. JIVALDO DO ROSÁRIO MATOS
Orientador

SÃO PAULO
2003

DEDALUS - Acervo - CQ

Ficha Catalográfica
Elaborada pela Divisão de Biblioteca e
Documentação do Conjunto das Químicas da USP.

Fantim, Creusa Aparecida
F216s Síntese e caracterização dos compostos de adição entre os
mono e dicloroacetatos de lantanídeos (III) e a quinolina-N-óxido
(QNO) / Creusa Aparecida Fantim. -- São Paulo, 2003.
181p.

Tese (doutorado) – Instituto de Química da Universidade
de São Paulo. Departamento de Química Fundamental.
Orientador: Matos, Jivaldo do Rosário

1. Terras raras 2. Síntese : Química inorgânica 3.
Compostos de adição : Química inorgânica I. T. II. Matos,
Jivaldo do Rosário, orientador.

546.4 CDD

**“Síntese e caracterização dos
compostos de adição entre os mono e
dicloroacetatos de lantanídeos (III) e a
quinolina-N-óxido (QNO)”**

CREUSA APARECIDA FANTIN

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

Aprovado(a) por:

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

Profa. Dra. VIKTORIA KLARA LAKATOS OSÓRIO
IQ – USP

Prof. Dr. HERMI FELINTO DE BRITO
IQ – USP

Prof. Dr. FERNANDO LUIS FERTONANI
IQ – UNESP – Araraquara

Prof. Dr. ALCIDIO ABRÃO
IPEN – SP

SÃO PAULO
10 DE OUTUBRO 2003.

Os passos do homem são dirigidos pelo Senhor;
Como, pois poderá o homem entender o seu caminho?
Tudo tem o seu tempo determinado e há tempo para todo
 Propósito debaixo do céu:
 Há tempo de nascer, e tempo de morrer;
Tempo de plantar, e tempo de arrancar o que se plantou;
 Tempo de matar, e tempo de curar;
 Tempo de derrubar, e tempo de edificar;
 Tempo de chorar, e tempo de rir;
 Tempo de prantear, e tempo de saltar de alegria;
Tempo de espalhar pedra, e tempo de ajuntar pedras;
Tempo de abraçar, e tempo de afastar-se de abraçar;
 Tempo de buscar, e tempo de perder;
 Tempo de guardar, e tempo de deitar fora;
 Tempo de rasgar, e tempo de coser;
 Tempo de estar calado, e tempo de falar;
 Tempo de amar, e tempo de aborrecer;
 Tempo de guerra e tempo de paz.
Tudo fez Deus formoso no seu devido tempo;
Também pôs a eternidade no coração do homem,
 Sem que este possa descobrir
 As obras que Deus fez
 Desde o princípio até o fim.
 O coração do homem pode fazer planos,
Mas a resposta certa dos lábios vem do Senhor.

Pv 20,24; 16,1

Ec 3, 1-8, 11

**A Deus grandioso e glorioso
Por me dar paz e tranqüilidade
Nessa grande jornada.**

**Ao Senhor Jesus Cristo,
Por ter me consolado nos momentos
Mais difíceis deste trabalho.**

A minha filha **Samara Pavlova Fantin**,
Por sabiamente resistir a minha ausência
Durante o desenvolvimento deste trabalho.

A minha mãe **Amélia Gamba**,
Pelo incentivo em todos os momentos
Em que eu queria desistir.

Ao meu pai **Vitório Fantin** (*in memoriam*),
Embora dissesse:
- "Mulher não precisa estudar".

A minha irmã **Maria Alba**,
Por ajudar-me em todos os momentos,
Enquanto eu me dedicava a este trabalho.

Aos meus irmãos **Sérgio, Zélio, Euzébia e Euzébio**.

Às amigas **Graziela, Tereza, Perpétua e Kiyoe,**
Pelo incentivo, boas sugestões,
Pelas horas de lazer e descontração e também,
Pela paciência em me ajudar a digitar este trabalho.

Ao Prof. Dr. **Geraldo Vicentini** (*in memoriam*),
Por ter sido meu grande orientador,
Por nunca ter se esquecido de mim,
Mesmo estando muito doente.
Que o seu mais profundo desejo seja realizado,
Pois foram estas as suas últimas palavras, ditas através
Do telefone:
- " Eu queria te ver doutora".

Ao Prof. Dr. Jivaldo do Rosário Matos,
Por ter me dado o seu voto de confiança
Ao assumir esta orientação,
Por ter sido o meu primeiro orientador
E ter me iniciado na vida acadêmica,
Por ser sincero, honesto, sábio,
Profissional brilhante,
Dedicado ao ensino e ao seu grupo de trabalho e,
Pela amizade.

Ao
Instituto de Química da Universidade de São Paulo,
Pela oportunidade de desenvolver este trabalho;

Ao CAPES, pelos recursos concedidos;

Aos
Professores Lea Barbieri Zinner, Paulo Celso Isolani, Júlio Zukerman, Wanda de Oliveira, Hermi Felinto de Brito, Victória Lakatos e Elizabete de Oliveira, pelos conhecimentos transmitidos e amizade;

Aos
Professores e funcionários do IQ-USP, pela atenção dispensada na realização deste trabalho;

Aos
Amigos do bloco oito inferior, Lucildes, Omara, Antônio, Luiz e Ana Cláudia, pelo incentivo, amizade e companheirismo nos momentos bons e nos momentos difíceis;

Aos
Colegas e alunos das Faculdades Oswaldo Cruz e da Universidade Camilo Castelo Branco;

À
Todos que contribuíram para a minha formação,

Meus sinceros agradecimentos.

ÍNDICE

RESUMO	I
ABSTRACT	III
ABREVIATURAS E FÓRMULAS	V
1. INTRODUÇÃO E OBJETIVOS	1
1.1 - INTRODUÇÃO	1
1.2 - OBJETIVOS	2
2. CONSIDERAÇÕES GERAIS E REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	6
2.1 - CONSIDERAÇÕES GERAIS SOBRE LANTANÍDEOS	6
2.1.1 - Propriedades Químicas e Físicas	6
2.1.2 - Ocorrência	13
2.1.3 - Aplicações	16
2.2 - CONSIDERAÇÕES GERAIS SOBRE OS ÁCIDOS MONO E DICLOROACÉTICOS	19
2.3 – CONSIDERAÇÕES GERAIS SOBRE OS ÂNIONS MONO E DICLOROACETATOS	24
2.3.1 – Revisão Bibliográfica dos Compostos de Mono e Dicloroacetatos	31
2.3.1.1 – Revisão Bibliográfica dos Monocloroacetatos	31
2.3.1.2 – Revisão Bibliográfica dos Dicloroacetatos	38
2.4 – CONSIDERAÇÕES GERAIS SOBRE O LIGANTE QUINOLINA-N-ÓXIDO (QNO)	42
2.4.1 – Revisão Bibliográfica da Quinolina-N-Óxido	45
3. PARTE EXPERIMENTAL	48
3.1 - REAGENTES	48
3.1.1 – Óxidos de Lantanídeos (III)	48
3.1.2 – Ácido Monocloroacético	48
3.1.3 – Ácido Dicloroacético	49
3.1.4 – Quinolina-N-Óxido	49
3.1.5 - Etanol	49
3.1.6 – Ortoformiato de Trietila	49
3.2 – PREPARAÇÃO DOS COMPOSTOS	51
3.2.1 – Carbonatos Básicos de Lantanídeos (III)	51

3.2.2 – Monocloroacetatos de Lantanídeos (III) Hidratados	51
3.2.3 – Dicloroacetatos de Lantanídeos (III) Hidratados	52
3.2.4 – Compostos de Adição Entre os Monocloroacetatos de Lantanídeos (III) e a Quinolina-N-Óxido	53
3.2.5 – Compostos de Adição Entre os Dicloroacetatos de Lantanídeos (III) e a Quinolina-N-Óxido	54
3.3 – CARACTERIZAÇÃO DOS CARBOXILATOS HIDRATADOS E DOS COMPOSTOS DE ADIÇÃO	55
3.3.1 – Análise Elementar	55
3.3.1.1 – Determinação do Teor de Lantanídeos (III)	55
3.3.1.2 – Determinação dos Teores de Carbono, Hidrogênio e Nitrogênio	55
3.3.2 – Testes de Solubilidade	55
3.3.3 – Medidas de Condutância Eletrolítica	56
3.3.4 – Difrátogramas de Raios X (Método do Pó)	56
3.3.5 – Espectros de Absorção na Região do Infravermelho	56
3.3.6 – Espectros de Absorção na Região do Visível	57
3.3.7 – Espectros de Emissão dos Compostos de Európio	57
3.3.8 – Análise Térmica	57
3.3.8.1 – Termogravimetria/Termogravimetria Derivada (TG/DTG)	57
3.3.8.2 – Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)	58
4. RESULTADOS E DISCUSSÕES	59
4.1 – ASPECTOS GERAIS SOBRE OS COMPOSTOS DE ADIÇÃO	59
4.2 – RESULTADOS ANALÍTICOS E ESTEQUIOMETRIA DOS CARBOXILATOS HIDRATADOS	60
4.3 – RESULTADOS ANALÍTICOS E ESTEQUIOMETRIA DOS COMPOSTOS DE ADIÇÃO	62
4.4 – TESTES DE SOLUBILIDADE	65
4.5 – MEDIDAS DE CONDUTÂNCIA ELETROLÍTICA	68
4.5.1 – Considerações Gerais	68
4.5.2 – Considerações Sobre o Solvente	70
4.5.3 – Condutância dos Compostos de Adição	71
4.6 – DIFRATOGRAMAS DE RAIOS X (MÉTODO DO PÓ)	74

4.6.1 – Considerações Gerais	74
4.6.2 – Difractogramas de Raios X (Método do Pó) para os Compostos de Adição	76
4.7 – ESPECTROS DE ABSORÇÃO NA REGIÃO DO INFRATERMELHO	87
4.7.1 – Considerações Gerais	87
4.7.2 – Características Vibracionais dos Ânions Monocloroacetatos, Dicloroacetatos e do Ligante (QNO)	91
4.7.3 – Espectros de Absorção na Região do Infravermelho dos Compostos de Adição	97
4.8 – ESPECTROS DE ABSORÇÃO NA REGIÃO DO VISÍVEL DOS COMPOSTOS DE NEODÍMIO	103
4.8.1 – Considerações Gerais	103
4.8.2 – Espectros de Absorção na Região do Visível dos Compostos de Adição	107
4.9 – ESPECTROS DE EMISSÃO	110
4.9.1 – Considerações Gerais	110
4.9.2 – Atribuição da Simetria dos Compostos de Európio	113
4.10 – ANÁLISE TÉRMICA	118
4.10.1 – Considerações Gerais	118
4.10.1.1 – Termogravimetria (TG)	120
4.10.1.2 – Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)	121
4.10.2 – Termogravimetria/Termogravimetria Derivada (TG/DTG) dos Compostos de Adição de Dicloroacetatos de Lantanídeos (III) com a Quinolina-N-Óxido	124
4.10.2.1 – Aspectos Gerais Quanto a Definição da Precisa Estequiometria	124
4.10.2.2 – Estudo do Comportamento Térmico dos Compostos de Adição de Dicloroacetatos de Lantanídeos (III) com a Quinolina-N-Óxido	131
5. CONSIDERAÇÕES FINAIS	144
6. APÊNDICES	146
APÊNDICE A	146

APÊNDICE B	153
APÊNDICE C	158
7. SUGESTÕES PARA ESTUDOS POSTERIORES	170
8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	171

RESUMO

Este trabalho descreve a síntese e caracterização dos compostos de adição obtidos pela reação entre os monocloroacetatos (CA) e dicloroacetatos (DCA) de lantanídeos (III) com a quinolina-N-óxido (QNO), na presença de etanol e ortoformiato de trietila. Os compostos foram obtidos na forma sólida e caracterizados por análise elementar, testes de solubilidade, medidas de condutância eletrolítica, difração de raios X (método do pó), espectros de absorção na região do infravermelho, espectros de absorção na região do visível dos compostos de Nd, espectros de emissão dos compostos de Eu e análise térmica.

Os experimentos de análise térmica permitiram estudar o comportamento térmico dos compostos. A associação dos resultados de análise elementar e termogravimétrica permitiu sugerir as seguintes fórmulas mínimas: a) $\text{Ln}(\text{DCA})_3 \cdot y\text{QNO} \cdot w\text{EtOH}$ onde, $y = w = 8/9$ para $\text{Ln} = \text{La}$; $y = w = 1$ para $\text{Ln} = \text{Ce}$; $y = 1$ e $w = 3/4$ para $\text{Ln} = \text{Pr}$, Nd e Sm ; $y = 1$ e $w = 0$ para $\text{Ln} = \text{Eu}$ ao Lu e Y . b) $\text{Ln}(\text{CA})_3 \cdot \text{QNO}$, onde $\text{Ln} = \text{La}$ ao Ho e Y . Os compostos não são higroscópicos, e possuem coloração bege, em sua grande maioria. São solúveis em DMF, DMSO, HMPA e água, e insolúveis em hexano, ciclohexano, dimetoxipropano, benzeno, clorofórmio, cloreto de metileno, tolueno, acetonitrila e acetona. As medidas de condutância, em solução de DMF, revelaram que os compostos se comportam como não eletrólitos, indicando que os ânions CA e DCA estão coordenados ao íon Ln^{3+} .

Os difratogramas de raios X (método do pó) mostraram que os compostos de adição de dicloroacetatos possuem três séries isomorfas. Os espectros de absorção no infravermelho indicaram que a coordenação da QNO e dos ânions CA e DCA ocorre através do átomo de oxigênio, mas não permitiram evidenciar a coordenação do EtOH nos compostos de adição de dicloroacetatos, porém os resultados de análise térmica confirmaram a presença do etanol para os compostos de La ao Sm. As associações das técnicas auxiliaram na definição da estequiometria e existência das séries isomorfas.

Os espectros de absorção dos compostos de Nd mostraram que as interações Nd^{3+} -ligantes são de caráter eletrostático. Baseando-se nas transições

$^4I_{9/2} \rightarrow ^4G_{5/2}, ^2G_{7/2}$ foi possível determinar o parâmetro nefelauxético [$\beta = 0,990$ (CA) e $\beta = 0,993$ (DCA)], o fator de covalência [$b^{1/2} = 0,070$ (CA) e $b^{1/2} = 0,0502$ (DCA)] e o parâmetro de Sinha [$\delta = 1,01$ (CA) e $\delta = 0,705$ (DCA)].

Os espectros de emissão dos compostos de Eu, registrados a 77 K, sugeriram a simetria C_{3v} para o composto de $Eu(CA)_3 \cdot QNO$ e C_{2v} para o composto $Eu(DCA)_3 \cdot QNO$.

As curvas termoanalíticas evidenciaram que o processo de decomposição térmica ocorre em multi-etapas e que o produto final é o respectivo óxido.

ABSTRACT

This work describes the synthesis and characterization of the addition compounds obtained between lanthanide (III) mono and dichloroacetates with Quinoline-N-oxide (QNO) in the presence of ethanol and triethyl orthoformate. These compounds were obtained in the solid form and characterized by elemental analysis, solubility tests, electrolytic conductance measures, X-ray diffraction (powder method), infrared absorption spectroscopy, visible absorption spectroscopy of the Nd compounds, emission spectroscopy of the Eu compounds and thermal analysis.

The thermal analysis experiments allowed studying the thermal behavior of the compounds. The association of the results of elemental analysis and thermogravimetry allowed to suggest the minimum formule: a) $\text{Ln}(\text{DCA})_3 \cdot y\text{QNO} \cdot w\text{EtOH}$, where $y = w = 8/9$ when $\text{Ln} = \text{La}$; $y = w = 1$ when $\text{Ln} = \text{Ce}$; $y = 1$ and $w = 3/4$ when $\text{Ln} = \text{Pr}, \text{Nd}$ and Sm ; $y = 1$ and $w = 0$ when $\text{Ln} = \text{Eu}$ to Lu and Y . b) $\text{Ln}(\text{CA})_3 \cdot \text{QNO}$, where $\text{Ln} = \text{La} - \text{Ho}$ e Y . The compounds are not hygroscopic and are beige coloration. They are soluble in DMF, DMSO, HMPA and water, but they are insoluble in hexane, cyclohexane, dimetoxipropane, benzene, chloroform, methylene chloride, toluene, acetonitrile and acetone. In DMF solution, the conductance measurements revealed that the compounds behave as non-electrolytes, indicating that CA and DCA ions are coordinated to the ion Ln^{3+} .

X-ray patterns suggest that the addition compounds of dichloroacetates and monochloroacetates have, respectively, three and four isomorphous series. The infrared spectra indicated that ligand and anions coordination to Ln^{3+} occurs through the oxygen atom, but they did not confirm the EtOH coordination in the addition compounds of dichloroacetates, however the results of thermal analysis confirmed the alcohol presence in the La to Sm complexes. The techniques association support in stoichiometry definition and isomorphous series.

The absorption spectra of the Nd compounds suggest that the Nd^{3+} -ligand interactions are of electrostatic character. Based in the ${}^4\text{I}_{9/2} \longrightarrow {}^4\text{G}_{5/2}, {}^2\text{G}_{5/2}$

transitions was possible to determine the spectroscopic parameters: nephelauxetic parameter [$\beta = 0,990$ (CA) and $\beta = 0,993$ (DCA)], covalency factor [$b^{1/2} = 0,070$ (CA) and $b^{1/2} = 0,0502$ (DCA)] and Sinha's parameter [$\delta = 1,01$ (CA) and $\delta = 0,705$ (DCA)].

The emission spectra of the Eu compounds, at 77 K, suggest that the symmetry for the Eu^{3+} ions is C_{3v} for $\text{Eu(CA)}_3\text{.QNO}$ and C_{2v} for $\text{Eu(DCA)}_3\text{.QNO}$.

The thermoanalytical curves evidenced that the thermal decomposition process occurs in multi-stages and that the final product is the respective oxide.

ABREVIATURAS E FÓRMULAS

As abreviações e fórmulas foram organizadas na ordem em que aparecem no texto.

QNO	Quinolina-N-óxido
HCA	Ácido monocloroacético
HDCA	Ácido dicloroacético
HTCA	Ácido tricloroacético
HAc	Ácido acético
CA	Cloroacetato
DCA	Dicloroacetato
TCA	Tricloroacetato
EtOH	Etanol
TEOF	Ortoformiato de trietila
DL ₅₀	Dose letal 50
[C(NH)(NH ₂)]	Guanidina (GND)
Phen	1,10-fenatrolina
Bipy	bipiridina
Dpphen	4,7-difenil-1,10-fenantrolina
Tpy	2, 2', 2''-terpiridil
Cp	Ciclopentadienil
EDTA	Etilenodiaminotetraacetato
DMSO	Dimetilsulfóxido
C ₆ H ₁₁ NO	ε - caprolactama
C ₇ H ₁₃ NO	N-metil-ε-caprolactama
Nphen	5-NO ₂ -fenantrolina
BQN	α,α'-biquinolina
C ₅ H ₅ NO	δ-valerolactama
γ-picNO	γ-picolina-N-óxido
DMF	dimetilformamida
HMPA	hexametilfosforamida

2-picNO

2-picolina-N-óxido

4-picNO

4-picolina-N-óxido

TFMS

Trifluorometanossulfonato

1 - INTRODUÇÃO E OBJETIVOS

1.1 – INTRODUÇÃO

A classificação periódica que contém os elementos por meio dos quais são constituídas todas as coisas da natureza, traz um capítulo especial sobre um grupo de elementos dos quais pouco se sabia, e por isso se apresentava como uma simples nota na tabela periódica com o nome de terras raras, para os quais se utiliza o símbolo Ln [1].

Foram descobertos em 1751, pelo mineralogista suíço A. F. Cronstedt, quando estudou um mineral pesado, a cerita [2]; entretanto existem controvérsias quanto a este fato e atribuiu-se o ano de 1787 como o início da história das terras raras, quando Lieutenant Karl Axel Arrhenius encontrou um mineral escuro, a ytterbita (também conhecida como gadolinita), em uma pequena vila Ytterby, próxima a Estocolmo [3]. Neste grupo estão incluídos os elementos $_{57}\text{La}$ ao $_{71}\text{Lu}$, o $_{39}\text{Y}$ e alguns autores consideram também o $_{21}\text{Sc}$.

As terras raras apresentam propriedades físicas e químicas muito semelhantes, exigindo um trabalho imenso para separá-las com a obtenção de espécies relativamente puras, por este motivo, os lantanídeos foram pouco explorados durante anos [4] e, somente em 1907 é que praticamente todas as terras raras naturais foram conhecidas (Tabela 1.1) [2,5].

A expressão terras raras é imprópria para designar estes elementos. Receberam esta denominação porque foram inicialmente conhecidos em forma de seus óxidos, que se assemelham aos materiais conhecidos como terras [1]. Também não são raros, pois o $_{58}\text{Ce}$, uma das terras raras, é mais abundante que $_{50}\text{Sn}$, $_{47}\text{Ag}$, $_{35}\text{Br}$, $_{79}\text{Au}$, $_{78}\text{Pt}$ ou $_{27}\text{Co}$. A Tabela 1.2 mostra a abundância de alguns elementos na crosta terrestre [2,6].

Segundo recomendações da IUPAC [7] usam-se os termos lantanóides para designar os elementos do $_{57}\text{La}$ ao $_{71}\text{Lu}$ e terras raras quando aos lantanóides são incluídos o $_{21}\text{Sc}$ e $_{39}\text{Y}$. Entretanto o termo lantanídeos é muito utilizado entre os pesquisadores brasileiros e neste trabalho, é usado para especificar os elementos do $_{57}\text{La}$ ao $_{71}\text{Lu}$ e $_{39}\text{Y}$, sendo excluído o $_{61}\text{Pm}$, que é um elemento

radioativo, sintético, e por apresentar-se em baixa concentração na crosta terrestre (Tabela 1.2), não foi estudado.

Com o objetivo de enriquecer a química de coordenação destes elementos, estudos sistemáticos dos compostos de adição entre sais de terras raras e diversos ligantes, vem sendo desenvolvidos nos laboratórios do Instituto de Química da Universidade de São Paulo [8]. Assim, escolheram-se os carboxilatos mono e dicloroacetatos de lantanídeos (III) hidratados e o ligante quinolina-N-óxido para dar continuidade a estes estudos, pois não existe na literatura dados sobre compostos de coordenação com estes carboxilatos e com este ligante, embora muitos trabalhos foram realizados com os carboxilatos hidratados, na tentativa de explicar a estequiometria e os modos de coordenação dos mesmos.

1.2 – OBJETIVOS

Este trabalho tem por objetivo contribuir para a Química dos Lantanídeos nos seguintes aspectos:

1.2.1 – Preparar os carboxilatos mono e dicloroacetatos de lantanídeos (III) hidratados.

1.2.2 – Preparar os compostos de adição entre os carboxilatos mono e dicloroacetatos de lantanídeos (III) hidratados e a quinolina-N-óxido (QNO).

1.2.3 – Caracterizar os compostos de adição através das seguintes técnicas: análise elementar de C, H e N, titulação complexométrica dos íons Ln^{3+} com EDTA, testes de solubilidade, medidas de condutância eletrolítica molar, difração de raios X (método do pó), espectros de absorção na região do infravermelho, espectros de absorção na região do visível dos compostos de neodímio, espectros de emissão dos compostos de európio, termogravimetria/termogravimetria derivada (TG/DTG) e calorimetria exploratória diferencial (DSC).

1.2.4 - Correlacionar os dados obtidos em cada técnica a fim de sugerir a fórmula mínima, número de coordenação e a simetria mais provável dos compostos em questão. A Figura 1.1 mostra o diagrama de blocos do desenvolvimento deste trabalho desde a definição do tema até a caracterização e os objetivos de cada uma das técnicas utilizadas na caracterização.

Tabela 1.1 - A descoberta dos óxidos e dos elementos do grupo 3 [2,5]

Elemento	Descobridores	Data	Origem do Nome
Da cerita			
Cério, Ce	C.G. Monsander	1839	Do asteroide céres
Lantânio, La	C.G. Monsander	1839	Do grego lanthanein, que permanece escondido
Praseodímio, Pr	C. A. Von Welsback	1885	Do grego praseos+didymos, gêmeo verde
Neodímio, Nd	C. A. Von Welsback	1885	Do grego neos+didymos, gêmeo novo
Samário, Sm	L. B. Boisbaudran	1879	Do mineral Samarsquita
Európio, Eu	E. A. Demarcay	1901	Homenagem à Europa
Da ítria			
Ítrio, Y	C.G. Monsander	1843	Aldeia sueca Ytterby
Térbio, Tb	C.G. Monsander	1843	Aldeia sueca Ytterby
Érbio, Er	C.G. Monsander	1843	Aldeia sueca Ytterby
Itérbio, Yb	J. C. G. de Marignac	1878	Aldeia sueca Ytterby
Escândio, Sc	L.F. Nilson	1879	Homenagem a Escandinávia
Hólmio, Ho	P. T. Cleve	1879	Do latim Holmia, Estocolmo
Túlio, Tm	P. T. Cleve	1879	Do latim, Thule, nome antigo da Escandinávia
Gadolíneo, Gd	J. C. G. de Marignac	1880	Homenagem a J. Gadolin
Disprósio, Dy	L. B. Boisbaudran	1886	Do grego dysprositos, difícil de obter
Lutécio, Lu	G. Urbain C. A. Von Welsback C. James	1907	Do latim Lutetia, Paris
Promécio, Pm	J. A. Marinsky L. E. Glendenin C. D. Coryell	1947	Homenagem a Prometeus

Tabela 1.2 – Abundância de alguns elementos na crosta terrestre em ppm [2,6]

Elemento	Weaver e Tarney (1984) ^a	Taylor e McLennan (1985) ^a		Shaw (1986) ^a	[2]	Elemento	[2]
		Volume da Crosta Superior	Volume da Crosta Continental				
⁵⁷ La	27	30	16	32,3	35	⁴ Be	2
⁵⁸ Ce	55	64	33	65,6	66	⁷ N	19
⁵⁹ Pr		7,1	3,9		9,1	²⁴ Cr	122
⁶⁰ Nd	23	26	16	25,9	40	²⁷ Co	29
⁶¹ Pm					$4,5 \cdot 10^{-20}$	²⁸ Ni	99
⁶² Sm	3,9	4,5	3,5	4,51	7	²⁹ Cu	68
⁶³ Eu	1,07	0,88	1,1	0,937	2,1	³² Ge	1,5
⁶⁴ Gd		3,8	3,3	2,79	6,1	³⁵ Br	2,5
⁶⁵ Tb	0,50	0,64	0,60	0,481	1,2	⁴¹ Nb	20
⁶⁶ Dy		3,5	3,7		4,5	⁴² Mo	1,2
⁶⁷ Ho		0,80	0,78	0,623	1,3	⁴⁶ Pd	0,0 15
⁶⁸ Er		2,3	2,2		3,5	⁴⁷ Ag	0,0 8
⁶⁹ Tm	0,23	0,33	0,32		0,5	⁵⁰ Sn	2,1
⁷⁰ Yb	1,46	2,2	2,2	1,47	3,1	⁷⁴ W	1,2
⁷¹ Lu		0,32	0,30	0,233	0,8	⁷⁸ Pt	0,0 1
²¹ Sc					25	⁷⁹ Au	0,0 04
³⁹ Y	13	22	20	21	31	⁹² U	2,8

^a[6]

Figura 1.1 – Diagrama de blocos do desenvolvimento deste trabalho

2. CONSIDERAÇÕES GERAIS E REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 – CONSIDERAÇÕES GERAIS SOBRE OS LANTANÍDEOS

2.1.1 – Propriedades Químicas e Físicas

Em virtude do preenchimento dos elétrons 4f se realizar no quarto nível quântico, abaixo dos elétrons 5s, 5p, e 6s, os lantanídeos são também designados elementos de transição interna [9].

As configurações eletrônicas para o estado de oxidação zero não são conhecidas com certeza; devido à complexidade dos espectros atômicos, no entanto existem duas possibilidades para o preenchimento dos orbitais atômicos [10].

Esta variação nas configurações dos átomos pode ser atribuída à maior estabilidade termodinâmica adquirida pelo sub-nível $4f^7$ (semi-preenchido) e $4f^{14}$ (totalmente preenchido); pois as energias relativas a estes dois tipos de configurações são muito próximas. Assim, o ${}_{64}\text{Gd}$ ($4f^7$) e o ${}_{71}\text{Lu}$ ($4f^{14}$) apresentam a configuração (2). Para o ${}_{58}\text{Ce}$ ($4f^1$) a configuração (2) também é observada devido a uma brusca contração e redução nas energias dos orbitais 4f imediatamente após o ${}_{57}\text{La}$ possibilitando a ocupação dos orbitais 5d [2].

Para os íons mono e bipoisitivos observa-se esta variação, já nos tripositivos verifica-se uma regularidade quanto ao preenchimento dos orbitais 4f. As configurações eletrônicas dos lantanídeos são mostradas na Tabela 2.1 [11, 12, 13].

Tabela 2.1 – Configuração eletrônica dos lantanídeos [11, 12, 13]

Ln^0	Ln^0	Ln^+	Ln^{2+}	Ln^{3+}	Ln^{4+}
$_{57}\text{La}$	$[\text{Xe}] 5d^1 6s^2$	$[\text{Xe}] 5d^2$	$[\text{Xe}] 5d^1$	$[\text{Xe}] 4f^0$	
$_{58}\text{Ce}$	$[\text{Xe}] 4f^1 5d^1 6s^2$	$[\text{Xe}] 4f^1 5d^1 6s^1$	$[\text{Xe}] 4f^2$	$[\text{Xe}] 4f^1$	$[\text{Xe}] 4f^0$
$_{59}\text{Pr}$	$[\text{Xe}] 4f^3 6s^2$	$[\text{Xe}] 4f^3 6s^1$	$[\text{Xe}] 4f^3$	$[\text{Xe}] 4f^2$	$[\text{Xe}] 4f^1$
$_{60}\text{Nd}$	$[\text{Xe}] 4f^4 6s^2$	$[\text{Xe}] 4f^4 6s^1$	$[\text{Xe}] 4f^4$	$[\text{Xe}] 4f^3$	$[\text{Xe}] 4f^2$
$_{61}\text{Pm}$	$[\text{Xe}] 4f^5 6s^2$	$[\text{Xe}] 4f^5 6s^1$	$[\text{Xe}] 4f^5$	$[\text{Xe}] 4f^4$	$[\text{Xe}] 4f^3$
$_{62}\text{Sm}$	$[\text{Xe}] 4f^6 6s^2$	$[\text{Xe}] 4f^6 6s^1$	$[\text{Xe}] 4f^6$	$[\text{Xe}] 4f^5$	$[\text{Xe}] 4f^4$
$_{63}\text{Eu}$	$[\text{Xe}] 4f^7 6s^2$	$[\text{Xe}] 4f^7 6s^1$	$[\text{Xe}] 4f^7$	$[\text{Xe}] 4f^6$	$[\text{Xe}] 4f^5$
$_{64}\text{Gd}$	$[\text{Xe}] 4f^7 5d^1 6s^2$	$[\text{Xe}] 4f^7 5d^1 6s^1$	$[\text{Xe}] 4f^7 5d^1$	$[\text{Xe}] 4f^7$	$[\text{Xe}] 4f^6$
$_{65}\text{Tb}$	$[\text{Xe}] 4f^9 6s^2$	$[\text{Xe}] 4f^9 6s^1$	$[\text{Xe}] 4f^9$	$[\text{Xe}] 4f^8$	$[\text{Xe}] 4f^7$
$_{66}\text{Dy}$	$[\text{Xe}] 4f^{10} 6s^2$	$[\text{Xe}] 4f^{10} 6s^1$	$[\text{Xe}] 4f^{10}$	$[\text{Xe}] 4f^9$	$[\text{Xe}] 4f^8$
$_{67}\text{Ho}$	$[\text{Xe}] 4f^{11} 6s^2$	$[\text{Xe}] 4f^{11} 6s^1$	$[\text{Xe}] 4f^{11}$	$[\text{Xe}] 4f^{10}$	$[\text{Xe}] 4f^9$
$_{68}\text{Er}$	$[\text{Xe}] 4f^{12} 6s^2$	$[\text{Xe}] 4f^{12} 6s^1$	$[\text{Xe}] 4f^{12}$	$[\text{Xe}] 4f^{11}$	$[\text{Xe}] 4f^{10}$
$_{69}\text{Tm}$	$[\text{Xe}] 4f^{13} 6s^2$	$[\text{Xe}] 4f^{13} 6s^1$	$[\text{Xe}] 4f^{13}$	$[\text{Xe}] 4f^{12}$	$[\text{Xe}] 4f^{11}$
$_{70}\text{Yb}$	$[\text{Xe}] 4f^{14} 6s^2$	$[\text{Xe}] 4f^{14} 6s^1$	$[\text{Xe}] 4f^{14}$	$[\text{Xe}] 4f^{13}$	$[\text{Xe}] 4f^{12}$
$_{71}\text{Lu}$	$[\text{Xe}] 4f^{14} 5d^1 6s^2$	$[\text{Xe}] 4f^{14} 6s^2$	$[\text{Xe}] 4f^{14} 6s^1$	$[\text{Xe}] 4f^{14}$	$[\text{Xe}] 4f^{13}$
$_{39}\text{Y}$	$[\text{Kr}] 4d^1 5s^2$	$[\text{Kr}] 4d^1 5s^1$	$[\text{Kr}] 4d^1$	$[\text{Kr}] 4d^0$	

Todos os metais formam íons Ln^{3+} , isso se deve provavelmente a uma combinação favorável das energias de ionização e energias reticulares, no caso dos sólidos e a uma combinação favorável das energias de ionização e energias de hidratação, em solução aquosa [9].

Os íons Sm^{2+} , Eu^{2+} e Yb^{2+} podem existir em solução aquosa, mas são todos redutores fortes. O íon Ce^{4+} pode existir em solução aquosa, mas é um agente oxidante forte. A formação de compostos sólidos contendo o estado de oxidação bipositivo verifica-se apenas para os elementos Ce, Nd, Sm, Eu, Tm e Yb e o tetrapositivo para os elementos Ce, Pr, Nd, Tb e Dy; sendo as espécies mais estáveis Ce^{4+} , Tb^{4+} , Eu^{2+} e Yb^{2+} que estão associadas aos sub-níveis f^0 , f^7 , f^7 e f^{14} , respectivamente [9, 12].

O $_{39}\text{Y}$ que fica acima do $_{57}\text{La}$ no grupo 3, tem um íon trivalente análogo, e é estudado entre os lantanídeos, sendo que o raio iônico da espécie Y^{3+} está entre

aqueles das espécies Ho^{3+} e Er^{3+} . O $_{21}\text{Sc}$, elemento mais leve do grupo três, tem raio iônico menor que o dos outros e seu comportamento químico é intermediário ao do $_{13}\text{Al}$ e lantanídeos [14].

Verifica-se que o tamanho da espécie aumenta no grupo 3 tanto para o estado de oxidação zero quanto para o tripositivo. Isto é justificado pelo aumento do número de níveis eletrônicos. Ao longo da série dos lantanídeos observa-se que a blindagem do núcleo por um elétron 4f é muito pequena quando comparada à outra do mesmo nível devido à forma difusa dos orbitais 4f (Figura 2.1). Por isso com o aumento do número atômico e da carga nuclear, a carga efetiva do núcleo sobre os elétrons 4f aumenta provocando uma diminuição dos raios atômicos e/ou iônicos quando se passa do $_{57}\text{La}$ ao $_{71}\text{Lu}$. A este fenômeno dá-se o nome de contração lantanídica [9,10,12].

A Figura 2.2 mostra a contração lantanídica para os metais, e pode-se observar um aumento do raio atômico dos elementos Eu e Yb. A explicação para esta anomalia é que estes elementos contribuem com dois elétrons para a ligação metálica e o $_{58}\text{Ce}$ contribui com quatro elétrons [12]. É devido à contração lantanídica que se inclui o $_{39}\text{Y}$ entre os lantanídeos, pois o Y^{3+} possui raio iônico entre o do Ho^{3+} e do Er^{3+} . A Tabela 2.2 traz os raios atômicos e iônicos dos lantanídeos [12,13].

Os lantanídeos metálicos são macios, maleáveis e dúcteis, com baixa resistência à tração. São branco-prateados; à temperatura ambiente observa-se a formação de uma camada de óxidos cobrindo a superfície metálica. Esse fato é acentuado na presença de ar úmido e, para os elementos mais leves; já os mais pesados permanecem brilhantes. Todos os metais ardem ao ar por aquecimento [9]. A Tabela 2.3 traz o arranjo estrutural dos metais.

Os primeiros, segundos, terceiros e quartos potenciais de ionização dos lantanídeos são mostrados na Tabela 2.4. Verifica-se que os segundos potenciais de ionização são comparáveis ao do cálcio [9, 13].

Os potenciais normais de óxido-redução variam de -2,52V para o par $\text{La}^{3+}/\text{La}^0$ a -2,25V para o par $\text{Lu}^{3+}/\text{Lu}^0$, conferindo aos metais propriedades redutoras semelhantes ao magnésio [9], cujo valor para o par $\text{Mg}^{2+}/\text{Mg}^0$ é -2,37V [15].

Figura 2.1 – Representação esquemática dos orbitais f [2]

Os íons Ln^{3+} apresentam carga elevada e são grandes para causarem uma polarização. Comportam-se como ácidos duros e formam complexos estáveis por coordenação com átomos pequenos fortemente eletronegativos (bases duras) [9, 16]. Frequentemente apresentam números de coordenação maiores que seis, sendo os de 7, 8 e 9 os mais comuns. Os complexos mais estáveis são aqueles obtidos com agentes quelantes, com o oxigênio atuando como átomo doador. Complexos com ligantes oxigenados monodentados são menos estáveis que os quelatos e em solução aquosa tendem a dissociar-se. Complexos no qual o nitrogênio é o átomo doador são menos frequentes, sendo decompostos pela água [10].

Os íons Ln^{3+} que possuem elétrons desemparelhados são paramagnéticos. Dentre eles os íons Dy^{3+} e o Ho^{3+} são os que apresentam os maiores momentos magnéticos [12]. A Figura 2.3 ilustra algumas reações dos lantanídeos [9].

Figura 2.2 – Raio atômico dos lantanídeos [12]

Tabela 2.2 Raio atômico e raio iônico dos lantanídeos [12, 13]

Ln	Raio Atômico(Å)	Raio Iônico (Å) do Íon Ln ³⁺
⁵⁷ La	1,877	1,061
⁵⁸ Ce	1,824	1,034
⁵⁹ Pr	1,828	1,013
⁶⁰ Nd	1,821	0,995
⁶¹ Pm	1,811	0,979
⁶² Sm	1,802	0,964
⁶³ Eu	2,042	0,950
⁶⁴ Gd	1,802	0,938
⁶⁵ Tb	1,782	0,923
⁶⁶ Dy	1,773	0,908
⁶⁷ Ho	1,766	0,894
⁶⁸ Er	1,757	0,881
⁶⁹ Tm	1,746	0,869
⁷⁰ Yb	1,940	0,858
⁷¹ Lu	1,734	0,848
³⁹ Y	1,801	0,880

Tabela 2.3 – Arranjo estrutural dos Ln⁰ [9]

Ln	Estrutura	Ln	Estrutura	Ln	Estrutura
⁵⁷ La	h.c., c.c.	⁶² Sm	h.c.	⁶⁷ Ho	h.c.
⁵⁸ Ce	h.c., c.c.	⁶³ Eu	c.c.c.	⁶⁸ Er	h.c.
⁵⁹ Pr	h.c., c.c.	⁶⁴ Gd	h.c.	⁶⁹ Tm	h.c.
⁶⁰ Nd	h.c.	⁶⁵ Tb	h.c.	⁷⁰ Yb	c.c.
⁶¹ Pm	h.c.	⁶⁶ Dy	h.c.	⁷¹ Lu	h.c.

Tabela 2.4 – Potenciais de ionização para as terras raras e o cálcio [13, 17]

Ln	PI ₁ (eV)	PI ₂ (eV)	PI ₃ (eV)	PI ₄ (eV)
⁵⁷ La	5,57	11,06	19,17	49,95
⁵⁸ Ce	5,47	10,85	20,20	36,75
⁵⁹ Pr	5,42	10,55	21,62	38,98
⁶⁰ Nd	5,49	10,72	22,14	40,41
⁶¹ Pm	5,55	10,92	22,32	41,09
⁶² Sm	5,63	11,07	23,43	41,37
⁶³ Eu	5,67	11,25	24,92	42,65
⁶⁴ Gd	6,14	12,09	20,63	44,01
⁶⁵ Tb	5,85	11,52	21,91	39,79
⁶⁶ Dy	5,93	11,67	22,79	41,47
⁶⁷ Ho	6,02	11,80	22,84	42,48
⁶⁸ Er	6,10	11,93	22,74	42,65
⁶⁹ Tm	6,18	12,05	23,68	42,69
⁷⁰ Yb	6,25	12,17	25,03	43,74
⁷¹ Lu	5,42	13,88	20,95	45,19
³⁹ Y	6,38	12,24	20,52	61,77
²⁰ Ca	6,11	11,87	50,91	67,09

Figura 2.3 – Reações dos lantanídeos (Ln^0) [9]

2.1.2 – Ocorrência

Atualmente são conhecidos mais de cento e cinquenta minerais que contêm quantidades variáveis de terras raras (Apêndice A) [6], mas somente aqueles que possuem concentrações elevadas de lantanídeos têm interesse econômico [4]. A Tabela 2.5 mostra os minerais mais importantes economicamente [4, 6].

Por apresentarem propriedades químicas e físicas semelhantes, o mineral que contém uma terra-rara, também contém as demais, com exceção do promécio [4]. Assim, a *International Mineralogical Association (IMA)* sugeriu que o nome correto do mineral deve ser escrito colocando-se o nome do grupo seguido do símbolo do lantanídeo dominante, por exemplo, Monazita – (La), $[\text{La, Ce, Nd}]\text{PO}_4$, Monazita – (Ce), $[\text{Ce, La, Nd, Th}]\text{PO}_4$ e Monazita – (Nd), $[\text{Nd, La, Ce}]\text{PO}_4$. A IUPAC também segue esta orientação [6].

No Brasil, a monazita, bastnasita e xenotima são os minerais de maiores valores comerciais, empregados como matéria prima na fabricação dos compostos de lantanídeos. A bastnasita ocorre em massas pseudo-amorfas de cor amarelo-amarronzada, apresentando cristais puros de densidade entre 4,9 a 5,2 e dureza entre 4 a 4,5. No Brasil é encontrado no Morro do Ferro em Poços de Caldas [4]. A Figura 2.4 mostra um cristal de bastnasita proveniente da França [6]. A monazita é um mineral de cor amarela, translúcido de brilho resinoso, cristaliza no sistema monoclinico, possui densidade entre 4,9 a 5,3 e dureza entre 5 a 5,5. No Brasil é encontrada ao longo da costa brasileira do Rio de Janeiro até o Maranhão (Tipo Praia), leitos e aluviões de vários rios (Tipo Rocha) e em Araxá (Tipo Minério) [4]. A Figura 2.5 mostra um cristal de monazita proveniente da Suíça [6].

A xenotima é um fosfato de ítrio e de terras raras pesadas, fisicamente semelhante à monazita [4]. A Figura 2.6 mostra um cristal de xenotima proveniente da Suíça [6]. O Apêndice B mostra nas Figuras 2.7 a 2.11, as fotos dos cristais de alguns minerais (kainosita, *synchisita*, gadolinita e davidita provenientes da Suíça, e allanita, da Tanzânia), além das fotos de alguns depósitos de fluorocarbonatos de terras raras (Figuras 2.12 a 2.15) [6].

Tabela 2.5 – Principais minerais [4, 6]

Nome	Composição	Local de Depósitos Significativos
Bastnasita – (Ce)	(Ce,La)(CO ₃)F	Brasil, EUA, Suécia Rússia, China e Canadá
Bastnasita – (La)	(La,Ce)(CO ₃)F	
Bastnasita – (Y)	(Y,Ce)(CO ₃)F	
Monazita – (Ce)	(Ce,La,Nd,Th)PO ₄	Brasil, Travacore, Índia, África do Sul, Austrália, Suécia, EUA, Rússia, Canadá e Noruega
Monazita – (La)	(La,Ce,Nd)PO ₄	
Monazita – (Nd)	(Nd,La,Ce) PO ₄	
Cerita – (Ce)	(Ce,Ca) ₉ (Mg,Fe ²⁺)Si ₇ (O,OH, F) ₂₈	Suécia e Cáucaso
Euxenita – (Y)	(Y,Ca,Ce,U,Th)(Nb,TaTi) ₂ O ₆	Austrália, EUA, Canadá e Escandinávia
Samarskita – (Y)	(Y,Ce,U,Fe ³⁺) ₃ (Nb,Ta,Ti) ₅ O ₁₆	Rússia, Madagascar, EUA, Canadá e Itália
Xenotima – (Y)	YPO ₄	Brasil, Noruega, Suécia, Madagascar e EUA
Gadolinita – (Ce)	(Ce,La,Nd,Y) ₂ Fe ²⁺ Be ₂ Si ₂ O ₁₀	Suécia, Noruega e EUA
Gadolinita – (Y)	(Y ₂ Fe ²⁺ Be ₂ Si ₂ O ₁₀)

Figura 2.4 – Cristal de bastnasita [6]

Figura 2.5 – Cristal de monazita [6]

Figura 2.6 – Cristal de xenotima [6]

2.1.3 – Aplicações

As investigações e aplicações industriais dos lantanídeos só foram possíveis após o desenvolvimento das técnicas de separação e purificação como troca iônica e extração por solventes, possibilitando estudá-los separadamente, procurando explicar e correlacionar as suas propriedades, entre as quais algumas que permitem aplicações específicas e valiosas tais como [4, 18]:

- a) camisa de lampiões a gás:** usa-se óxido de tório contendo 1% de óxido de cério,
- b) *mischmetal*:** é uma liga que contém até 98% de terras raras e impurezas de ferro, silício e chumbo além de magnésio,
- c) pedras de isqueiro:** é uma liga de *mischmetal* contendo 3% de ferro,

d) metalurgia: as ligas de magnésio têm suas propriedades mecânicas melhoradas quando é adicionado o *mischmetal* e podem ser usadas em componentes aeronáuticos, nos motores de aviões a jato, em componentes de cápsulas espaciais e satélites; o *mischmetal* adicionado ao ferro fundido melhora a resistência a fortes pressões e pode ser usado em componentes automobilísticos; o *mischmetal* adicionado ao aço, melhora a qualidade do mesmo, que pode ser utilizado na fabricação de chapas e encanamentos,

e) arco voltaico: os fluoretos de terras raras leves são usados na construção do arco voltaico que é pouco consumido atualmente devido ao desenvolvimento de novos tipos de lâmpadas,

f) catalisadores e controle de poluição: o sistema lantânio - óxido de cobalto é um catalisador semelhante à platina em sua eficiência e mais barato,

g) “fósforos”: são substâncias fluorescentes que podem ser usadas nos tubos de televisores coloridos e monitores, como oxissulfetos, com o objetivo de emitir coloração. O sulfeto de cálcio ativado por cério produz a coloração vermelha, o cério em combinação com európio fornece a coloração verde, enquanto o composto $\text{Sr}_5(\text{PO}_4)_3\text{Cl}$ ativado por európio dá coloração azul. Os fósforos podem também ser usados em revestimento incolores que fluorescem na luz ultravioleta e são empregados em tintas, vernizes e ceras para fazer lápis de cor,

h) lasers: o composto de ítrio ($\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$) é um cristal conhecido como YAG. Quando alguns íons de ítrio são substituídos por neodímio, o cristal pode emitir laser de pequeno comprimento de onda quando excitado, que pode ser usado para cortar semicondutores e realizar micro soldagem. Dopando-se o mesmo cristal com érbio, ele emite raio laser de comprimento de onda maior e é usado em cirurgias oculares para corrigir problemas na retina, glaucoma, miopia, etc. Lasers à base de terras raras podem ser usados em cirurgia dentária, obturações e cirurgia plástica rejuvenescedora.

i) indústria de vidros: o óxido de cério é usado no polimento de vidro e como absorve na região do ultravioleta tem esta propriedade explorada na fabricação de óculos escuros e de recipientes de vidro para guardar alimentos que são afetados pela luz; também é usado para obtenção de chanfros polidos em espelhos e vidros decorativos. Os vidros que contêm ferro (II) possuem coloração azul intensa e os que contêm ferro (III) coloração amarelo esverdeado menos intensa. A adição de óxido de cério puro oxida ferro (II) a ferro (III) e a adição de um corante complementar neutraliza o tom resultante. Por outro lado quando se quer dar coloração ao vidro adicionam-se pequenas quantidades de terras raras; uma mistura de cério e titânio produz coloração amarela e a mistura de neodímio e selênio dá uma coloração rosa. A mistura de óxidos de neodímio e praseodímio é usada na fabricação de óculos de proteção em soldagem e outros trabalhos de fusão, pois absorve a luz amarela do sódio, mas os vidros contendo neodímio e praseodímio de alta pureza, são usados em filtros especiais para calibrar instrumentos ópticos, nos vidros onde há necessidade de baixa dispersão e alto índice de refração usa-se óxido de lantânio muito puro.

j) cerâmicas: os óxidos de terras raras têm altos pontos de fusão e são quimicamente estáveis, mas se re-hidratam após a calcinação e por isso não são usados na preparação de produtos cerâmicos. Os sulfetos de lantanídeos são refratários, mas só podem ser usados em atmosfera inerte. O sulfeto de cério (II) é mais resistente ao choque térmico do que o sulfeto de cério (IV).

k) aplicações nucleares: o európio, disprósio ou mistura de gadolínio e érbio, possuem a propriedade de absorver nêutrons e podem ser usados no controle de reatores. O túlio quando é irradiado por nêutrons, emite radiação γ fraca, com meia vida de 127 dias, e pode ser usado em radiografias para determinação de estruturas.

l) aplicações clínicas: pastilhas de ^{30}Y foram implantadas na hipófise para tratamento de carcinoma metastático e os resultados foram satisfatórios, o ^{166}Ho e ^{177}Lu foram usados na radioterapia intersticial, o ^{49}Sc e ^{165}Dy foram usados na terapia de perfusão de tumores no cérebro. Todos estes nuclídeos foram mais efetivos na forma de quelatos.

m) aplicações biológicas: devido à similaridade entre o raio do íon Ca^{2+} (1,20Å) e do Eu^{3+} (1,21Å) a substituição do cálcio por európio, em algumas proteínas e peptídeos, produz somente pequenas mudanças estruturais tornando possível avaliar as interações Ca^{2+} - biomoléculas usando um íon lantanídeo que possui propriedades espectroscópicas ativas como sonda estrutural local [19].

2.2 – CONSIDERAÇÕES GERAIS SOBRE OS ÁCIDOS MONO E DICLOROACÉTICOS

Os ácidos mono e dicloroacéticos pertencem à função dos ácidos carboxílicos, cujas estruturas moleculares são caracterizadas pela presença do grupo funcional $-\text{COOH}$ chamado de grupo carboxila [20].

As moléculas dos ácidos carboxílicos são polares e podem formar ligações de hidrogênio entre si, resultando estruturas diméricas [15], ou com moléculas de outra espécie [20]; por essa razão os ácidos carboxílicos de cadeias curtas (até quatro carbonos) são completamente miscíveis em água, em qualquer proporção, os ácidos com cinco carbonos são parcialmente solúveis e os de cadeias mais longas são insolúveis em água [15,20].

É devido às ligações de hidrogênio que os ácidos carboxílicos apresentam pontos de ebulição relativamente elevados. São muito mais fracos que os ácidos minerais fortes (ácido sulfúrico, ácido clorídrico e ácido nítrico), e as constantes de ionização da maioria dos ácidos carboxílicos são da ordem de 10^{-5} [15]; mas a substituição dos hidrogênios da cadeia alquílica, na posição α , por átomos eletronegativos, que atraem os elétrons da ligação $\text{O} - \text{H}$, os tornam mais fortes (Tabela 2.6) [15]. Assim a força do ácido aumenta na seguinte ordem: $\text{HAc} < \text{HCA} < \text{HDCA} < \text{HTCA}$. Entretanto à medida que a substituição dos halogênios se afasta do grupo carboxila (carbonos β e γ), o efeito indutor decresce rapidamente e com ele a acidez do ácido carboxílico [20].

Os ácidos mono, di e tricloroacéticos podem ser obtidos através da reação do ácido acético com cloro na presença de uma pequena quantidade de fósforo, onde o hidrogênio da posição α é substituído pelo halogênio. Essa reação de halogenação recebe o nome específico de reação de Hell – Volhard – Zelinsky (Figura 2.8) [20].

A função do fósforo é transformar um pouco do ácido em cloreto de acila. Nesta transformação cada molécula do ácido sofre halogenação na posição α . O halogênio destes ácidos halogenados apresenta substituição e eliminação nucleofílica (Figura 2.9) [20].

O ácido monocloroacético é um sólido branco e apresenta três estruturas cristalinas polimorfas distintas α , β e γ [21]. A forma mais estável em condições ambientes é a α (PF = 62 °C). As formas β e γ são metaestáveis e possuem pontos de fusão 56°C e 51°C, respectivamente.

Tabela 2.6 – Constantes de ionização de alguns ácidos carboxílicos [15]

Ácidos	Representação neste trabalho	Ka	Nome
CH ₃ COOH	HAc	$1,8 \cdot 10^{-5}$	Ácido acético
ClCH ₂ COOH	HCA	$1,4 \cdot 10^{-3}$	Ácido monocloroacético
Cl ₂ CHCOOH	HDCA	$5,6 \cdot 10^{-2}$	Ácido dicloroacético
Cl ₃ CCOOH	HTCA	$2,3 \cdot 10^{-1}$	Ácido tricloroacético

Figura 2.8– Reação de cloração do ácido acético para obtenção dos ácidos mono (a) di (b) e tricloroacéticos (c) [20]

Figura 2.9 – Mecanismo da reação de cloração do ácido acético [20]

Vários pesquisadores tentaram explicar as três formas cristalinas do ácido monocloraacético, mas Sinha e colaboradores [21] com base nas informações dos espectros infravermelho e Raman sugeriram que a estrutura cristalina para o ácido α -monocloraacético é consistente com uma estrutura polimérica mantida por ligações de hidrogênio (Figura 2.10).

Sinha e colaboradores [21] comentaram que Weiss [22] mostrou que o ácido α -monocloraacético, cristaliza no grupo espacial $P2_{1/c}$ e que há oito moléculas por célula unitária, e a unidade assimétrica contem duas moléculas.

Figura 2.10 – Estrutura polimérica do ácido α -monocloroacético. A estrutura (a) representa o estiramento simétrico e a (b) o assimétrico do grupo C-O [21]

Sinha e colaboradores [23] conseguiram cristalizar o ácido β -monocloroacético e através de estudos espectroscópicos no infravermelho e Raman, observaram que possui estrutura dimérica, mantida por ligação de hidrogênio, e que cristaliza na forma de tablete. Os cristais foram mantidos estáveis durante catorze dias e não podiam ser secados a vácuo pois sublimavam e se transformavam na variedade α , e um gérmen da variedade α era suficiente para converter toda a forma β na α [23].

O ácido γ -monocloroacético tem estrutura polimérica, mantida por ligação de hidrogênio. Seus cristais permanecem inalterados por dias ou semanas; após este período é convertido para a forma β [23], porém Sinha e colaboradores [23] conseguiram manter a estabilidade da forma γ durante um mês, na temperatura do nitrogênio líquido, sob vácuo; mas quando a temperatura retornava à ambiente, a variedade γ era transformada na α , e o mesmo ocorria num processo de germinação. Embora ambas as formas polimórfas α e γ do ácido monocloroacético sejam poliméricas, elas possuem estruturas cristalinas distintas pois seus espectros de absorção na região do infravermelho são diferentes [23].

O ácido monocloroacético usado na realização deste trabalho apresentava ponto de fusão igual a 62°C , portanto trabalhamos com a variedade α . Todas as formas cristalinas deste ácido apresentam ponto de ebulição igual a 189°C [24].

O ácido dicloroacético é um líquido incolor à temperatura ambiente, possui ponto de ebulição entre 193-194°C, aparentemente ocorre sob duas formas cristalinas que apresentam ponto de fusão 9,7 e 4°C, respectivamente [24].

A Tabela 2.7 mostra o valor da DL_{50} em g por kg, nas populações de ratos e camundongos, para os ácidos acético, mono, di e tricloroacéticos. Antes da administração das drogas, os pH foram ajustados entre 6 e 7. Os dados da Tabela 2.7 revelaram que o dicloroacético é um pouco tóxico [25]. Entretanto o ácido dicloroacético tem múltiplos efeitos no metabolismo, e diminui a circulação de glicose, lactato, colesterol e triglicérides; por esta razão, tem sido usado no tratamento das desordens metabólicas tal como a diabetes [26].

Mas o ácido dicloroacético é neurotóxico tanto para seres humanos quanto para animais, e a neurotoxicidade pode ser evidenciada através do enfraquecimento dos membros, dificuldades no andar e nos reflexos, tremores brandos e anomalias oculares [26].

A administração do ácido dicloroacético entre 50-100mg/kg/dia em pacientes com colesterol elevado, causou fraca neuropatologia, e os sintomas desapareceram após a suspensão da medicação; mas a exposição continuada a níveis elevados torna a neuropatologia permanente [26].

Tabela 2.7 - DL_{50} para os ácidos acético, mono, di e tricloroacéticos [25]

Ácidos	DL_{50} para ratos (g/kg)	DL_{50} para camundongos (g/kg)
HAc	3,31	4,96
HCA	0,0760	0,255
HDCA	4,48	5,52
HTCA	3,32	4,97

2.3 - CONSIDERAÇÕES GERAIS SOBRE OS ÂNIONS MONO E DICLOROACETATOS

Os ácidos carboxílicos podem ser neutralizados por meio de bases inorgânicas em soluções aquosas (Figura 2.11a). Em tais reações a ligação O–H do grupo carboxila é quebrada. O ânion formado é um íon carboxilato, cuja estrutura pode ser descrita como um híbrido de ressonância (Figura 2.12 a e b) [15].

As duas estruturas de ressonância são igualmente estáveis, e o átomo de carbono encontra-se ligado a cada um dos átomos de oxigênio por uma ligação cuja ordem é 1,5 [20], e a carga negativa apresenta-se uniformemente distribuída pelos dois átomos de oxigênio (Figura 2.12c) [20].

Uma das evidências de que o ânion carboxilato é um híbrido de ressonância, é o fato dos comprimentos das ligações C–O serem iguais, já para o respectivo ácido carboxílico elas são diferentes (Figura 2.13 a e b) [20].

No ânion carboxilato o átomo de carbono carboxílico está ligado aos outros três átomos por ligações σ e utilizam orbitais sp^2 . Estas ligações são coplanares e formam entre si ângulos de 120° . O orbital p puro do átomo de carbono sobrepõe-se em igualdade de extensão a orbitais p de ambos os átomos de oxigênio, assim os elétrons encontram-se ligados a três núcleos (um carbono e dois oxigênios) e são mais intensamente atraídos tornando as ligações mais fortes e o ânion mais estável. É esta partição dos elétrons em mais de uma ligação deslocalizada que o híbrido de ressonância está representando [20].

Figura 2.11 - Reação do ácido carboxílico com uma base inorgânica (a), reação do íon carboxilato com um ácido mineral (b) e reação reversível de acordo com o pH (c) [15,20]

Figura 2.12 – Representação das estruturas do híbrido de ressonância para o ânion carboxilato [20]

Figura 2.13 – Representação dos comprimentos das ligações C-O para o ânion formiato (a) e ácido fórmico (b)

Ao adicionarmos solução de ácidos minerais ao ânion carboxilato, ocorre a formação do respectivo ácido carboxílico (Figura 2.11b), e então a reação é reversível (Figura 2.11c) [20].

Os carboxilatos podem ser classificados de acordo com a natureza do substituinte X no agrupamento $\text{X}-\text{COO}^-$ (Tabela 2.8) [27] e podem formar compostos metálicos que no estado sólido apresentam quatro tipos gerais de estrutura: iônica, monodentada, quelato e ponte (Tabela 2.9) [28]. A coordenação na forma de quelato pode ser subdividida em simétrica e assimétrica [29], e a coordenação em ponte pode ser sub classificada em: simétrica-simétrica, assimétrica-assimétrica, assimétrica-simétrica, tridentada e monoatômica [27]. Estas estruturas são mostradas na Tabela 2.10.

Os carboxilatos com até quatro átomos de carbono formam compostos de coordenação estáveis, e aqueles com número de carbonos maior que quatro, tem a tendência a formar compostos de coordenação diminuída [27].

O acetato de sódio é um carboxilato iônico e possui simetria C_{2v} considerando a rotação livre do grupo CH_3 ao redor do eixo $C-C$ [29]. Dos quinze modos vibracionais, os estiramentos $\nu_{ass}COO^-$ e ν_sCOO^- e a deformação do tipo torção (τ_{COO^-}) são os mais sensíveis à coordenação e podem ser deslocados na complexação [30].

Vários pesquisadores, entre eles Curtis, Grigor'ev, Deacon, Philips e Alcock[30], realizaram estudos sistemáticos dos deslocamentos das bandas de estiramento $\nu_{ass}COO^-$ e ν_sCOO^- e observaram o valor de Δ ($\nu_{ass}COO^- - \nu_sCOO^-$) entre diferentes compostos de acetato, e a partir destes valores sugeriram o modo de coordenação dos carboxilatos (Tabela 2.11) [30].

O critério de avaliar o modo de coordenação dos íons carboxilatos através do valor de Δ é útil, mas não diferencia as formas de coordenação quelato e ponte; além disso os quelatos simétricos e as pontes mantêm a equivalência das duas ligações C-O encontrada no íon livre [27].

De acordo com Oldman [27], acetatos coordenados monodentados possuem $\Delta \geq 200 \text{ cm}^{-1}$, para acetatos iônicos, $\Delta = 164 \text{ cm}^{-1}$ e quando $\Delta < 105 \text{ cm}^{-1}$ sugere melhor a quelação do que a ponte. Mas este não é um método de distinção definitivo, assim outro critério foi usado para identificar a coordenação dos acetatos. Verificou-se que na coordenação monodentada existem três bandas de absorção próximas correspondentes a deformações COO^- em $720-920 \text{ cm}^{-1}$ junto com uma banda forte em 540 cm^{-1} correspondente a deformação fora do plano. Em acetatos coordenados em pontes, estas bandas são ausentes e em quelatos elas são reduzidas em número. As pontes assimétrica-assimétrica e assimétrica-simétrica são encontradas em carboxilatos poliméricos, e as pontes simétrica-simétrica são as mais comuns [27].

Tabela 2.8 – Classificação dos carboxilatos de acordo com a natureza do substituinte X no agrupamento X-COO⁻ [27]

X	Fórmula Estrutural	Nome
Derivado de hidrocarboneto	$\text{R}-\text{C} \begin{array}{l} \text{=O} \\ \text{O}^- \end{array}$	Monocarboxilatos
Carboxilato	$\text{O}=\text{C}(\text{O}^-)-(\text{CH}_2)_n-\text{C}(\text{O}^-)=\text{O}$	Dicarboxilatos
Oxigênio	$\text{O}=\text{C}(\text{O}^-)-\text{O}^-$	Carbonatos
	$\text{O}=\text{C}(\text{O}^-)-\text{O}-\text{O}^-$	Peroxocarbonatos
Amina	$\text{R}_2\text{N}-\text{C} \begin{array}{l} \text{=O} \\ \text{O}^- \end{array}$	Carbamatos
Ausente	$\text{O}=\text{C}=\text{O}$	Dióxido de Carbono

Tabela 2.9 – Modos de coordenação dos carboxilatos [28]

Modo de Ligação	Estrutura
$\text{R}-\text{C} \begin{array}{l} \text{O} \\ \text{O} \end{array} \text{M}$	Iônico
$\text{R}-\text{C} \begin{array}{l} \text{=O} \\ \text{O-M} \end{array}$	Monodentado
$\text{R}-\text{C} \begin{array}{l} \text{O} \\ \text{O} \end{array} \text{M}$	Quelato
$\text{R}-\text{C} \begin{array}{l} \text{O-M} \\ \text{O-M} \end{array}$	Ponte

Tabela 2.10 – Modos de coordenação dos carboxilatos nas formas de quelatos e pontes [27,29]

Tipo	Classificação
Quelato bidentado simétrico
Quelato bidentado assimétrico
Ponte simétrica-simétrica
Ponte assimétrica-assimétrica
Ponte assimétrica-simétrica
Ponte tridentada
Ponte monoatômica

Tabela 2.11- Atribuição dos modos de coordenação em função dos valores de $\Delta (\nu_{\text{ass}}\text{COO}^- - \nu_{\text{s}}\text{COO}^-)$ [30]

$\Delta (\nu_{\text{ass}}\text{COO}^- - \nu_{\text{s}}\text{COO}^-)$	Modo de Coordenação
Muito grande	Monodentado
Pequeno	Iônico
Muito pequeno	Quelato ou ponte

Manhas e Trikha examinaram os espectros infravermelhos de vários compostos que possuíam a estrutura cristalina bem definida e através dos deslocamentos das bandas $\nu_{\text{ass}}\text{COO}^-$ e $\nu_{\text{s}}\text{COO}^-$, em relação ao íon carboxilato iônico, sugeriram o modo de coordenação dos carboxilatos (Tabela 2.12) [30].

A coordenação monodentada remove a equivalência dos dois átomos de oxigênio e as duas ordens de ligação C-O são afetadas resultando uma configuração de um pseudo éster; a banda $\nu_{\text{ass}}\text{COO}^-$ é deslocada para regiões de maior número de onda e $\nu_{\text{s}}\text{COO}^-$ para regiões de menor número de onda [30].

No caso dos quelatos e pontes bidentadas há uma pequena troca nas ordens de ligação C-O e o deslocamento das bandas é menor em comparação à coordenação monodentada. Assim, para a ponte bidentada assimétrica, $\nu_{\text{ass}}\text{COO}^-$ é deslocado para regiões de maior número de onda e $\nu_{\text{s}}\text{COO}^-$ mantém-se quase o mesmo; para a ponte bidentada simétrica, ambas as bandas são deslocadas para regiões de maior número de onda; no quelato assimétrico, $\nu_{\text{ass}}\text{COO}^-$ mantém-se quase o mesmo e $\nu_{\text{s}}\text{COO}^-$ é deslocado para regiões de maior número de onda; já no quelato bidentado simétrico $\nu_{\text{ass}}\text{COO}^-$ e $\nu_{\text{s}}\text{COO}^-$ são respectivamente deslocados para menor e maior número de onda [30].

Tabela 2.12 – Modos de coordenação do íon carboxilato em função das bandas $\nu_{\text{assCOO-}}$ - $\nu_{\text{sCOO-}}$, em comparação aos carboxilatos iônicos [30]

Direção dos deslocamentos dos estiramentos		Modos de Coordenação
$\nu_{\text{assCOO-}}$	$\nu_{\text{sCOO-}}$	
Maior	Menor	Monodentado
Maior	Quase a mesma	Ponte bidentada assimétrica
Maior	Maior	Ponte bidentada simétrica
Quase a mesma	Maior	Quelato bidentado assimétrico
Menor	Maior	Quelato bidentado simétrico

Tanto o critério do Δ quanto o de deslocamento das bandas $\nu_{\text{assCOO-}}$ e $\nu_{\text{sCOO-}}$ devem ser utilizados com cautela, pois o primeiro é empírico e o segundo é mais amplo, mas nenhum deles conseguem explicar todos os modos de coordenação dos carboxilatos. A existência de estruturas polinucleares, o efeito das ligações de hidrogênio; as alterações que podem ocorrer na estrutura cristalina original em função das interações com matrizes de haletos alcalinos e por pressão, quando a amostra é preparada em pastilha de KBr, são alguns fatores que afetam estes critérios conduzindo-nos a uma interpretação inadequada dos modos de coordenação dos carboxilatos [28,30].

De acordo com a classificação apresentada por Oldman [27], os ânions mono e dicloroacetatos pertencem ao subgrupo dos monocarboxilatos e são mantidos estáveis devido a estrutura de ressonância (Figura 2.12) [31]. Esses ânions possuem simetria C_{2v} considerando o eixo de rotação livre em torno da ligação C-C, se ambos os oxigênios forem equivalentes, mas dependendo do modo de coordenação pode haver o abaixamento da simetria [29,32].

Spiner [31] estudou a importância dos grupos substituintes no carbono α , para os derivados do acetato de sódio, e como esta substituição afetava as bandas mais intensas no infravermelho. Verificou que $\nu_{\text{assCOO-}}$ tem um deslocamento marcante para regiões de maior número de onda, com o aumento do caráter aceptor de elétrons dos substituintes, e obteve a seguinte sequência: CA<DCA<TCA. A mesma sequência é observada para os respectivos ácidos [31]. Em relação ao $\nu_{\text{sCOO-}}$ observou-se que o deslocamento aumenta na sequência: TCA<DCA<CA. Atribuiu que esta sequência está relacionada com o efeito da

massa do substituinte, a medida que a massa do substituinte diminui, o deslocamento ocorre para regiões de maior número de onda [31].

2.3.1 – Revisão Bibliográfica dos Compostos de Mono e Dicloroacetatos

Os carboxilatos $\text{Ln}(\text{CA})_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ e $\text{Ln}(\text{DCA})_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ foram preparados pela primeira vez em 1963 [33] e somente os compostos de ítrio e lantânio foram obtidos. Desde então as propriedades químicas e físicas destes carboxilatos vem sendo estudadas por vários pesquisadores (Tabela 2.13), que os caracterizaram como espécies com estequiometrias diferentes, provavelmente devido ao método de preparação empregado na síntese. Por formarem estruturas poliméricas, os cristais dos carboxilatos $\text{Ln}(\text{CA})_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ despertaram interesse na confecção de laser [34].

Os itens 2.3.1 e 2.3.2 apresentam uma revisão bibliográfica envolvendo os carboxilatos e os compostos de adição dos mono e dicloroacetatos de lantanídeos (III).

2.3.1.1 – Revisão Bibliográfica dos Monocloroacetatos

As Tabelas 2.13 e 2.14 trazem respectivamente, o resumo dos monocloroacetatos de lantanídeos (III) hidratados e dos compostos de adição de lantanídeos (III) com o ânion monocloroacetato e diversos ligantes.

Tabela 2.13 – Monocloroacetatos de lantanídeos (III) hidratados

Compostos	Resumo	Ref.
$\text{Ln}(\text{CA})_3 \cdot 1,5\text{H}_2\text{O}$ $\text{Ln}(\text{CA})_3$ (anidro) $\text{Ln} = \text{La e Y}$	Comenta-se a forma e as cores dos cristais, além dos pontos de fusão.	33
$\text{Ln}(\text{CA})_3 \cdot 1,5\text{H}_2\text{O}$ $\text{Ln} = \text{La e Y}$	Descreve-se o método de preparação dos compostos, determinação do teor de Ln^{3+} e estudos espectroscópicos.	35

Tabela 2.13 – Continuação

$\text{Ln}(\text{CA})_3$ $\text{Ln} = \text{La ao Lu, exceto Pm}$	Descreve-se a determinação da constante de estabilidade. A estequiometria não é mencionada.	36
$\text{Ln}(\text{CA})_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ $\text{Ln} = \text{La, Pr, Nd}$ $x = 0 \text{ e } x = 2$	Descreve-se a análise elementar, solubilidade, medidas de condutância, espectros de absorção na região do infravermelho e difração de raios X (método do pó), além da preparação dos compostos.	37
$\text{Ln}(\text{CA})_3$ $\text{Ln} = \text{La e Ce}$	Discute-se o momento magnético e o comportamento térmico. Não se comenta a estequiometria.	38
$\text{Ce}(\text{CA})_3$	Estudos da susceptibilidade magnética. A estequiometria não é mencionada.	39
$\text{Ln}(\text{CA})_3$ $\text{Ln} = \text{La, Ce, Gd e Yb}$	Espectros de absorção na região do infravermelho. A estequiometria não é mencionada.	40
$\text{Ln}(\text{CA})_3$ $\text{Ln} + \text{Ce, Pr, Sm, Gd, Tm e Yb}$	Estudos de RMN de prótons em D_2O . A estequiometria não é mencionada.	41
$\text{Ln}(\text{CA})_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ $\text{Ln} = \text{Sc, Y e La}$	Descreve-se a preparação dos carboxilatos	42
$\text{Ln}(\text{CA})_3$ $\text{Ln} = \text{Pr, Nd, Sm}$	Estudos térmicos e susceptibilidade magnética	43
$\text{Ln}(\text{CA})_3$ $\text{Ln} = \text{Pr, Nd, Sm, Eu, Ho e Er}$	Determinação da constante de estabilidade. Não foi mencionada a estequiometria	44
$\text{Ln}(\text{CA})_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ $\text{Ln} = \text{La, Ce, Pr, Nd e Sm}$	Preparação, análise elementar, espectros de absorção na região do visível e infravermelho, difração de raios X (método do pó) e momento magnético.	45

Tabela 2.13 - Continuação

$\text{Ln}(\text{CA})_3$	Estudos de RMN. Não foram mencionados os lantanídeos.	46
$\text{Ln}(\text{CA})_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ $\text{Ln} = \text{La, Ce, Pr, Nd, Sm, Gd e Tb}$	Estudo da decomposição térmica. O valor de x não é comentado.	47
$\text{Ln}(\text{CA})_3$ $\text{Ln} = \text{Pr e Nd}$	Estudos espectroscópicos para analisar a intensidade das transições $f \rightarrow f$ e o caráter da ligação. A estequiometria não é mencionada.	48
$\text{Ln}(\text{CA})_3$ $\text{Ln} = \text{Ce, Eu e Tm}$	Estudo termodinâmico da coordenação dos metais através de potenciometria, extração por solventes e calorimetria. Não menciona a estequiometria.	49
$\text{Tb}(\text{CA})_3$	Estudos espectroscópicos. Não menciona a estequiometria	50
$\text{Ln}(\text{CA})_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ $x = 1 (\text{Ln} = \text{La, Ce e Pr})$ $x = 2 (\text{Ln} = \text{Nd, Sm, Eu e Gd})$	Preparação e estudos espectroscópicos do composto de európio.	51
$\text{Eu}(\text{CA})_3$	Espectro de emissão.	52
$\text{Ln}(\text{CA})_3 \cdot x \text{H}_2\text{O}$ $\text{Ln} = \text{Er, Ho, Tm, Yb e Lu}$ $x = 3 \text{ a } 5$	Preparação e caracterização através de análise térmica. Os produtos de decomposição foram caracterizados por difração de raios X (método do pó).	53
$\text{Y}(\text{CA})_3$	Espectros de ressonância magnética nuclear.	54
$\text{Ln}(\text{CA})_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ $x = 1,5 (\text{Ln} = \text{La, Ce, Pr, Sm e Eu})$ $x = 2 (\text{Ln} = \text{Nd e Gd})$	Preparação e caracterização através de análise elementar, termogravimetria, calorimetria exploratória diferencial e difração de raios X (método do pó).	55

Tabela 2.13 – Continuação

$[\text{Ln}(\text{CA})_3]_3(\text{H}_2\text{O})_5]_n$ $\text{Ln} = \text{La, Pr, Nd e Eu}$	Preparação e caracterização através de difração de raios X (monocristal) e espectros de absorção na região do infravermelho. Não menciona o valor de n.	56
$[\text{Ln}_3(\text{CA})_9(\text{H}_2\text{O})_4]_n \cdot n\text{H}_2\text{O}$ $\text{Ln} = \text{Gd, Dy, Er e Yb}$	Preparação e caracterização através de difração de raios X (monocristal) e espectros de absorção na região do infravermelho. Não menciona o valor de n.	57
$\text{Nd}(\text{CA})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ $\text{La}(\text{CA})_3 \cdot 1,5\text{H}_2\text{O}$	Estudos do comportamento térmico.	58
$[\text{Ln}_3(\text{CA})_9(\text{H}_2\text{O})_4]_n \cdot n\text{H}_2\text{O}$ $\text{Ln} = \text{Y}$	Determinação da estrutura cristalina através da difração de raios X (monocristal) e espectro de absorção na região do infravermelho. Não menciona o valor de n.	59
$[\text{Pr}(\text{CA})_3(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ $\text{Pr}(\text{CA})_3$ (anidro)	Os compostos foram caracterizados através de análise elementar, espectros de absorção na região do infravermelho e análise térmica.	60
$\text{Ln}(\text{CA})_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ $x = 1,5$ ($\text{Ln} = \text{La, Ce, Pr, Sm e Eu}$) $x = 2$ ($\text{Ln} = \text{Nd e Gd}$)	Os compostos foram caracterizados através de análise elementar, espectros de absorção na região do infravermelho e análise térmica.	61
$\text{Nd}(\text{CA})_3$	Estudos de ressonância magnética nuclear.	62
$\text{La}(\text{CA})_3$	Constante de estabilidade e coeficiente de absorção molar. Não foi descrita a estequiometria.	63

Tabela 2.13 – Continuação

$\text{Er}(\text{CA})_3$	Estudos de ressonância magnética nuclear.	64
$\text{Ln}(\text{CA})_3$ $\text{Ln} = \text{Sm e Eu}$	Constante de estabilidade e coeficiente de absorção molar. Não foi discutida a estequiometria.	65
$\text{Eu}(\text{CA})_3$	Estudos do modo de coordenação do ânion monocloroacetato em solução. Não se comenta a estequiometria do composto.	66
$\text{Ln}(\text{CA})_3$ $\text{Ln} = \text{La, Nd e Gd}$	Estudos de ressonância magnética nuclear. Não se comenta a estequiometria.	67
$\{[\text{Nd}(\text{CA})_3]_3(\text{H}_2\text{O})_5\}_n$	Descreve-se a preparação e caracterização através de difração de raios X (monocristal), espectros de absorção na região do visível e do infravermelho. Não menciona o valor de n.	34

Tabela 2.14 – Monocloroacetatos de lantanídeos (III) com diversos ligantes

Compostos	Resumo	Ref.
$\text{Ln}(\text{CA}).(\text{guanidina}).\text{HCA}$ $\text{Ln} = \text{La e Y}$	Comenta-se a forma e as cores dos cristais, além do ponto de fusão.	33
$\text{Ln}(\text{CA}).(\text{guanidina})$ $\text{Ln} = \text{La e Y}$	Descreve-se o método de preparação dos compostos, determinação do teor de Ln^{3+} e estudos espectroscópicos.	35

Tabela 2.14 – Continuação

$\text{Ln}(\text{CA})_3(\text{phen})$ $\text{Ln} = \text{Ce, Pr, Sm, Eu, Dy e Er}$	Descreve-se o método de preparação dos compostos, e o espectro de absorção na região do infravermelho do composto de érbio.	68
$\text{La}(\text{CA})_3(\text{bipy})$ $\text{Ln} = \text{Sm, Eu e Er}$	Descreve-se o método de preparação dos compostos e o espectro de absorção na região do infravermelho do composto de érbio.	68
$\text{Ln}(\text{CA})_3.(\text{phen})$ $\text{Ln} = \text{La ao Eu, Dy, Ho e Er}$	Preparação dos compostos, solubilidade, espectros de absorção na região do ultravioleta e do visível, espectros de emissão e análise térmica.	69
$\text{Ln}(\text{CA})_3(\text{bipy})$ $\text{Ln} = \text{La ao Eu, Dy, Ho e Er}$	Preparação dos compostos, solubilidade, espectros de absorção na região do ultravioleta e do visível, espectros de emissão e análise térmica.	69
$\text{Ln}(\text{CA})_3.(\text{dpphen})$ $\text{Ln} = \text{La ao Eu, Dy, Ho e Er}$	Preparação dos compostos, solubilidade, espectros de absorção na região do ultravioleta e do visível, espectros de emissão e análise térmica.	69
$[\text{Ln}(\text{CA})(\text{tpy})]$ $\text{Ln} = \text{Nd, Eu e Er}$	Espectros de absorção na região do ultravioleta, visível, infravermelho e estudos da solubilidade.	70
$\text{Ln}(\text{CA})_3.(\text{phen})$ $\text{Ln} = \text{Eu e Tb}$	Espectros de emissão.	71
$\text{Ln}_2\text{O}_2\text{Hp}(\text{CA})_q$ $(p + q = 2)$	Preparação, RMN e difração de raios X (método do pó). Não se comenta quais foram os lantanídeos utilizados.	72
$\text{Ln}(\text{EDTA})(\text{CA})$ $\text{Ln} = \text{Pr e Eu}$	Propriedades magnéticas e RMN.	73

Tabela 2.14 – Continuação

$(\text{Cp})_4\text{Yb}_2(\text{CA})_2$	Discute a preparação dos compostos a partir do tratamento do $(\text{Cp})_2\text{Yb}$ ou $(\text{Cp})_3\text{Yb}$ com HCA ou seu sal. A alta estabilidade foi atribuída a sua estrutura em ponte.	74
$\text{Ln}_3(\text{CA})_9(\text{DMSO})_4$ $\text{Ln} = \text{La, Pr e Nd}$	Descreve-se a preparação e os compostos foram caracterizados por difração de raios X (monocristal) e espectros de absorção na região do infravermelho.	75
$\text{Ln}(\text{CA})_3 \cdot 1,5\text{C}_6\text{H}_{11}\text{NO}$ $\text{Ln} = \text{La} - \text{Eu}$	Análise elementar, medidas de condutância, espectros de absorção na região do infravermelho e do visível, espectros de emissão, difração de raios-x (método do pó).	28
$\text{Ln}(\text{CA})_3 \cdot \text{C}_7\text{H}_{13}\text{NO}$ $\text{Ln} = \text{La} - \text{Eu}$	Análise elementar, medidas de condutância, espectros de absorção na região do infravermelho e do visível, espectros de emissão, difração de raios X (método do pó).	28, 76
$\text{Ln}(\text{CA})_3 \cdot \gamma\text{-picNO}$ $\text{Ln} = \text{La, Ce, Pr, Nd, Sm, e Gd}$	Caracterização através de análise elementar (C, H, N e Cl), teor de Ln^{3+} , ponto de fusão, momento magnético, condutância, espectros de absorção na região do visível e do infravermelho.	77
$\text{Ln}(\text{CA})_3 \cdot (2\text{-picNO})$ $\text{Ln} = \text{Nd, Sm, Eu, Gd e Ho}$	Análise elementar, medidas de condutância em metanol e dimetilformamida, determinação complexométrica do teor de Ln^{3+} e pontos de fusão.	78

Tabela 2.14 – Continuação

Ln(CA) ₃ .(4-picNO) Ln = Nd, Sm, Eu, Gd e Ho	Análise elementar, determinação complexométrica do teor de Ln ³⁺ e medidas de condutância eletrolítica molar em metanol e em dimetilformamida.	79
--	---	----

2.3.1.2 – Revisão Bibliográfica dos Dicloroacetatos

As Tabelas 2.15 e 2.16 trazem respectivamente, o resumo dos dicloroacetatos de lantanídeos (III) hidratados e dos compostos de adição de lantanídeos (III) com o ânion dicloroacetato e diversos ligantes.

Tabela 2.15 – Dicloroacetatos de lantanídeos (III) hidratados

Compostos	Resumo	Ref.
Ln(DCA) ₃ Ln = La e Y	Descreve a forma e as cores dos cristais além do ponto de fusão.	33
Ln(DCA) ₃ Ln = La e Y	Descreve a preparação e caracterização dos compostos através da análise do teor de Ln ³⁺ e estudos espectroscópicos.	35
Ln(DCA) ₃ Ln = La e Ce	Foi estudado o comportamento térmico e determinados os momentos magnéticos dos compostos. Nenhum comentário foi feito quanto à estequiometria.	69
Ln(DCA) ₃ Ln = Ce, Pr, Sm, Gd, Tm e Yb	Foram realizadas as medidas de susceptibilidade magnética dos compostos. Nenhum comentário foi feito quanto à estequiometria.	39

Tabela 2.15 - Continuação

$\text{Ln}(\text{DCA})_3$ $\text{Ln} = \text{Pr}, \text{Nd} \text{ e } \text{Sm}$	Foram feitos estudos térmicos e de susceptibilidade magnética.	43
$\text{Ln}(\text{DCA})_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ $x = 3$ ($\text{Ln} = \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm},$ $\text{Ho} \text{ e } \text{Er}$) $x = 0$ ($\text{Ln} = \text{Pr}, \text{Nd} \text{ e } \text{Er}$)	Preparação e caracterização através de análise térmica, susceptibilidade molar, momento magnético, espectros de absorção na região do visível e do infravermelho, difração de raios X (método do pó).	45
$\text{Ln}(\text{DCA})_3$ $\text{Ln} = \text{Pr} \text{ e } \text{Nd}$	Estudos espectroscópicos na região do visível. Não mencionou a estequiometria.	48
$\text{Ln}(\text{DCA})_3$ $\text{Ln} = \text{Ce}, \text{Eu} \text{ e } \text{Tm}$	Os complexos foram estudados através de potenciometria, extração por solventes e calorimetria. Não foi mencionada a estequiometria.	49
$\text{Ln}(\text{DCA})_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ $x = 2$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Ce} \text{ e } \text{Nd}$) $x = 1,5$ ($\text{Ln} = \text{Sm}$) $x = 1,25$ ($\text{Ln} = \text{Eu}$) $x = 1$ ($\text{Ln} = \text{Gd}$)	Análise termogravimétrica e espectros de absorção na região do infravermelho.	81
$\text{Ln}(\text{DCA}) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ $\text{Ln} = \text{La} \text{ e } \text{Nd}$	Compara os estudos térmicos destes sais com os respectivos compostos de CA e TCA.	58
$\text{Ln}(\text{DCA})_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ $x = 2$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Ce} \text{ e } \text{Nd}$) $x = 1,75$ ($\text{La} = \text{Pr}$) $x = 1,5$ ($\text{Ln} = \text{Sm}$) $x = 1,25$ ($\text{Ln} = \text{Eu}$) $x = 1$ ($\text{Ln} = \text{Gd}$)	Descreve a preparação e a caracterização através de análise elementar, análise térmica (TG e DSC) e espectros de absorção na região do infravermelho.	61

Tabela 2.15- Continuação

Eu(DCA) ₃	Estudos dos modos de coordenação do ânion dicloroacetato em solução. Não comenta a estequiometria do composto.	66
----------------------	--	----

Tabela 2.16 – Dicloroacetatos de lantanídeos (III) com diversos ligantes

Compostos	Resumo	Ref.
Ln(DCA) ₃ (phen) Ln = Ce, Pr e Dy	Descreve o método de preparação dos compostos.	68
[Ln(DCA) ₃ (phen)].xH ₂ O x = 1 (Ln = Ce, Dy, Eu e Er) x = 0 (Ln = La, Pr, Nd e Sm)	Preparação, solubilidade, análise térmica e estudos espectroscópicos na região do ultravioleta, visível e do infravermelho.	69
[Ln(DCA) ₃ (bipy)].xH ₂ O x = 1 (Ln = Ce, Dy, Eu e Er) x = 0 (Ln = La, Pr, Nd e Sm)	Preparação, solubilidade, análise térmica e estudos espectroscópicos na região do ultravioleta, visível e do infravermelho.	69
[Ln(DCA) ₃ (dpphen)].xH ₂ O x = 1 (Ln = Ce, Dy, Eu e Er) x = 0 (Ln = La, Pr, Nd e Sm)	Preparação, solubilidade, análise térmica e estudos espectroscópicos na região do ultravioleta, visível e do infravermelho.	69
[Ln(DCA).tpy] Ln = Nd, Eu e Er	Preparação, solubilidade e estudos espectroscópicos na região do ultravioleta, visível e infravermelho.	69
Ln ₂ O ₂ Hp(DCA) _q	Não se comenta quais foram os Ln utilizados. Preparação e caracterização através de RMN e difração de raios X (método do pó).	72
Ln(EDTA)(DCA) Ln = Pr e Eu	Estudos de ressonância magnética nuclear.	73

Tabela 2.16 - Continuação

Y (bipy)(DCA)	Foram realizados estudos de ressonância magnética nuclear.	82
Y(phen)(DCA)	Foram realizados estudos de extração por solventes.	82
Y(nphen)(DCA)	Foram realizados estudos de extração por solventes.	82
Y(dpphen)(DCA)	Foram realizados estudos de extração por solventes.	82
Y(BQN)(DCA)	Foram realizados estudos de ressonância magnética nuclear.	82
[Ln(DCA) ₃ (phen)].H ₂ O.EtOH Ln = Pr e Nd	Estudos de decomposição térmica.	83
Ln(DCA) ₃ (phen) ₂ .2H ₂ O Ln = Gd, Tb, Er e Yb	Estudos de decomposição térmica.	83
Ln(DCA) ₃ .y(C ₆ H ₁₁ NO) y = 3 (Ln = La) y = 1,5 (Ln = Ce ao Gd)	Preparação e caracterização através de análise elementar, medidas de condutância, espectros de absorção na região do visível e do infravermelho e espectros de emissão.	84
Ln(DCA) ₃ .y(C ₇ H ₁₃ NO) y = 1,5 (Ln = La, Ce, Pr, Nd, Sm e Eu) y = 1 (Ln = Gd, Tb e Er)	Caracterização através de medidas de condutância, testes de solubilidade, espectros de absorção na região do visível e do infravermelho e espectro de emissão.	85
Ln(DCA) ₃ .y(4-picNO) y = 1,5 (Ln = La, Ce, Pr, Nd, e Tb) y = 1 (Ln = Dy)	Testes de solubilidade, medidas de condutância eletrolítica molar, análise elementar, determinação complexométrica do teor de Ln ³⁺ e pontos de fusão.	86

Tabela 2.16 – Continuação

$\text{Ln}(\text{DCA})_3 \cdot (\text{C}_5\text{H}_5\text{NO})$ Ln = La ao Gd	Testes de solubilidade, medidas de condutância eletrolítica molar, espectros de absorção na região do visível e do infravermelho e espectros de emissão.	87
--	--	----

2.4 – CONSIDERAÇÕES GERAIS SOBRE O LIGANTE QUINOLINA-N-ÓXIDO (QNO)

A quinolina (ou quinoleína), $\text{C}_9\text{H}_7\text{N}$, contém um anel benzênico e um anel de piridina fundidos um no outro, como é mostrado na Figura 2.14a [20]. Foi extraída do alcatrão da hulha por Runge em 1834, e o nome quinolina foi atribuído por Gehardt em 1842, a um composto oleoso e básico, obtido pela destilação do alcalóide quinina com hidróxido de potássio [88].

Figura 2.14 – Estrutura molecular da (a) quinolina, (b) quinolina-N-óxido [20,88]

Na quinolina, todos os átomos de hidrogênio são diferentes entre si, devido a isso pode originar sete derivados monosubstituídos. As estruturas de ressonância não são estritamente equivalentes, e a contribuição decresce de **a** para **c** (Figura 2.15) [88].

Figura 2.15 – Estruturas de ressonância da quinolina [88]

A reação da quinolina com peróxido de hidrogênio produz a quinolina-N-óxido (QNO) com rendimento de 92% (Figura 2.14b) [88, 89].

Como nos demais aminóxidos, a N-oxidação produz uma significativa alteração na reatividade do anel aromático devido a uma inversão na distribuição da densidade eletrônica do anel, em comparação com aquela observada na amina correspondente [90]. O grupo N^+-O^- é fortemente polarizado em ambas as direções e pode agir como receptor ou doador de elétrons [91], facilitando ambas as substituições eletrofílica e nucleofílica [92]. Em contraste, a substituição eletrofílica não é facilitada em aminas aromáticas. [90].

Nos aminóxidos aromáticos, o par de elétrons do átomo de nitrogênio, antes da formação da ligação N-O, encontra-se em um orbital sp^2 , de modo que a ligação N-O encontra-se no mesmo plano do anel aromático e os elétrons $2p_\pi$ do átomo de oxigênio interagem diretamente com o sistema de elétrons π do anel [90]. A reatividade e as propriedades da quinolina-N-óxido tem sido atribuídas às diferentes configurações eletrônicas na molécula, provenientes de contribuições praticamente iguais das estruturas canônicas representadas na Figura 2.16 [93].

Como acontece com a piridina-N-óxido [93], substituintes que retiram elétrons do anel nas posições 2 e 4, aumentam a contribuição da estrutura **b** e substituintes que doam elétrons ao anel, aumentam a contribuição da estrutura **c** [94].

As bandas de absorção na região do infravermelho mais interessantes para a química de coordenação dos aminóxidos aromáticos são o estiramento ν_{NO} ($1300 - 1200\text{cm}^{-1}$), a deformação δ_{NO} ($880 - 830\text{cm}^{-1}$) e a deformação fora do plano γ_{CH} ($900 - 650\text{cm}^{-1}$), pois normalmente são deslocadas quando ocorre

formação de um complexo metálico [96, 97]. Para a quinolina-N-óxido, a banda ν_{NO} do ligante livre ocorre em 1229cm^{-1} e a banda δ_{NO} em 788cm^{-1} [90].

A Tabela 2.17 mostra algumas características da quinolina-N-óxido, ligante usado neste trabalho.

Figura 2.16 – Estruturas de ressonância da quinolina-N-óxido [93]

Tabela 2.17 – Algumas características da quinolina-N-óxido [95, 98, 99]

Fórmula molecular	$\text{C}_9\text{H}_7\text{NO} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
Estado de agregação	Sólido amarelo
Massa molar	181,25g/Mol
Ponto de fusão	52-55°C
Momento dipolar	4,07±02 (D)

2.4.1 – Revisão Bibliográfica da Quinolina-N-Óxido

A Tabela 2.18 traz uma revisão bibliográfica dos compostos de lantanídeos (III) contendo a quinolina-N-óxido como ligante, encontrados na literatura.

Tabela 2.18 – Alguns compostos da quinolina-N-óxido

Compostos	Resumo	Ref.
$\text{Ln}(\text{QNO})_7 \cdot [\text{Cr}(\text{SCN})_6]$ Ln = La ao Yb e Y	Descreve o método de preparação, e caracterização através do ponto de fusão, densidade e análise térmica.	100
$\text{LnCl}_3(\text{QNO})_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ Ln = Nd e Sm	Preparação, microanálise (C, H e N) determinação do teor de Ln^{3+} através das curvas termogravimétricas, solubilidade e condutância molar.	101
$\text{LnCl}_3(\text{QNO})_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ Ln = Eu, Gd, Tb, Dy, Ho e Yb.	Preparação, microanálise (C, H e N) determinação do teor de Ln^{3+} através das curvas termogravimétricas, solubilidade e condutância molar.	101
$[\text{Ln}(\text{QNO})_y] \cdot [\text{Cr}(\text{SCN})_6]$ y = 6, 7 e 8	Discute as propriedades magnéticas e ópticas dos cristais, solubilidade, índice de refração, condutividade elétrica e estabilidade térmica, densidade e ponto de fusão. Não mencionaram quais lantanídeos foram estudados.	102
$[\text{La}(\text{QNO})_5\text{I}_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	Preparação e caracterização através de análise química, condutância eletrolítica, e espectros de absorção na região do infravermelho.	103
$[\text{Ln}(\text{QNO})_5\text{I}_2] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (Ln = Pr, Nd)	Preparação e caracterização através de análise química, condutância eletrolítica, e espectros de absorção na região do infravermelho.	103

Tabela 2.18 – Continuação

$[\text{Ln}(\text{QNO})_6\text{I}_2]\text{I}$ Ln = Tb, Dy e Er	Preparação e caracterização através de análise química, condutância eletrolítica, e espectros de absorção na região do infravermelho.	103
$\text{Ln}(\text{QNO})_8(\text{ClO}_4)_3$ Ln = La, Pr, Nd	Preparação e caracterização através de análise elementar, condutância molar, e estudos espectroscópicos na região do infravermelho, visível e RMN.	104
$\text{Ln}(\text{QNO})_7(\text{ClO}_4)_3$ Ln = Gd, Dy, Ho, Er e Yb	Preparação e caracterização através de análise elementar, condutância molar, e estudos espectroscópicos na região do infravermelho, visível e RMN.	104
$\text{Ln}(\text{DCA})_3.\text{QNO}.\text{EtOH}$ (Ln = La – Sm)	Preparação, solubilidade, medidas de condutância eletrolítica, difração de raios X (método do pó) e análise elementar.	105
$\text{Ln}(\text{DCA})_3.\text{QNO}$ Ln = Tb – Lu e Y	Preparação, solubilidade, medidas de condutância eletrolítica, difração de raios X (método do pó) e análise elementar.	105
$\text{Ln}(\text{CA})_3.\text{QNO}$ Ln = Pr, Nd, Gd, Tb, Dy e Y	Preparação, análise elementar e medidas de condutância eletrolítica.	106
$\text{Gd}(\text{TFMS})\text{QNO}$	Preparação, análise elementar, determinação de Ln^{3+} por complexometria, infravermelho, análise térmica e espectros UV-VIS.	107
$\text{Ln}(\text{TFA}).1,5(\text{QNO}).1\text{H}_2\text{O}$	Preparação, microanálise, análise termogravimétrica, titulação complexométrica com EDTA e espectroscopia na região do infravermelho. Não se comenta quais foram os Ln utilizados.	108

Tabela 2.18 – Continuação

Ln(pic) ₃ .3QNO Ln = La – Yb e Y	Preparação, microanálise, espectroscopia na região do infravermelho e do visível e espectros de emissão.	109
--	--	-----

3. PARTE EXPERIMENTAL

3.1 -REAGENTES

Na preparação dos compostos de adição foram usados como reagentes de partida os óxidos de lantanídeos (III), cloreto de cério (III), ácido clorídrico, uréia, ácido nítrico, nitrato de prata, ácido monocloroacético, ácido dicloroacético, quinolina-N-Óxido e ortoformiato de trietila.

Neste trabalho também foram utilizados outros reagentes como: acetonitrila, nitrometano, benzeno, nitrobenzeno, tetracloreto de carbono, clorofórmio, acetona, etanol, dimetilsulfóxido, dimetilformamida, metanol, piridina, hexano, ciclohexano, cloreto de metileno, sal etilenodiaminotetracetato de sódio (dissódico), alaranjado de xilenol, ácido acético, acetato de sódio e brometo de potássio. Todos de grau analítico.

3.1.1 – Óxidos de Lantanídeos (III)

Os óxidos de lantanídeos (III) com pureza de 99,9%, foram usados na preparação dos carbonatos básicos, e foram procedentes da Sigma Chemical Company (Pr, Sm e Gd) e da Aldrich Chemical Company (La, Nd, Eu, Tb ao Lu e Y), com as seguintes composições: Ln_2O_3 (Ln = La, Nd ao Gd, Dy ao Lu e Y), Pr_6O_{11} e Tb_4O_7 . Quanto ao cério, foi empregado o cloreto de cério (III) hidratado procedente da Aldrich Chemical Company.

3.1.2 – Ácido Monocloroacético

O ácido monocloroacético procedente da Tennant Química S. A. – Divisão Qeel, foi utilizado na preparação dos monocloroacetatos de lantanídeos (III) hidratados.

3.1.3 – Ácido Dicloroacético

O ácido dicloroacético procedente da Riedel-de-Haenag Seelze-Hannover, foi usado na preparação dos dicloroacetatos de lantanídeos (III) hidratados.

3.1.4 – Quinolina-N-Óxido

Na preparação das duas séries de compostos de adição, o ligante utilizado foi a quinolina-N-óxido da Aldrich Chemical Company.

3.1.5 – Etanol

O etanol foi usado para preparar e testar a solubilidade dos compostos de adição, sendo de procedência da Merck.

3.1.6 – Ortoformiato de Trietila

O ortoformiato de trietila, de procedência da Sigma Chemical Company, foi usado na preparação dos compostos de adição.

A Tabela 3.1 mostra os demais reagentes usados em outras etapas da síntese e caracterização dos compostos de adição com as respectivas procedências.

Tabela 3.1 – Reagentes, utilização e procedência

Reagentes	Utilização	Procedência
Ácido clorídrico	Dissolução dos óxidos	Synth
Uréia	Preparação dos carbonatos básicos	Synth
Nitrato de prata	Testar a eliminação dos cloretos	Merck
Ácido nítrico	Testar a eliminação dos cloretos	Merck
Metanol	Testes de solubilidade	Merck
Acetona	Testes de solubilidade	Merck
Ciclohexano	Testes de solubilidade	Merck
Benzeno	Testes de solubilidade	Merck
Nitrobenzeno	Testes de solubilidade	Merck
Hexametiltiofosforamida	Testes de solubilidade	Merck
Dimetilsulfóxido	Testes de solubilidade	Merck
Acetonitrila	Testes de solubilidade	Aldrich
Nitrometano	Testes de solubilidade	Aldrich
Dimetilformamida	Testes de solubilidade	Aldrich
Dimetoxipropano	Testes de solubilidade	Aldrich
Tetracloroeto de carbono	Testes de solubilidade	Synth
Clorofórmio	Testes de solubilidade	Synth
Tolueno	Testes de solubilidade	B. Herzog
Cloreto de metileno	Testes de solubilidade	Merck
Sal etilenodiaminotetracetato de sódio (dissódico)	Titulação dos compostos	Aldrich
Alaranjado de xilenol	Titulação dos compostos	Merck
Ácido acético	Titulação dos compostos	Cinética Química
Acetato de sódio	Titulação dos compostos	Merck
Piridina	Titulação dos compostos	Merck
Brometo de potássio	Obtenção dos espectros de absorção no infravermelho	Merck

3.2 – PREPARAÇÃO DOS COMPOSTOS

3.2.1 – Carbonatos Básicos de Lantanídeos (III)

Os carbonatos básicos de lantanídeos (III), com exceção do cério, foram obtidos de acordo com o sugerido por D'Assunção [110]: inicialmente fez-se uma suspensão dos respectivos óxidos em água destilada, em seguida tratou-se esta suspensão lentamente com ácido clorídrico concentrado até dissolução total. Diluiu-se a um volume aproximado de 600 mL e levou-se a fervura, e sob agitação e aquecimento contínuo, adicionou-se uréia sólida até a completa precipitação do respectivo carbonato básico ($\text{pH} = 7$). O produto foi separado por filtração e lavado com água destilada até a remoção completa dos íons Cl^- , cuja presença ou não evidenciou-se, utilizando íons Ag^+ em meio ácido nítrico [111].

O carbonato básico de cério foi obtido a partir da solução de cloreto de cério (III) em água destilada quente, tratando-se esta solução com uréia e seguindo-se o mesmo procedimento empregado para os demais carbonatos.

Os carbonatos assim obtidos foram secos ao ar à temperatura ambiente e depois guardados em dessecador contendo cloreto de cálcio anidro. A Figura 3.1 mostra o diagrama de blocos da preparação dos carbonatos básicos.

3.2.2 – Monocloroacetatos de Lantanídeos (III) Hidratados

Os monocloroacetatos de lantanídeos (III) hidratados, de fórmula geral $\text{Ln}(\text{DCA})_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, foram obtidos através da reação do ácido monocloroacético, a 50%, com uma suspensão do respectivo carbonato básico de lantanídeo (III) em água e sob agitação para acelerar o processo de dissolução da suspensão. Deixou-se um pequeno excesso de carbonato básico em relação ao ácido utilizado; para isso o pH da mistura de reação foi controlado entre 5 e 6. O excesso de carbonato básico foi separado por filtração e a solução foi evaporada, sob pressão reduzida, em dessecador contendo NaOH, até a formação e a secagem dos cristais [37,61,81].

Os monocloroacetatos de lantanídeos (III) anidros podem ser obtidos por desidratação, sob pressão reduzida, em dessecador contendo P_2O_5 [37]. A Figura 3.2 mostra o diagrama de blocos da preparação dos monocloroacetatos de lantanídeos (III) hidratados.

Figura 3.1 – Diagrama de blocos da preparação dos carbonatos básicos

3.2.3 – Dicloroacetatos de Lantanídeos (III) Hidratados

Os dicloroacetatos de lantanídeos (III) hidratados, de fórmula geral $Ln(DCA)_3 \cdot xH_2O$ foram sintetizados usando-se o mesmo método de preparação dos monocloroacetatos, substituindo-se a solução do ácido monocloroacético pelo ácido dicloroacético concentrado. A Figura 3.2 mostra o diagrama de blocos da preparação dos dicloroacetatos de lantanídeos (III) hidratados.

Figura 3.2 – Diagrama de blocos da preparação dos carboxilatos mono e dicloroacetatos de lantanídeos (III) hidratados

3.2.4 – Compostos de Adição entre os Monocloroacetatos de Lantanídeos (III) e a Quinolina-N-Óxido (QNO)

Após alguns testes preliminares definiu-se que a melhor rota de síntese a ser adotada era manter a proporção molar sal:ligante em 1:1. Em vista disso pesou-se uma quantidade de ligante, 10% em excesso, em relação ao monocloroacetato de lantanídeo (III) hidratado. A seguir adicionou-se, separadamente aos carboxilatos e ao ligante, pequena quantidade de ortoformiato de trietila (TEOF) sob agitação. Posteriormente adicionou-se o ligante ao carboxilato e sob agitação juntou-se pequena quantidade de etanol (aproximadamente cinco gotas). A seguir adicionou-se ortoformiato de trietila gota a gota mantendo-se a agitação e verificou-se, em alguns casos, a solubilização total dos sólidos, e em seguida a formação de um pó fino com coloração bege. A adição subsequente de pequena quantidade de ortoformiato de trietila permitiu a precipitação quantitativa do composto de adição. Nesta fase, a adição de um leve excesso de ortoformiato de trietila, para garantir que a precipitação fosse quantitativa, fez com que o pH da solução retornasse para 5, sem que houvesse aparente perda de massa. O produto formado foi separado por

filtração a vácuo em funil de placa sinterizada e seco sob pressão reduzida em dessecador contendo NaOH. A Figura 3.3 mostra o diagrama de blocos da preparação dos compostos de adição de fórmula geral $\text{Ln}(\text{CA})_3 \cdot y\text{QNO}$, ($\text{Ln} = \text{La}$ ao Ho e Y).

3.2.5 – Compostos de Adição entre os Dicloroacetos de Lantanídeos (III) e a Quinolína-N-Óxido (QNO)

Os compostos de adição formados através da reação entre os dicloroacetatos de lantanídeos (III) hidratados e a quinolina-N-óxido, foram preparados de modo semelhante aos $\text{Ln}(\text{CA})_3 \cdot y\text{QNO}$. Os compostos foram isolados na forma sólida e apresentam fórmula geral $\text{Ln}(\text{DCA})_3 \cdot y\text{QNO} \cdot w\text{EtOH}$. A precisa estequiometria destes compostos será discutida no capítulo 4. A Figura 3.3 mostra o diagrama de blocos da preparação dos compostos de adição.

Figura 3.3 – Diagrama de blocos da preparação dos compostos de adição $\text{Ln}(\text{CA})_3 \cdot y\text{QNO}$ e $\text{Ln}(\text{DCA})_3 \cdot y\text{QNO} \cdot w\text{EtOH}$

3.3 – CARACTERIZAÇÃO DOS CARBOXILATOS HIDRATADOS E DOS COMPOSTOS DE ADIÇÃO

3.3.1 – Análise Elementar

3.3.1.1 - Determinação do Teor de Lantanídeos (III)

A determinação do teor dos íons lantanídeos (III) foi feita, para os sais hidratados e para os compostos de adição, de acordo com o método proposto por Lyle e Rahman [112].

No procedimento empregado, cerca de 15 mg do composto de adição são dissolvidos em água destilada. São adicionados aproximadamente 3,0 mL de solução tampão de ácido acético-acetato de sódio ($\text{pH} = 5,8$), uma gota de piridina e 5 gotas de indicador (alaranjado de xilenol). Em seguida fez-se a titulação complexométrica com a solução padrão de EDTA $0,0100 \text{ mol L}^{-1}$, até a mudança de cor do indicador de vermelho para amarelo.

O teor de Ln (III), também foi encontrado a partir da termogravimetria, uma vez que há a formação dos respectivos óxidos como produto final de decomposição térmica.

3.3.1.2 – Determinação dos Teores de Carbono, Hidrogênio e Nitrogênio

Todos os sais hidratados e compostos de adição foram submetidos à análise elementar, e os teores de carbono, hidrogênio e nitrogênio foram determinados por um microanalisador CHN, modelo 2400 da Perkin-Elmer, do Laboratório de Microanálise do Instituto de Química da USP.

3.3.2 – Testes de Solubilidade

A finalidade destes testes foi observar o comportamento dos compostos em diversos solventes com graus de polaridade diferentes.

Os testes foram feitos qualitativamente, à temperatura ambiente, colocando-se pequenas quantidades da amostra em tubos de ensaio e adicionando-se os respectivos solventes, tais como: nitrometano, acetonitrila, metanol, etanol,

acetona, dimetilformamida, dimetilsulfóxido, hexametilsfosforamida, clorofórmio, tetracloreto de carbono, hexano, ciclohexano, benzeno, nitrobenzeno, dimetoxipropano, tolueno e cloreto de metileno.

3.3.3 – Medidas de Condutância Eletrolítica

Todos os sais hidratados e compostos de adição foram submetidos ao teste de medida de condutância eletrolítica. Para tais medidas foram feitas soluções aproximadamente milimolares, usando-se como solvente dimetilformamida. Este solvente foi escolhido de acordo com os testes de solubilidade e dados da literatura [101,113].

Na realização das medidas de condutância eletrolítica, usou-se um equipamento da Leeds & Northrup Company, constituído de uma caixa de resistência acoplada a um galvanômetro de ponteiro e de uma célula de condutividade de constante $K_c = 0,12231 \text{ cm}^{-1}$.

A temperatura foi mantida constante a $(25,0 \pm 0,5)^\circ\text{C}$ através de um banho termostático da Precision Scientific.

3.3.4 – Difractogramas de Raios X (Método do Pó)

Os difratogramas de raios X (método do pó) foram registrados em dois equipamentos diferentes, porque um deles se quebrou e foi necessário utilizar um outro. Para os compostos de adição de fórmula geral $\text{Ln}(\text{CA})_3 \cdot y\text{QNO}$ usou-se um difratômetro da Siemens, modelo D5000, e para os compostos $\text{Ln}(\text{DCA})_3 \cdot y\text{QNO} \cdot w\text{EtOH}$, usou-se o difratômetro da Rigaku, modelo 200B. Em ambas as séries de compostos utilizou-se a radiação de $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$).

3.3.5 – Espectros de Absorção na Região do Infravermelho

Os espectros de absorção na região do infravermelho foram obtidos em um espectrofotômetro da Perkin Elmer, modelo FTIR 1750, na região de $4000 \text{ a } 500 \text{ cm}^{-1}$, diluindo-se as amostras em KBr sob a forma de pastilhas.

3.3.6 – Espectros de Absorção na Região do Visível

Na obtenção dos espectros eletrônicos na região do visível, usou-se o espectrofotômetro Carl Zeiss modelo DMR 10, na faixa de 560 a 610 nm e 428 a 436 nm.

Os espectros dos compostos de neodímio foram registrados à temperatura ambiente. Usaram-se células de quartzo com 0,5 mm de caminho óptico e os compostos foram dispersos em graxa de silicone. Adotou-se como branco uma célula semelhante contendo dispersão de Gd_2O_3 em silicone.

3.3.7 – Espectros de Emissão dos Compostos de Európio

Os espectros de luminescência dos compostos de európio foram registrados a 77K, na região de 570 a 640 nm, usando-se um espectrofluorômetro Zeiss, modelo ZFM 4, que apresenta dois monocromadores (excitação e emissão), com resolução de $\pm 3 \text{ \AA}$. As amostras foram excitadas por uma lâmpada de xenônio de 150W, com radiação de 394 nm de comprimento de onda.

3.3.8 – Análise Térmica

3.3.8.1 – Termogravimetria/Termogravimetria Derivada (TG/DTG)

As curvas TG/DTG foram obtidas na faixa de temperatura entre 25 e 1300°C, utilizando-se termobalança modelo TGA-51 da marca Shimadzu, sob atmosfera dinâmica de ar ($50 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$), razão de aquecimento de $10^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$, utilizando cadinho de platina contendo massa de amostra em torno de 16 mg. No caso das amostras de sais hidratados e compostos de adição de lantânio foi necessário manter uma isoterma de 30 minutos na temperatura de 1300°C para garantir a completa formação do respectivo óxido. Antes dos ensaios fez-se a verificação do instrumento empregando-se uma amostra de oxalato de cálcio monohidratado conforme norma ASTM (E1582 – 93).

3.3.8.2 – Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

As curvas DSC foram obtidas na faixa de temperatura entre 25 e 500°C, utilizando-se a célula calorimétrica modelo DSC-50 da marca Shimadzu, sob atmosfera dinâmica de N₂ (50 mL.min⁻¹), razão de aquecimento de 10°C.min⁻¹, utilizando cápsula de alumínio parcialmente fechada contendo aproximadamente 2 mg de amostra. A célula DSC foi verificada antes dos ensaios no eixo de temperatura utilizando padrões de índio (T_{fusão} = 156,6°C) e zinco (T_{fusão} = 419,5°C) metálicos com pureza de 99,99%. Para o fluxo de calor empregou-se o $\Delta H_{\text{fusão}}$ do índio metálico (28,7 J.g⁻¹).

4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1 - ASPECTOS GERAIS SOBRE OS COMPOSTOS DE ADIÇÃO

Os compostos de adição de mono e dicloroacetatos de lantanídeos (III) com a quinolina-N-óxido são sólidos cristalinos à temperatura ambiente, não são higroscópicos, apresentam coloração bege em sua maioria. Os compostos de neodímio possuem coloração levemente lilás e os de praseodímio são levemente esverdeados, bem diferentes dos respectivos carboxilatos hidratados que possuem coloração intensa.

Ambas as séries de carboxilatos hidratados foram submetidos a secagem, sob pressão reduzida, em dessecador contendo NaOH, e agitando-se de vez em quando, para evitar que se formasse uma camada vítrea, que pudesse dificultar a cristalização.

Antes da preparação dos compostos de adição, houve necessidade de se triturar os cristais dos carboxilatos hidratados, pois estes eram muito grandes, e dificultavam a reação.

Durante o procedimento de síntese, observou-se que os compostos de adição, dos lantanídeos do início da série, formavam-se com facilidade, e com a diminuição do raio iônico do Ln^{3+} , verificou-se que a dificuldade de preparação destes compostos aumentava. Isso exigiu vigorosa agitação, pois os compostos apresentavam-se como uma massa pegajosa, e só após intensa maceração transformavam-se num pó.

De acordo com as rotas sintéticas empregadas, foi possível isolar compostos de adição para todos os dicloroacetatos de Ln^{3+} . No entanto, para os monocloroacetatos foram obtidos compostos do La ao Ho e Y. Essa diferença pode ser atribuída as características distintas da coordenação dos ânions CA e DCA, e também à variação do raio iônico das espécies Ln^{3+} ao longo da série lantanídica.

4.2 – RESULTADOS ANALÍTICOS E ESTEQUIOMETRIA PARA OS CARBOXILATOS HIDRATADOS

Os compostos de adição de mono e dicloroacetatos de lantanídeos (III) foram obtidos a partir da reação entre os respectivos carboxilatos hidratados e o ligante na proporção sal:ligante de 1:1, em meio não aquoso. Inicialmente os carboxilatos hidratados de mono e dicloroacetatos de lantanídeos (III), respectivamente, de fórmulas gerais $\text{Ln}(\text{CA})_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ e $\text{Ln}(\text{DCA})_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ foram sintetizados de acordo com os procedimentos descritos nos itens 3.2.2 e 3.2.3. Visando definir a estequiometria das espécies, estes carboxilatos foram caracterizados por análise elementar (determinação dos teores de C, H), complexometria com EDTA (determinação do teor de Ln^{3+}) e termogravimetria (percentagem de H_2O) em relação a etapa de desidratação. O conhecimento da exata estequiometria dos carboxilatos foi necessário para que se pudesse calcular corretamente a proporção carboxilato:ligante, para a síntese dos compostos de adição. As Tabelas 4.1 e 4.2 listam os resultados de análise elementar, titulação complexométrica e percentagem de água dos carboxilatos hidratados.

Tabela 4.1 – Percentagens de C, H e Ln^{3+} para os carboxilatos $\text{Ln}(\text{CA})_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$

$\text{Ln}(\text{CA})_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$	% Ln^{3+}		%C		%H		% H_2O	
	Calc	Exp	Calc	Exp	Calc	Exp	Calc	Exp
La	30,5	31,1	15,8	15,5	2,2	2,1	7,9	8,1
Ce	30,7	30,0	15,9	15,7	2,2	2,0	7,9	7,7
Pr	31,4	31,9	16,1	15,9	2,0	2,1	6,0	5,9
Nd	31,9	31,5	15,9	15,8	2,0	2,2	6,0	6,3
Sm	32,2	32,3	15,4	15,4	2,2	1,9	7,7	7,4
Eu	32,4	32,9	15,4	15,1	2,1	2,3	7,7	8,0
Gd	33,2	33,4	15,2	15,3	2,1	2,1	7,6	7,2
Tb	33,4	33,0	15,2	14,6	2,1	2,0	7,6	7,7
Dy	33,9	33,5	15,0	14,6	2,1	1,9	7,5	7,4
Ho	34,2	35,0	14,8	14,3	2,1	2,2	7,5	7,1
Y	21,9	21,8	17,7	17,5	2,5	2,1	8,9	8,6

Dados obtidos por titulação complexométrica e análise elementar de C, H e

Tabela 4.2 – Percentagens de C, H e Ln^{3+} para os carboxilatos **$\text{Ln}(\text{DCA})_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$**

$\text{Ln}(\text{DCA})_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$	% Ln^{3+}		%C		%H		% H_2O	
	Calc	Exp	Calc	Exp	Calc	Exp	Calc	Exp
La	24,9	24,5	12,9	12,9	1,3	1,2	5,7	5,9
Ce	25,0	25,1	12,9	13,0	1,3	1,1	6,4	6,5
Pr	25,1	25,5	12,8	12,6	1,3	1,1	6,4	6,4
Nd	25,9	25,3	12,9	12,8	1,1	1,1	4,9	5,0
Sm	26,4	26,6	12,6	12,7	1,2	1,2	6,3	6,4
Eu	27,2	26,8	12,9	13,0	0,99	0,90	4,0	4,2
Gd	28,1	27,3	12,9	12,5	0,90	0,83	3,2	3,2
Tb	28,3	28,1	12,8	12,7	0,90	1,0	3,2	3,6
Dy	28,5	28,3	12,7	12,4	0,97	0,93	3,9	3,8
Ho	28,9	28,7	12,6	12,4	0,97	0,85	3,9	3,7
Er	29,2	28,6	12,6	12,3	0,97	1,0	3,9	3,5
Tm	29,6	29,1	12,6	12,6	0,88	0,97	3,2	3,0
Yb	29,9	29,5	12,4	12,5	0,96	0,95	3,9	3,5
Lu	30,1	29,9	12,4	12,2	0,95	0,95	3,9	4,1
Y	18,1	18,1	14,7	14,2	1,0	1,0	3,7	3,7

Dados obtidos por titulação complexométrica e análise elementar de C, H e N

Comparando-se os dados experimentais e teóricos de análise elementar (% C e % H), complexometria com EDTA (% Ln^{3+}) e termogravimetria (% H_2O) para os carboxilatos $\text{Ln}(\text{CA})_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ e $\text{Ln}(\text{DCA})_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ (Tabelas 4.1 e 4.2), observa-se que os resultados obtidos estão muito próximos aos dos sugeridos para as estequiometrias:

$\text{Ln}(\text{CA})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Ce}, \text{Sm}$ ao Ho e Y)

$\text{Ln}(\text{CA})_3 \cdot 1,5 \text{H}_2\text{O}$ ($\text{Ln} = \text{Pr}$ e Nd)

$\text{Ln}(\text{DCA})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Ce}, \text{Pr}$ e Sm)

$\text{Ln}(\text{DCA})_3 \cdot 1,5\text{H}_2\text{O}$ ($\text{Ln} = \text{Nd}$)

$\text{Ln}(\text{DCA})_3 \cdot 5/4\text{H}_2\text{O}$ ($\text{Ln} = \text{Eu}, \text{Dy}, \text{Ho}, \text{Er}, \text{Yb}$ e Lu)

$\text{Ln}(\text{DCA})_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ($\text{Ln} = \text{Gd}, \text{Tb}, \text{Tm}$ e Y)

Entretanto os dados obtidos da literatura (Tabelas 2.13 e 2.15) mostraram uma pequena variação nas estequiometrias de alguns destes carboxilatos, devido, provavelmente, a algumas modificações no método de preparação e/ou das técnicas utilizadas na determinação da água de hidratação.

Como ambas as séries de carboxilatos hidratados estão com bons resultados analíticos, pode-se então utilizá-los na preparação dos compostos de adição.

4.3 – RESULTADOS ANALÍTICOS E ESTEQUIOMETRIA PARA OS COMPOSTOS DE ADIÇÃO

Os dados experimentais e teóricos das percentagens de carbono, hidrogênio, nitrogênio e Ln^{3+} são mostrados nas Tabelas 4.3 e 4.4, respectivamente para os compostos mono e dicloroacetatos de lantanídeos (III) com a quinolina-N-óxido. Os resultados experimentais foram determinados por microanálise e titulação complexométrica para ambas as séries de compostos de coordenação, já para os dicloroacetatos, também se utilizou a termogravimetria. Assim, comparando-se os valores experimentais e teóricos foi possível sugerir as seguintes estequiometrias:

$\text{Ln}(\text{CA})_3 \cdot \text{QNO}$	(Ln = La ao Ho e Y)
$(\text{Ln}(\text{DCA})_3 \cdot 8/9\text{QNO} \cdot 8/9\text{EtOH})_9$	(Ln = La)
$\text{Ln}(\text{DCA})_3 \cdot \text{QNO} \cdot \text{EtOH}$	(Ln = Ce)
$\text{Ln}(\text{DCA})_3 \cdot \text{QNO} \cdot 3/4\text{EtOH}$	(Ln = Pr, Nd e Sm)
$\text{Ln}(\text{DCA})_3 \cdot \text{QNO}$	(Ln = Eu ao Lu e Y)

Os dados da termogravimetria serão discutidos no item 4.10.

Tabela 4.3 – Percentagens de C, H, N e Ln^{3+} para os compostos $\text{Ln}(\text{CA})_3 \cdot y(\text{QNO})$.

Ln	% Ln		%C		%H		%N	
	Teor	Exp	Teor	Exp	Teor	Exp	Teor	Exp
La	24,6	25,3	31,9	30,1	2,3	2,5	2,5	2,1
Ce	24,8	25,3	31,8	30,1	2,3	2,4	2,5	2,5
Pr	24,9	25,1	31,8	31,7	2,3	2,5	2,5	2,2
Nd	25,3	25,3	31,6	31,3	2,3	2,5	2,5	2,7
Sm	26,1	26,5	31,3	32,6	2,3	2,3	2,4	2,9
Eu	26,3	26,2	31,2	30,1	2,3	2,2	2,4	2,4
Gd	26,9	27,0	30,9	31,3	2,2	2,2	2,4	2,5
Tb	27,2	27,5	30,8	31,1	2,2	2,5	2,4	2,8
Dy	27,6	27,8	30,6	30,2	2,2	2,4	2,4	2,4
Ho	27,9	28,0	30,5	30,0	2,2	2,3	2,4	2,3
Y	17,3	17,1	35,0	34,5	2,5	2,4	2,7	2,8

Dados obtidos por titulação complexométrica e análise elementar de C, H e N

Tabela 4.4 – Percentagens de C, H, N e Ln³⁺ para os compostos**Ln(DCA)₃.y(QNO).wEtOH.**

Ln	% Ln			%C		%H		%N	
	Teor	Exp. ¹	Exp. ²	Teor	Exp.	Teor	Exp.	Teor	Exp.
La	20,0	19,5	20,6	27,4	27,9	2,1	2,1	1,8	1,8
Ce	19,6	19,6	19,5	28,5	28,9	2,2	2,1	2,0	2,0
Pr	20,0	19,6	19,9	28,1	28,1	2,1	2,0	2,0	2,2
Nd	20,4	19,6	21,1	28,1	28,4	2,1	2,1	2,0	1,9
Sm	21,1	20,3	20,7	27,8	28,0	2,0	2,0	2,0	2,0
Eu	22,3	22,2	22,8	26,5	26,7	1,5	1,4	2,1	2,1
Gd	23,0	23,1	22,9	26,3	26,9	1,5	1,8	2,0	1,9
Tb	23,1	22,6	22,8	26,2	26,3	1,5	1,4	2,0	2,5
Dy	23,5	23,0	23,5	26,0	26,3	1,4	1,4	2,0	2,2
Ho	23,8	24,3	24,5	26,0	26,3	1,4	1,4	2,0	2,1
Er	24,0	24,1	24,5	25,9	26,3	1,4	1,4	2,0	2,1
Tm	24,2	24,1	25,0	25,8	26,1	1,4	1,4	2,0	2,1
Yb	24,6	24,8	25,1	25,6	25,6	1,4	1,4	2,0	2,5
Lu	24,8	25,1	26,0	25,6	25,3	1,4	1,4	2,0	2,4
Y	14,4	14,1	15,0	29,2	29,4	1,6	1,6	2,3	2,2

Exp.¹ (titulação complexométrica) e Exp.² (termogravimetria)

4.4 - TESTES DE SOLUBILIDADE

Os testes de solubilidade foram qualitativos, tendo como finalidade selecionar o melhor solvente para posterior medida de condutância eletrolítica.

Para a realização destes ensaios, levou-se em consideração a série lantanídica, assim escolheram-se compostos do início, meio e fim da série tanto para os carboxilatos hidratados quanto para os compostos de coordenação. Observando-se os resultados destas análises (Tabelas 4.5 e 4.6) algumas considerações podem ser feitas:

a) todos os compostos de adição e seus respectivos carboxilatos hidratados são solúveis em dimetilformamida, dimetilsulfóxido, hexametildisfosforamida e água;

b) todos os compostos de adição e seus respectivos sais hidratados são insolúveis em hexano, ciclohexano, dimetoxipropano, benzeno, clorofórmio, cloreto de metileno, tolueno e acetonitrila;

c) os $\text{Ln}(\text{CA})_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ e $\text{Ln}(\text{CA})_3 \cdot y\text{QNO}$ são parcialmente solúveis em nitrobenzeno, enquanto os $\text{Ln}(\text{DCA})_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ e $\text{Ln}(\text{DCA})_3 \cdot y\text{QNO} \cdot w\text{EtOH}$ são insolúveis;

d) os $\text{Ln}(\text{CA})_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ são parcialmente solúveis em nitrometano, mas os $\text{Ln}(\text{CA})_3 \cdot y\text{QNO}$, $\text{Ln}(\text{DCA})_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ e $\text{Ln}(\text{DCA})_3 \cdot y\text{QNO} \cdot w\text{EtOH}$ são insolúveis;

e) tanto os $\text{Ln}(\text{CA})_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ quanto os $\text{Ln}(\text{DCA})_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ são parcialmente solúveis em metanol e em etanol, mas a solubilidade aparentemente aumenta com a diminuição do raio iônico, para os respectivos compostos de coordenação;

f) os $\text{Ln}(\text{DCA})_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ são parcialmente solúveis em acetona, mas os $\text{Ln}(\text{DCA})_3 \cdot y\text{QNO} \cdot w\text{EtOH}$, $\text{Ln}(\text{CA})_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, $\text{Ln}(\text{CA})_3 \cdot y\text{QNO}$ são insolúveis.

Tabela 4.5- Testes de solubilidade para os carboxilatos $\text{Ln}(\text{CA})_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, e para os compostos $\text{Ln}(\text{CA})_3 \cdot y\text{QNO}$

Solventes	$\text{Ln}(\text{CA})_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$				$\text{Ln}(\text{CA})_3 \cdot y\text{QNO}$			
	Pr	Nd	Dy	Y	Pr	Nd	Dy	Y
Hexano	- - -	- - -	- - -	- - -	- - -	- - -	- - -	- - -
Ciclohexano	- - -	- - -	- - -	- - -	- - -	- - -	- - -	- - -
Dimetoxipropano	- - -	- - -	- - -	- - -	- - -	- - -	- - -	- - -
Dmetilformamida	+++	+++	+++	+++	+++	+++	+++	+++
Benzeno	- - -	- - -	- - -	- - -	- - -	- - -	- - -	- - -
Clorofórmio	- - -	- - -	- - -	- - -	- - -	- - -	- - -	- - -
Cloreto de metileno	- - -	- - -	- - -	- - -	- - -	- - -	- - -	- - -
Tolueno	- - -	- - -	- - -	- - -	- - -	- - -	- - -	- - -
Acetona	- - -	- - -	- - -	- - -	- - -	- - -	- - -	- - -
Metanol	+ + -	+ + -	+ + -	+ + -	+ + -	+ + -	+++	+++
Acetonitrila	- - -	- - -	- - -	- - -	- - -	- - -	- - -	- - -
Nitrometano	+ + -	+ + -	+ + -	+ + -	- - -	- - -	- - -	- - -
Nitrobenzeno	+ + -	+ + -	+ + -	+ + -	+ + -	+ + -	+ + -	+ + -
Etanol	+ + -	+ + -	+ + -	+ + -	+ + -	+ + -	+++	+++
Dimetilsulfóxido	+++	+++	+++	+++	+++	+++	+++	+++
Hexametilfosfora mida	+++	+++	+++	+++	+++	+++	+++	+++
Água	+++	+++	+++	+++	+++	+++	+++	+++

(+ + +) solúvel (- - -) insolúvel (+ + -) parcialmente solúvel

Tabela 4.6- Testes de solubilidade para os carboxilatos $\text{Ln}(\text{DCA})_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, e para os compostos de adição $\text{Ln}(\text{DCA})_3 \cdot y\text{QNO} \cdot \text{EtOH}$

Solventes	$\text{Ln}(\text{DCA})_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$					$\text{Ln}(\text{DCA})_3 \cdot y\text{QNO} \cdot \text{EtOH}$				
	La	Nd	Eu	Dy	Lu	La	Nd	Eu	Dy	Lu
Hexano	- - -	- - -	- - -	- - -	- - -	- - -	- - -	- - -	- - -	- - -
Ciclohexano	- - -	- - -	- - -	- - -	- - -	- - -	- - -	- - -	- - -	- - -
Dimetoxipropano	- - -	- - -	- - -	- - -	- - -	- - -	- - -	- - -	- - -	- - -
Dimetilformamida	+++	+++	+++	+++	+++	+++	+++	+++	+++	+++
Benzeno	- - -	- - -	- - -	- - -	- - -	- - -	- - -	- - -	- - -	- - -
Clorofórmio	- - -	- - -	- - -	- - -	- - -	- - -	- - -	- - -	- - -	- - -
Cloreto de metileno	- - -	- - -	- - -	- - -	- - -	- - -	- - -	- - -	- - -	- - -
Tolueno	- - -	- - -	- - -	- - -	- - -	- - -	- - -	- - -	- - -	- - -
Acetona	+++	+++	++-	++-	++-	- - -	- - -	- - -	- - -	- - -
Metanol	++-	++-	++-	++-	++-	- - -	++-	+++	+++	+++
Acetonitrila	- - -	- - -	- - -	- - -	- - -	- - -	- - -	- - -	- - -	- - -
Nitrometano	- - -	- - -	- - -	- - -	- - -	- - -	- - -	- - -	- - -	- - -
Nitrobenzeno	- - -	- - -	- - -	- - -	- - -	- - -	- - -	- - -	- - -	- - -
Etanol	++-	++-	++-	++-	++-	- - -	- - -	++-	+++	+++
Dimetilsulfóxido	+++	+++	+++	+++	+++	+++	+++	+++	+++	+++
Hexametilfosforamida	+++	+++	+++	+++	+++	+++	+++	+++	+++	+++
Água	+++	+++	+++	+++	+++	+++	+++	+++	+++	+++

(+ + +) solúvel (- - -) insolúvel (+ + -) parcialmente solúvel

4.5 – MEDIDAS DE CONDUTÂNCIA ELETROLÍTICA

4.5.1- Considerações Gerais

A lei de Ohm estabelece que a corrente I (ampères) que flui num condutor é diretamente proporcional à força eletromotriz, E (volts) e é inversamente proporcional à resistência, R (ohms ou Ω) do condutor [114, 115, 116].

$$I = \frac{E}{R} \quad (4.1)$$

Esta resistência depende do tipo de material de que é feito o condutor (ρ), da área da seção reta (A) do condutor e do seu comprimento (l) [114, 117]

$$R = \rho \cdot \frac{l}{A} \quad (4.2)$$

No sistema internacional a unidade da resistividade, antigamente chamada de resistência específica é o $\Omega \text{ m}$, a área (A) e o comprimento (l) são medidos em m^2 e m respectivamente [114].

Em medidas que envolvem soluções de eletrólitos é conveniente empregar o inverso da resistência, denominado de condutância (ohm^{-1} , mho ou Ω^{-1}) [114,115,117] no sistema internacional recomenda-se o Siemens (S) [110].

$$G = \frac{1}{R} \quad (4.3)$$

Substituindo-se o R da equação 4.3 pelo valor de R da equação 4.2, observa-se que a condutância (G) é inversamente proporcional ao comprimento (l) e diretamente proporcional à área seção reta (A) do condutor (Equação 4.4).

$$G = \frac{A}{\rho \cdot l} \quad (4.4)$$

Considerando-se dois eletrodos com área de um cm^2 afastados de um cm, a condutância do centímetro cúbico de solução entre os eletrodos é chamado de condutividade (k), antigamente conhecida por condutância específica [114, 115, 117]. A condutividade é o inverso da resistividade; e no sistema internacional considera-se como sendo a condutância de um metro cúbico da substância, e a unidade é $\Omega^{-1} \text{m}^{-1}$ [115]. Mas se a resistividade for medida em Ωcm , então a condutividade será medida em $\Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$, que é a unidade usada praticamente em todos os trabalhos publicados até hoje [115].

Outra forma de exprimir a condutância da solução é através da condutância molar (Λ_M), que é a condutância de uma quantidade de solução que contém um mol de eletrólito, colocado entre eletrodos planos e paralelos [114, 117, 118].

A condutância molar e a condutividade estão relacionadas através da Equação 4.5, onde C é a concentração em mol L^{-1} [114, 115].

$$\Lambda_M = \frac{1000 k}{C} \quad (4.5)$$

A unidade da condutância molar é $\Omega^{-1} \text{cm}^2 \text{mol}^{-1}$. No sistema internacional é $\Omega^{-1} \text{m}^2 \text{mol}^{-1}$ [115], e substituindo-se o Ω^{-1} por Siemens (S) a unidade ficará $\text{S m}^2 \text{mol}^{-1}$ [115].

A condutividade (k) poderia ser medida mediante uma célula de condutividade, contudo o conhecimento exato do tamanho e do afastamento dos eletrodos é difícil de ser obtido por medida direta. Na prática, utiliza-se uma combinação destas grandezas, a constante da célula (K_c), que é medida introduzindo-se na célula uma solução de condutividade conhecida, usualmente uma solução de KCl; medindo-se então a condutância (G). A constante da célula é calculada a partir destes dados, (Equação 4.7) [117].

$$K = \text{condutância medida} \cdot \frac{\text{afastamento dos eletrodos}}{\text{Área dos eletrodos}} \quad (4.6)$$

$$K = G \cdot K_c \quad (4.7)$$

Das Equações 4,3, 4,5 e 4,7 obtém-se a Equação 4.8 [119].

$$\Lambda_M = 1000 \left(\frac{1}{R_a} - \frac{1}{R_b} \right) \frac{K_c}{C_M} \quad (4.8)$$

Onde: Λ_M = condutância molar

R_a = resistência da solução

R_b = resistência do solvente

K_c = constante da célula

C_M = concentração molar.

Como não estamos trabalhando com o sistema internacional a unidade usada será ($\Omega^{-1} \text{ cm}^2 \text{ mol}^{-1}$).

4.5.2- Considerações Sobre o Solvente

As medidas de condutância eletrolítica em solventes orgânicos permitem investigar o comportamento eletrolítico ou não, da solução, além de serem utilizados na determinação de produtos de solubilidade, constantes de dissociação e ionização [120, 121]; auxiliam na determinação da estrutura dos compostos de coordenação [122] completando as informações obtidas dos espectros de absorção na região do infravermelho, possibilitando sugerir a coordenação ou não do ânion ao íon metálico central.

O solvente adequado para realizar as medidas de condutância deve apresentar as seguintes propriedades [122, 123]:

- a) alta constante dielétrica
- b) baixa viscosidade
- c) baixa condutividade
- d) facilidade de purificação
- e) fraca capacidade doadora em relação aos íons metálicos
- f) solubilizar adequadamente os compostos
- g) baixa toxicidade

Como não existe um solvente que preencha a todos os requisitos, escolhem-se aqueles que apresentam [122, 123]:

- a) baixa condutividade
- b) alta constante dielétrica
- c) baixa viscosidade
- d) boa capacidade de solubilizar os compostos.

Considerando a alta capacidade de solubilização dos compostos (Tabelas 4.5 e 4.6), alta constante dielétrica, baixa condutividade e viscosidade relativamente baixa (Tabela 4.7); além dos dados da literatura [101, 113], a dimetilformamida foi escolhida como solvente para a realização das medidas de condutância dos compostos de adição relacionados neste trabalho.

4.5.3- Condutância dos Compostos de Coordenação

Inicialmente preparou-se uma solução milimolar dos compostos de adição e fez-se a leitura no aparelho descrito no item 3.3.3.

A condutância molar foi calculada através da Equação 4.8 [119]. A constante da célula empregada neste trabalho é $0,12231\text{ cm}^{-1}$.

As Tabelas 4.8 e 4.9 mostram os dados obtidos nas medidas de condutância para os compostos $\text{Ln}(\text{CA})_3\cdot\text{QNO}$ e $\text{Ln}(\text{DCA})_3\cdot\text{yQNO}\cdot\text{wEtOH}$ respectivamente.

A Tabela 4.10 traz as condutâncias molares para complexos de eletrólitos diferentes numa concentração igual a $10^{-3}\text{ mol L}^{-1}$, em alguns solventes orgânicos [122].

Comparando-se os valores obtidos (Tabelas 4.8 e 4.9) com os dados da Tabela 4.10, verifica-se que ambas as séries de compostos de coordenação comportam-se como não eletrólitos. Pode-se, então, sugerir que os ânions estão coordenados ao íon Ln^{3+} . O sítio de coordenação poderá ser confirmado posteriormente, através dos espectros de absorção na região do infravermelho.

Tabela 4.7 – Algumas propriedades relevantes dos solventes não-aquosos para serem usados nas medidas de condutância [122]

Solvente	Constante dielétrica	Viscosidade ($\text{g}^{-1} \text{S}^{-1}$)	Condutividade $\Omega^{-1} \text{cm}^2$
Acetona	20,7	0,295	$5,8 \times 10^{-8}$
Nitrometano	35,9	0,595	$6,56 \times 10^{-7}$
Nitrobenzeno	34,8	1,634	$9,1 \times 10^{-7}$
Metanol	32,6	0,545	$1,5 \times 10^{-9}$
Etanol	24,3	1,078	$1,35 \times 10^{-9}$
Acetonitrila	36,2	0,325	$5,9 \times 10^{-8}$
Dimetilformamida	36,7	0,796	$0,6 - 2,0 \times 10^{-7}$
Dimetilsulfóxido	46,6	1,960	$3,0 \times 10^{-8}$
Piridina	12,3	0,829	$4,0 \times 10^{-8}$

Tabela 4.8- Dados obtidos das medidas de condutância em dimetilformamida para os compostos $\text{Ln}(\text{CA})_3\cdot\text{QNO}$

Ln	Molaridade real ($\times 10^{-3}$)	R_a (Ω)	R_b (Ω)	Λ_M ($\Omega^{-1} \text{cm}^2 \text{mol}^{-1}$)
La	1,00	5331	32330	19,2
Ce	1,01	4219	32330	24,9
Pr	1,04	5202	32330	19,0
Nd	1,02	5592	32330	17,7
Sm	1,01	6783	32330	14,1
Eu	1,02	7179	32330	13,0
Gd	1,01	11000	32330	7,3
Tb	1,02	3822	32330	2,8
Dy	1,04	5840	32330	2,0
Ho	1,01	7298	32330	14,9
Y	0,99	10460	32330	0,80

Tabela 4.9- Dados obtidos das medidas de condutância em dimetilformamida para os compostos $\text{Ln}(\text{DCA})_3 \cdot y\text{QNO} \cdot w\text{EtOH}$

Ln	Molaridade real ($\times 10^{-3}$)	R_a (Ω)	R_b (Ω)	Λ_M ($\Omega^{-1}\text{cm}^2\text{mol}^{-1}$)
La	0,97	2770	46400	42,8
Ce	1,03	2810	46400	39,6
Pr	1,38	2981	46400	27,8
Nd	0,87	3305	46400	39,5
Sm	1,01	3090	46400	36,6
Eu	0,93	3430	46400	35,5
Gd	0,98	3414	46400	33,8
Tb	0,98	3441	46400	33,6
Dy	0,96	3463	46400	34,0
Ho	0,98	2867	35600	40,0
Er	0,95	3740	46400	31,6
Tm	0,96	4150	46400	28,0
Yb	1,04	3157	35600	25,2
Lu	0,89	4441	46400	28,0
Y	1,00	2724	46400	42,4

R_b para Ho e Yb são diferentes dos demais porque mudou-se o frasco do reagente

Tabela 4.10 - Λ_M para complexos diferentes numa concentração igual a 10^{-3} mol/L em alguns solventes orgânicos [122]

Solventes	Tipo de Eletrólito			
	1:1	2:1	3:1	4:1
Nitrometano	75-92	150-180	220-260	290-330
Nitrobenzeno	20-30	50-60	70-82	90-100
Acetona	100-140	160-200	270	360
Acetonitrila	120-160	220-300	320-420	500
Dimetilformamida	65-90	130-170	200-240	300
Metanol	80-115	160-220	290-350	450
Etanol	35-45	70-90	120	160

4.6- DIFRATOGRAMAS DE RAIOS X (MÉTODO DO PÓ)

4.6.1- Considerações Gerais

Os raios X são radiações eletromagnéticas de comprimento de onda curto, abrangendo a faixa de 0,1 a 25 Å [120].

Em 1912, Friedrich demonstrou que os raios X produzem figuras de difração quando passam através de cristais. No mesmo ano, W. L. Bragg investigou a reflexão de feixes monocromáticos de raios X em superfícies de cristais de NaCl e ZnS, verificando que para um dado sal, haviam certos ângulos entre o feixe incidente e a superfície que davam origem a uma forte reflexão [124].

A explicação para tais observações vem do fato de que a interação do vetor elétrico da radiação X com os elétrons da matéria permite difratar esta radiação com o auxílio de cristais, cujos espaçamentos reticulares são da mesma ordem de grandeza que os comprimentos de onda dos raios X. A estrutura tridimensional dos cristais atua como uma série de redes planas sobrepostas. Quando um feixe de raios X atravessa planos sucessivos de átomos em um cristal, os átomos que receberam a radiação incidente são convertidos em centros de espalhamento em todas as

direções, resultando o fenômeno da interferência com a difração dos feixes que podem ser reforçados em certas direções [120].

A Figura 4.1 ilustra a difração de raios X por um cristal. Um feixe estreito de radiação alcança a superfície do cristal a um ângulo θ . Os átomos localizados nos pontos A, B e C atuam como o centro de espalhamento [120].

Figura 4.1- Difração de raios X por um cristal [120]

A Equação 4.9 mostra que quando n é um número inteiro e pequeno, a radiação espalhada estará em fase sobre a linha AFG, e o cristal refletirá a radiação X [120, 124].

$$\overline{DB} + \overline{BF} = n\lambda \quad (4.9)$$

Porém a geometria mostra que:

$$\overline{DB} + \overline{BF} = n\lambda = 2d \sin(\theta) \quad (4.10)$$

onde d é a distância entre os planos do cristal. Assim, a condição para que uma reflexão mais forte ocorra é:

$$n\lambda = 2d \sin(\theta) \quad (4.11)$$

onde λ é o comprimento de onda dos raios X. A Equação 4.11 é conhecida como lei de Bragg.

Portanto, para que a radiação X seja refletida pelo cristal é preciso que o ângulo de incidência obedeça à condição especificada por:

$$\text{sen}\theta = \frac{n\lambda}{2d} \quad (4.12)$$

A qualquer outro ângulo, há interferência destrutiva [120].

Os métodos de determinação de estruturas por difração de raios X datam aproximadamente da metade do século XX [125]. O termo estrutura, quando aplicado a sólidos refere-se ao arranjo dos átomos, íons ou moléculas que o compõem; podendo ser ordenado, como num cristal ou ao acaso, como no material amorfo [124].

A difração de raios X pode ser aplicada em monocristal sendo possível determinar o tipo de célula unitária, as dimensões das arestas da célula e a estrutura molecular em metais, ligas e compostos cristalinos [126, 127]. Também pode ser aplicada em substâncias cristalinas reduzidas a pó, conhecida como método de Debye-Scherrer. Deste método obtém-se informações qualitativas, como identificação de substâncias no estado sólido ou verificar se uma série de compostos apresenta o fenômeno de isomorfismo [128, 129].

O método do pó é simples e vantajoso quando utilizado em moléculas pequenas. Entretanto quando uma substância cristalina é reduzida a pó este método torna-se inviável se o objetivo é determinar a estrutura molecular [121].

4.6.2- Difrátogramas de Raios X (Método Pó) para os Compostos de Adição

Para a observação da presença ou não do isomorfismo entre os compostos de adição foram registrados os difratogramas de raios X (método do pó) para os compostos de fórmulas gerais $\text{Ln}(\text{CA})_3.\text{QNO}$ e $\text{Ln}(\text{DCA})_3.y\text{QNO}.w\text{EtOH}$.

Comparando-se os difratogramas e levando-se em conta os valores das distâncias interplanares, d e as intensidades relativas das linhas I/I_0 , pode-se sugerir para os compostos de adição de monocloracetatos, quatro séries isomorfas:

La(CA) ₃ .QNO	(primeira série)
Pr(CA) ₃ .QNO	(segunda série)
Ce(CA) ₃ .QNO	(terceira série)
Ln(CA) ₃ .QNO (Ln = Nd ao Ho e Y)	(quarta série)

As Figuras 4.2 e 4.3 mostram os difratogramas de raios X dos compostos de adição de monocloroacetatos de lantanídeos (III) com a QNO, referentes às quatro séries isomórfas.

As Tabelas 4.11, 4.12, 4.13 e 4.14 mostram os valores numéricos obtidos dos difratogramas, reforçando a sugestão da existência das quatro séries isomórfas. Estas tabelas foram construídas através da equação de Bragg (4.11) [120, 130]; ao pico de maior intensidade foi atribuído o valor 100, (I/I_0); a n o valor um e utilizou-se $\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$, para a radiação $\text{CuK}\alpha$.

Figura 4.2 - Difratoogramas de raios X (método do pó) dos compostos:
 a) $\text{La}(\text{CA})_3 \cdot \text{QNO}$; b) $\text{Ce}(\text{CA})_3 \cdot \text{QNO}$; c) $\text{Pr}(\text{CA})_3 \cdot \text{QNO}$

Figura 4.3 - Difratoogramas de raios X (método do pó) dos compostos:
 a) $\text{Sm}(\text{CA})_3 \cdot \text{QNO}$; b) $\text{Gd}(\text{CA})_3 \cdot \text{QNO}$; c) $\text{Ho}(\text{CA})_3 \cdot \text{QNO}$

**Tabela 4.11- Dados obtidos dos difratogramas de raios-X do composto de
La(CA)₃.QNO**

La	
d(Å)	I/I₀
14,95	79
11,98	99
11,46	100
9,59	81
9,04	68
7,04	51
6,17	46
5,70	43
5,12	44
4,76	42
4,41	42
3,92	47
3,56	43

Tabela 4.12 – Dados obtidos do difratograma de raios X do composto de Ce(CA)₃.QNO

Ce	
d(Å)	I/I₀
14,30	49
12,06	100
9,78	51
9,05	64
7,57	36
6,74	31
5,99	35
5,10	32
4,77	32
4,39	28
4,15	29
3,97	34
3,55	28
2,94	23
2,85	26
2,68	23

Tabela 4.13 – Dados obtidos do difratograma de raios X do composto de Pr(CA)₃.QNO

Pr	
d(Å)	I/I₀
12,52	100
11,07	55
9,26	69
7,21	41
6,31	41
6,14	40
4,79	36
4,39	41
4,12	35
3,75	37
3,54	35

**Tabela 4.14- Dados obtidos dos difratogramas de raios X dos compostos
Ln(CA)₃.QNO (Ln = Nd ao Ho e Y).**

Nd		Sm		Eu		Gd	
d(Å)	I/I ₀	d(Å)	I/I ₀	d(Å)	I/I ₀	d(Å)	I/I ₀
12,37	100	12,27	100	12,31	100	12,24	100
9,21	82	9,13	79	9,14	88	9,12	85
7,20	36	7,19	39	7,16	40	7,11	40
6,29	42	6,27	43	6,27	46	6,25	48
4,94	33	4,91	33	4,89	37	4,90	36
4,38	38	4,35	42	4,36	44	4,35	46
4,10	26	4,07	32	4,19	34	4,19	34
3,90	28	3,89	31	3,89	35	3,87	35
3,74	36	3,73	37	3,72	40	3,71	38
3,29	27	3,27	30	3,27	32	3,26	32
3,04	25	3,03	29	2,90	30	3,03	32
2,63	24	2,62	30	2,62	30	2,61	28
2,55	24	2,53	28	2,53	28	2,52	26

Tabela 4.14 – Continuação

Tb		Dy		Ho		Y	
d(Å)	I/I ₀	d(Å)	I/I ₀	d(Å)	I/I ₀	d(Å)	I/I ₀
12,30	100	12,32	100	12,5	100	12,29	100
9,10	90	9,14	90	9,12	92	9,13	88
7,07	41	7,09	37	7,07	20	7,09	21
6,26	46	6,24	45	6,25	30	6,27	26
4,88	39	4,89	36	4,89	19	4,89	17
4,34	48	4,39	46	4,34	32	4,34	28
4,17	36	4,18	32	4,18	17	4,18	16
3,88	37	3,88	33	3,87	18	3,88	19
3,71	41	3,79	33	3,78	16	3,52	17
3,26	36	3,26	33	3,26	16	3,26	15
3,08	32	3,07	29	3,06	13	3,04	12
2,61	29	2,60	29	2,60	12	2,60	12
2,57	28	2,52	27	2,57	11	2,57	10

Os dados obtidos, dos difratogramas de raios X (método do pó), dos compostos de adição de dicloroacetatos de lantanídeos (III) com a quinolina-N-óxido sugeriram três séries isomorfas para estes compostos:

A Figura 4.4 mostra os difratogramas de raios X dos compostos de adição de dicloroacetatos, referentes às três séries isomorfas, e as Tabelas 4.15, 4.16 e 4.17, mostram os dados numéricos referentes aos difratogramas de todos os compostos de adição de dicloroacetatos.

Figura 4.4 – Difratoogramas de raios X (método do pó) dos compostos:
 (a) $\text{Lu}(\text{DCA})_3 \cdot \text{QNO}$; (b) $\text{Ho}(\text{DCA})_3 \cdot \text{QNO}$;
 (c) $\text{Tb}(\text{DCA})_3 \cdot \text{QNO}$; (d) $\text{Dy}(\text{DCA})_3 \cdot \text{QNO}$;
 (e) $\text{La}(\text{DCA})_3 \cdot y\text{QNO} \cdot w\text{EtOH}$; (f) $\text{Nd}(\text{DCA})_3 \cdot y\text{QNO} \cdot w\text{EtOH}$

Tabela 4.15- Dados obtidos dos difratogramas de raios X dos compostos $\text{Ln}(\text{DCA})_3 \cdot y\text{QNO} \cdot w\text{EtOH}$

La		Ce		Pr		Nd		Sm	
d(Å)	I/I ₀	d(Å)	I/I ₀	d(Å)	I/I ₀	d(Å)	I/I ₀	d(Å)	I/I ₀
11,81	100	11,75	100	11,78	100	1,68	100	11,68	100
9,73	31	9,73	31	9,78	32	9,71	31	9,80	34
7,37	20	7,33	17	7,31	18	7,27	18	7,21	18
6,35	7	6,32	6	6,36	5	6,30	6	6,30	6
5,89	12	5,86	11	5,85	10	5,82	11	5,79	10
5,60	6	5,53	5	5,54	5	5,52	6	5,50	5
4,83	17	4,86	13	4,86	12	4,86	14	4,88	15
4,76	21	4,74	19	4,72	17	4,69	18	4,66	20
4,44	9	4,41	8	4,42	7	4,42	8	4,46	6
4,28	15	4,26	14	4,25	12	4,24	15	4,24	12
4,05	26	4,04	23	4,04	22	4,04	24	4,04	18
3,87	29	3,87	29	3,87	26	3,86	31	3,89	26
3,76	27	3,76	25	3,76	25	3,75	27	3,77	29
3,68	18	3,66	17	3,67	13	3,65	15	3,66	12
3,43	13	3,41	13	3,41	11	3,40	13	3,42	11
2,92	8	2,91	8	2,92	6	2,91	7	2,91	7
2,84	9	2,84	8	2,86	7	2,84	8	2,85	7
2,82	10	2,80	9	2,80	9	2,79	10	2,79	10
2,78	11	2,77	9	2,758	8	2,74	9	2,74	8
2,66	11	2,66	10	2,653	9	2,64	9	2,64	8
2,53	9	2,52	8	2,52	7	2,51	8	2,49	7
2,46	10	2,47	9	2,46	8	2,46	10	2,46	9
2,34	11	2,34	10	2,34	8	2,34	9	2,35	7
2,22	11	2,21	10	2,21	9	2,21	10	2,22	7
2,10	7	2,06	6	2,07	5	2,05	6	2,07	5
1,99	8	1,99	8	1,99	6	2,00	7	1,99	6
1,97	7	1,96	7	1,96	6	1,96	7	1,96	6
1,89	7	1,89	7	1,90	5	1,89	6	1,89	5

Tabela 4.16- Dados obtidos dos difratogramas de raios X dos compostos Ln(DCA)₃.QNO

Eu		Gd		Tb		Dy	
d(Å)	I/I ₀	d(Å)	I/I ₀	d(Å)	I/I ₀	d(Å)	I/I ₀
12,48	100	12,48	100	12,40	100	12,38	100
8,97	35	9,07	32	9,00	24	9,02	33
7,72	14	7,69	17	7,70	9	7,68	11
6,21	17	6,19	20	6,18	12	6,16	15
5,75	33	5,75	30	5,75	18	5,78	21
5,52	12	5,55	16	5,54	8	5,55	12
5,24	12	5,26	15	5,19	7	5,21	10
5,09	16	5,08	14	5,08	9	5,05	9
4,78	16	4,77	18	4,78	11	4,78	15
4,40	54	4,40	40	4,40	29	4,40	42
4,06	59	4,06	52	4,05	40	4,04	54
3,93	20	3,92	36	3,91	15	3,91	26
3,81	19	3,79	36	3,78	15	3,81	14
3,69	13	3,68	22	3,67	8	3,68	8
3,55	54	3,56	44	3,55	27	3,57	44
3,11	16	3,11	14	3,10	8	3,09	11
3,01	13	3,02	16	3,01	8	3,01	11
2,97	18	2,97	16	2,96	13	2,96	14
2,91	20	2,90	21	2,90	15	2,90	22
2,85	12	2,84	16	2,84	7	2,83	12
2,66	15	2,63	26	2,64	11	2,64	18
2,55	17	2,54	13	2,54	7	2,52	6
2,49	15	2,49	19	2,48	12	2,47	14
2,47	16	2,46	23	2,46	12	2,45	15
2,42	14	2,42	21	2,42	11	2,42	15
2,39	16	2,39	18	2,38	11	2,38	12
2,33	16	2,33	18	2,33	12	2,33	18
2,25	10	2,25	17	2,26	9	2,25	14

Tabela 4.17- Dados obtidos dos difratogramas de raios X dos compostos Ln(DCA)₃.QNO

Ho		Er		Tm		Yb		Lu		Y	
d(Å)	I/I ₀	d(Å)	I/I ₀	d(Å)	I/I ₀	d(Å)	I/I ₀	d(Å)	I/I ₀	d(Å)	I/I ₀
12,44	100	12,40	100	12,37	100	12,30	100	12,37	100	12,37	100
11,24	73	11,24	75	11,24	67	11,21	64	11,27	69	11,21	66
9,09	36	9,13	39	9,17	39	9,21	33	9,30	39	9,06	27
7,68	10	7,62	12	7,61	13	7,56	11	7,54	13	7,68	6
6,18	14	6,15	17	6,15	17	6,12	16	6,14	18	6,17	10
5,80	19	5,82	20	5,84	20	5,86	18	5,91	19	5,78	13
5,68	20	5,62	24	5,60	26	5,58	23	5,71	10	5,68	19
5,19	12	5,20	15	5,20	14	5,21	9	5,25	11	5,188	13
5,04	8	5,01	10	5,00	10	4,97	8	4,96	9	5,02	7
4,78	15	4,76	17	4,76	17	4,73	14	4,73	15	4,77	15
4,55	11	4,51	21	4,51	22	4,53	16	4,56	18	4,54	13
4,41	42	4,40	41	4,40	39	4,39	28	4,40	35	4,41	48
4,05	51	4,02	37	4,08	39	4,07	37	4,09	29	4,04	56
3,91	28	3,91	33	3,90	30	3,89	21	3,89	26	3,91	30
3,77	16	3,73	22	3,73	33	3,74	16	3,75	22	3,76	13
3,64	13	3,64	14	3,62	15	3,63	10	3,67	19	3,63	17
3,55	45	3,55	53	3,55	46	3,50	26	3,54	43	3,54	47
3,40	34	3,37	25	3,41	18	3,41	13	3,43	17	3,39	36
3,26	13	3,26	14	3,25	14	3,25	9	3,26	11	3,26	14
3,09	11	3,08	11	3,08	10	3,07	6	3,08	10	3,08	13
3,01	12	3,02	13	3,02	13	3,02	8	3,03	8	3,00	14
2,96	13	2,95	13	2,94	12	2,93	10	2,92	9	2,95	17
2,90	19	2,89	22	2,88	19	2,88	16	2,88	24	2,89	18
2,65	21	2,64	23	2,64	23	2,64	22	2,66	17	2,64	21
2,60	23	2,61	28	2,61	25	2,60	17	2,61	18	2,60	23
2,480	14	2,48	17	2,48	16	2,47	16	2,47	15	2,48	15
2,45	16	2,44	17	2,44	15	2,43	13	2,43	15	2,44	19
2,39	13	2,39	16	2,40	15	2,41	12	2,40	14	2,39	13

4.7- ESPECTROS DE ABSORÇÃO NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO

4.7.1- Considerações Gerais

A radiação infravermelha tem energia inferior e comprimento de onda superior à luz visível, e o espectro eletromagnético abrange os comprimentos de onda entre 10^{-2} a 10^{-4} m. Na escala de número de ondas, os seus limites estão entre 10^2 a 10^4 cm^{-1} [131, 132]. A região espectral mais utilizada corresponde ao infravermelho médio, de 670 a 4000 cm^{-1} [116].

A espectroscopia no infravermelho diz respeito aos modos vibracionais dos átomos numa molécula ou espécie química. Por interação com a radiação infravermelha, uma parte da radiação incidente é absorvida, para determinados comprimentos de onda. A multiplicidade de vibrações que ocorrem simultaneamente origina um espectro de absorção, característico dos grupos funcionais compreendidos na molécula, assim como da configuração geral dos átomos na espécie envolvida [131].

Para que haja absorção da radiação infravermelha, duas condições fundamentais devem ser verificadas [132]:

- a) a energia da radiação deve coincidir com a diferença de energia entre os estados excitado e fundamental da molécula; a energia radiante será, então absorvida pela molécula, aumentando a sua vibração natural;
- b) a vibração tem que acarretar uma alteração no momento dipolar.

A segunda condição distingue a espectroscopia no infravermelho da espectroscopia Raman. Assim, as substâncias que não tem o momento dipolar alterado por uma determinada radiação infravermelha, são inativas [132].

No quadro 4.1 faz-se um breve resumo das expressões utilizadas para denominar alguns modos vibracionais apresentados por espécies químicas submetidas a radiação infravermelha, e a Figura 4.5 mostra as representações esquemáticas dos modos vibracionais [133].

Quadro 4.1- Alguns modos vibracionais que podem ser encontrados em diversas moléculas [133]

-
- a. Vibração Molecular:** é o fenômeno em que a posição e a orientação das moléculas no espaço permanecem constantes, mas a distância entre os núcleos de seus átomos modificam-se.
- b. Vibração Molecular Interna:** envolve o estiramento e a deformação entre as ligações químicas da molécula.
- b.1- Vibração de Estiramento:** é o movimento de oscilação (deformação axial) ou alongação de um átomo A, ligado hipoteticamente por uma “mola” a outro átomo B. É representado por ν
- b.1.1- Estiramento simétrico:** os movimentos de dois átomos são simétricos em relação a um terceiro átomo (central), isto é, os dois átomos distanciam-se ou aproximam-se do átomo central simultaneamente (Figura 4.5.a).
- b.1.2- Estiramento Assimétrico:** os movimentos de dois átomos são assimétricos em relação ao átomo central, isto é, enquanto um átomo se aproxima o outro se distancia do átomo central (Figura 4.5.b).
- b.2- Vibração de Deformação:** divide-se em:
- b.2.1- Deformação Tipo Tesoura:** é uma vibração de deformação de ângulo onde o movimento de ligação é perpendicular entre os átomos, mas no plano dos átomos. É também denominada vibração de deformação. É representada por δ , (Figura 4.5.c).
-

Quadro 4.1- Continuação

b.2.2- Deformação Tipo Balanço: é uma vibração de deformação fora do plano que corresponde a uma oscilação. É o balanço de três átomos envolvidos sem que o ângulo de valência do grupo seja alterado. É representado por γ , (Figura 4.5.d.)

b.2.3- Deformação de Oscilação: é uma vibração de deformação correspondente à do balanço, contudo a vibração do grupo ocorre no plano do grupo. É representado por ρ , (Figura 4.5.e).

b.2.4- Deformação de Torção: é um movimento oscilatório e angular em que o grupo em questão oscila como um todo, no sentido de uma rotação parcial através da ligação que o conecta como o resto da molécula. É representado por τ , (Figura 4.5.f).

c. Vibração Molecular Externa: envolve rotações parciais e translações de moléculas no todo de uma rede cristalina.

Na química de coordenação, os espectros de absorção no infravermelho são utilizados para melhor compreensão das estruturas dos compostos, sendo possível constatar a presença ou não de espécies coordenadas ao íon metálico central, havendo também a possibilidade de determinar quais os átomos participam da interação, o modo de coordenação e se há presença de água ou outro solvente na esfera de coordenação.

Figura 4.5- Representações esquemáticas de alguns modos vibracionais:
(a) e (b), estiramento simétrico e assimétrico respectivamente; (c), (d), (e) e (f),
deformação tipo tesoura, balanço, oscilação e torção, respectivamente [133]

4.7.2- Características Vibracionais dos Ânions Monocloroacetatos, Dicloroacetatos e do Ligante QNO

As bandas de absorção, na região do infravermelho, que são características para o ânion monocloroacetato são os estiramentos assimétrico ($\nu_{\text{ass}}\text{COO}^-$) e simétrico ($\nu_{\text{s}}\text{COO}^-$). A Tabela 4.18 mostra as regiões em que estes estiramentos ocorrem, no ácido monocloroacético e no ânion livre, considerando o monocloroacetato de sódio [31, 37, 134]. Os deslocamentos foram atribuídos em função dos dados do ânion livre.

Warrier e Narayanan [135] investigaram os espectros infravermelho dos monocloroacetatos de Cu, Sr e Ba e explicaram que os monocloroacetatos estão coordenados ao metal através de uma ponte simétrica, semelhante ao acetato de cobre, pois observaram que o estiramento $\nu_{\text{ass}}\text{COO}^-$ foi deslocado para regiões de maior frequência.

Krishnamurthy e Soudararajan [37] estudaram os espectros infravermelho dos monocloroacetatos de La, Pr e Nd e sugeriram que a coordenação para o ânion CA é bidentada simétrica devido a um pequeno deslocamento do $\nu_{\text{ass}}\text{COO}^-$ para regiões de menor frequência, enquanto $\nu_{\text{s}}\text{COO}^-$ deslocou para regiões de maior frequência e desdobrou.

Sugita et al [59] determinaram a estrutura cristalina dos monocloroacetatos de escândio e ítrio. Sugeriram que a estrutura polimérica do monocloroacetato de escândio $[\text{Sc}(\text{CA})_3]_n$, é mantida através de ponte simétrica - simétrica; embora os estiramentos $\nu_{\text{ass}}\text{COO}^-$ (1565 cm^{-1}) e $\nu_{\text{s}}\text{COO}^-$ (1442 cm^{-1}) foram deslocados para regiões de menor e maior frequência respectivamente, em relação ao ânion CA livre. Pela abordagem feita por Manhas e Trikha [30] este comportamento indicaria uma coordenação na forma de quelato bidentado simétrico. Já a estrutura polimérica do monocloroacetato de ítrio $[\text{Y}_3(\text{CA})_9(\text{H}_2\text{O})_4]_n \cdot n\text{H}_2\text{O}$ é isomorfa às dos monocloroacetatos de Gd, Dy, Er e Yb [57, 59]. Nestes compostos, o ânion CA apresenta três tipos de coordenação: monodentada, ponte bidentada simétrica-simétrica e ponte tridentada. Os espectros na região do infravermelho mostraram que nos compostos de Yb, Gd, Dy, Er e Y os estiramentos $\nu_{\text{ass}}\text{COO}^-$ e $\nu_{\text{s}}\text{COO}^-$

aparecem desdobrados e em todos estes monocloroacetatos, os estiramentos $\nu_{\text{ass}}\text{COO}^-$ e $\nu_{\text{s}}\text{COO}^-$ foram deslocados para regiões de maior frequência, e a coordenação na

forma de ponte bidentada simétrica seria sugerida pela abordagem de Manhas e Trikha [30]; mas os desdobramentos de ambas as bandas sugerem diferentes tipos de coordenação para o ânion CA [59], o que está de acordo com a estrutura cristalina determinada.

Imai et al [56] determinaram a estrutura cristalina para os monocloroacetatos poliméricos de La, Pr, Nd e Eu; de fórmula geral $\{[\text{Ln}(\text{CA})_3]_3(\text{H}_2\text{O})_5\}_n$, e sugeriram também, três tipos de ligações diferentes para o ânion CA: ponte bidentada simétrica - simétrica, quelato e ponte tridentada. Os espectros infravermelho mostraram que para os monocloroacetatos de La, Pr, Nd e Eu, os estiramentos $\nu_{\text{ass}}\text{COO}^-$ e $\nu_{\text{s}}\text{COO}^-$ aparecem desdobrados, sugerindo a existência de três tipos de ligações para o ânion CA [59], que está de acordo com a estrutura cristalina determinada.

Nos monocloroacetatos de lantanídeos leves (La, Pr, Nd e Eu) aparece a coordenação na forma de quelato, e nos pesados (Gd, Er, Yb) e Y, a monodentada; devido a contração lantanídica. Assim, alguns átomos de oxigênio são mantidos fora da coordenação, enquanto a ligação Ln-O tem o seu comprimento diminuído [57].

A Tabela 4.18 mostra as frequências de estiramentos $\nu_{\text{ass}}\text{COO}^-$ e $\nu_{\text{s}}\text{COO}^-$ para os monocloroacetatos de lantanídeos (III) hidratados, usados neste trabalho. Observando-se os resultados desta tabela verifica-se que para os sais de La, Ce, Pr e Nd $\nu_{\text{ass}}\text{COO}^-$ é deslocado para regiões de menor frequência enquanto $\nu_{\text{s}}\text{COO}^-$ desloca-se em direção oposta, sugerindo coordenação na forma de quelato bidentado simétrica, de acordo com os conceitos de Manhas e Trikha [30], mas os sais hidratados de Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb e Y apresentam desdobramentos de ambas as bandas de estiramentos $\nu_{\text{ass}}\text{COO}^-$ e $\nu_{\text{s}}\text{COO}^-$, sugerindo a existência de três tipos de ligações para o ânion CA [59], nestes compostos.

As bandas mais intensas, na região do infravermelho, para o ânion dicloroacetato são os estiramentos assimétrico ($\nu_{\text{ass}}\text{COO}^-$) e simétrico ($\nu_{\text{s}}\text{COO}^-$). A Tabela 4.19 mostra as regiões em que estes estiramentos ocorrem para o ácido

dicloroacético, o ânion dicloroacetato, considerando o dicloroacetato de sódio e o dicloroacetato de cobre (II) [31, 82, 134].

Faniran e Patel [136] estudaram os espectros de absorção na região do infravermelho para o dicloroacetato de cobre (II) e verificaram que este composto tem propriedades que conduzem a uma estrutura entre um monômero e um dímero. Ao analisarem os espectros de absorção no infravermelho dos dicloroacetatos de metais bivalentes (Be, Mg, Ca, Sr, Ba, Co, Ni, Cu, Zn e Pb) [134], verificaram que os estiramentos $\nu_{\text{ass}}\text{COO}^-$ e $\nu_{\text{s}}\text{COO}^-$ são deslocados para regiões de menor e maior frequência respectivamente, semelhante aos tricloroacetatos de Cu, Ca, Sr e Ba [136], sugerindo estrutura bidentada, exceto para os dicloroacetatos de Zn e Pb que possuem estrutura em ponte simétrica semelhantes aos monocloroacetatos [134].

Singh et al [80] sintetizaram os dicloroacetatos de lantanídeos (III) trihidratado, ($\text{Ln} = \text{Pr, Nd, Sm, Ho e Er}$), e observaram que durante a formação do complexo, $\nu_{\text{ass}}\text{COO}^-$ é deslocado para frequência mais baixas, enquanto $\nu_{\text{s}}\text{COO}^-$ é deslocado para frequências mais altas. Compararam o $\nu_{\text{ass}}\text{COO}^-$ dos dicloroacetatos de lantanídeos (III) com o $\nu_{\text{ass}}\text{COO}^-$ dos dicloroacetatos de sódio (iônico) e de cobre (II) (covalente) e verificaram que os dicloroacetatos de lantanídeos (III) possuem comportamento intermediário entre um composto iônico e um covalente. Assim, os dicloroacetatos dos lantanídeos (III) leves (Pr e Nd) comportam-se de modo semelhante ao dicloroacetato de sódio, e os dicloroacetatos dos lantanídeos (III) mais pesados (Ho e Er) assemelham-se ao dicloroacetato de cobre (II). Sugeriram que este comportamento está de acordo com a contração lantanídica, e as estruturas para os dicloroacetatos de lantanídeos (III) são formadas por unidades diméricas envolvendo ambos os agrupamentos, bidentado e ponte.

A Tabela 4.19 mostra as frequências de estiramentos $\nu_{\text{ass}}\text{COO}^-$ e $\nu_{\text{s}}\text{COO}^-$ para os dicloroacetatos de lantanídeos (III) hidratados, usados neste trabalho. Observando-se os resultados desta tabela verifica-se que para todos os sais hidratados, exceto o de Ho e Y, os estiramentos $\nu_{\text{ass}}\text{COO}^-$ e $\nu_{\text{s}}\text{COO}^-$ são deslocados para regiões de maior frequência, quando comparados aos dicloroacetatos de sódio, sugerindo a coordenação na forma de ponte bidentada simétrica [30].

Para os dicloroacetatos de Ho e Y, o estiramento $\nu_{\text{ass}}\text{COO}^-$ é deslocado para regiões de menor frequência, enquanto $\nu_s\text{COO}^-$ é deslocado para região oposta, sugerindo coordenação na forma de quelato bidentado simétrico [30].

Tabela 4.18- Comparação das frequências de estiramentos $\nu_{\text{ass}}\text{COO}^-$ e $\nu_s\text{COO}^-$ para o ácido monocloroacético, ânion livre e monocloacetatos de lantanídeos (III) hidratados [31, 37, 134]

Compostos	$\nu_{\text{ass}}\text{COO}^- (\text{cm}^{-1})$	$\nu_s\text{COO}^- (\text{cm}^{-1})$
HCA	1742	1418
ânion CA livre	1603	1416
La	1572 vs	1421 s, 1398 s
Ce	1581 vs	1420 vs
Pr	1582 vs	1435 vs
Nd	1585 vs	1428 s, 1402 s
Sm	1651 m, 1568 vs	1436 s, 1422 s, 1398 s
Eu	1652 m, 1572 vs	1440 s, 1422 s, 1398 s
Gd	1619 m, 1573 vs	1441 s, 1397 s
Tb	1622 s, 1591 s, 1572 vs	1446 s, 1397 s, 1378 s
Dy	1652 s, 1624 s, 1592 vs 1565 vs	1456 vs, 1397 vs
Ho	1622 s, 1591 vs, 1573 vs	1445 s, 1397 s
Y	1656 s, 1592 vs, 1570 vs	1446 vs, 1397 s

m = media, s = forte, vs = muito forte, w = fraco, vw = muito fraco

Comparando o estiramento $\nu_{\text{ass}}\text{COO}^-$ destes sais hidratados com os dicloroacetatos de sódio (iônico) e de cobre (covalente), observa-se que os dicloroacetatos de La ao Sm, Tb e Dy assemelham-se ao dicloroacetato de sódio, enquanto os dicloroacetatos de Gd, Er ao Lu, assemelham-se ao dicloroacetato de cobre. O dicloroacetato de európio parece ser bem intermediário entre o iônico e o covalente, já os de Ho e Y são diferentes, dos demais, mas o comportamento está mais para iônico do que para covalente [82].

A banda de absorção na região do infravermelho, característica para a quinolina-N-óxido é o estiramento νNO , que aparece como dois ou mais picos em

1267 cm^{-1} (forte), 1235 cm^{-1} (muito forte) e 1205 cm^{-1} (médio) [93]. Estes desdobramentos ocorrem como resultados dos acoplamentos com vibrações originadas no anel da quinolina-N-óxido e vibrações dos hidrogênios do anel [93]. A simetria C_s da quinolina-N-óxido favorece estes acoplamentos [93].

A coordenação dos aminóxidos aromáticos através do átomo de oxigênio é manifestada através de deslocamentos da banda νNO para frequências mais baixas; pois o metal drena a densidade eletrônica do oxigênio, provocando o aumento da energia entre os orbitais do oxigênio e nitrogênio, e conseqüentemente, diminui a contribuição dos orbitais no sistema π do anel aromático. Assim, a ligação N-O é enfraquecida, favorecendo o deslocamento negativo da frequência de estiramento νNO [90].

Para complexos de metais de transição d , a retrodoação, $d_\pi - p_\pi$, do metal para o ligante pode produzir deslocamento positivo da banda νNO [90].

Em complexos de piridina-N-óxido, deslocamentos negativos são observados para o estiramento νNO , provavelmente porque o primeiro efeito anula o segundo [90].

Nos complexos de quinolina-N-óxido, νNO é encontrado na mesma frequência do ligante livre, ou sofre pequenos deslocamentos na direção de frequências mais altas [137], devido aos acoplamentos das bandas νNO [138, 93], ou da retrodoação $d_\pi - p_\pi$, do metal para o ligante [90]. Este fato pode ser justificado através da observação de grandes deslocamentos negativos da banda νNO , para complexo de quinolina-N-óxido com metais que não possuem elétrons d [90].

Outras bandas características dos aminóxidos aromáticos são as deformações no plano (δNO) e fora do plano (γCH) [90, 93]. Em compostos de coordenação, a frequência de deformação δNO , pode ter deslocamentos positivos, negativos, ou permanecer inalterado em relação ao ligante livre [90, 123]. Os deslocamentos positivos são devidos à formação da ligação metal-oxigênio [123], e os deslocamentos negativos são devidos ao decréscimo do caráter da dupla ligação do grupo N-O, originário da coordenação [123]. Se ambos os fatores forem iguais ou pequenos, nenhum deslocamento é observado [123].

Tabela 4.19 - Comparação das frequências de estiramentos $\nu_{\text{ass}}\text{COO}^-$ e $\nu_s\text{COO}^-$ para o ácido dicloroacético, o ânion dicloroacetato, o dicloroacetato de cobre (II) e os dicloroacetato de lantanídeos (III) hidratados [31, 82, 134].

Compostos	$\nu_{\text{ass}}\text{COO}^-$ (cm^{-1})	$\nu_s\text{COO}^-$ (cm^{-1})
HDCA	1742	1418
ânion DCA	1660 m, 1640 vs	1399 s
Cu(DCA)2	1689 s, 1582 s	1435 sh, 1415 vs
La	1667 m, 1623 vs, 1588 vs	1416 s, 1383 m
Ce	1667 w, 1621 vs, 1588 s	1415 m, 1384 w
Pr	1668 w, 1620 vs, 1587 s	1416 m, 1384 w
Nd	1670 w, 1622 vs, 1588 vs	1417 s, 1385 m
Sm	1666 s, 1621 vs, 1588 vs	1463 s, 1412 s, 1381 s
Eu	1674 m, 1623 vs, 1588 vs	1422 s, 1390 s
Gd	1683 s, 1667 s, 1608 vs	1431 m, 1399 m
Tb	1670 w, 1611 vs, 1586 vs	1446 s, 1427 s, 1397 s
Dy	1670 w, 1611 s, 1586 m	1445 w, 1401 w
Ho	1614 vs, 1588 s	1447 m, 1402m
Er	1689 w, 1615 s, 1588 s	1448 m, 1403 m
Tm	1690 w, 1615 s, 1588 m	1448 w, 1404 w
Yb	1694 w, 1626 s, 1616 s, 1590 s	1449 m, 1405 m
Lu	1695 w, 1620 s, 1594 s	1451 m, 1406 m
Y	1617 s, 1588 s	1447 m, 1404 m

m = media, s = forte, vs = muito forte, w = fraco, vw = muito fraco

As bandas de deformação fora do plano (γCH) são geralmente deslocadas para frequências mais altas, quando o complexo é formado [96, 97], devido a diminuição da densidade eletrônica do anel, resultante da coordenação do ligante ao metal [97].

A Tabela 4.20, mostra as frequências das bandas νNO , δNO e γCH para a quinolina-N-óxido usada neste trabalho, em comparação com a literatura.

Tabela 4.20 - Frequências das bandas ν NO, δ NO e γ CH da quinolina-N-óxido usada neste trabalho e da literatura

Bandas características da QNO	Neste trabalho	Ref. [93]
ν NO (cm^{-1})	1267 s, 1231 s, 1210 s	1267 s, 1235 vs, 1205 m
δ NO (cm^{-1})	880 s	885 m
γ CH (cm^{-1})	779 vs, 745 s	789 vs, 725 m

m = media, s = forte, vs = muito forte,

4.7.3- Espectros de Absorção na Região do Infravermelho dos Compostos de Adição

Os espectros foram obtidos em pastilhas de KBr, na região do infravermelho médio.

A Tabela 4.21 traz os dados espectrais mais importantes dos compostos de adição dos monocloroacetatos de lantanídeos (III) com a quinolina-N-óxido. Dos espectros de absorção na região do infravermelho, algumas informações podem ser fornecidas:

- a) a molécula de água apresenta absorção entre 3500 e 3300 cm^{-1} (ν OH) e 1630 cm^{-1} (δ OH) [138]; no espectro da molécula da QNO pura, a banda de absorção ν OH aparece entre $3255 - 3057 \text{ cm}^{-1}$. Nos espectros dos compostos de adição de monocloroacetatos, as bandas ν OH estão entre $3498 - 3010 \text{ cm}^{-1}$. Como os espectros foram registrados em KBr, então estas bandas de água podem ser devidas às bandas de água do KBr, sendo difícil atribuí-las a hidratação dos compostos;
- b) as bandas correspondentes aos estiramentos $\nu_{\text{ass}}\text{COO}^-$ e $\nu_{\text{s}}\text{COO}^-$ estão entre $1686 - 1576 \text{ cm}^{-1}$ e $1477 - 1380 \text{ cm}^{-1}$, respectivamente (Tabela 4.21). Comparando estes dados com os da medidas de condutância eletrolítica em DMF, reforça-se a sugestão de que todos os ânions

monocloroacetatos estão coordenados ao íon Ln^{3+} , e a coordenação se dá através dos átomos de oxigênio;

- c) observa-se também que os estiramentos $\nu_{\text{ass}}\text{COO}^-$ e $\nu_{\text{s}}\text{COO}^-$ estão desdobrados, em relação ao monocloroacetato de sódio, isto sugere a existência de três tipos de ligações para o ânion monocloroacetato [58, 59];
- d) as frequências de estiramento νNO estão entre $1275 - 1210 \text{ cm}^{-1}$, praticamente na mesma região do νNO do ligante livre. Isto pode ser explicado através dos acoplamentos das bandas νNO [93, 138], já que nos íon Ln^{3+} não existem elétrons d disponíveis para que haja retrodoação [90]. Os deslocamentos negativos observados para alguns compostos, podem ser justificados através do abaixamento da densidade eletrônica do anel aromático, como resultado da coordenação da QNO através do oxigênio do grupo NO [94, 96];
- e) as frequências de estiramento δNO tiveram pequeno deslocamento positivos devido a coordenação do ligante através do átomo de oxigênio [123].

Tabela 4.21- Dados dos espectros de absorção no infravermelho da QNO, do ânion CA e dos compostos $\text{Ln}(\text{CA})_3\cdot\text{QNO}$, em cm^{-1}

Compostos	$\nu_{\text{ass}}\text{COO}^-$	$\nu_s\text{COO}^-$	νNO	δNO	νOH
QNO			1267 s 1231 s 1201 s	880 s	3255 vs 3103 s 3078 s 3057 s
ânion CA	1603	1416			
La	1607 s 1581s	1421 m 1405 m	1250 m 1229 w 1213 w	882 w	3396 m 3112 m 3011 m
Ce	1636 s 1603 vs 1578 vs	1456 s 1397 vs	1269 s 1248 vs 1231 s 1212 s	884 m	3496 m 3114 m 3072 w
Pr	1686 m 1605 s 1579 s	1423 s 1403 s	1249 m 1229 w 1213 w	881 w	3498 m 3389 m 3158 m 3091 m 3012 m
Nd	1595 s 1579 s	1477 vw 1416 s 1397 s	1249 m 1211 w	884 w	3412 m 3398 m 3114 m 3022 m
Sm	1621 vs 1598 vs 1579 vs	1418 vs 1394 vs	1244 s 1212 m	884 m	3412 m 3103 w 3022 w
Eu	1670 m 1617 w 1576 w	1449 w 1424 w 1397 w	1266 s 1231 s 1210 s	889 m	3279 m 3077 w 3056 w
Gd	1625 vs 1603 vs 1580 vs	1419 vs 1396 vs	1271 m 1242 s 1211 m	885 m	3401 m 3103 m 3024 w
Tb	1626 vs 1603 vs 1579 vs	1419 s 1396 s 1380 vs	1270 m 1241 s 1211 m	885 m	3312 s 3275 s 3242 s 3204 s
Dy	1626 vs 1604 vs 1579 vs	1456 m 1421 vs 1397 vs	1271 m 1251 s 1242 s 1211 s	886 m	3475 m 3402 m 3024 w 3010 w
Ho	1630 s 1607 vs 1579 vs	1456 m 1421 vs 1398 vs 1386 vs	1275 m 1252 s 1242 s 1212 s	886 m	3366 w 3101 m 3090 m 3024 w
Y	1630 vs 1608 vs 1581 vs	1422 vs 1398 vs	1271 s 1242 s 1212 m	886 m	3395 m 3102 w 3025 w

m = média, s = forte, vs = muito forte, w = fraco, vw = muito fraco

A Tabela 4.22 traz os dados espectrais mais importantes dos compostos de adição dos dicloroacetatos de lantanídeos (III) com a quinolina-N-óxido. Dos espectros de absorção na região do infravermelho, algumas considerações podem ser feitas:

- a) as bandas ν_{OH} que aparecem entre $3435 - 3017 \text{ cm}^{-1}$ provavelmente são devidas às bandas de hidratação do KBr, pois os espectros foram registrados em pastilhas de KBr; sendo portanto difícil verificar a hidratação e/ou higroscopicidade dos compostos de adição, através do infravermelho. A ausência de água nos compostos poderão ser verificadas através da análise térmica;
- b) as bandas referentes aos estiramentos $\nu_{ass}COO^-$ e ν_sCOO^- estão entre $1698 - 1582 \text{ cm}^{-1}$ e $1496 - 1319 \text{ cm}^{-1}$, respectivamente (Tabela 4.22). Comparando-se estes dados com os das medidas de condutância eletrolítica, há uma concordância de que todos os ânions estão coordenados ao íon Ln^{3+} , e a coordenação ocorre através dos átomos de oxigênio do grupo COO^- ;
- c) observa-se que os estiramentos $\nu_{ass}COO^-$ e ν_sCOO^- estão deslocados para regiões de maior número de onda, assim pode-se sugerir que os ânions DCA estão ligados ao íon Ln^{3+} através de ponte bidentada simétrica [30];
- d) verifica-se também que as bandas de estiramentos $\nu_{ass}COO^-$, tem um aumento de deslocamento ao longo da série lantanídica, quando comparada ao ânion livre (dicloroacetato de sódio). Es fato está de acordo com a contração lantanídica, pois ao longo da série, o caráter covalente aumenta, e os compostos passam a se assemelhar ao dicloroacetato de cobre (II) [80];

- e) os estiramentos νNO surgem entre $1271 - 1212 \text{ cm}^{-1}$, deslocados para regiões de menor número de onda, quando comparados ao ligante livre, provavelmente devido ao abaixamento da densidade eletrônica do anel aromático, como resultado da coordenação da QNO através do átomo de oxigênio do grupo NO [94, 96];
- f) as bandas δNO tiveram pequenos deslocamentos positivos, sugerindo a coordenação do ligante através do átomo de oxigênio [123];
- g) através do infravermelho, não foi possível identificar a presença do etanol, pois os estiramentos νCO e $\nu\text{C-C}$ são acoplados, nos álcoois primários, resultando um estiramento descrito como $\nu_{\text{ass}}\text{C-C-O}$, entre $1085 - 1050 \text{ cm}^{-1}$; mas a QNO possui banda de absorção nesta região. Os álcoois primários possuem outra banda de absorção referente a deformação angular no plano do OH que se acopla com a deformação fora do plano do CH, produzindo duas bandas, uma em 1420 cm^{-1} e outra em 1330 cm^{-1} , que coincidem com as bandas de $\nu_s\text{COO}^-$ dos dicloroacetatos [140]. A coordenação do etanol será comprovada através da análise térmica.

Tabela 4.22 - Dados dos espectros de absorção no infravermelho da QNO, do ânion DCA, dos compostos de adição dos dicloroacetatos de lantanídeos (III) com a QNO e do dicloroacetato de cobre (II), em cm^{-1}

Compostos	$\nu_{\text{ass}}\text{COO}^-$	$\nu_s\text{COO}^-$	νNO	δNO	νOH
QNO			1267 s 1231 s 1201 s	880 s	3255 vs 3103 s 3078 s 3057 s
ânion DCA	1660 m 1640 vs	1399 s			
$\text{Cu}(\text{DCA})_2$	1689 s 1582 s	1435 sh 1415 vs			
La	1666 m 1629 s 1600 vs	1418 s 1401 s 1381 m	1230 m 1213 m	883 w	3401 m 3113 m 3024 m
Ce	1670 m 1629 vs 1602 vs	1418 s 1400s 1380s	1229 m 1213 m	883 w	3113 w 3023 m
Pr	1670 s 1629 vs 1599 vs	1421 s 1400 s 1383 s	1229 m 1212 m	883 w	3114 w 3025 w
Nd	1672 s 1633 s 1598 s	1423 s 1400 s 1382 s	1229 m 1214 m	883 w	3114 m 3025 m
Sm	1648 s 1639 s 1605 w	1422 s 1400 s 1378 s	1229 m 1213m	883 w	3412 m 3095 m 3017m
Eu	1687 vs 1615 vs 1582 s	1459 m 1402 vs	1271 m 1233 s 1213 m	885 w	3423 w 3116 w 3034 m
Gd	1690 vs 1617 vs 1584 s	1402 s	1232 m 1214 m	886 w	3418 m 3118 w 3036 w
Tb	1689 s 1619 vs 1583 vs	1459 w 1403 s 1391 s	1233 w 1213 m	887 w	3435 w 3119 w 3037 w
Dy	1692 vs 1620 vs 1582 m	1459 w 1403 s	1234 m 1213 m	887 w	3431 w 3120 w 3088 w
Ho	1692 vs 1622 vs 1582 s	1458 vw 1408 s	1234 w 1212 w	887 vw 866 vw	3421 w 3121 w 3040 w

Tabela 4.22 - Continuação

Er	1695 vs 1623 vs 1583 m	1496 vw 1409 s 1320 vw	1233 m 1214 m	887 w 866 vw	3429 m 3121 w 3041w
Tm	1696 vs 1621 vs 1582 m	1459 vw 1413 s 1319 w	1235 m 1225 m 1213 m	887 w	3419 w 3123 w 3042 w
Yb	1697 vs 1624 vs 1583 m	1459 w 1414 s 1340 w	1235 m 1224 m 1214 m	888 w	3430 w 3124 w 3043 w
Lu	1698 vs 1626 vs 1582 m	1459 w 1416 s 1319 w	1236 m 1224 m 1213 m	888 w	3419 w 3125 w 3044 w
Y	1696 vs 1623 s 1582 w	1458 w 1413 s 1319 vs	1235 m 1213 m	887 vw 867 vw	3423 m 3122 w 3040 w

m = media, s = forte, vs = muito forte, w = fraco, vw = muito fraco

4.8- ESPECTROS DE ABSORÇÃO NA REGIÃO DO VISÍVEL DOS COMPOSTOS DE NEODÍMIO

4.8.1- Considerações Gerais

O estudo espectroscópico dos lantanídeos está relacionado com a estrutura eletrônica destes elementos [141], sendo muito complexo devido ao número elevado de estados energéticos que podem existir num determinado íon.

Os íons Ln^{3+} que apresentam orbitais 4f parcialmente preenchidos são interessantes [142], pois absorvem radiação eletromagnética na região do visível e infravermelho próximo [122]. O aparecimento destas bandas é devido às transições dentro da configuração $4f^n$, sendo, portanto proibidas por Laporte, o que faz com que apresentem baixa intensidade [143].

Os espectros de absorção dos íons Ln^{3+} são constituídos de linhas estreitas e fracas semelhantes aos espectros atômicos, isto se deve a blindagem efetiva exercida pelos elétrons dos orbitais $5s^2 5p^6$ sobre os elétrons dos orbitais 4f [144].

Esse fato faz com que o uso da espectroscopia de absorção como técnica para avaliar a natureza da ligação nos complexos, assim como a microsimetria ao redor do íon Ln^{3+} , seja limitada; ao contrário do que ocorre nos complexos dos elementos de transição **d**, onde as correlações das estruturas com os espectros de absorção são feitas com base na teoria do campo ligante [145].

Algumas transições $f \rightarrow f$ observadas em determinadas regiões dos espectros de absorção dos lantanídeos apresentam uma sensibilidade relativamente forte, dependendo da natureza do ligante, cuja intensidade aumenta de 10 para 100 vezes, são chamadas hipersensitivas (ou hipersensíveis) [146] e, permitem verificar a formação de complexos, interações complexo-solvente e atribuir simetria dos lantanídeos [147].

As transições hipersensíveis ocorrem geralmente quando $\Delta J = \pm 2$ [144] embora esta regra não seja rigorosamente obedecida, pois a transição $^4I_{9/2} \rightarrow ^2G_{7/2}$ do íon Nd^{3+} , tem $\Delta J = 1$. Estas transições eletrônicas também seguem às seguintes regras de seleção [148]:

$$\Delta L \leq 2 \quad \text{e} \quad \Delta S = 0$$

As intensidades das transições hipersensíveis podem ser aumentadas de acordo com [149]:

- a) o aumento no caráter básico do ligante;
- b) à diminuição da distância da ligação metal-ligante;
- c) o aumento de número de ligantes coordenados.

O espectro de absorção permite calcular o parâmetro nefelauxético, β [150], o fator de covalência, $b^{1/2}$ [151], o parâmetro de Sinha, δ [152] e a força do oscilador, P [153], além de parâmetros do campo cristalino [141], os quais estão relacionados com o tipo de interação entre lantanídeo – ligante e a simetria ao redor do íon central. A comparação dos espectros no estado sólido e em solução poderá dar informações sobre a ocorrência ou não de perturbações sobre o sítio de simetria em solução.

O parâmetro nefelauxético β é calculado experimentalmente e é dado pela Equação 4.13 [150]:

$$\beta = \frac{\bar{\nu} \text{ complexo}}{\bar{\nu} \text{ íon aquoso}} \quad (4.13)$$

onde $\bar{\nu}$ é o número de onda em cm^{-1} .

Como a grande maioria dos complexos de lantanídeos é instável em solução aquosa, Caro e Derouet [151] discutiram detalhadamente a determinação experimental de β para os compostos no estado sólido, dando maior ênfase para os compostos de neodímio. Propuseram que tal determinação deveria ser realizada usando-se como referência uma matriz de LaF_3 dopada com Nd^{3+} , empregando-se a Equação 4.14:

$$\beta = \frac{G | {}^{2s+1}L_J (\text{complexo}) |}{G | {}^{2s+1}L_J (\text{Nd}^{3+}:\text{LaF}_3) |} \quad (4.14)$$

onde G é a posição do baricentro de um nível energético em cm^{-1} . Entretanto, alguns cuidados devem ser tomados ao se aplicar a Equação 4.14, pois dependendo de como se calcula o baricentro da banda, pode-se obter valores diferentes de β [150].

O parâmetro nefelauxético ($\bar{\beta}$) pode ser determinado quando se considera os β_i calculados para as várias transições (Equação 4.15):

$$\bar{\beta} = \frac{\sum \beta_i}{n} \quad (4.15)$$

onde n é o número de níveis e i é o índice de um nível em particular.

($\bar{\beta}$) pode ser relacionado ao fator de covalência ($b^{1/2}$) [151, 154, 155], de acordo com a Equação 4.16:

$$b^{1/2} = | 1/2 (1 - \bar{\beta}) |^{1/2} \quad (4.16)$$

onde $b^{1/2}$ expressa a quantidade de mistura dos orbitais 4f do íon Ln^{3+} com os orbitais do ligante.

Sinha [155] expressa o grau de covalência de uma ligação pelo parâmetro δ , que está diretamente relacionado ao $(\bar{\beta})$. O parâmetro de Sinha é dado pela Equação 4.17:

$$\delta = \frac{1 - \bar{\beta}}{\bar{\beta}} \times 100 \quad (4.17)$$

Quando:

- $\delta < 1,5$ o caráter covalente é fraco
- $\delta > 1,5$ o caráter covalente é forte

As bandas hipersensíveis podem ser quantificadas através da força do oscilador (P), levando-se em consideração o espectro em solução.

A força do oscilador é determinada experimentalmente, medindo-se a área sob a curva de absorção e calculando-se P pela Equação 4.18 [153]:

$$P = 4,31 \times 10^{-9} \times \frac{9n}{(n^2 + 2)^3} \int \varepsilon(\bar{\nu}) d\bar{\nu} \quad (4.18)$$

onde: n = índice de refração do meio

ε = coeficiente de extinção molar

$\bar{\nu}$ = energia da transição = frequência em cm^{-1}

P = força do oscilador ($\text{cm}^2 \text{ mol}^{-1} \text{ L}$)

$\int \varepsilon(\bar{\nu}) d\bar{\nu} = \frac{A}{b \cdot c}$, onde: b = caminho óptico (cm)

c = concentração da amostra (mol L^{-1})

A = área total da banda (cm^{-1}), determinada pela integração numérica da curva, empregando-se a regra de Simpson [156].

4.8.2 - Espectros de Absorção na Região do Visível dos Compostos de Adição

Dentre os lantanídeos, os íons Pr^{3+} , Nd^{3+} , Er^{3+} , Ho^{3+} , Sm^{3+} e Tm^{3+} apresentam bandas de absorção na região do visível [12], e o Nd^{3+} é o que absorve mais intensamente nesta região, sendo por este motivo mais estudado.

As transições estudadas para o íon Nd^{3+} são as hipersensíveis $^4\text{I}_{9/2} \rightarrow ^4\text{G}_{5/2}$ ($\lambda = 578 \text{ nm}$), $^4\text{I}_{9/2} \rightarrow ^2\text{G}_{7/2}$ ($\lambda = 573 \text{ nm}$) e a não hipersensível $^4\text{I}_{9/2} \rightarrow ^2\text{P}_{1/2}$ ($\lambda = 430 \text{ nm}$) [157].

As transições hipersensíveis são difíceis de serem distinguidas pois ocorrem em regiões muito próximas, no entanto no espectro registrado a baixa temperatura as transições são melhor resolvidas podendo-se fazer uma distinção entre elas. A transição não hipersensível é importante porque $^2\text{P}_{1/2}$ não sofre desdobramento, independente do ambiente de simetria em que encontra íon ($J+1/2=1$) [158].

Considerando-se o íon Nd^{3+} em um campo cristalino, há somente duas possibilidades de desdobramentos, pois J é fracionário [141]. A Tabela 4.23 mostra estes desdobramentos [159]. Assim, observando-se o número de bandas presentes no espectro à baixa temperatura é possível classificar o sistema em simetria cúbica e não cúbica.

O sistema pertencerá a uma simetria cúbica quando as transições hipersensíveis apresentarem cinco bandas e a não hipersensível, três bandas; e não cúbica quando as transições hipersensíveis e a não hipersensível apresentarem acima de cinco e três bandas respectivamente.

Tabela 4.23 – Desdobramento dos Níveis J em um Campo Cristalino para Nd^{3+} [159]

J Fracionário	1/2	3/2	5/2	7/2	9/2
1. Sistema Cúbico					
1.1 - O_h, O, T_d	1	1	2	3	3
1.2 - T_h, T	1	1 (2)	2 (3)	3 (4)	3(5)
2. Sistema Não Cúbico					
2.1 - Hexagonal					
2.1.1 - $D_{6h}, D_6, C_{6v}, D_{3h}$	1	2	3	4	5
2.1.2 - a C_{3v}, D_3, D_{3d}	1	2 (3)	3 (4)	4 (5)	5 (7)
2.1.3 - $C_{6h}, C_6, C_{3h}, C_{3i}, C_3$	1 (2)	2 (4)	3 (6)	4 (8)	5 (10)
2.2 - Tetragonal					
2.2.1 - $D_{4h}, D_4, C_{4v}, D_{2d}$	1	2	3	4	5
2.2.2 - S_4, C_4, C_{4h}	1 (2)	2 (4)	3 (6)	4 (8)	5 (10)
2.3 - Baixa Simetria					
2.3.1 - C_{2v}, D_2, D_{2h}	1	2	3	4	5
2.3.2 - $C_1, C_i, C_s, C_2, C_{2h}$	1 (2)	2 (4)	3 (6)	4 (8)	5 (10)

As Figuras 4.6 e 4.7 mostram os espectros de absorção na região do visível dos compostos de adição de mono e dicloroacetatos de neodímio (II) com a QNO, respectivamente, registrados no estado sólido, à temperatura ambiente.

Destes espectros, foram calculados os parâmetros nefelauxéticos (β), os fatores de covalência ($b^{1/2}$) e os parâmetros de Sinha (δ) para ambas as séries de compostos de coordenação (Tabela 4.24). Estes parâmetros foram determinados com bases nas transições $^4I_{9/2} \rightarrow ^4G_{5/2}$, $^2G_{7/2}$, em relação às transições correspondentes ao do composto $\text{Nd}^{3+} : \text{LaF}_3$. A transição não-hipersênível ($^4I_{9/2} \rightarrow ^2P_{1/2}$) não foi registrada porque os compostos não absorvem nesta região.

Figura 4.6 – Espectro de absorção na região do visível do composto $\text{Nd}(\text{CA})_3.\text{QNO}$, estado sólido, à temperatura ambiente

Figura 4.7 – Espectro de absorção na região do visível do composto $\text{Nd}(\text{DCA})_3.\text{QNO}.3/4\text{EtOH}$, no estado sólido, à temperatura ambiente

Tabela 4.24 – Parâmetro nefelauxético, fator de covalência e parâmetro de Sinha para os compostos Nd(CA)₃.QNO e Nd(DCA)₃.QNO.3/4EtOH

Compostos	β	$b^{1/2}$	δ
Nd(CA) ₃ .QNO	0,990	0,0707	1,01
Nd(DCA) ₃ .QNO.3/4EtOH	0,993	0,0592	0,705

Os resultados da Tabela 4.24 sugerem que a ligação metal – ligantes tem caráter eletrostático, e pode-se atribuir que o composto Nd(DCA)₃.QNO.3/4EtOH é mais iônico que o compostos Nd(CA)₃.QNO, pois tem menor parâmetro de Sinha (δ). Estes dados estão de acordo com as constantes de ionização (K_a) dos ácidos mono e dicloroacéticos, usados na preparação destes compostos, e são iguais a $1,4 \times 10^{-3}$ e $5,6 \times 10^{-2}$, respectivamente [15].

4.9- ESPECTROS DE EMISSÃO

4.9.1- Considerações Gerais

Quando uma molécula absorve energia radiante é excitada para um estado eletrônico superior e tem que perder o excesso de energia para regressar ao estado eletrônico fundamental. Esse regresso pode resultar no fenômeno de fluorescência ou fosforescência dependendo dos estados eletrônicos envolvidos que, normalmente são o singlete e triplete, para moléculas orgânicas [131]. A fluorescência e a fosforescência são exemplos de luminescência, que é a emissão de luz de qualquer estado excitado de uma molécula [160].

O estudo dos espectros de emissão dá valiosas informações em relação ao número de coordenação e simetria dos complexos de lantanídeos, possibilitando também sugerir a estrutura provável do compostos em estudo [12].

A luminescência depende do ambiente químico criado em torno do cátion trivalente envolvido na estrutura, e é devida às transições $4f \rightarrow 4f$ do íon metálico, quando o complexo sofre irradiação ultravioleta.

Vários mecanismos foram propostos na tentativa de explicar a luminescência dos lantanídeos e o mais aceito foi o proposto por Whan e Crosby [161, 162], mostrado na Figura 4.8 e descrito a seguir:

- quando o ligante é excitado, ocorre absorção de energia radiante no estado singlete, S_0 , originando o estado singlete excitado, S_1 , ($S_0 \rightarrow S_1$). No estado S_1 , a energia do ligante sofre uma rápida conversão interna pra níveis vibracionais mais baixos e pode retornar instantaneamente ao estado S_0 , ($S_0 \leftarrow S_1$), resultando em fluorescência molecular, ou então, pode ocorrer um cruzamento intersistemas, de S_1 ao estado triplete, T ($S_1 \rightarrow T$), de maneira não radiante. Novamente, por conversão interna, a energia pode passar a níveis vibracionais mais baixos no estado triplete. Neste estado a energia radiante pode retornar ao estado S_0 , ($S_0 \leftarrow T_1$), originando uma fosforescência tipicamente molecular ou sofrer uma transição não radiante do sistema triplete do ligante ao estado inferior, mais próximo, do íon metálico, ($T_1 \rightarrow d$). Após esta excitação indireta do íon Ln^{3+} , por transferência de energia intramolecular, pode ocorrer transição radiante do estado excitado do íon metálico ao estado fundamental resultando em linhas de emissão características, fluorescência, ou então há perda de energia nos processos não radiantes sucessivos até atingir o estado fundamental.

De acordo com o mecanismo proposto por Whan e Crosby [161, 162], os lantanídeos trivalentes podem ser classificados em três classes:

a) íons que não apresentam luminescência: La^{3+} , ($4f^0$), Gd^{3+} ($4f^7$) e Lu^{3+} ($4f^{14}$), onde o La^{3+} e Lu^{3+} tem suas transições $f \rightarrow f$ impossibilitadas pelas configurações eletrônicas, e o Gd^{3+} tem o estado excitado de energia mais baixo, acima do estado triplete do ligante e portanto a transferência de energia não pode ocorrer;

b) íons com fraca luminescência: Pr^{3+} , Nd^{3+} , Ho^{3+} , Er^{3+} , Tm^{3+} e Yb^{3+} , onde as pequenas diferenças de energia entre os níveis aumentam a probabilidade de dissipação da energia através de processo não radiante;

c) íons que apresentam forte luminescência: Ce^{3+} , Sm^{3+} , Eu^{3+} , Tb^{3+} e Dy^{3+} ; neste caso, os íons apresentam um estado excitado abaixo do estado triplete do ligante.

Tabela 4.25 - Correlações aproximadas entre as transições e comprimentos de onda num espectro de emissão do Eu^{3+} [163, 164]

Transição	Região Prevista (nm)	Mecanismo
$^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_0$	578 – 582	D. E.
$^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$	588 -596	D. M.
$^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$	610 – 620	D. E., D.Q.
$^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_3$	650	D. E.
$^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_4$	687 - 703	-

4.9.2- Atribuição da Simetria dos Compostos de Európio

As Figuras 4.9 e 4.10 mostram respectivamente, os espectros de emissão dos compostos $\text{Eu}(\text{CA})_3.\text{QNO}$ e $\text{Eu}(\text{DCA})_3.\text{QNO}$, registrados à temperatura do nitrogênio líquido (77K), e a Tabela 4.26 traz as bandas das transições observadas para estes compostos, onde se faz uma analogia com as atribuições propostas por Forsberg [163, 164].

Os espectros de emissão dos compostos de európio são diferentes, portanto é necessário interpretá-los separadamente.

Observando-se o espectro de emissão do composto $\text{Eu}(\text{CA})_3.\text{QNO}$ é possível fazer as seguintes considerações:

a) a transição $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_0$ está presente no espectro, sugerindo que o composto pode assumir um tipo de simetria C_n , C_{nv} ou C_s [165, 166], representadas na Tabela 4.27;

b) a transição $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ é mais intensa que a transição $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$ isto sugere a ausência do centro de simetria no composto [165];

c) a transição ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ apresenta três bandas, duas das quais estão muito próximas, podendo-se atribuir para os dois picos de maior intensidade como sendo uma espécie E, ou duas espécies não degeneradas. O terceiro pico de menor intensidade pode ser uma espécie A_2 , sugerindo as simetrias C_{3v} ou C_{4v} ;

d) a transição ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ tem cinco bandas, então a simetria C_{4v} é excluída, pois pode apresentar três bandas (Tabela 4.27) [163], então a simetria foi restringida para C_{3v} ; além disso a transição ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ parece ter duas espécies E, assim a simetria mais provável, para o composto $\text{Eu}(\text{CA})_3\cdot\text{QNO}$, é a C_{3v} .

Em relação ao composto $\text{Eu}(\text{DCA})_3\cdot\text{QNO}\cdot\text{EtOH}$, as considerações são as seguintes:

a) o espectro apresenta a transição ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$, então o composto pode ter a simetria do tipo C_n , C_{nv} ou C_s [165], que são mostradas na Tabela 4.27 [165, 166];

b) a transição ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ é mais intensa que a transição ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$, sugerindo a ausência do centro de simetria [165];

c) a transição ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ possui três bandas separadas, sugerindo ausência de espécie E, então as simetrias são restringidas para C_2 , C_{2v} ou C_s ;

d) a transição ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ apresenta três bandas mais fracas e duas bandas fortes. Então pode-se atribuir a simetria C_{2v} , como sendo a mais provável para o composto $\text{Eu}(\text{DCA})_3\cdot\text{QNO}\cdot\text{EtOH}$.

**Tabela 4.26 – Algumas transições observadas para os compostos
Eu(CA)₃.QNO e Eu(DCA)₃.QNO**

Transição	Região Prevista (nm)	Mecanismo	Região Observada (nm) Eu(CA)₃.QNO	Região Observada (nm) Eu(DCA)₃.QNO
$^5D_0 \rightarrow ^7F_0$	578 - 582	D. E.	578,5 w	578,5 w
$^5D_0 \rightarrow ^7F_1$	588 - 596	D. M.	588,5 w 590,5 w 594,5 w	588,0 w 590,5 w 594,5 w
$^5D_0 \rightarrow ^7F_2$	610 - 620	D. E., D.Q.	612,8 s 614,0 s 615,0 s 618,5 sh 620,0 m	610,5 w 612,0 m 612,5 sh 616,0 s 618,0 s 620,0 sh 622,0 w

Tabela 4.27 – Desdobramento dos níveis 7F_J e atividades das transições ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_J$ para o íon Eu^{3+} nas simetrias C_n , C_{nv} e C_s [163]

Simetria	J=0			J=1			J=2		
	Γ	DE	DM	Γ	DE	DM	Γ	DE	DM
C_{4v}	A_1	+	-	A_2	-	+	A_1	+	-
				E	+	+	B_1	-	-
							B_2	-	-
							E	+	+
C_{3v}	A_1	+	-	A_2	-	+	A_1	+	-
				E	+	+	2E	+	+
C_{2v}	A_1	+	-	A_2	-	+	2 A_1	+	-
				B_1	+	+	A_2	-	+
				B_2	+	+	B_1	+	+
							B_2	+	+
C_4	A	+	+	A	+	+	A	+	+
				E	+	+	2B	-	-
							E	+	+
C_3	A	+	+	A	+	+	A	+	+
				E	+	+	2E	+	+
C_2	A	+	+	A	+	+	3A	+	+
				2B	+	+	2B	+	+
C_s	A'	+	+	A'	+	+	3 A'	+	+
				2 A''	+	+	2 A''	+	+

Figura 4.9 – Espectro de emissão do composto $\text{Eu}(\text{CA})_3\cdot\text{QNO}$, à temperatura do nitrogênio líquido (77K)

Figura 4.10 – Espectro de emissão do composto $\text{Eu}(\text{DCA})_3\cdot\text{QNO}$ à temperatura do nitrogênio líquido (77K)

4.10 – ANÁLISE TÉRMICA

4.10.1- Considerações Gerais

Uma definição geralmente aceita para análise térmica, conforme a *International Confederation for Thermal Analysis* (ICTA), diz respeito ao termo aplicado a um grupo de técnicas, nas quais uma propriedade física de uma substância e/ou seus produtos de reação é medida em função da temperatura e/ou tempo, enquanto a substância é submetida a uma programação controlada de temperatura. O tipo de técnica termoanalítica dependerá da propriedade física medida. A Tabela 1 lista as propriedades físicas possíveis de serem medidas em análise térmica, a técnica derivada e a abreviatura correspondente. [167, 168].

A termogravimetria/ termogravimetria derivada (TG/DTG), a análise térmica diferencial (DTA) e a calorimetria exploratória diferencial (DSC) são as técnicas termoanalíticas mais difundidas e empregadas. Além dessas, a técnica simultânea TG/DTA acoplada à cromatografia gasosa e espectrometria de massa (CG/MS), mais recentemente, vem sendo utilizada [169 – 174]

Tabela 4.28- Classificação das Técnicas Termoanalíticas [167,168]

Propriedade Medida	Principais Técnicas	Abreviatura
Massa	Estáticas: Determinação isobárica de variação de massa Determinação isotérmica de variação de massa	
	Dinâmica: Termogravimetria Termogravimetria derivada	TG DTG
	Métodos associados ao desprendimento de produtos voláteis: Detecção de gás desprendido Análise de gás desprendido	EGD EGA
	Outros: Análise térmica por radioemanação Análise por produção térmica de partículas	
Temperatura	Determinação da curva de aquecimento Curva da razão de aquecimento Curva inversa da razão de aquecimento Análise térmica diferencial Análise térmica diferencial derivada	DTA DDTA
Entalpia	Calorimetria exploratória diferencial	DSC (*)
Dimensões	Termodilatometria Termodilatometria derivada Termodilatometria diferencial	
Características mecânicas	Análise termomecânica Termomecanometria dinâmica	
Características acústicas	Termossonimetria Termoacustimetria	
Características ópticas	Termoptometria	
Características elétricas	Termoeletrometria	
Características magnéticas	Termomagnetometria	
	Técnicas múltiplas usa-se várias técnicas simultâneas acopladas ou descontínuas	

(*) Duas modalidades: DSC por compensação de potência e DSC por fluxo de calor

4.10.1.1- Termogravimetria (TG)

A termogravimetria (TG) é uma técnica da análise térmica na qual a variação da massa da amostra, perda ou ganho, é medida em função da temperatura e/ou tempo enquanto a amostra é submetida a uma programação controlada de temperatura. Esta técnica possibilita conhecer o comportamento térmico de um material, ou seja, as alterações que o aquecimento pode provocar na massa desse material, permitindo estabelecer a faixa de temperatura em que se adquire composição química definida, a temperatura em que começa a se decompor, e assim, acompanhar o andamento de reações de desidratação, de oxidação (combustão), de decomposição, etc. A TG pode ser classificada em: isotérmica, quase-isotérmica e dinâmica. Na condição isotérmica, a massa da amostra é medida 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 variação de massa o aquecimento é mantido isotérmico, e assim, sucessivamente. Na TG dinâmica há um acompanhamento das variações de massa sofridas pela amostra em função da temperatura, enquanto esta é submetida a um resfriamento ou aquecimento linear [175].

O acompanhamento da massa de um material em função da temperatura é realizado mediante uma termobalança, que deve permitir o trabalho sob as mais variadas condições experimentais (diferentes atmosferas atuantes sobre a amostra, variadas razões de aquecimento ou trabalho sobre condições isotérmicas, massas de amostras tão pequenas quanto a faixa de miligrama, etc.).

No método termogravimétrico dinâmico ou convencional, mais comumente empregado, 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, as curvas DTG, são registradas a partir das curvas TG, nas quais deriva-se a massa em relação ao tempo (dm/dt) em função da temperatura ou do tempo, isto é:

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

Deste modo, são obtidas curvas que correspondem à derivada primeira da curva TG e nas quais os degraus são substituídos por picos que delimitam áreas proporcionais às alterações de massa sofridas pela amostra.

A DTG apresenta as informações de uma maneira mais acessível (com maior resolução), além de permitir, a partir da altura do pico, a qualquer temperatura, obter a razão de Δm na temperatura desejada, como também, permite a pronta determinação da $T_{m\acute{a}x.}$ (onde Δm ocorre mais rapidamente), mas quando a decomposição é lenta não há uma boa separação dos picos, dificultando estas interpretações. Portanto, 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 amostra, etc [175]

4.10.1.2- Calorimetria Exploratória Diferencial - DSC

A calorimetria exploratória diferencial (DSC) é uma técnica termoanalítica derivada da análise térmica diferencial (DTA). Ambas apresentam o mesmo princípio, sendo atualmente consideradas como semelhantes e complementares. A DTA e DSC permitem avaliar as variações entálpicas que ocorrem com uma determinada amostra durante um processo de aquecimento ou resfriamento. A definição formal das duas técnicas foi aprovado pela IUPAC, publicadas por Mackenzie [176] e Giolito [168].

A DSC é uma técnica na qual 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.

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. Deste modo, se a amostra sofre alteração de temperatura devido a um evento endotérmico ou exotérmico em função do aquecimento ou resfriamento ao qual foi submetida, ocorre uma variação na potência de entrada do forno correspondente, de maneira a anular essa diferença. Isto consiste num "balanço nulo" de temperatura.

O DSC com fluxo de calor, apresenta um desempenho equivalente ao DSC com compensação de potência [177,178] que foi desenvolvido a partir do DTA para contornar a patente do DSC com compensação de potência da Perkin Elmer. A principal diferença em relação ao DTA consiste na 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 colocados em cadinhos de dimensões idênticas, localizados sobre um disco termoeletrico de *constantan* ou de material cerâmico e aquecidos por uma única fonte de calor. O calor é transferido por meio do disco para a amostra e a 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 [179].

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 [175, 178]. 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 potência o sinal é proveniente do calor diferencial fornecido pela amostra e a referência [180].

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. [175].

Do ponto de vista prático, a distinção entre o DTA e o DSC está no sinal do instrumento. No DTA este sinal é proporcional à diferença de temperatura e no DSC à potência térmica diferencial.

Uma abordagem mais ampla sobre as técnicas TG/DTG e DSC envolvendo o desenvolvimento, instrumentação e aplicações encontram-se descritas por Wendlandt [175], 1986; Giolito [181], 1988; Brown [178], 1988; Haines [179].

Outras indicações sobre a análise térmica poderão ser encontradas nas edições dos meses de junho, correspondentes aos anos pares, do periódico *Analytical Chemistry*. O último foi publicado por Vyazovkin [182].

A aplicação das técnicas de análise térmica a compostos de coordenação permite obter dados quanto à estabilidade térmica das espécies e das etapas envolvidas no processo de decomposição térmica. A partir do conhecimento das etapas de perda de massa das curvas TG/DTG, com a conseqüente caracterização dos produtos intermediários e/ou do produto final resultantes num processo de decomposição térmica e correlacionando esses dados com aqueles de análise elementar, é possível definir com maior exatidão a estequiometria e/ou fórmulas mínimas das espécies. Obviamente, que os dados oriundos das curvas DSC (qualificação de eventos entálpicos e determinação dos valores de H), são associados àqueles de TG/DTG para complementar as informações, conduzindo a uma melhor interpretação do perfil de decomposição de uma dada espécie. Esses dados, em alguns casos, podem ser correlacionados com algumas propriedades de grupos de espécies que possuem características próximas ou similares, por exemplo, no caso de compostos de lantanídeos pode-se avaliar a estabilidade térmica ou temperatura de formação de um dado produto de decomposição térmica em função do raio iônico da espécie Ln^{3+} [183, 184].

4.10.2- Termogravimetria/Termogravimetria Derivada para os Compostos de Adição de Dicloroacetatos de Lantanídeos (III) com a Quinolina-N-Óxido

4.10.2.1 – Aspectos Gerais Quanto a Definição da Precisa Estequiometria

Conforme discutido no item 4.1, a estequiometria dos compostos de coordenação foi definida levando-se em consideração os resultados obtidos da determinação dos teores de Ln^{3+} (titulação complexométrica com EDTA e TG/DTG), de C, H e N (análise elementar) e %EtOH (TG/DTG). Estes resultados permitiram propor as fórmulas gerais mínimas:

A partir dos espectros de absorção na região do infravermelho, devido a sobreposição de bandas, não foi possível confirmar a coordenação do etanol nesses compostos. A exploração para determinar se havia ou não a presença de EtOH coordenado nos compostos de adição de La ao Sm, foi encaminhada escolhendo para a discussão o composto de La, que possui etanol coordenado e os compostos de Eu e Er que não apresentam essa molécula na estrutura e são representativos, respectivamente, da segunda e terceira séries isomórfas de compostos. Para essa discussão, julgou-se importante considerar, também, os respectivos sais hidratados.

As curvas TG/DTG dos carboxilatos hidratados de La, Eu e Er (Figuras 4.11a, 4.14a e 4.15a), evidenciaram que a desidratação das espécies ocorre entre 25 – 205°C, com perdas de massa que indicam, respectivamente, a presença de 2, 5/4 e 5/4 moléculas de água por fórmula mínima. As curvas TG/DTG (Figura 4.11b) do composto de adição $\text{Ln}(\text{DCA})_3 \cdot 8/9\text{QNO} \cdot 8/9\text{EtOH}$ mostram, nessa mesma faixa de temperatura, uma etapa de perda de massa ($\Delta m = 5,8\%$), fato que poderia sugerir a presença de água na estrutura. Observando as curvas TG/DTG (Figuras, 4.14b e 4.15b) dos compostos de adição Eu e Er, essa etapa de perda de

massa, coincidente com a etapa de desidratação, não ocorre. Esses compostos são termicamente estáveis até aproximadamente 170°C, temperatura em que a segunda etapa de perda de massa do composto de lantânio já se iniciou. Isto não gera dúvidas quanto à ausência de água nos compostos de adição da segunda e terceira séries isomorfas onde estão incluídos, respectivamente, os compostos de Eu e Er.

Para dirimir a dúvida gerada em relação aos compostos de adição do La ao Sm e confirmar que essa série de compostos apresenta etanol coordenado e não água, uma amostra do composto de La foi aquecida na termobalança até a temperatura de 120°C e, nessa temperatura, foi mantida uma isoterma de 20 minutos. Em seguida essa amostra foi resfriada à temperatura ambiente e novamente submetida a termogravimetria. As curvas TG/DTG obtidas estão ilustradas na Figura 4.12 e evidenciam que o material é termicamente estável até 150°C e o início da perda de massa coincide, exatamente, com aquele observado para a segunda etapa da perda de massa da amostra original desse composto de adição. O produto obtido após tratamento térmico a 120°C foi recolhido e caracterizado por análise elementar e espectroscopia de absorção na região do infravermelho.

A Figura 4.16 mostra os espectros de absorção na região do infravermelho do composto de La antes e após o tratamento térmico, a grande similaridade entre eles impossibilita atribuir que o volátil liberado tratava-se de etanol. No entanto, os resultados de análise elementar evidenciam que os teores de C e H diminuíram e o de N permaneceu praticamente o mesmo (Tabela 4.29), isso permite atribuir que o volátil liberado é uma substância orgânica. Considerando que a perda de massa correspondente ao volátil liberado foi 5,85% para este composto (Tabela 4.30), isto corresponde à eliminação de aproximadamente uma molécula de EtOH e não a 2,5 moléculas H₂O como os cálculos podem sugerir, visto que se assim fosse o teor de carbono deveria ser maior. Ou ainda, se fosse considerada esta quantidade de água na estequiometria do composto, o teor de carbono experimental seria aproximadamente 25,3 e não 28,0 como foi determinado experimentalmente por análise elementar (Tabela 4.29), isto permite atribuir que a etapa da perda de massa que ocorre entre 25 – 190°C corresponde à saída de 8/9 moléculas de EtOH por fórmula mínima.

As curvas TG/DTG do composto de La obtidas após a eliminação do etanol (Figura 4.13) são semelhantes às curvas dos demais compostos que não

tinham etanol coordenado (Figuras 4.14b, 4.15b) e (Figuras 4.30, 4.32, 4.34, 4.36, 4.38, 4.40, 4.42 e 4.44 do Apêndice C).

Tabela 4.29- Correlação dos Dados Experimentais e Calculados relativos aos Teores de C, H, N e La^{3+} para o composto de La, em Diversas Estequiometrias

Compostos	MM	%La	%C	%H	%N
$\text{La(DCA)}_3\cdot\text{QNO}$	667,88	20,8	27,0	1,5	2,1
$\text{La(DCA)}_3\cdot\text{QNO}\cdot\text{H}_2\text{O}$	685,89	20,2	26,3	1,8	2,0
$\text{La(DCA)}_3\cdot\text{QNO}\cdot 1,5 \text{ H}_2\text{O}$	694,89	20,3	25,9	1,9	2,0
$\text{La(DCA)}_3\cdot\text{QNO}\cdot 2 \text{ H}_2\text{O}$	703,91	19,7	25,6	2,0	1,9
$\text{La(DCA)}_3\cdot\text{QNO}\cdot 2,5 \text{ H}_2\text{O}$	712,92	19,5	25,3	2,1	2,0
$\text{La(DCA)}_3\cdot\text{QNO}\cdot\text{EtOH}$	713,95	19,4	28,6	2,3	2,0
$\text{La(DCA)}_3\cdot 8/9\text{QNO}\cdot 8/9\text{EtOH}$	692,91	20,0	27,4	1,8	2,1
Experimental 1 <i>(Obtidos antes aquecimento a 120°C)</i>		19,5	28,0	2,1	1,8
Experimental 2 <i>(Obtidos após aquecimento a 120°C)</i>		21,1	26,5	1,5	1,7

Experimental 1, resultados de análise elementar antes da isoterma de 120°C

Experimental 2, resultados de análise elementar do produto após aquecimento a 120°C.

Figura 4.11- Curvas TG/DTG obtidas a 10°C/min em atmosfera dinâmica de ar: (a) $\text{La(DCA)}_{3.5}/4\text{H}_2\text{O}$, (b) $\text{La(DCA)}_{3.8}/9\text{QNO}.8/9\text{EtOH}$

Figura 4.12- Curvas TG/DTG e T obtidas em atmosfera dinâmica de ar e a 10°C/min com isoterma de 30 minutos em 120°C do composto $\text{La(DCA)}_{3.8}/9\text{QNO}.8/9\text{EtOH}$

Figura 4.13- Curvas TG/DTG e T obtidas em atmosfera dinâmica de ar e a $10^\circ\text{C}/\text{min}$ da espécie $\text{La}(\text{DCA})_{3.8/9\text{QN}}$

4.14- Curvas TG/DTG obtidas a 10°C/min em atmosfera dinâmica de ar:
(a) $\text{Eu(DCA)}_3 \cdot 5/4\text{H}_2\text{O}$ e (b) $\text{Eu(DCA)}_3 \cdot \text{QNO}$

4.15- Curvas TG/DTG obtidas a 10°C/min em atmosfera dinâmica de ar:

(a) $\text{Er(DCA)}_{3.5}/4\text{H}_2\text{O}$ e (b) $\text{Er(DCA)}_3\text{.QNO}$

Figura 4.16- Espectros de absorção na região do infravermelho das espécies:
(a) $\text{La(DCA)}_3 \cdot 8/9\text{QNO} \cdot 8/9\text{EtOH}$; (b) $\text{La(DCA)}_3 \cdot 8/9\text{QNO}$ (isolado no aquecimento a 120°C)

4.10.2.2 – Estudo do Comportamento Térmico dos Compostos de Adição dos Dicloroacetatos de Lantanídeos e a Quinolina-N-óxido.

Para facilitar a discussão dos resultados de análise térmica dos compostos de adição dos dicloroacetatos de lantanídeos de modo a não torná-la exaustiva, serão considerados os compostos de adição e sais hidratados dos seguintes elementos La, Ce, Eu e Er como representativos das respectivas séries isomorfas atribuídas a partir dos difratogramas de raios X, visto que se observa um comportamento térmico diferente para cada uma das séries destes compostos. Também, torna-se oportuno considerar o comportamento térmico da quinolina-N-óxido, ligante empregado para obtenção das espécies. A discussão relativa ao composto de Ce, que apesar de pertencer à primeira série, será considerada a parte, visto que as espécies químicas formadas com este elemento sofrem

decomposição térmica distinta devido à tendência de processos oxidativos que convertem Ce(III) em Ce(IV) numa determinada etapa do processo térmico.

Quinolina-N-óxido (QNO)

As curvas TG/DTG e DSC (Figura 4.17) da QNO hidratada mostram duas etapas principais de perda de massa. A primeira ocorre entre 25 e 104°C e corresponde ao processo de desidratação ($\Delta m = 17\%$). A curva DSC indica que esse processo ocorre em duas etapas ($T_{\text{pico}} = 48$ e 69°C). Logo após desidratação ocorre a fusão do aminóxido, esse processo é caracterizado na curva DSC pelo pico endotérmico ($T_{\text{pico}} = 109^\circ\text{C}$) numa faixa de temperatura em que não se observa perda de massa nas curvas TG/DTG. A segunda etapa evidencia uma perda de massa gradativa entre 104 e 250°C ($\Delta m = 81\%$) e é devida à volatilização do material fundido. Este evento, também, é endotérmico ($T_{\text{pico}} = 204^\circ\text{C}$).

Figura 4.17- Curvas TG/DTG e DSC obtidas a 10°C/min em atmosfera dinâmica de ar da amostra de QNO.

Compostos de adição da primeira série isomorfa e seus sais hidratados

As curvas TG/DTG e DSC (Fig. 4.18) do composto de adição $\text{La(DCA)}_3 \cdot 8/9\text{QNO} \cdot 8/9\text{EtOH}$ evidenciam quatro etapas principais e distintas de perda de massa. A primeira etapa que ocorre entre 25 e 165°C corresponde à liberação de etanol (conforme discutido no item 4.10.2.1). A curva DSC mostra que este evento é endotérmico ($T_{\text{pico}} = 96,7^\circ\text{C}$ e $\Delta H = 64 \text{ kJ/mol}$), devido ao rompimento da interação do etanol na estrutura e sua consequente volatilização. A segunda e terceira etapas (165-375°C e 375-600°C) são devidas à decomposição da espécie $\text{La(DCA)}_3 \cdot \text{QNO}$ que é convertida em LaOCl , que é termicamente estável entre 600 e 1080°C. No caso dos compostos de Pr, Nd e Sm o respectivo LnOCl é formado numa temperatura maior, porém se decompõe termicamente numa temperatura menor, conseqüentemente a faixa de temperatura que indica a estabilidade térmica das espécies é menor que aquela do LaOCl . A segunda etapa de perda massa ocorre rapidamente, é exotérmica ($T_{\text{pico DSC}} = 194,2^\circ\text{C}$) e conduz à formação de um intermediário pouco estável, provavelmente, uma mistura complexa de cloretos e/ou oxicloretos na presença de material carbonáceo, formado a partir da carbonização do aminóxido aromático e dicloroacetato [61,101]. No caso do composto de La, esse produto foi isolado a 370°C e mostrou-se como uma massa de coloração marron escura, confirmando a presença de carbono elementar e de aspecto característico de um material formado a partir de um processo de fusão. Esse processo de fusão é bem evidente para os compostos de Pr, Nd e Sm onde se pôde observar nas curvas DSC, antes do pico exotérmico, um declínio da linha base no sentido endotérmico (temperaturas de pico listadas da Tabela 4.30). Pode ser afirmado que a espécie $\text{La(DCA)}_3 \cdot 8/9\text{QNO}$ começa a fundir e simultaneamente sofre decomposição térmica de forma espontânea. Para o composto de lantânio, o LaOCl é convertido entre 1080 e 1300°C, necessitando que nessa temperatura fosse mantida uma isoterma por 30 minutos para garantir a completa conversão ao óxido. Para os compostos de Pr, Sm e Nd a conversão total ao respectivo óxido ocorre em temperaturas mais baixas e concorda com a diminuição do raio iônico da espécie Ln^{3+} . As equações de reação do Quadro 4.2 foram sugeridas para representar as etapas de decomposição térmica dos

compostos de adição. Em todos os casos foi possível determinar a %Ln nos compostos em questão, a partir do respectivo óxido formado no final do processo térmico. Os dados termoanalíticos extraídos das curvas TG/DTG e DSC estão listados na Tabela 4.30.

Figura 4.18- Curvas TG/DTG, T e DSC obtidas a 10°C/min e sob atmosfera dinâmica de ar (TG/DTG) e de N₂ (DSC) do composto de adição La(DCA)_{3.8/9}QNO.8/9EtOH.

Com relação aos respectivos sais hidratados, as curvas TG/DTG (Figuras 4.23, 4.25, 4.27 e 4.29 do Apêndice C) evidenciam que o comportamento térmico é similar ao dos compostos de adição. Inicialmente ocorre a desidratação das espécies, enquanto para os compostos de adição há a eliminação de etanol. Os dicloroacetatos anidros sofrem rápida decomposição térmica em duas ou três etapas para a formação de LnOCl, que em temperaturas acima de 1000°C são convertidos aos respectivos óxidos. Exceto que, antes da formação do LnOCl, a quantidade de material carbonáceo é menor devido à ausência do ligante orgânico. É possível a partir dos cálculos da perda de massa sugerir a formação da espécie complexa Ln(OH)Cl.xHOH na temperatura de aproximadamente 360°C, conforme indicado por Weimiao et al [61], porém esse intermediário não foi caracterizado dada a dificuldade encontrada para isolá-lo, e não foi dispendido um

esforço maior porque nesse momento fugia dos objetivos do trabalho. A etapa de desidratação em cada caso é bem definida e permitiu estimar o número de moléculas de água nas espécies conforme indicado na Tabela 4.2.

Em relação ao composto $\text{Ce}(\text{DCA})_3 \cdot \text{QNO} \cdot \text{EtOH}$, também, pertencente à primeira série isomorfa, as curvas TG/DTG e DSC (Fig.4.19) mostram três etapas distintas de perda de massa. A primeira etapa ocorre entre 25 e 171°C e corresponde à eliminação de etanol de maneira semelhantemente ao composto de La. A curva DSC mostra uma endoterma referente a esse evento ($T_{\text{pico}} = 87,3^\circ\text{C}$ e $\Delta H = 60 \text{ kJ/mol}$). A segunda e terceiras etapas são devidas à decomposição térmica da espécie $\text{Ce}(\text{DCA})_3 \cdot \text{QNO}$ que finaliza em aproximadamente 550°C com a formação de CeO_2 . Devido a oxidação do Ce(III) a Ce(IV), que nas condições experimentais é muito favorável, a energia liberada na decomposição térmica e a grande estabilidade do CeO_2 não ocorre a estabilização intermediária do respectivo oxicloreto de cério. A curva DSC mostra o início do processo de fusão em 204°C e o pico exotérmico ($T_{\text{pico}} = 208,1^\circ\text{C}$) caracterizando a espontaneidade do processo de decomposição térmica da espécie. No caso da decomposição térmica do sal $\text{Ce}(\text{DCA})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ a decomposição térmica da espécie anidra resulta diretamente em CeO_2 .

Figura 4.19- Curvas TG/DTG e DSC obtidas a 10°C/min e sob atmosfera dinâmica de ar (TG/DTG) e de N₂ (DSC) do composto de adição Ce(DCA)₃.QNO.EtOH.

Compostos de adição da segunda série isomorfa e seus sais hidratados

As curvas TG/DTG e DSC (Figura 4.20) do composto Eu(DCA)₃.QNO, como representativo da segunda série isomorfa, evidencia que a decomposição térmica ocorre em três etapas principais. Considerando os outros compostos da série esse número de etapas pode ser atribuída, a partir da curva DTG, como sendo quatro (Figuras 4.30, 4.32 e 4.34 do Apêndice C). Na primeira etapa, entre 25-400°C, a decomposição térmica da espécie ocorre rapidamente, assim como para os compostos da primeira série. Na temperatura de aproximadamente 400°C há a formação de um intermediário pouco estável, provavelmente, uma mistura complexa de cloretos e/ou oxicloretos na presença de material carbonáceo, formado a partir da carbonização do aminóxido aromático e dicloroacetato. Analogamente aos compostos da primeira série, esse intermediário mostrou-se como uma massa de coloração marron escura, devido à presença de carbono elementar e de aspecto característico de um material formado a partir de um processo de fusão. A curva DSC permite afirmar que a espécie Ln(DCA)₃.QNO funde e se decompõe rapidamente, observa-se um evento endotérmico seguido de

outro exotérmico (temperaturas de pico listadas da Tabela 4.30), numa estreita faixa de temperatura, que caracteriza a rápida e espontânea decomposição térmica da espécie. Entre 400 e 1000°C a perda de massa ocorre lentamente, devido a eliminação do material carbonáceo e andamento da decomposição da mistura complexa que claramente conduz à formação de oxicloreto para o composto de Eu. No entanto, para os outros compostos da série não se observa a formação de um patamar indicativo da estabilização do respectivo LnOCl ; ocorrendo diretamente a formação do óxido como produto final. No caso do composto de Gd observa-se uma pequena perda de massa entre 40 e 100°C ($\Delta m = 1,3\%$), que estequiometricamente corresponde a $\frac{1}{2}$ molécula de H_2O por fórmula mínima, porém como essa Δm inicia-se próximo à temperatura ambiente e pode ser atribuída à água de umidade. As equações de reação do Quadro 4.2 foram sugeridas para representar as etapas de decomposição térmica dos compostos de adição. Em todos os casos foi possível determinar a %Ln nos compostos em questão, a partir do respectivo óxido formado no final do processo térmico. Os dados termoanalíticos extraídos das curvas TG/DTG e DSC estão listados na Tabela 4.30.

Figura 4.20- Curvas TG/DTG e DSC obtidas a 10°C/min e sob atmosfera dinâmica de ar (TG/DTG) e de N_2 (DSC) do composto de adição $\text{Eu}(\text{DCA})_3.\text{QNO}$.

Com relação aos respectivos sais hidratados de Eu ao Dy, as curvas TG/DTG (Figuras 4.14b e Figuras 4.31, 4.33 e 4.35 do Apêndice C) evidenciam que a desidratação das espécies ocorre em uma ou duas etapas. A espécie anidra sofre rápida decomposição térmica em duas ou três etapas para a formação de LnOCl. Para esses sais de Eu-Dy, diferentemente, em relação aos compostos de adição é possível a estabilização do respectivo LnOCl, exceto para o sal de Tb. No caso desses sais, durante a decomposição térmica do dicloroacetato, a quantidade de material carbonáceo é menor devido a ausência do ligante orgânico e isso favorece a observação do patamar de estabilização do respectivo LnOCl. Em todos os casos o produto final corresponde ao óxido. Também, é possível a partir dos cálculos de perda massa sugerir a formação da espécie complexa $\text{Ln}(\text{OH})\text{Cl} \cdot x\text{HOH}$ na temperatura de aproximadamente 360°C , conforme indicado por Weimiao et al [61]. A etapa de desidratação em cada caso é bem definida e permitiu estimar o número de moléculas de água nas espécies conforme indicado na Tabela 4.2.

Compostos de adição da terceira série isomorfa e seus sais hidratados

Para os compostos da terceira série isomorfa (Ho ao Lu e Y), considerando o composto de Er como representativo da série, as curvas TG/DTG e DSC (Figura 4.21) mostram que a decomposição térmica ocorre em duas etapas principais. A primeira ocorre rapidamente entre 200 e 400°C e corresponde à conversão da espécie $\text{Er}(\text{DCA})_3 \cdot \text{QNO}$ no intermediário marron escuro, com aspecto de massa previamente fundida. A curva DSC confirma, a partir da endoterma ($T_{\text{pico}} = 226,1^\circ\text{C}$), que ocorre a fusão do composto e em seguida se decompõe espontaneamente e exotermicamente ($T_{\text{pico}} = 237,6^\circ\text{C}$). A segunda etapa corresponde a uma lenta e gradativa perda de massa entre 400 e 950°C devido à eliminação de carbono elementar formado na etapa anterior, como consequência do processo de carbonização do dicloroacetato e QNO. O produto final acima de 900°C , para todos os compostos da terceira série isomorfa, é o respectivo óxido. As curvas TG/DTG e DSC dos outros compostos da série estão ilustradas nas Figuras 4.36, 4.38, 4.40, 4.42 e 4.44 do Apêndice C. A Tabela 4.30 lista os dados termoanalíticos extraídos dessas curvas. As equações de reação do Quadro 4.2 foram sugeridas para representar as etapas de decomposição térmica dos

compostos de adição. Em todos os casos foi possível determinar a %Ln nos compostos em questão, a partir do respectivo óxido formado no final do processo térmico.

Figura 4.21- Curvas TG/DTG e DSC obtidas a 10°C/min e sob atmosfera dinâmica de ar (TG/DTG) e de N₂ (DSC) do composto de adição Er(DCA)₃.QNO

Similarmente as discussões apresentadas para os compostos da primeira e segunda série, estão apresentadas as curvas TG/DTG (Figura 4.15b e Figuras 4.37, 4.39, 4.41 e 4.45 do ApêndiceC) dos respectivos sais e uma breve discussão quanto ao comportamento térmico das espécies. Para os sais hidratados Ln(DCA)₃.xH₂O (Ln = Tm ao Lu e Y) as curvas TG/DTG evidenciam que a desidratação ocorre entre 100 e 200°C numa única etapa. A decomposição térmica do sal anidro ocorre rapidamente entre 250 e 400°C para a formação da espécie complexa de cloreto e oxiclreto na presença de material carbonáceo. Em todos os sais dessa série observa-se a parcial estabilização do respectivo LnOCl em aproximadamente 600°C, os quais são convertidos acima de 800°C ao respectivo óxido. A etapa de desidratação em cada caso é bem definida e permitiu estimar o número de moléculas de água nas espécies conforme indicado na Tabela 4.2.

Primeira série isomorfa

Segunda série isomorfa

Terceira série isomorfa

Quadro 4.2- Reações de decomposição térmica para as três séries isomorfas dos compostos $\text{Ln(DCA)}_3.\text{yQNO}.\text{wEtOH}$

Considerações finais sobre o comportamento térmico dos compostos de adição dos dicloracetatos de lantanídeos e a QNO

Observando os dados da Tabela 4.30 é possível verificar que as temperaturas de pico correspondentes à perda de massa da quinolina-N-óxido ($T_{\text{picoDTG}} 2$), a fusão ($T_{\text{picoDSC}} 2$) e da decomposição térmica ($T_{\text{picoDSC}} 3$), aumentam para os compostos de adição formados com os elementos lantanídeos localizados até o meio da série e diminuem para aqueles compostos formados com

os elementos a partir do meio da série lantanídica. Isto pode ser relacionado com o caráter iônico dos Ln (III) que diminui ao longo da série, ou seja, com a diminuição do raio iônico. Assim, esse aumento observado nas temperaturas mencionadas para os compostos de adição até o meio da série, possivelmente, pode ser explicado pelo fato desses compostos serem mais iônicos que os compostos do meio da série em diante, os quais são mais covalentes. Além disso, há um aumento do impedimento estérico com a contração lantanídica e isso conduz a uma predominância desse fator em relação à carga nuclear efetiva (que aumenta na série), facilitando a decomposição térmica. Este comportamento está ilustrado na Figura 4.22, onde se faz um relacionamento dessas temperaturas (°C) com o raio iônico (Å) da espécie Ln^{3+} . Observa-se, também, na Tabela 4.30 e Figura 4.22 que o processo de eliminação do EtOH que é endotérmico, ocorre em temperaturas de pico, nas curvas DSC, maiores no decorrer da série (Ce ao Sm).

No entanto, a temperatura do pico da DTG, correspondente a essa perda de massa diminui do Ce ao Sm, provavelmente devido a diminuição do raio iônico e do número de ligantes, isso está acordo com os valores de ΔH encontrados.

Figura 4.22- Relação dos dados de análise térmica com o raio iônico médio do Ln (III)

Tabela 4.30- Porcentagens de EtOH, LnOCl e Ln₂O₃, temperaturas de pico das curvas DTG e DSC e os valores de ΔH para os compostos de coordenação de dicloroacetatos com a QNO.

Compostos	%EtOH*		%LnOCl*		%Ln ₂ O ₃ *		T pico DTG 1 (°C)	T pico DTG 2 (°C)	T pico DSC 1 (°C)	ΔH 1 kJ/mol	T pico DSC 2 (°C)	T pico DSC 3 (°C)	r _f Ln ³⁺ (Å)
La	5,91	5,85	27,48	28,03	23,52	24,15	115,6	244,2	96,7	64	194,2	220,7	1,061
Ce	6,44	6,18			24,07	24,02	117,3	250,8	87,3	60	208,1	225,5	1,034
Pr	4,90	4,41	27,31	27,15	24,17	24,03	105,3	257,8	90,0	59	212,7	229,4	1,013
Nd	4,88	4,51	27,65	28,59	23,88	24,58	102,7	258,6	93,8	52	217,8	233,4	0,995
Sm	4,84	4,65	28,27	27,96	24,42	24,16	96,4	265,2	93,1	61	228,7	240,1	0,964
Eu			29,87	30,52	25,84	26,40		270,6			233,3	242,2	0,950
Gd			30,41	30,39	26,41	26,60	98,6	274,8	100,7	11	237,8	246,0	0,938
Tb			30,58	30,28	27,17	26,91		276,4			237,5	244,4	0,923
Dy			30,94	31,02	26,97	27,04		279,4			235,2	244,0	0,908
Ho					27,22	28,14		270,2			231,7	239,6	0,894
Er					27,47	28,00		268,2			226,1	237,6	0,881
Tm					27,64	28,59		258,1			218,1	226,5	0,869
Yb					28,07	28,55		257,5			208,4	245,7	0,858
Lu					28,26	29,65		252,3			202,2	220,9	0,848
Y					18,27	19,14		270,6			227,4	234,6	0,880

* Teores obtidos a partir da análise térmica

5. CONSIDERAÇÕES FINAIS

Este trabalho consiste na síntese e caracterização dos compostos de adição dos mono e dicloroacetatos de Ln (III) com a quinolina-N-óxido, mas primeiramente sintetizou-se e caracterizou-se os respectivos sais hidratados por análise elementar, titulação complexométrica e termogravimetria, com o objetivo de determinar o número de moléculas de água presentes nestes sais. Assim, obteve-se os sais de fórmulas gerais $\text{Ln}(\text{CA})_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ [$x = 2$ (Ln = La, Ce, Sm ao Ho e Y) e $x = 1,5$ (Ln = Pr e Nd)] e $\text{Ln}(\text{DCA})_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ [$x = 2$ (Ln = La, Ce, Pr e Sm), $x = 1,5$ (Ln = Nd), $x = 1,25$ (Ln = Eu, Dy, Ho, Er, Yb e Lu) e $x = 1$ (Ln = Gd, Tb, Tm e Y)].

As reações entre os mono e dicloroacetatos de Ln(III) hidratados com a QNO em meio não aquoso, conduziram à formação de compostos de fórmulas gerais $\text{Ln}(\text{CA})_3 \cdot \text{QNO}$ (Ln = La ao Ho e Y) e $\text{Ln}(\text{DCA})_3 \cdot y\text{QNO} \cdot w\text{EtOH}$ [$y = w = 8/9$ (Ln = La), $y = w = 1$ (Ln = Ce), $y = 1$ e $w = 3/4$ (Ln = Pr, Nd e Sm) e $y = 1$ e $w = 0$ (Ln = Eu ao Lu e Y)]. Esta estequiometria foi estabelecida a partir dos resultados de análise elementar, titulação complexométrica e, no caso dos compostos de adição de dicloroacetatos, a termogravimetria.

As medidas de condutância dos compostos de adição foram realizadas em DMF, pois os compostos são poucos solúveis nos solventes usuais. Os resultados indicaram comportamento de não eletrólitos tanto para os compostos de adição de monocloacetatos quanto para os de dicloroacetatos.

Os espectros de absorção no infravermelho mostraram que, em ambas as séries de compostos de adição, os ânions estão coordenados ao íon Ln^{3+} através dos átomos de oxigênio, mas os modos de coordenação são difíceis de serem estabelecidos sem o alicerce da difração de raios X (monocristal). Estes espectros indicaram que a QNO está coordenada ao íon metálico pelo oxigênio do grupo NO, mas através do infravermelho não foi possível detectar a presença de etanol nos compostos de adição de dicloroacetatos, devido às sobreposições das bandas do etanol com as bandas da quinolina-N-óxido e dos ânions dicloroacetatos. A coordenação do etanol foi evidenciada a partir dos dados de perda de massa obtidos nas curvas TG/DTG.

Os difratogramas de raios X indicaram quatro séries isomorfas para os compostos de adição de monocloroacetatos e três séries isomorfas para os compostos de dicloroacetatos. O comportamento térmico dos dicloroacetatos está de acordo com as três séries isomorfas.

Os espectros de absorção dos compostos de Nd mostraram que as interações metal-ligantes são de caráter eletrostáticos e através do parâmetro nefelauxético, fator de covalência e parâmetro de Sinha verificou-se que os compostos de dicloroacetados são mais iônicos que os compostos de monocloroacetatos e isso está de acordo com as constantes de ionização dos respectivos ácidos utilizados na síntese dos compostos de coordenação.

Os espectros de emissão dos compostos de adição, sugeriram como microsimetria mais provável a C_{3v} e C_{2v} , respectivamente para os compostos $\text{Eu}(\text{CA})_3.\text{QNO}$ e $\text{Eu}(\text{DCA})_3.\text{QNO}$, embora, aparentemente estes compostos possuem estruturas poliméricas.

O estudo do comportamento térmico, dos compostos de adição de dicloroacetatos, a partir das curvas TG/DTG e DSC, mostrou que a estabilidade térmica destes compostos aumentou com a diminuição do raio iônico até o meio da série lantanídica e do meio em diante diminui. Isto está de acordo com a contração lantanídica e com o aumento do caráter covalente das espécies Ln^{3+} .

6. APÊNDICES

APÊNDICE A

Glossário dos Minerais de Terras Raras [6]

A.1 – Boratos

<i>Braitschite-(Ce)</i>	$(\text{Ca}, \text{Na}_2)_7(\text{Ce}, \text{La})_2\text{B}_{22}\text{O}_{42} \cdot 7\text{H}_2\text{O}$
<i>Moydite-(Y)</i>	$(\text{Y}, \text{TR})[\text{B}(\text{OH})]\text{CO}_3$
<i>Pepposite-(Ce)</i>	$(\text{Ce}, \text{La})\text{Al}_2\text{B}_3\text{O}_9$

A.2 – Carbonatos, fluorocarbonatos e hidroxicarbonatos

<i>*Ambatoarinite</i>	$\text{Sr}_5(\text{La}, \text{Ce})(\text{CO}_3)_{17}\text{O}_3$
<i>Ancylite-(Ce)</i>	$\text{SrCe}(\text{CO}_3)_2\text{OH} \cdot \text{H}_2\text{O}$
<i>Baiyuneboite-(Ce)</i>	$\text{NaBaCe}_2(\text{CO}_3)_4\text{F}$
<i>Bastnäsite-(Ce)</i>	$(\text{Ce}, \text{La})(\text{CO}_3)\text{F}$
<i>Bastnäsite-(La)</i>	$(\text{La}, \text{Ce})(\text{CO}_3)\text{F}$
<i>Bastnäsite-(Y)</i>	$(\text{Y}, \text{Ce})(\text{CO}_3)\text{F}$
<i>Burbankite</i>	$(\text{Na}, \text{Ca})_3(\text{Sr}, \text{Ba}, \text{Ce})_3(\text{CO}_3)_5$
<i>Calcio-ancylite-(Ce)</i>	$(\text{Ca}, \text{Sr})\text{Ce}(\text{CO}_3)_2\text{OH} \cdot \text{H}_2\text{O}$
<i>Calcio-ancylite-(Nd)</i>	$(\text{Nd}, \text{Ce})_3\text{Ca}(\text{CO}_3)_4(\text{OH})_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$
<i>Calkinsite-(Ce)</i>	$(\text{Ce}, \text{La})_2(\text{CO}_3)_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$
<i>Carbocernaite</i>	$(\text{Ca}, \text{Na})(\text{Sr}, \text{Ce}, \text{Ba})(\text{CO}_3)_2$
<i>Cebaite-(Ce)</i>	$\text{Ba}_3\text{Ce}_2(\text{CO}_3)_5\text{F}_2$
<i>Cordylite-(Ce)</i>	$\text{Ba}(\text{Ce}, \text{La})_2(\text{CO}_3)_3\text{F}_2$
<i>Daqingshanite-(Ce)</i>	$(\text{Sr}, \text{Ca}, \text{Ba})_3(\text{Ce}, \text{La})\text{PO}_4(\text{CO}_3)_{3-x}(\text{OH}, \text{F}), x \approx 0,8$
<i>Donnayite-(Y)</i>	$\text{Sr}_3\text{NaCeY}(\text{CO}_3)_6 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$
<i>*Eisenkalkancylite</i>	Carbonato de TR, Fe e Ca
<i>Ewaldite</i>	$\text{Ba}(\text{Ca}, \text{Y}, \text{Na}, \text{K})(\text{CO}_3)_2$
<i>Gysinite-(Nd)</i>	$\text{Pb}(\text{Nd}, \text{La})(\text{CO}_3)_2(\text{OH}) \cdot \text{H}_2\text{O}$
<i>Huanghoite-(Ce)</i>	$\text{BaCe}(\text{CO}_3)_2\text{F}$
<i>Hydroxylbastnäsite-(Ce)</i>	$(\text{Ce}, \text{La})\text{CO}_3(\text{OH}, \text{F})$
<i>Hydroxylbastnäsite-(La)</i>	$(\text{La}, \text{Ce})\text{CO}_3(\text{OH}, \text{F})$
<i>Hydroxylbastnäsite-(Nd)</i>	$(\text{Nd}, \text{Ce}, \text{La})\text{CO}_3(\text{OH}, \text{F})$
<i>Khanneshite</i>	$(\text{Na}, \text{Ca})_3(\text{Ba}, \text{Sr}, \text{Ce}, \text{Ca})_3(\text{CO}_3)_5$
<i>Kimuraite-(Y)</i>	$\text{CaY}_2(\text{CO}_3)_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$
<i>Lanthanite-(Ce)</i>	$(\text{Ce}, \text{La})_2(\text{CO}_3)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$
<i>Lanthanite-(La)</i>	$(\text{La}, \text{Ce})_2(\text{CO}_3)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$
<i>Lanthanite-(Nd)</i>	$(\text{Nd}, \text{Ce}, \text{La})_2(\text{CO}_3)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$
<i>Lokkaite-(Y)</i>	$\text{CaY}_4(\text{CO}_3)_7 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$
<i>Mckelveyite-(Y)</i>	$\text{Ba}_3\text{Na}(\text{Ca}, \text{U})\text{Y}(\text{CO}_3)_6 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$
<i>Parisite-(Ce)</i>	$\text{Ca}(\text{Ce}, \text{La})_2(\text{CO}_3)_3\text{F}_2$
<i>Parisite-(Nd)</i>	$\text{Ca}(\text{Nd}, \text{Ce}, \text{La})_2(\text{CO}_3)_3\text{F}_2$
<i>Remondite-(Ce)</i>	$\text{Na}_3(\text{Ce}, \text{La}, \text{Ca}, \text{Na}, \text{Sr})_3(\text{CO}_3)_5$
<i>Röntgenite-(Ce)</i>	$\text{Ca}_2(\text{Ce}, \text{La})_3(\text{CO}_3)_5\text{F}_3$

A.2 – Continuação

<i>Sahamalite-(Ce)</i>	$(\text{Mg}, \text{Fe}^{2+}) (\text{Ce}, \text{La}, \text{Nd})_2 (\text{CO}_3)_4$
<i>Schuilingite-(Nd)</i>	$\text{PbCu}(\text{Nd}, \text{Gd}, \text{Sm}, \text{Y}) (\text{CO}_3)_3 \text{OH} \cdot 1,5 \text{H}_2\text{O}$
<i>Shomiokite-(Y)</i>	$\text{Na}_3 \text{Y} (\text{CO}_3)_3 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$
<i>Synchysite-(Ce)</i>	$\text{Ca}(\text{Ce}, \text{La}) (\text{CO}_3)_2 \text{F}$
<i>Synchysite-(Nd)</i>	$\text{Ca}(\text{Nd}, \text{Y}, \text{Gd}) (\text{CO}_3)_2 \text{F}$
<i>Synchysite-(Y)</i>	$\text{Ca}(\text{Y}, \text{Ce}) (\text{CO}_3)_2 \text{F}$
<i>Tengerite-(Y)</i>	$\text{CaY}_3 (\text{CO}_3)_4 (\text{OH})_3 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$
<i>Thorbastnäsité</i>	$\text{Th}(\text{Ca}, \text{Ce}) (\text{CO}_3)_2 \text{F}_2 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$
<i>Zhonghuacerite-(Ce)</i>	$\text{Ba}_2 \text{Ce} (\text{CO}_3)_3 \text{F}$

A.3 – Óxidos

<i>Aeschynite-(Ce)</i>	$(\text{Ce}, \text{Ca}, \text{Fe}, \text{Th}) (\text{Ti}, \text{Nb})_2 (\text{O}, \text{OH})_6$
<i>Aeschynite-(Nd)</i>	$(\text{Nd}, \text{Ce}, \text{Ca}, \text{Th}) (\text{Ti}, \text{Nb})_2 (\text{O}, \text{OH})_6$
<i>Aeschynite-(Y)</i>	$(\text{Y}, \text{Ca}, \text{Fe}, \text{Th}) (\text{Ti}, \text{Nb})_2 (\text{O}, \text{OH})_6$
<i>Brannerite</i>	$(\text{U}, \text{Ca}, \text{Y}, \text{Ce}) (\text{Ti}, \text{Fe})_2 \text{O}_6$
<i>Calciobetafite</i>	$(\text{Ca}, \text{TR}, \text{Th}, \text{U})_2 (\text{Nb}, \text{Ta}, \text{Ti})_2 \text{O}_7$
<i>*Calciosamarskite</i>	Niobato de TR(Y), U, Fe, Ca e Th
<i>*Cerhomilite</i>	Borosilicato de Ca, Be, Fe, Th e TR
<i>Cerianite-(Ce)</i>	$(\text{Ce}^{4+}, \text{Th}) \text{O}_2$
<i>Ceropyrochlore-(Ce)</i>	$(\text{Ce}, \text{Ca}, \text{Y}) (\text{Nb}, \text{Ta})_2 \text{O}_6 (\text{OH}, \text{F})$
<i>Cerotingstite-(Ce)</i>	$\text{CeW}_2 \text{O}_6 (\text{OH})_3$
<i>Crichtonite</i>	$(\text{Sr}, \text{La}, \text{Ce}, \text{Y}) (\text{Ti}, \text{Fe}^{3+}, \text{Mn})_{21} \text{O}_{36}$
<i>*Cuprovudyavrite</i>	Silicato de Cu, Ti e TR
<i>Davidite-(Ce)</i>	$(\text{Ce}, \text{La}) (\text{Y}, \text{U}, \text{Fe}^{2+}) (\text{Ti}, \text{Fe}^{3+})_{20} (\text{O}, \text{OH})_{38}$
<i>Davidite-(La)</i>	$(\text{La}, \text{Ce}) (\text{Y}, \text{U}, \text{Fe}^{2+}) (\text{Ti}, \text{Fe}^{3+})_{20} (\text{O}, \text{OH})_{38}$
<i>*Dysanalyte</i>	$(\text{Ca}, \text{Ce}, \text{Na}) (\text{Ti}, \text{Nb}, \text{Ta}) \text{O}_3$
<i>Euxenite-(Y)</i>	$(\text{Y}, \text{Ca}, \text{Ce}, \text{U}, \text{Th}) (\text{Nb}, \text{Ta}, \text{Ti})_2 \text{O}_6$
<i>Fergusonite-beta-(Ce)</i>	$(\text{Ce}, \text{La}, \text{Nd}) \text{NbO}_4$
<i>Fergusonite-beta-(Nd)</i>	$(\text{Nd}, \text{Ce}) \text{NbO}_4$
<i>Fergusonite-beta-(Y)</i>	YNbO_4
<i>Fergusonite-(Ce)</i>	$(\text{Ce}, \text{La}, \text{Nd}) \text{NbO}_4$
<i>Fergusonite-(Nd)</i>	$(\text{Nd}, \text{Ce}) \text{NbO}_4$
<i>Fergusonite-(Y)</i>	YNbO_4
<i>Fersmite</i>	$(\text{Ca}, \text{Ce}, \text{Na}) (\text{Nb}, \text{Ta}, \text{Ti})_2 (\text{O}, \text{OH}, \text{F})_6$
<i>Formanite-(Y)</i>	YTao_4
<i>Hibonite</i>	$(\text{Ca}, \text{Ce}) (\text{Al}, \text{Fe}, \text{Ti}, \text{Si}, \text{Mg})_{12} \text{O}_{19}$
<i>*Irinite</i>	$(\text{Na}, \text{Ce}, \text{Th})_{1-x} (\text{Ti}, \text{Nb}) (\text{O}, \text{OH})_3$
<i>Ishikawaite</i>	Próximo de $(\text{U}, \text{Fe}, \text{Y}, \text{Ce}) (\text{Nb}, \text{Ta}) \text{O}_4$
<i>*Knopite</i>	$(\text{Ca}, \text{Ti}, \text{Ce}_2) \text{O}_3$
<i>Kobeite-(Y)</i>	$(\text{Y}, \text{U}) (\text{Ti}, \text{Nb})_2 (\text{O}, \text{OH})_6$
<i>*Lessingite</i>	$\text{Ca}_2 \text{Ce}_4 \text{Si}_3 \text{O}_{13} (\text{OH})_2$
<i>Loparite-(Ce)</i>	$(\text{Ce}, \text{La}, \text{Na}, \text{Ca}, \text{Sr}) (\text{Ti}, \text{Nb}) \text{O}_3$
<i>*Loranskite-(Y)</i>	$(\text{Y}, \text{Ce}, \text{Ca}) \text{ZrTaO}_6$
<i>Loveringite</i>	$(\text{Ca}, \text{Ce}) (\text{Ti}, \text{Fe}^{3+}, \text{Cr}, \text{Mg})_{21} \text{O}_{38}$

A.3- Continuação

<i>Lucasite-(Ce)</i>	$\text{CeTi}_2(\text{O}, \text{OH})_6$
<i>Murataite</i>	$(\text{Na}, \text{Y})_4(\text{Zn}, \text{Fe})_3(\text{Ti}, \text{Nb})_6\text{O}_{18}(\text{F}, \text{OH})_4$
<i>Niobo-aeschynite-(Ce)</i>	$(\text{Ce}, \text{Ca}, \text{Th})(\text{Nb}, \text{Ti})_2(\text{O}, \text{OH})_6$
<i>Niobo-aeschynite-(Nd)</i>	$(\text{Nd}, \text{Ce})(\text{Nb}, \text{Ti})_2(\text{O}, \text{OH})_6$
<i>*Pisekite</i>	$(\text{Y}, \text{As}, \text{Ca}, \text{Fe}, \text{U})(\text{Nb}, \text{Ti}, \text{Ta})\text{O}_4$
<i>Plumbopyrochlore</i>	$(\text{Pb}, \text{Y}, \text{U}, \text{Ca})_{2-x}\text{Nb}_2\text{O}_6(\text{OH})$
<i>Polycrase-(Y)</i>	$(\text{Y}, \text{Ca}, \text{Ce}, \text{U}, \text{Th})(\text{Ti}, \text{Nb}, \text{Ta})\text{O}_6$
<i>*Polymignite</i>	$\approx \text{zirconolite}$
<i>*Priorite</i>	$\approx \text{aeschynite-(Y)}$
<i>*Risörite</i>	$(\text{Y}, \text{Er})(\text{Nb}, \text{Ti}, \text{Ta})(\text{O}, \text{OH})_4$
<i>Samarskite-(Y)</i>	$(\text{Y}, \text{Ce}, \text{U}, \text{Fe}^{3+})_3(\text{Nb}, \text{Ta}, \text{Ti})_5\text{O}_{16}$
<i>*Scheteligite</i>	$(\text{Ca}, \text{Fe}, \text{Mn}, \text{Sb}, \text{Bi}, \text{Y})_2(\text{Ti}, \text{Ta}, \text{Nb}, \text{W})_2(\text{O}, \text{OH})_7$
<i>Tantalaeschynite-(Y)</i>	$(\text{Y}, \text{Ce}, \text{Ca})(\text{Ta}, \text{Ti}, \text{Nb})_2\text{O}_6$
<i>Tanteuxenite-(Y)</i>	$(\text{Y}, \text{Ce}, \text{Ca})(\text{Ta}, \text{Ti}, \text{Nb})_2(\text{O}, \text{OH})_6$
<i>Uranmicrolite</i>	$(\text{U}, \text{Ca}, \text{Ce})_2(\text{Ta}, \text{Nb})_5\text{O}_6(\text{OH}, \text{F})$
<i>Uranopolycrase</i>	$(\text{U}, \text{Y})(\text{Ti}, \text{Nb})_2\text{O}_6$
<i>Uranpyrochlore</i>	$(\text{U}, \text{Ca}, \text{Ce})_2(\text{Nb}, \text{Ta})_2\text{O}_6(\text{OH}, \text{F})$
<i>Vigezzite</i>	$(\text{Ca}, \text{Ce})(\text{Nb}, \text{Ta}, \text{Ti})_2\text{O}_6$
<i>Yttrobetafite-(Y)</i>	$(\text{Y}, \text{U}, \text{Ce})_2(\text{Ti}, \text{Nb}, \text{Ta})_2\text{O}_6\text{OH}$
<i>Yttrocolumbite-(Y)</i>	$(\text{Y}, \text{U}, \text{Fe}^{2+})(\text{Nb}, \text{Ta})\text{O}_4$
<i>Yttrocrasite-(Y)</i>	$(\text{Y}, \text{Th}, \text{Ca}, \text{U})(\text{Ti}, \text{Fe}^{3+})_2(\text{O}, \text{OH})_6$
<i>Yttropyrochlore-(Y)</i>	$(\text{Y}, \text{Na}, \text{Ca}, \text{U})_{1-2}(\text{Nb}, \text{Ta}, \text{Ti})_2(\text{O}, \text{OH})_7$
<i>Yttrotantalite-(Y)</i>	$(\text{Y}, \text{U}, \text{Fe}^{2+})(\text{Ta}, \text{Nb})\text{O}_4$
<i>Yttrotungstite-(Y)</i>	$\text{YW}_2\text{O}_6(\text{OH})_3$
<i>Zirconolite</i>	$(\text{Ca}, \text{Th}, \text{U}, \text{TR})\text{Zr}(\text{Ti}, \text{Nb}, \text{Fe})_2\text{O}_7$
<i>Zirkelite</i>	$(\text{Ti}, \text{Ca}, \text{Zr})\text{O}_{2-x}(\text{ver também zirconolite})$

A.4 –Haletos

<i>Fluocerite-(Ce)</i>	$(\text{Ce}, \text{La})\text{F}_3$
<i>Fluocerite-(La)</i>	$(\text{La}, \text{Ce})\text{F}_3$
<i>Gagarinite-(Y)</i>	$\text{NaCaY}(\text{F}, \text{Cl})_6$
<i>Tveitite-(Y)</i>	$\text{Ca}_{1-x}\text{Y}_x\text{F}_{2+x}$
<i>*Yttrocerite</i>	$(\text{Ca}, \text{Ce}, \text{Y}, \text{La})\text{F}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$
<i>*Yttroflurite</i>	$(\text{Ca}, \text{Y})\text{F}_{2-3}$

A.5 – Silicatos

<i>Agrellite</i>	$\text{Na}(\text{Ca}, \text{TR})_2\text{Si}_4\text{O}_{10}\text{F}$
<i>Allanite-(Ce)</i>	$(\text{Ce}, \text{Ca}, \text{Y})_2(\text{Al}, \text{Fe}^{3+})_3(\text{SiO}_4)_3\text{OH}$
<i>Allanite-(Y)</i>	$(\text{Y}, \text{Ce}, \text{Ca})_2(\text{Al}, \text{Fe}^{3+})_3(\text{SiO}_4)_3\text{OH}$
<i>*Alumobriholite</i>	$(\text{Ca}, \text{Ce}, \text{Y})_2(\text{Al}, \text{Fe})_2[(\text{Si}, \text{Al}, \text{P})_4]_3(\text{F}, \text{O})$
<i>*Anderbergite</i>	Hidro Silicato de Zr, Ca e TR
<i>Ashcroftine-(Y)</i>	$\text{K Na Ca Y}_2\text{Si}_6\text{O}_{12}(\text{OH}) \cdot 4\text{H}_2\text{O}$
<i>*Beckelite</i>	$\text{Ca}_3(\text{Ce}, \text{La}, \text{Y})_4(\text{Si}, \text{Zr})_3\text{O}_{15}$
<i>*Bilibinite</i>	Silicato hidratado de U, Pb e TR
<i>*Bodenite</i>	Aluminossilicato de Ca, Fe^{2+} e TR
<i>Britholite-(Ce)</i>	$(\text{Ce}, \text{Ca})_5(\text{SiO}_4, \text{PO}_4)_3(\text{OH}, \text{F})$
<i>Britholite-(Y)</i>	$(\text{Y}, \text{Ca})_5(\text{SiO}_4, \text{PO}_4)_3(\text{OH}, \text{F})$
<i>Byelorussite-(Ce)</i>	$\text{NaMnBa}_2\text{Ce}_2\text{Ti}_2\text{Si}_8\text{O}_{26}(\text{F}, \text{OH}) \cdot \text{H}_2\text{O}$
<i>Calciogadolinite</i>	$(\text{Y}, \text{Ca})_2(\text{Fe}^{2+}, \text{Fe}^{3+})\text{Be}_2\text{Si}_2(\text{O}, \text{OH})_{10}$
<i>*Calcybeborosilite</i>	$(\text{TR}, \text{Ca})_2(\text{B}, \text{Be})_2\text{Si}_2\text{O}_8(\text{OH})_2$
<i>Cappelenite-(Y)</i>	$\text{Ba}(\text{Y}, \text{Ce})_6\text{Si}_3\text{B}_6\text{O}_{24}\text{F}_2$
<i>Caysichite-(Y)</i>	$\text{Y}_2(\text{Ca}, \text{Gd})_2\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{CO}_3)_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$
<i>Cerite-(Ce)</i>	$(\text{Ce}, \text{Ca})_9(\text{Mg}, \text{Fe}^{2+})\text{Si}_7(\text{O}, \text{OH}, \text{F})_{28}$
<i>Cervandonite-(Ce)</i>	$(\text{Ce}, \text{Nd}, \text{La})(\text{Fe}, \text{Ti}, \text{Al})_3(\text{Si}, \text{As})_3\text{O}_{13}$
<i>Chevkinite</i>	$(\text{Ca}, \text{Ce}, \text{Th})_4(\text{Fe}^{2+}, \text{Mg})_2(\text{Ti}, \text{Fe}^{3+})_3\text{Si}_4\text{O}_{22}$
<i>Dissakisite-(Ce)</i>	$\text{Ca}(\text{Ce}, \text{Y})\text{MgAl}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}(\text{OH})$
<i>Dollaseite-(Ce)</i>	$\text{CaCeMg}_2\text{AlSi}_3\text{O}_{16}(\text{OH})\text{F}$
<i>*Erdmannite</i>	Aluminossilicato de TR, Fe e Ca
<i>*Eucrasite</i>	Silicato de Th, Ca, Na e TR
<i>*Eucolite</i>	$\cong \text{eudialyte}$
<i>Eudialyte</i>	$\text{Na}_4(\text{Ca}, \text{Ce})_2(\text{Fe}^{2+}, \text{Mn}, \text{Y})\text{ZrSi}_8\text{O}_{12}(\text{O}, \text{Cl})$
<i>*Freyalite</i>	$(\text{Th}, \text{Ce})\text{SiO}_4$
<i>Gadolinite-(Ce)</i>	$(\text{Ce}, \text{La}, \text{Nd}, \text{Y})_2\text{Fe}^{2+}\text{Be}_2\text{Si}_2\text{O}_{10}$
<i>Gadolinite-(Y)</i>	$\text{Y}_2\text{Fe}^{2+}\text{Be}_2\text{Si}_2\text{O}_{10}$
<i>Götsenite</i>	$(\text{Ca}, \text{Na}, \text{TR})_3(\text{Ti}, \text{Al})\text{Si}_2\text{O}_7(\text{F}, \text{OH})_2$
<i>Hellandite-(Y)</i>	$(\text{CaY})_6(\text{AlFe}^{3+})\text{Si}_4\text{B}_4\text{O}_{20}(\text{OH})_4$
<i>Hingganite-(Ce)</i>	$\text{CeBeSiO}_4\text{OH}$
<i>Hingganite-(Y)</i>	$(\text{Y}, \text{Yb}, \text{Er})\text{BeSiO}_4\text{OH}$
<i>Hingganite-(Yb)</i>	$(\text{Yb}, \text{Y})\text{BeSiO}_4\text{OH}$
<i>*Hydrocerite</i>	$(\text{Ce}, \text{Th}, \text{Ca})(\text{Al}, \text{Fe}, \text{Ti}, \text{Nb})(\text{Si}, \text{P})_2\text{O}_7 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$
<i>Imoriite-(Y)</i>	$\text{Y}_2\text{SiO}_4\text{CO}_3$
<i>Ilimaussite-(Ce)</i>	$\text{Ba}_2\text{Na}_4\text{CeFe}^{3+}\text{Nb}_2\text{Si}_8\text{O}_{28} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$
<i>*Ilmajokite</i>	$(\text{Na}, \text{Ca}, \text{Ba})_2\text{TiSi}_3\text{O}_5(\text{OH})_{10} \cdot n\text{H}_2\text{O}$
<i>Iraqite-(La)</i>	$\text{K}(\text{La}, \text{Ce}, \text{Th})_2(\text{Ca}, \text{Na})_4(\text{Si}, \text{Al})_{16}\text{O}_{40}$
<i>Joaquinite-(Ce)</i>	$\text{Ba}_2\text{NaCe}_2\text{Fe}^{2+}(\text{Ti}, \text{Nb})_2\text{Si}_8\text{O}_{26}(\text{OH}, \text{F}) \cdot \text{H}_2\text{O}$
<i>*Johnstrupite</i>	$\cong \text{Mosandrite}$
<i>Kainosite-(Y)</i>	$\text{Ca}_2(\text{Y}, \text{Ce})_2\text{Si}_4\text{O}_{12}\text{CO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$
<i>Karnasurtite-(Ce)</i>	$(\text{Ce}, \text{La}, \text{Th})(\text{Ti}, \text{Nb})(\text{Al}, \text{Fe}^{3+})(\text{Si}, \text{P})_2\text{O}_7(\text{OH})_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$
<i>Keivyite-(Y)</i>	$(\text{Y}, \text{Yb})_2\text{Si}_2\text{O}_7$
<i>Keivyite-(Yb)</i>	$(\text{Yb}, \text{Y})_2\text{Si}_2\text{O}_7$
<i>Kuliokite-(Y)</i>	$\text{Y}_4\text{Al}(\text{SiO}_4)_2(\text{OH})_2\text{F}_5$
<i>*Manganosteenstrupine</i>	$(\text{La}, \text{Th}, \text{Ca})\text{MnSiO}_3(\text{OH})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

A.5- Continuação

<i>Melanocerite-(Ce)</i>	$(\text{Ce,Ca})_5(\text{Si,B})_3\text{O}_{12}(\text{OH,F}) \cdot n\text{H}_2\text{O}$
<i>Minasgeraisite-(Y)</i>	$\text{Y}_2\text{CaBe}_2\text{Si}_2\text{O}_{10}$
<i>Miserite</i>	$\text{K}(\text{Ca,Ce})_4\text{Si}_5\text{O}_{13}(\text{OH})_3$
<i>Monteregianite-(Y)</i>	$(\text{Na,K})_6(\text{Y,Ca})_2\text{Si}_{16}\text{O}_{38} \cdot 10\text{H}_2\text{O}$
<i>Mosandrite</i>	$(\text{Ca,Na,Ce})_{12}(\text{Ti,Zr})_2\text{Si}_7\text{O}_{31}\text{H}_6\text{F}_4$
<i>*Muromontite</i>	Próximo de $\text{Be}_2\text{FeY}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$
<i>Nacareniobsite-(Ce)</i>	$\text{NbNa}_3\text{Ca}_3(\text{Ce,La,Nd})(\text{Si}_2\text{O}_7)_2\text{OF}_3$
<i>Nordite-(Ce)</i>	$(\text{Ce,La})(\text{Sr,Ca})\text{Na}_2(\text{Na,Mn})(\text{Zn,Mg})\text{Si}_6\text{O}_{17}$
<i>Nordite-(La)</i>	$(\text{La,Ce})(\text{Sr,Ca})\text{Na}_2(\text{Na,Mn})(\text{Zn,Mg})\text{Si}_6\text{O}_{17}$
<i>Okanoganite-(Y)</i>	$(\text{Na,Ca})_3(\text{Y,Ce})_{12}\text{Si}_6\text{B}_2\text{O}_{27}\text{F}_{14}$
<i>*Orthite</i>	$\approx \text{Allanite-(Ce)}$
<i>Orthojoaquinite-(Ce)</i>	$\text{Ba}_2\text{NaCe}_2\text{Fe}^{2+}\text{Ti}_2\text{Si}_8\text{O}_{26}(\text{O,OH}) \cdot \text{H}_2\text{O}$
<i>Perrierite</i>	$(\text{Ca,Ce,Th})_4(\text{Mg,Fe}^{2+})_2(\text{TiFe}^{3+})\text{Si}_4\text{O}_{22}$
<i>*Rinkite</i>	$\approx \text{mosandrite}$
<i>*Rinkolite</i>	$\approx \text{mosandrite}$
<i>Rowlandite-(Y)</i>	$(\text{Y,Fe,Ce})_3(\text{SiO}_4)_2(\text{F,OH})$
<i>Saryarkite-(Y)</i>	$\text{Ca}(\text{Y,Th})\text{Al}_5(\text{SiO}_4)_2(\text{PO}_4,\text{SO}_4)_2(\text{OH})_7 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
<i>Sazhinite-(Ce)</i>	$\text{Na}_3\text{CeSi}_6\text{O}_{15} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
<i>Semenovite</i>	$(\text{Ca,Ce,La,Na})_{12}(\text{Si,Be})_{20}\text{O}_{40}(\text{O,OH,F})_8 \cdot \text{H}_2\text{O}$
<i>*Shentulite</i>	Próximo de $(\text{Th,Fe} < \text{Ca,Ce})[\text{Si,P,As}]_4\text{O}_4\text{CO}_3\text{OH}$
<i>Steenstrupine-(Ce)</i>	$\text{Na}_{14}\text{Ce}_6\text{Mn}^{2+}\text{Mn}^{3+}\text{Fe}^{2+}_2(\text{Zr,Th})\text{Si}_6\text{O}_{18})_2(\text{PO}_4)_7 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$
<i>Stillwellite-(Ce)</i>	$(\text{Ce,La,Ca})\text{BSiO}_5$
<i>Strontiochevkinite</i>	$(\text{Sr,La,Ce,Ca})_4(\text{Fe}^{2+},\text{Fe}^{3+})_2(\text{Ti,Zr})_4\text{Si}_4\text{O}_{22}$
<i>Tadzhikite-(Y)</i>	$\text{Ca}_3(\text{Y,Ce})_2(\text{Ti,Al,Fe})\text{B}_4\text{Si}_4\text{O}_{22}$
<i>Thalenite-(Y)</i>	$\text{Y}_3\text{Si}_3\text{O}_{10}\text{OH}$
<i>Thortveitite</i>	$(\text{Sc,Y})_2\text{Si}_2\text{O}_7$
<i>Tombarthite-(Y)</i>	$\text{Y}_4(\text{Si,H}_4)_4\text{O}_{12-x}(\text{OH})_{4+2x}$
<i>Törnebohmite-(Ce)</i>	$(\text{Ce,La})_2\text{Al}(\text{SiO}_4)_2\text{OH}$
<i>Törnebohmite-(La)</i>	$(\text{La,Ce})_2\text{Al}(\text{SiO}_4)_2\text{OH}$
<i>Tranquillityite</i>	$\text{Fe}^{2+}_8(\text{Zr,Y})_2\text{Ti}_3\text{Si}_3\text{O}_{24}$
<i>Trimounsie-(Y)</i>	$\text{Y}_2\text{Ti}_2\text{SiO}_9$
<i>Tritomite-(Ce)</i>	$(\text{Ce,La,Y,Th})_5(\text{Si,B})_3(\text{O,OH,F})_{13}$
<i>Tritomite-(Y)</i>	$(\text{Y,Ca,La,Fe}^{2+})_5(\text{Si,B,Al})_3(\text{O,OH,F})_{13}$
<i>Tundrite-(Ce)</i>	$\text{Na}_3(\text{Ce,La})_4(\text{Ti,Nb})_2(\text{SiO}_4)_2(\text{CO}_3)_3\text{O}_4(\text{OH}) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
<i>Tundrite-(Nd)</i>	$\text{Na}_3(\text{Nd,La})_4(\text{Ti,Nb})_2(\text{SiO}_4)_2(\text{CO}_3)_3\text{O}_4(\text{OH}) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
<i>Vyuntspakhite-(Y)</i>	$\text{Y}_4\text{Al}_3\text{Si}_5\text{O}_{18}(\text{OH})_5$
<i>Wöhlerite</i>	$\text{Na}(\text{Ca,TR})_2(\text{Zr,Nb})\text{Si}_2\text{O}_7(\text{O,OH,F})_2$
<i>Yfisite-(Y)</i>	$(\text{Y,Dy,Er})_4(\text{Ti,Sn})\text{O}(\text{SiO}_4)_2(\text{F,OH})_6$
<i>Yttrialite-(Y)</i>	$(\text{Y,Th})_2\text{Si}_2\text{O}_7$

A.6 – Fosfatos

<i>Belovite-(Ce)</i>	$(\text{Sr}_3, \text{Na}, \text{Ce})_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$
<i>Brockite</i>	$(\text{Ca}, \text{Th}, \text{Ce})(\text{PO}_4) \cdot \text{H}_2\text{O}$
<i>Cheralite</i>	$(\text{Ca}, \text{Ce}, \text{Th})(\text{P}, \text{Si})\text{O}_4$
<i>Churchite-(Y)</i>	$\text{YPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
<i>*Fenhuanglite</i>	$(\text{Na}, \text{Ca}, \text{Ce}, \text{Th})_5(\text{P}, \text{Si})_3\text{O}_{12}(\text{OH}, \text{F})$
<i>Florencite-(Ce)</i>	$\text{CeAl}_3(\text{PO}_4)_2(\text{OH})_6$
<i>Florencite-(La)</i>	$(\text{La}, \text{Ce})\text{Al}_3(\text{PO}_4)_2(\text{OH})_6$
<i>Florencite-(Nd)</i>	$(\text{Nd}, \text{Ce})\text{Al}_3(\text{PO}_4)_2(\text{OH})_6$
<i>Fluorapatite</i>	$(\text{Ca}, \text{TR}, \text{Na})_5(\text{PO}_4)_3(\text{F}, \text{OH})$
<i>Francoisite-(Nd)</i>	$(\text{Nd}, \text{Ce}, \text{Sm})(\text{UO}_2)_3\text{O}(\text{OH})(\text{PO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
<i>*Koivinite</i>	$\text{YAl}_5(\text{PO}_4)_4(\text{OH})_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
<i>Laplandite-(Ce)</i>	$\text{Na}_4\text{CeTiPO}_4\text{Si}_7\text{O}_{18} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$
<i>Monazite-(Ce)</i>	$(\text{Ce}, \text{La}, \text{Nd}, \text{Th})\text{PO}_4$
<i>Monazite-(La)</i>	$(\text{La}, \text{Ce}, \text{Nd})\text{PO}_4$
<i>Monazite-(Nd)</i>	$(\text{Nd}, \text{La}, \text{Ce})\text{PO}_4$
<i>*Ningyoite</i>	$(\text{U}, \text{Ca}, \text{Ce})(\text{PO}_4) \cdot n\text{H}_2\text{O}$
<i>Petersite-(Y)</i>	$(\text{Ca}, \text{Fe}^{2+}, \text{Y}, \text{Ce})\text{Cu}_6(\text{PO}_4)_3(\text{OH})_6 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$
<i>Phosinaite</i>	$\text{Na}_3(\text{Ca}, \text{Ce})\text{SiPO}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$
<i>*Phosphocerite</i>	$(\text{La}, \text{Ce})\text{PO}_4$
<i>Rhabdophane-(Ce)</i>	$(\text{Ce}, \text{La})\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$
<i>Rhabdophane-(La)</i>	$(\text{La}, \text{Ce})\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$
<i>Rhabdophane-(Nd)</i>	$(\text{Nd}, \text{Ce}, \text{La})\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$
<i>*Smirnovkite</i>	$(\text{Th}, \text{Ce}, \text{Ca})(\text{P}, \text{Si}, \text{Al})(\text{O}, \text{F}, \text{OH})_5$
<i>Vitusite-(Ce)</i>	$\text{Na}_3(\text{Ce}, \text{La}, \text{Nd})(\text{PO}_4)_2$
<i>*Vudycavrite</i>	Próximo de $\text{Ce}_2\text{Ti}_3\text{O}_9 \cdot n\text{SiO}_2 \cdot m\text{H}_2\text{O}$
<i>Xenotime-(Y)</i>	YPO_4

A.7 – Arsenatos, sulfatos e vanadatos

<i>*Agardite-(Ce)</i>	Ver Agardite-(La)
<i>Agardite-(La)</i>	$(\text{La}, \text{Ca})\text{Cu}_6(\text{AsO}_4)_3(\text{OH})_6 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$
<i>Agardite-(Y)</i>	$(\text{Y}, \text{Ca})\text{Cu}_6(\text{AsO}_4)_3(\text{OH})_6 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$
<i>Arsenoflorencite-(Ce)</i>	$(\text{Ce}, \text{La})\text{Al}_3(\text{AsO}_4, \text{PO}_4)_2(\text{OH})_6$
<i>Arsenoflorencite-(La)</i>	$\text{LaAl}_3(\text{AsO}_4)_2(\text{OH})_6$
<i>Arsenoflorencite-(Nd)</i>	$\text{NdAl}_3(\text{AsO}_4)_2(\text{OH})_6$
<i>Chernovite-(Y)</i>	YAsO_4
<i>Chukhrovite-(Ce)</i>	$\text{Ca}_3(\text{Y}, \text{Ce})\text{Al}_2(\text{SO}_4)\text{F}_{13} \cdot 10\text{H}_2\text{O}$
<i>Chukhrovite-(Y)</i>	$\text{Ca}_3(\text{Ce}, \text{Y})\text{Al}_2(\text{SO}_4)\text{F}_{13} \cdot 10\text{H}_2\text{O}$
<i>Gasparite-(Ce)</i>	$(\text{Ce}, \text{TR})\text{AsO}_4$
<i>Goudeyite</i>	$\text{Cu}_6(\text{Al}, \text{Y})(\text{AsO}_4)_3(\text{OH})_6 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$
<i>Kemmlitzite</i>	$(\text{Sr}, \text{Ce})\text{Al}_3\text{AsO}_4\text{SO}_4(\text{OH})_6$
<i>Mineevite-(Y)</i>	$\text{Na}_{25}\text{Ba}(\text{Y}, \text{Gd}, \text{Dy})_2(\text{CO}_3)_{11}(\text{HCO}_3)_4(\text{SO}_4)_2\text{F}_2\text{Cl}$
<i>*Paranite-(Y)</i>	$\text{Ca}_y\text{YAsO}_4(\text{WO}_4)_2$
<i>Retzian-(Ce)</i>	$\text{Mn}_2\text{CeAsO}_4(\text{OH})_4$
<i>Retzian-(La)</i>	$(\text{Mn}, \text{Mg})_2(\text{La}, \text{Ce}, \text{Nd})\text{AsO}_4(\text{OH})_4$
<i>Retzian-(Nd)</i>	$\text{Mn}_2(\text{Nd}, \text{Ce}, \text{La})\text{AsO}_4(\text{OH})_4$
<i>Wakefieldite-(Ce)</i>	$(\text{Ce}, \text{Pb}^{2+}, \text{Pb}^{4+})\text{VO}_4$
<i>Wakefieldite-(Y)</i>	YVO_4

A.8 – Uranyl-carbonatos e uranyl-silicatos

<i>Astrocyanite-(Ce)</i>	$\text{Cu}_2(\text{CeNd})_2\text{UO}_2(\text{CO}_3)_5(\text{OH})_2 \cdot 1,5\text{H}_2\text{O}$
<i>Bijvoetite-(Y)</i>	$(\text{Y}, \text{Dy})_2(\text{UO}_2)_4(\text{CO}_3)_4(\text{OH})_6 \cdot 11\text{H}_2\text{O}$
<i>Kamotoite-(Y)</i>	$4\text{UO}_3 \cdot \text{Y}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{CO}_2 \cdot 14,5\text{H}_2\text{O}$
<i>Lepersonnite-(Gd)</i>	$\text{CaO}(\text{Gd}, \text{Y})_2\text{O}_3 \cdot 24\text{UO}_3 \cdot 8\text{CO}_2 \cdot 4\text{SiO}_2 \cdot 60\text{H}_2\text{O}$
<i>Shabaite-(Nd)</i>	$\text{Ca}(\text{Nd}, \text{Sm}, \text{Y})_2\text{UO}_2(\text{CO}_3)_4(\text{OH})_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

*espécies minerais variantes ou não bem caracterizadas

APÊNDICE B

Alguns Cristais e Minérios de Terras Raras [6]

Figura 2.7 - Cristal de kainosita

Figura 2.8 - Cristal de sinchisita

Figura 2.9 - Cristal de gadolinita

Figura 2.10 - Cristal de davidita

Figura 2.11 - Cristal de allanita

Figura 2.12 - Minério de fluorocarbonato-quartzo de terras raras

Figura 2.13 - Minério de fluorocarbonato de terras raras (RF) + quartzo (Q)

Figura 2.14 - Minério de fluorocarbonato de terras raras (RF) sobreposto pela fenakita (PH) + fluorita (F)

Figura 2.15 - Minério de fluorocarbonato de terras raras (RF) sobreposto pela ankerita (AK) + pirita (P)

APÊNDICE C

Curvas TG/DTG dos $\text{Ln}(\text{DCA})_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ e $\text{Ln}(\text{DCA})_3 \cdot y\text{QNO} \cdot w\text{EtOH}$ Obtidas Utilizando Razão de Aquecimento de $10^\circ\text{C}/\text{min}$, em Atmosfera Dinâmica de ar ($50 \text{ mL}/\text{min}$) e DSC dos compostos $\text{Ln}(\text{DCA})_3 \cdot y\text{QNO} \cdot w\text{EtOH}$, Obtidas Utilizando Razão de Aquecimento de $10^\circ\text{C}/\text{min}$, em Atmosfera Dinâmica de Nitrogênio ($100 \text{ mL}/\text{min}$)

Figura 4.23 - Curvas TG/DTG obtidas a $10^\circ\text{C}/\text{min}$ e sob atmosfera dinâmica de ar do carboxilato hidratado $\text{Ce}(\text{DCA})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

Figura 4.24 - Curvas TG/DTG e DSC obtidas a 10°C/min e sob atmosfera dinâmica de ar (TG/DTG) e de N₂ (DSC) do composto de adição Pr(DCA)₃.QNO._{3/4}EtOH

Figura 4.25 - Curvas TG/DTG obtidas a 10°C/min e sob atmosfera dinâmica de ar do carboxilato hidratado Pr(DCA)₃.2H₂O

Figura 4.26 - Curvas TG/DTG e DSC obtidas a 10°C/min e sob atmosfera dinâmica de ar do composto de adição $\text{Nd(DCA)}_3\text{.QNO.3/4EtOH}$

Figura 4.27- Curvas TG/DTG obtidas a 10°C/min e sob atmosfera dinâmica de ar do carboxilato hidratado $\text{Nd(DCA)}_3\text{.1,5H}_2\text{O}$

Figura 4.28- Curvas TG/DTG e DSC obtidas a 10°C/min e sob atmosfera dinâmica de ar (TG/DTG) e de N₂ (DSC) do composto de adição $\text{Sm(DCA)}_3\text{.QNO.3/4EtOH}$

Figura 4.29- Curvas TG/DTG obtidas a 10°C/min e sob atmosfera dinâmica de ar do carboxilato hidratado $\text{Sm(DCA)}_3\text{.2H}_2\text{O}$

Figura 4.30 - Curvas TG/DTG e DSC obtidas a 10°C/min e sob atmosfera dinâmica de ar (TG/DTG) e de N_2 (DSC) do composto de adição $\text{Gd}(\text{DCA})_3 \cdot \text{QNO}$

Figura 4.31- Curvas TG/DTG obtidas a 10°C/min e sob atmosfera dinâmica de ar do carboxilato hidratado $\text{Gd}(\text{DCA})_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$

Figura 4.32- Curvas TG/DTG e DSC obtidas a 10°C/min e sob atmosfera dinâmica de ar (TG/DTG) e de N₂ (DSC) do composto de adição Tb(DCA)₃.QNO

Figura 4.33 - Curvas TG/DTG obtidas a 10°C/min e sob atmosfera dinâmica de ar do carboxilato hidratado Tb(DCA)₃.H₂O

Figura 4.34- Curvas TG/DTG e DSC obtidas a 10°C/min e sob atmosfera dinâmica de ar (TG/DTG) e de N₂ (DSC) do composto de adição Dy(DCA)₃.QNO

Figura 4.35- Curvas TG/DTG obtidas a 10°C/min e sob atmosfera dinâmica de ar do carboxilato hidratado Dy(DCA)₃.5/4H₂O

Figura 4.36- Curvas TG/DTG e DSC obtidas a 10°C/min e sob atmosfera dinâmica de ar (TG/DTG) e de N₂ (DSC) do composto de adição $\text{Ho}(\text{DCA})_3.\text{QNO}$

Figura 4.37- Curvas TG/DTG obtidas a 10°C/min e sob atmosfera dinâmica de ar do carboxilato hidratado $\text{Ho}(\text{DCA})_3.5/4\text{H}_2\text{O}$

Figura 4.38- Curvas TG/DTG e DSC obtidas a 10°C/min e sob atmosfera dinâmica de ar (TG/DTG) e de N₂ (DSC) do composto de adição Tm(DCA)₃.QNO

Figura 4.39- Curvas TG/DTG obtidas a 10°C/min e sob atmosfera dinâmica de ar do carboxilato hidratado Tm(DCA)₃.H₂O

Figura 4.40- Curvas TG/DTG e DSC obtidas a 10°C/min e sob atmosfera dinâmica de ar (TG/DTG) e de N₂ (DSC) do composto de adição Yb(DCA)₃.QNO

Figura 4.41- Curvas TG/DTG obtidas a 10°C/min e sob atmosfera dinâmica de ar do carboxilato hidratado Yb(DCA)₃.5/4H₂O

Figura 4.42 - Curvas TG/DTG e DSC obtidas a 10°C/min e sob atmosfera dinâmica de ar (TG/DTG) e de N₂ (DSC) do composto de adição Lu(DCA)₃.QNO

Figura 4.43- Curvas TG/DTG obtidas a 10°C/min e sob atmosfera dinâmica de ar do carboxilato hidratado Lu(DCA)₃.5/4H₂O

Figura 4.44- Curvas TG/DTG e DSC obtidas a 10°C/min e sob atmosfera dinâmica de ar (TG/DTG) e de N_2 (DSC) do composto de adição $Y(DCA)_3.QNO$

Figura 4.45- Curvas TG/DTG obtidas a 10°C/min e sob atmosfera dinâmica de ar do carboxilato hidratado $Y(DCA)_3.H_2O$

7. SUGESTÕES PARA ESTUDOS POSTERIORES

Embora muitos trabalhos já tenham sido realizados com os carboxilatos de mono e dicloroacetatos de lantanídeos (III) hidratados, observou-se que não há, na literatura, *nehuma menção em relação aos estudos da toxicidade dos mesmos*. Então sugere-se que a DL_{50} e a neurotoxicidade destes carboxilatos sejam determinadas, e os resultados obtidos, comparados com os dados dos respectivos, ácidos mono e dicloroacéticos. Este estudo também pode ser ampliado para ambas às séries de compostos de adição.

Os compostos de adição dos mono e dicloroacetatos não formaram monocristais, portanto não temos informações sobre as respectivas estruturas cristalinas. Então, sugiro que a estrutura cristalina destes compostos sejam determinadas através da difração de raios X (método do pó).

Outro estudo interessante é a determinação do comportamento térmico dos compostos de adição dos monocloroacetatos com a quinolina-N-óxido e a determinação da cinética de decomposição e caracterização dos voláteis para ambas as séries de compostos de adição e dos respectivos, carboxilatos hidratados.

Além disso, seria interessante descobrir uma nova rota de síntese para os compostos de adição de tricloroacetatos de lantanídeos (III) com a quinolina-N-óxido, onde fosse evitada a hidrólise dos mesmos, e em seguida fazer um estudo comparativo das propriedades químicas e físicas destes compostos, com os compostos de mono e dicloroacetatos de lantanídeos (III) com a quinolina-N-óxido.

8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Spedding, F. H., *Scientific American*, tradução de Freitas, J. R., Instituição Brasileira de Difusão Cultural S. A., São Paulo, (1960).
2. Greenwood, N. M. and Earnshaw, A.; *Chemistry of the Elements*, Pergamon Press, Great Britain, (1984).
3. Gshneider Jr., K. A. and Ivans, C. H. ; *1787 – 1987 Two Hundred Years of Rare Earths*, Gshneider Jr., K. A. and Capellen, J. Editors, Amsterdam, (1987).
4. Zinner, L. B., *Anais Acad. Ciências Est. São Paulo*, (1982) 116.
5. Russell, J. B., *Química Geral*, tradução de Vicentini, G. e Zinner, L. B.; McGraw-Hill do Brasil, São Paulo, (1981).
6. Jones, A. P.; Wall, F. and Williams, C. T., *Rare Earths Minerals Chemistry, Origin and Ore Deposits*, Chapman & Hall, London, (1996).
7. Tomy, A., *Química Nova*, **9** (1986) 72.
8. Giesbrecht, E.; Vicentini, G. e Zinner, L. B., *Química Nova*, **7** (1984) 273.
9. Heslop, R. B. e Jones, H., *Química Inorgânica*, tradução de Matos, A.P., Fundação Calouste Gulbenkian, Lisboa, (1987).
10. Lee, J. D., *Química Inorgânica Um Novo Texto Conciso*, tradução de Moar, J. H., Editora Edgard Blücher Ltda, São Paulo, (1980).
11. Moeller, T., *J. Chem. Educ.*, **47** (1970) 417.
12. Moeller, T., *The Chemistry of the Lanthanides*, Pergamon Press, Oxford, (1975).
13. Sinha, S. P., *Systematics and the Properties of the Lanthanides*, D. Eidel Publishing Company, (1982).
14. Cotton, F. A. and Wilkinson, G., *Advanced Inorganic Chemistry*, John Wiley & Sons, New York, (1988).
15. Russell, J. B., *Química Geral*, tradução de Brotto, M. E. et al, Editora Makron Books, São Paulo, **2** (1994).
16. Pearson, R. G., *J. Am. Chem. Soc.*, **85** (1963) 3533.

17. Huheey, J. E.; Keiter, E. A. and Keiter, R.L., *Inorganic Chemistry*, Harper Collins College Publishers, fourth edition, (1993).
18. Abrão, A., Anais Acad. Ciências Est. São Paulo, (1982) 72.
19. Teotônio, E. E. S., Aplicações de Íons Lantanídeos em Sistemas Biológicos, seminário apresentado no IQ-USP, apud. Hemmilä, I. and Mukala, V. M., Critical Rev. in Clinical Laboratory Science (2001).
20. Morrison, R. e Boyd, R., **Química Orgânica**, tradução de Silva, M. A., Fundação Calouste Gulbenkian, Lisboa, (1973).
21. Sinha, D.; Katon, J. E. and Jakobsen, R. J., J Molec. Struct., **20** (1974) 381.
22. Weiss, M. Acta. Crystallogr., **12** (1959) 76.
23. Sinha, D.; Katon, J. E. and Jakobsen, R. J., J. Molec. Struct., **24** (1974) 279.
24. The Merck Index, eleventh edition, (1989).
25. Woordad, G.; Lange, S. W.; Nelson, K. W. and Calvery, H. O., J. Ind. Hyg. Toxicol., **23** (1941) 78.
26. Moeser, V. C.; Phillips, P. M.; McDaniel, K. L. and MacPhail, R. C., Neurotoxicol. and Taratol., **21** (1999) 719.
27. Oldman, C., Compr. Coord. Chem., **2** (1987) 435.
28. Silva, E. M., **Compostos de Adição dos Cloroacetatos de Lantanídeos (III) Tendo como Ligante a ϵ -Caprolactama e a N-Metil- ϵ -Caprolactama**, Tese de Doutorado, IQ-USP, São Paulo, (1995).
29. Alcock, N.; Tracy, M. and Waddington, T. C., J. Chem. Soc., Dalton Transactions, (1976) 2243.
30. Manhas, B. S. and Trikha, A. K., Indian. J. Chem. Soc. (1982) 315.
31. Spinner, E., J. Chem. Soc. (1964) 4217.
32. Gardener, C. D. and Hughes, B., Ad. Inorg. Chem. Radiochim., **17** (1975) 1.
33. Spacu, P.; Antonescu, E.; Mavrodin, M. and Serban, S., Studii Cercetari Chim., **10** (1962) 163, apud. Chem. Abstr. 58:5560fg (1963).
34. Oczoko, K.; J. Alloys Comps., **300-301** (2000) 414.
35. Spacu, P.; Antonescu, E.; Mavrodin, M. and Serban, S., Chim., Rev. Acad. Rep. Populaire Roumaine, **8** (1) (1963) 95; apud. Chem. Abstr 61:270e (2964).
36. Kovar, L. E. and Powell, J. E., Nucl. Sci. Abstr., **20** (24) (1966) 45623, apud. Chem. Abstr. 67: 47733q (1967).

37. Krishnamurthy, S. S. and Soundararajan, S.; *J. Less-common Met.*, **16** (1) (1968) 1.
38. Paul, R.C.; Bains, M. S. and Ghotra, J. S., *Ind. J. Chem.*, **7** (5) (1969) 514, apud. *Chem. Abstr.*, 71: 27046x (1969).
39. Kanekar, C. R.; Marathe, V. R. and Thakur, N. V., *Peoc. Chem. Symp.*, **2** (1970), 265, apud. *Chem. Abstr.*, 74: 69746t (1971).
40. Kanekar, C. R.; Marathe, V. R. and Thakur, N. V., *Peoc. Nucl. Phys., Solide State Phys. Symp.*, 14th, **3** (1970) 366, Kanekar, C. R.; Marathe, v. R.; Takur, N. V., *Peoc. Chem. Symp.*, **2** (1970), 265, apud. *Chem. Abstr.*, 75:114254q (1971).
41. Dhingra, M. M. and Thakur, N. V., *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **34** (10) (1972) 3257.
42. Pokorny, J. and Petry, F., *Z. Chem.*, **12** (8) (1972), 294, apud. *Chem. Abrtr.*, 78:3638k (1973).
43. Paul, R.C.; Singh, G. and Ghotra, J.S., *Indian J. Chem.*, **11** (3), (1973), 294, apud *Chem. Abstr.* 79:26625p (1973).
44. Krutous, A. I. and Batyaev, I. M., *Zh. Neorg. Khim.*, **20** (5) (1975), 1212; apud. *Chem. Abrtr.*, 83: 85845r (1975).
45. Singh, M. and Misra, S. N., *Synth. React. Inorg. Met-Org. Chem.*, **8** (4) (1978) 389, apud. *Chem. Abrtr.*, 90: 33165u (1979).
46. Rinald, P. L.; Khan, S. A.; Choppin, G. R. and Levy, G. C.; *J. Am. Chem. Soc.*, **101** (5) (197), 135.
47. Vdovina, D. M. and Kuznetsova, D. L. , *Term. Anal. Tezisy Dokl. Vses. Soveshch.*, 7th, **1** (1979) 189; apud. *Chem. Abrtr.*, 93:214553b (1980).
48. Surana, S. S. L.; Singh, M. and Misra, S. N. , *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **42** (1) (1980), 61.
49. Ensor, D. D. and Chopping, G. R.; *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **42** (10) (1980) 1477.
50. Privalova, T. A. and Travkina, T. N.; *SPSTL 885 Khp-D80*, (1980), 41; apud. *Chem. Abrtr.* 97:188970w (1982).
51. Vdovna, L. M. and Kuznetsova, L. L., *Zh. Neorg. Khim.*, **26** (6) (1981), 1546; apud. *Chem. Abrtr.* 95: 72272z (1981).
52. Bel'tyukova, S. V.; Nazarenko, N. A. and Poluektov, N. S.; *Dokl. Akad. Nauk. SSSR*, **258** (1) (1981), 127; apud. *Chem. Abstr.* 95:123169f (1981).

53. Vdovna, L. M. and Dubinina, O. V.; *Zh. Neorg. Khim.*, **28** (1) (1983) 76, apud. *Chem. Abstr.* 98:118430s (1983).
54. Holloway, C. E.; Mastracci, A. and Walker, I. M., *Inorg. Chim. Acta.*, **113** (1986) 187.
55. Shurong, W. and Weimiao, X., *Goodeng Xuexiao Huaxue Xuebao*, **8** (1) (1987) 60; apud. *Chem. Abstr.*, 107: 88349g (1987).
56. Imai, T.; Shimoi, M. and Ouchi, A., *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **60** (1) (1987), 159.
57. Sugita, Y. and Ouchi, A., *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **60** (1) (1987) 171.
58. Shurong, W. and Weimiao, X., *Ziran Kexueban*, **17** (1) (1987), 119; apud. *Chem. Abstr.*, 108: 27578e (1988).
59. Syguta, Y.; Ohki, Y.; Suzuki, Y. and Ouchi, A., *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **60** (9) (1987) 3441.
60. Misra, S. N.; Anjaiah, K.; Joseph, G. and Venkatasubramanian, K., *Ind. J. Chem. Sect. A*, **26A** (11) (1987) 919; apud. *Chem. Abstr.*, 108:197187u (1988).
61. Weimiao, X.; Shurong, W. and Yan, M., *Thermochim. Acta*, **123** (1988) 23.
62. Mullica, D. F.; Wilson, G. A. and Lok C. K. C., *Inorg. Chim. Acta*, **156**(2) (1989) 159.
63. Quy, H. V. and Petrukhim, O. M., *Zh. Neorg. Khim.*, **34** (9) (1989) 2284, apud. *Chem. Abstr.*, 111:203036z (1989).
64. Mullica, D. F.; Wilson, G. A. and Lok C. K. C., *Inorg. Chim. Acta*, **163** (2) (1989) 139.
65. Quy, H. V. and Petrukhim, O. M., *Zh. Neorg. Khim.*, **34** (10) (1989) 2627, apud. *Chem. Abstr.*, 112:12619c (1990).
66. Silber, H. B. and Campbell, R. L., *J. Alloys Compds.*, **192** (1-2) (1993) 262.
67. Huskens, J.; Rekkum, H.; Peters, J. A. and Choppin, G. R., *Inorg. Chim. Acta*, **245** (1996), 51.
68. Spacu, P. and Antonescu, E., *Z. Chem.*, **7** (4) (1967), 163, apud. *Chem. Abstr.*, 67:28826f (1967).
69. Spacu, P. and Antonescu, *Rev. Roum. Chim.*, **14** (2) (1969), 201, apud. *Chem. Abstr.*, 71: 35584m (1969).
70. Spacu, P. and Antonescu, *Rev. Roum. Chim.*, **16** (3) (1971), 373.

71. Meshkova, S. B.; Kononenko, L. I. and Poluektov, N. S., Zh. Prikl. Spektrosk., **31** (1) (1979), 172; apud. Chem. Abstr., 92:49595m (1980).
72. Siver, G. L., Rare Earths Mod. Sci Technol., **2** (1980), 605; apud. Chem. Abstr., 93:87647H (1980).
73. Maiti, B. and Sathe, R. M., J. Inorg. Nucl. Chem., **42** (7) (1980) 1064.
74. Zhongwen, Y.; Zhennan, Z.; Shunyi, Y. and Zhongyi, L., Youji. Huaxue, **2** (1984) 119, apud. Chem. Abstr., 101:130815j (1984).
75. Yoshihiko, S. and Ouchi, A., Bull. Chem. Soc. Jpn., **61** (5) (1988) 1607.
76. Silva, E. e Vicentini, G., Anais Acad. Ciências Est. São Paulo, **1** (1994) 147.
77. Ghosh, Ms. And Pradhan, B., J. Ind. Chem. Soc., **72** (1995) 817.
78. Silva, C. A.; Carvalho, A. C. G.; Fantin, C. A. e Vicentini, G., Livro de Resumo do XXXIX Congr. Brasil. Quím., (1999) 422.
79. Amorim, S. R.; Oliveira, N. R.; Fantin, C. A. e Vicentini, G., Livro de Resumo do XXXIX Congr. Brasil. Quím., (1999) 423.
80. Singh, M.; Bhutra, M. P.; Vaishnava, P. P. and Misra, S. N., Bull. Chem. Soc. Jpn., **51** (4) (1978) 1241.
81. Weimiao, X.; Shurong, W. and Yan, M., Huaxue Xuebao, **45** (5) (1987), 426; apud. Chem. Abstr. 107:189383u (1987).
82. Uang, L.; Shen, F. and Ni, Z., Zhongguo Xitu Xuebao, **4** (1) (1986), 7, apud. Chem. Abstr., 105:179287k (1986).
83. Nan, D. and Longguan, Z., Wuji Huaxue Xuebao, **9** (1) (1993) 24, apud. Chem. Abstr., 120:337599e (1994).
84. Silva, E. M.; Motta, M. V.; Vicentini, G. e Iolani, P. C., Anais. Assoc. Bras. Quím., **47** (1) (1998), 17.
85. Silva, E. M.; Morigaki, M; K.; Machado, L. C.; Vicentini, G. e Isolani, P. C., Livro de Resumo do XXXVIII Congr. Brasil. Quím., (1988) 220.
86. Mello, G. F. B.; Santos, L. M. S.; Martins, T. S.; Fantin, C. A. e Vicentini, G., Livro de Resumo do XXXVIII Congr. Brasil. Quím., (1988) 366.
87. Silva, E. M.; Morigaki, M. K., Melo, C. V. P; Chagas, H. C.; Vicentini, G.; Isolani, P. C., Livro de Resumo do XL Congr. Brasil. Quím., (2000) 65
88. Novelli, A., *Química Orgânica (Homocíclica- Aromática Heterocíclica)*; Libreria el Ateneo Editorial, Buenos Aires, (1959).
89. Yousif, M. M.; Saeki, S. and Hamana, M., Chem. Pharm. Bull., **30** (5) (1982) 1680.

90. Karayannis, N. M.; Pytlewski, L. L. and Mikulski, C. M., *Coord. Chem. Rev.*, **11** (1973) 93.
91. Abramovith, R. A. and Davis, J. B., *J. Chem. Soc.*, **B** (1966) 1137.
92. Katritzky, A. R.; *Quart Rev. Chem. Soc.*, **10** (1956) 395.
93. Shindo, H., *Chem. Pharm. Bull.*, **8** (1960) 847.
94. Shindo, H., *Pharm. Bull.* **4** (1966) 460.
95. *Catalog Handbook of Fine Chemicals*, Aldrich, (1996-1997) 1292.
96. Kida, S.; Quagliano, J. V.; Walmsley, J. A. and Tyree, S. Y., *Spectrochim. Acta*, **19** (1963) 189.
97. Kakiuti, Y.; Kida, S. and Quagilano, J. V., *Spectrochim. Acta*, **19** (1963) 201.
98. Thorton, D. A. and Watkins, G. M., *J. Coord. Chem.*, **29** (1993) 45.
99. Tsoucaris, G., *J. Chim. Phys.* **58** (1961) 620.
100. Serebrennikov, V. V.; Kumok, V. V. and Belousova, N. I., *Zh. Obshch. Khim.*, **39** (2) (1969) 306.
101. Kingston, J.; Krankovits, E. M. and Magee, R. J., *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **31** (10) (1969) 3181, apud. *Chem. Abstr.*, 71:108572t (1969) .
102. Pavlenko, E. S.; Kumok, V. N. and Serebrennikov, V. V., *Tr. Tomsk. Gos. Univ.*, **273** (1973) 104; apud. *Chem. Abstr.*, 80:55440a (1974).
103. Ramakrishnan, L. and Soundararajan, S., *Ver. Roum. Chim.*, **22** (3) (1977) 395, apud. *Chem. Abstr.*, 86:182262t (1977).
104. Kalayanasundaran, R.; Navaneetham, N. S. and Soundararajan, S., *Chem. Sci.*, **95** (3) (1985).
105. Fantin, C. A. e Vicentini, G., *Livro de Resumo do XXXVIII Congr. Brasil. Quím.*, (1997) 116.
106. Fantin, C. A. e Vicentini, G., *Livro de Resumo do XXXVIII Congr. Brasil. Quím.*, (1997) 117.
107. Sousa, E. A. e Araújo, D. M., *Livro de Resumo do XXXVIII Congr. Brasil. Quím.*, (1998) 358.
108. Lima, G. L. F.; Araújo, D. M.; Silva, Z. R. e Fernandes, J. D. G., *Livro de Resumo do XXXIX Congr. Brasil. Quím.*, (1999) 369.
109. Umeda, K.; Isolani, P. C. e Vicentini, G., *Anais Assoc. Bras. Quím.*, **48** (1) (1999) 60.

110. D'Assunção, L. M., **Carbonatos Básicos de Lantanídeos e Ítrio**, Tese de Doutorado, IQ-USP, São Paulo (1976).
111. Baccan, N.; Aleixo, L. M.; Stein, E. e Godinho, O. E. S., **Introdução à Semimicroanálise Quantitativa**, Editora da UNICAMP, segunda edição, Campinas (1994).
112. Lyle, S J. and Rahman, M. M. D., *Talanta*, **10** (1963) 1177.
113. Krishnamurthy, V. N. and Soundararajan, S., *J. Less-common Met.*, **13** (1967) 263.
114. Vogel, A. I.; Basset, J.; Denney, R. C.; Jeffery, G. H. e Mandham, J., **Análise Inorgânica Quantitativa**, tradução de Espínola, A., Guanabara Dois, quarta edição, Rio de Janeiro, (1981).
115. Jeffery, G. H.; Bassett, J.; Mendham, J. e Denney, R. C., **Vogel – Análise Química Quantitativa**, tradução de Macedo, H., Livros Técnicos e Científicos Editora S. A., quarta edição, Rio de Janeiro, (1992).
116. Skoog, D. A.; Holler, F. J. e Nieman, T. A., **Princípios de Análise Instrumental**; tradução de Caracelli, I. et al, Artmed Editora S. A., quinta edição, São Paulo, (2002).
117. Crockford, H. D. e Knight, S. B., **Fundamentos de Física Química**, Livros Técnicos e Científicos Editora, S. A., Rio de Janeiro, (1977).
118. Atkins, P. W., **Physical Chemistry**, Oxford University Press, sixth edition, Oxford (1998).
119. Farrington, D., **Outlines of Physical Chemistry**, John Wiley & Sons Inc., (1948).
120. Ohlweiler, O. A., **Fundamentos de Análise Instrumental**, Livros Técnicos e Científicos Editora S.A., Rio de Janeiro, (1981).
121. Willard, H. e Merritt, Jr. L., **Análise Instrumental**, Tradução de Santos, M.S., Fundação Calouste Gulbenkian, Lisboa, (1974).
122. Geary, W. I., *Coord. Chem. Rev.*, **7** (1970) 110.
123. Matos, J. R., **Compostos de Adição entre Metanossulfonatos de Lantanídeos (III) e Ítrio (III) e a 3-picolina-N-Óxido**, Dissertação de Mestrado, IQ-USP, São Paulo, (1984).
124. Heslop, R. B. e Torres, H. – **Química Inorgânica**, Tradução de Matos, A. P., Fundação Calouste Gulbenkian (1987).

125. Brow, G. H. and Saltee, E. M., *Química Quantitativa*, Editorial Reverte S.A., Barcelona, (1967).
126. Boer, F. P. and Jordan, T. H., *J.Chem. Ed.*, **42** (1965) 76.
127. Klug, H. P. and Alexander, L. E., *X-Ray Diffraction Procedures for Polycrystalline and Amorphous Materials*, John Wiley & Sons, Inc. (1954).
128. Hanawalt, J. D. and Rinn, H. W., *Ind. Eng. Chem. Anal. Ed.*, **8** (1936) 244.
129. Hanawalt, J. D.; Rinn, H. W. and Frevel, L. K., *Ind. Eng. Chem. Anal. Ed.* **10** (1938) 457.
130. Parrish, W. and Marc, M., *Data for X-Ray Analysis Charts for Solution of Bragg's Equation*, Irvington-on-Hudson, New York, Philips Laboratories, (1963).
131. Willard, H. e Merritt, Jr.L., *Análise Instrumental*, Tradução de Santos, M. S., Fundação Calouste Gulbenkian, Lisboa, (1974).
132. Heslop, R. B. e Torres, H., *Química Inorgânica*, Tradução de Matos, A.P., Fundação Calouste Gulbenkian, Lisboa, (1967).
133. Bueno, W .A., *Manual de Espectroscopia Vibracional*, Mc Graw-Hill, (1989) 571-580.
134. Faniran, J. A. and Patel, K. S., *Spectrochim. Acta*, **31** (A) (1975) 117.
135. Warriar, A. V. R. and Narayanan, P. S., *Spectrochim. Acta* **23** (A) (1967) 1061.
136. Faniran, J. A. and Patel, K. S., *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **36** (1974) 2261.
137. Warriar, A. V. R. and Narayanan, P. S., *Spectrochim. Acta*, **27** (1971) 1243.
138. Natham, L. C. and Ragsdale, R. O., *Inorg. Chim. Acta.*, **3** (1969) 473.
139. Fantin, C. A., *Compostos de Adição entre os Isotiocianatos de Lantanídeos (III) e a Hexametilfosforamida (HMPA)*, Dissertação de Mestrado, IQ-USP, São Paulo, (1991).
140. Silverstein, R. M.; Bassler, G. C. e Morrill, T. C., *Identificação Espectrométrica de Compostos Orgânicos*, Traduzida por Alencastro, R. B. et al, Editora Guanabara Koogan, Rio de Janeiro, quinta edição, (1994).
141. Wybourne, B. G., *Spectroscopic Properties of Rare Earths*, Interscience, New York, (1965).

142. Vicentini, G.; Zinner, L. B.; Felicíssimo, A. M. P. and Zinner, K., J. Inorg. Nucl. Chem., **41** (1979) 611.
143. Marks, T. J., Prog. Inorg. Chem., **24** (1978) 51.
144. Sinha, S. P., *Complexes of the Rare Earths*, Pergamon Press, New York, (1966).
145. Lever, A. B. P., *Inorganic Electronic Spectroscopy*, Elsevier Publishing Company, Amsterdam, (1968).
146. Jorgensen, C. K. and Judd, B. R., Mol. Phys. **8** (1964) 281.
147. Scott, A. D. and Richardson, F. S., Inorg. Chem., **23** (1984) 184.
148. Gruen, D. M.; Dekock, C. W. and McBeth, R. L., *Lanthanide Actinide Chemistry*, Advances in Chemistry Series 71, Am. Chem. Soc., Washington DC., (1967).
149. Henri, D. E.; Fellows, R. L. and Chopin, G. R., Coord. Chem. Rev., **18** (1976) 199.
150. Peacock, R. D., J. Moll. Struct., **46** (1978) 203.
151. Caro, P. and Derouet, J., Bull Soc. Chem. Fr., **1** (1972) 46.
152. Sinha, S. P., Spectrochim. Acta, **22** (1966) 57.
153. Carnall, W. T.; Fields, P. R. and Wybourne, B. G., J. Chem. Phys., **42** (1965) 42.
154. Henrie, D. E. and Choppin, G. R., J. Chem. Phys., **4** (1968) 477.
155. Sinha, S. P., *Some Spectroscopic Aspects of the Lanthanides*, Pergamon Press, New York, (1973).
156. Mc. Craken, D. D. and Dorn, W. S., *Numerical Methods and Fortran Programming*, Wiley Institute Publisher, New York, (1966).
157. Yatsimirskii, K. B. and Davidenko, N. K., Coord. Chem. Rev., **27** (1979) 223.
158. El' Yashevich, M. A., *US Atomic Energy Commission*, AEC 4403, Office of Commerce, Washington, (1975).
159. Vicentini, G. and Nascimento, A. B., Anais Acad. Brasil. Ciênc., **58** (1986) 199.
160. Harris, D. C., *Análise Química Quantitativa*, Tradução de Richl, C. A. S. et al, Livros Técnicos e Científicos Editora, Rio de Janeiro, (2001).
161. Crosby, G. A.; Whan, R. E. and Freeman, J. J., J. Phys. Chim., **66** (1962) 2493.

162. Whan, R. W. and Crosby, G. A., *J. Molec. Spectroscopic*, **8** (1962) 315.
163. Forsberg, J. H., *Coord. Chem. Rev.*, **10** (1973) 195.
164. Matos, J. R., **Estudo Comparativo dos Compostos de Adição entre Metanossulfonatos de Lantanídeos (III) e Aminóxidos Aromáticos como Ligantes**, Tese de Doutorado, IQ-USP, São Paulo (1989).
165. Brito, H. F., **Compostos de Adição Entre Trifluoroacetatos de Lantanídeos e a 2-picolina-N-óxido (2-picNO)**, Dissertação de Mestrado, IQ-USP, São Paulo (1984).
166. Porcher, P. et. Caro, P., *Séminaires de Chimie de L'état Solide*, Masson & C^{ie}, Éditeurs, Paris (1972).
167. Ionashiro, M. e Giolito, I., *Cerâmica*, **26** (1980) 17.
168. Giolito, I. e Ionashiro, M., *Cerâmica*, **34** (1988) 163.
169. Silva, A. M. L.; Mauro, M. F. V.; Mercuri, L. P.; Santos, A. M. E. e Matos, J. R., *Anais Assoc. Bras. Quim.*, **47** (2) (1988) 133.
170. Miyano, M. H.; Mercuri, L. P.; Aquino, A. R.; Ionashiro, M.; Melios, C. B. e Matos, J.R., *Anais Assoc. Bras. Quím.*, **47** (4) (1998) 301.
171. Santos, A.V.; Mercuri, L. P.; Miyano, M H. e Matos, J.R., *Anais Assoc. Bras. Quim.*, **47** (4) (1998) 373.
172. Gonçalves, M. L. A; Teixeira, M. A. G.; Pereira, R. C. L.; Mercuri, L. P.; e Matos, J.R., *J. of Thermal Analy. and Calorimetry*, **64** (2001) 697.
173. Parra, D. F.; Mercuri, L. P.; Matos, J.R.; Brito, H. F e Romano, R. R.; *Thermoch. Acta*, **386** (2) (2002) 143.
174. Araújo, A. A. S.; Storpirts, S.; Mercuri, L. P.; Carvalho, F. M. S.; Santos Filho, M. e Matos, J. R.; *International Journal Pharmaceutical*, **260** (2) (2003) 303.
175. Wendland, W. W., *Thermal Analysis*, 3rd. Edition, Wiley, New York (1986).
176. Mackenzie, R. C., *Pure Appl. Chem.*, **57** (1985) 1738.
177. Mcnaughtan, J .L. and Mortimor, C. T., *Differential Scanning Calorimetry*, Elemr, Norwalk, extraído de "IRS, Physical Chemistry" Série 2, Vol **10** (1975), Butherworths London.
178. Brown, M. E., *Introduction to Thermal analysis Teciniques and Applications*, Chapman and Hall. London, (1988).

179. Haines, P. J., *Thermal Methods of Analysis Principles, Applications and Problems*, Blackie Academic and Professional Glasgow, (1995).
180. Charsley, E. O. and Warrington, S. B. *Thermal Analysis. Thechiques and Applications*, Hart Nolls Ltda., boodnim. Cambridge, (1992).
181. Giolito, I. Revista de Química Industrial, **663** (1988) 12.
182. Vyazovkin, S., Anal. Chem., **74** (2002) 2749.
183. Matos, J. R.; De Faria, Z. F.; Giolito, I. and Zinner, L .B., Thermochim. Acta, **205** (1992) 253.
184. Matos, J. R.; Carvalho, L. R. F.; Giolito, I. and Vicentini, G., Thermochim. Acta, **209** (1992) 169.