UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO

INSTITUTO DE QUÍMICA

SÍNTESE , CARACTERIZAÇÃO E ESTUDO TERMOANALÍTICO DOS NITRILOTRIACETATOS DE TERRAS RARAS

Ademir Oliveira da Silva

Tese de Doutorado

Orientador: Prof. Dr. Jivaldo do Rosário Matos

São Paulo

2000

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

Silva, Ademir Oliveira da
S586s Síntese, caracterização e estudo termoanalítico dos nitrilotriacetatos de terras raras / Ademir Oliveira da Silva. -- São Paulo, 2000.
133p.

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

1. Terras raras : Química inorgânica 2. Análise térmica : Química analítica I. T. II. Matos, Jivaldo do Rosário, orientador.

546.4 CDD

"SÍNTESE, CARACTERIZAÇÃO E ESTUDO TERMOANALÍTICO DOS NITRILOTRIACETATOS DE TERRAS RARAS".

ADEMIR OLIVEIRA DA SILVA

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

Aprovado por:

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

Prof. Dr. GERALDO VICENTINI
IQ - USP

Profa. Dra. VERA REGINA LEOPOLDO CONSTANTINO
IQ – USP

Prof. Dr. CLÓVIS AUGUSTO RIBEIRO
IQ-UNESP - Araraquara

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

SÃO PAULO
10 DE MARÇO DE 2000.

Aos meus pais, Aldo e Maria Francisca,
pelo exemplo e esforço empenhado para
conceder a educação a seus filhos;

À minha esposa, Cordélia, pela compreensão, carinho, dedicação e amor;

Dedico em especial, com carinho
este trabalho aos meus filhos,
Lívia, Gisele e Artur;

Ao Prof. Dr. Jivaldo do Rosário Matos pela orientação, sugestões, amizade e dedicação com que acompanhou a elaboração desta Tese.

Ao prof. Dr. Hermi Felinto de Brito, o meu sincero agradecimento pelos conhecimentos transmitidos, as discussões, apoio, amizade, coleguismo e exemplo de trabalho e humanidade.

À Universidade Federal do Rio Grande do Norte - UFRN, por permitir meu afastamento para realização deste trabalho;

Aos Professores Doutores, Geraldo Vicentini, Renato Najar, Léa Barbieri Zinner, Wanda de Oliveira, Lilian R. Franco de Carvalho, Afonso R. Aquino (Ipen);

Aos Doutores, Miriam Hisami Miyano, Adélia Maria Lima da Silva, Arnaud Victor dos Santos, Marcos Antônio Segatto Filho, Maria de Fátima Vitória de Moura, Denilson e Lucildes Pita Mercuri; pelas sugestões, amizade e solidariedade;

Aos amigos, João, Maria de Lurdes, Glauber, Floripes, Moacir, Adriano, Alexandre e Jorge pela convivência e verdadeiro espírito de coletividade;

Aos meus colegas, Drs. Afranio Gabriel da Silva e Francisco José Santos Lima pelas discussões, sugestões e apoio;

À todos os colegas de trabalho da UFRN - CCET- Departamento de Química., pelo apoio e solidariedade;

Ao Diretor de Centro do CCEN - Prof. Djalma Ribeiro da Silva, pelo apoio e incentivo;

Aos Funcionários da Xerox da IQ-USP, Francisco e Jailton, que com simpatia, dedicação e presteza, executam seu trabalho;

Ao Laboratório de caracterização Tecnológica da Escola Politécnica da USP, em particular a Gabriela, pelas análises de difração de raios X;

Aos funcionários da Central analítica do IQ-USP, pelos resultados de análise elementar;

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

À Fapesp pelos recursos concedidos na aquisição de equipamentos especiais multiusuários, projeto n° 1995/5909-7;

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

Ao CNPq-CAPES-PICDT - pelo apoio financeiro concedido.

Meus agradecimentos.

Sumário

	Listas de figuras	i
	Lista de tabelas	viii
	Lista de abreviaturas	x
	Resumo	xi
	Abstract	xii
I	Introdução e objetivos	1
I-1	Referências	2
II	Considerações sobre os lantanídeos	3
II-1	Terras raras (Lantanídeos)	3
II-1.1	Referências	8
II-2	Considerações gerais sobre o ácido nitrilotriacético(NTA)	9
II-2.1	Referências	13
II-3	Análise Térmica	14
II-3.1	Histórico	14
II-3.2	Termogravimetria/Termogravimetria derivada	15
II-3.3	Análise Térmica Diferencial (DTA) e Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)	16
II-3.4	Sistema simultâneo e acoplado TG/DTA-CG/MS	18
II-3.5	Referências	20
III	Atividades Experimentais	22
III-1	Reagentes utilizados	22
III-2	Preparação dos precursores dos nitrilotriacetatos de Terras Raras (III) hidratados	22

III-2.1 Obtenção dos cloretos hidratados..... 22

III-2.2 Obtenção dos hidroxicarbonatos de Terras Raras hidratados..... 22

III-2.3 Obtenção do sal de Sódio..... 24

III-2.4 Obtenção dos nitrilotriacetatos de Terras Raras..... 24

IV Métodos de análise..... 27

IV-1 Análise elementar..... 28

IV - 1.1 Determinação quantitativa de carbono, hidrogênio e nitrogênio..... 28

IV - 1.2 Determinação Quantitativa dos íons de Terras Raras..... 29

IV - 1.3 Determinação quantitativa do teor de água..... 29

IV - 2 Espectroscopia de absorção na região do infravermelho (IV)..... 29

IV - 3 Difração de Raio X (DRX) 29

IV - 4 Espectroscopia de luminescência..... 30

IV - 5 Análise Térmica..... 30

IV - 5.1 Termogravimetria /Termogravimetria Derivada (TG/DTG)..... 30

IV - 5.2 Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)..... 31

IV - 5.3 Análise Térmica Diferencial (DTA)..... 31

IV-5.4 Sistema simultâneo e acoplado TG/DTA-GC/MS..... 32

IV-6 Referências 34

V Resultados, discussão e conclusões parciais..... 35

V-1 Sal de Sódio..... 35

V-1.2 Aspectos gerais e estequiometria dos nitrilotriacetatos de terras raras..... 37

V- 2 Difração de Raios X..... 41

V - 2 . 1 Aspectos gerais..... 41

V-2.2 Difratogramas dos sais de Terras Raras..... 43

V-2.3 Referências 51

V-3 Espectroscopia de absorção na região do infravermelho..... 52

V-3.1 Aspectos gerais..... 52

V-3.2 Espectros de absorção dos nitrilotriacetatos de terras raras..... 53

V-3.3 Referencias..... 60

V-4 Considerações gerais sobre as propriedades fluorescentes do Íon Eu^{3+}. 61

V-4.1 Espectro de emissão para o nitrilotriacetato de európio tri hidratado..... 65

V-4.2 Referências 71

V–5 Estudo termoanalítico dos nitrolotriacetatos de terras raras..... 72

V-5.1 Estudo das etapas da desidratação 72

V-5.1.1 Termogravimetria/termogravimetria derivada(TG/DTG)..... 72

A) Nitrilotriacetatos de La e Ce(primeira série)..... 72

B) Nitrilotriacetatos de Pr ao Gd (Segunda série)..... 75

C) Nitrilotriacetos de Tb ao Lu e Y(terceira série)..... 76

V-5.1.2 Calorimetria exploratória diferencial (DSC) 78

V-5.2 Estudo das etapas de decomposição térmica dos nitrilotriacetatos de terras raras..... 82

V-5.2.1 Decomposição térmica dos compostos da primeira série..... 82

V-5.2.2 Decomposição térmica dos compostos da segunda série..... 93

V-5.2.3 Decomposição térmica dos compostos da terceira série..... 97

V-5.3 Detecção e análise dos voláteis liberados da decomposição térmica dos Na_2HNTA e $EuNTA.3H_2O$..... 100

V.6 Referências 105A

VI Considerações Finais..... 106

VII Sugestões para estudos posteriores..... 109

Apêndice (Figuras)..... 110

LISTA DE FIGURAS

		Página
Figura 2.1	Variações das espécies dos orbitais em função do número atômico	4
Figura 2.2	Esquema dos equilíbrios de solução de complexo NTA-metal	10
Figura 2.3	Esquema em perpesctiva do complexo $PrNTA.3H_2O$	11
Figura 2.4	Esquema em perpesctiva do complexo $DyNTA.4H_2O$	11
Figura 3.1	Fluxograma de síntese dos cloretos de terras raras a partir dos óxidos	25
Figura 3.2	Fluxograma de síntese dos hidroxicarbonatos de terras raras a partir dos cloretos	25
Figura 3.3	Fluxograma de síntese do nitrilotriacetato de sódio	26
Figura 3.4	Fluxograma de síntese dos nitrilotriacetatos de terras raras a partir dos hidroxicarbonatos	26
Figura 3.5	Fluxograma de síntese dos nitrilotriacetatos de terras raras a partir dos cloretos e Na_2HNTA	27
Figura 4.1	Fluxograma caracterização dos nitrilotriacetatos metálicos	28
Figura 4.2	Representação esquemática do sistema TG/DTA-CG/MS	33
Figura 5.1	Espectro de absorção na região do infravermelho do sal Na_2HNTA	36
Figura 5.2	Sobreposição das Curvas TG/DTG e DSC do sal Na_2HNTA	37
Figura 5.3	Difratogramas de raios X do $LaNTA.2,5\ H_2O$ obtido pelas rotas R_1 e R_2	38
Figura 5.4	Curvas TG/DTG obtidas sob atomosfera dinâmica de ar e razão de aquecimento de $10^oC\ min^{-1}$ para o lantânio sintetizados pelas rotas R_1 e R_2	39
Figura 5.5	Curvas DSC obtidas sob atomosfera dinâmica de N_2 e razão de aquecimento de $10^oC\ min^{-1}$ para o composto de lantânio sintetizados pelas rotas R_1 e R_2	40
Figura 5.6	Difratogramas de raios X (método do pó) dos nitrilotriacetatos de La(III) e Ce(III)	44
Figura 5.7	Difratogramas de raios X (método do pó) dos nitrilotriacetatos de Pr(III), Nd(III) e Eu(III)	44
Figura 5.8	Difratogramas de raios X (método do pó) dos nitrilotriacetatos de Er(III), Tb(III) e Ho(III)	45
Figura 5.9	Difratogramas de raios X (método do pó) dos nitrilotriacetatos La(III), Eu(III) e Ho(III), representantes das três séries distintas	45

Figura 5.10 Esquema em perspectiva do $PrNTA.3H_2O$ obtido a partir do raio X do mono cristal..... 50

Figura 5.11 Esquema em perspectiva do complexo de Pr..... 50

Figura 5.12 Espectros de absorção na região do infravermelho dos compostos representantes da primeira série isomorfa..... 55

Figura 5.13 Espectros de absorção na região do infravermelho dos representantes da segunda série isomorfa..... 56

Figura 5.14 Espectros de absorção na região do infravermelho dos representantes da terceira série isomorfa..... 57

Figura 5.15 Espectro de absorção na região do infravermelho do ácido nitrilotriacético (H_3NTA)..... 58

Figura 5.16 Transições observadas do espectro de luminescência do íon Eu^{3+}..... 62

Figura 5.17 Espectro de excitação no estado sólido a temperatura ambiente..... 67

Figura 5.18 Espectros emissão do $EuNTA.3H_2O$ no estado sólido. a)$T_{amb.}$ e b)$T_{N2\ líquido}$..... 68

Figura 5.19 Curvas TG/DTG dos nitrilotriacetatos de La e Ce obtidas sob atmosfera dinâmica de ar, referentes ao processo de desidratação..... 73

Figura 5.20 Curvas TG/DTG do nitrilotriacetato de La obtidas sob atmosferas dinâmica de ar, N_2 e mistura gasosa ar $+CO_2$, referentes ao processo de desidratação..... 74

Figura 5.21 Curvas TG/DTG dos nitrilotriacetatos de Pr, Nd e Eu obtidas sob a atmosfera dinâmica de ar, referentes ao processo de desidratação..... 75

Figura 5.22 Curvas TG/DTG do $GdNTA.3H_2O$ obtidas sob atmosfera dinâmica de ar, referentes ao processo de desidratação..... 76

Figura 5.23 Curvas TG/DTG dos compostos $TbNTA.4H_2O$, $ErNTA.4H_2O$ e $TmNTA.4H_2O$, referentes ao processo de desidratação..... 77

Figura 5.24 Curvas TG/DTG do $TmNTA.4H_2O$ sob as atmosferas dinâmica de ar, N_2 e mistura gasosa ar $+CO_2$., referentes ao processo de desidratação..... 77

Figura 5.25 Sobreposição das curvas DSC do $LaNTA.2,5H_2O$ e $CeNTA.2,5H_2O$ referentes ao processo de desidratação..... 79

Figura 5.26 Sopreposição das curvas DSC do de $PrNTA.3H_2O$, $NdNTA.3H_2O$ e $EuNTA.3H_2O$ referentes ao processo de desidratação..... 80

Figura 5.27 Curva DSC do GdNTA.3H2O, referente ao processo de desidratação..... 80

Figura.5.28 Sopreposição das curvas DSC do de $TmNTA.4H_2O$, $LuNTA.4H_2O$ e $YNTA.4H_2O$ referentes ao processo de desidratação 82

Figura.5.29 Curvas TG/DTG do LaNTA.2,5 H_2O obtidos sob as atmosferas de ar e N_2 83

Figura 5.30 Curva DTA do $LaNTA.2,5H_2O$ obtido sob atmosfera dinâmica de ar 84

Figura.5.31 Curvas DSC do $LaNTA.2,5H_2O$ obtidas sob atmosfera dinâmica de N_2, e utilizando porta amostra aberto parcialmente fechado..... 84

Figura 5.32 Curvas TG/DTG do LaNTA.2,5 H_2O obtidas sob atmosfera dinâmica de ar + CO_2..... 86

Figura 5.33 Espectro de absorção na região do infravermelho do produto sólido da decomposição térmica LaNTA isolado temperatura de 450°C..... 86

Figura.5.34 Curvas TG/DTG do $LaNTA.2,5H_2O$ obtidas sob atmosferas dinâmica de ar e ar+CO_2..... 87

Figura.5.35 Curvas TG/DTG do $CeNTA.2,5H_2O$ obtidas sob atmosferas dinâmica de ar e N_2..... 87

Figura.5.36 Curvas TG/DTG do $CeNTA.2,5H_2O$ obtidas sob atmosfera dinâmica de ar + CO_2..... 90

Figura 5.37 Curvas do CeNTA.2,5 H_2O obtidas sob atmosfera de N_2, que conduziram à obtenção de intermediários à 350 e 450°C..... 90

Figura5.38 Espectro de absorção na região do infravermelho do produto sólido do CeNTA anidro a temperatura de 350°C..... 91

Figura.5.39 Curvas DSC do $CeNTA.2,5H_2O$ obtidas sob atmosfera dinâmica de N_2, porta amostra parcialmente fechado e com porta amostra aberta..... 91

Figura.5.40 Curva DTA do $CeNTA.2,5H_2O$ obtida sob atmosfera dinâmica de ar..... 92

Figura 5.41 Curvas TG/DTG do $EuNTA.3H_2O$ sob atmosfera dinâmica de ar e nitrogenio , representante dos compostos da segunda série isomorfa..... 93

Figura 5.42 Curva DTA do $EuNTA.3H_2O$ obtida sob atmosfera dinâmica de

ar, representante dos composotos da segunda série isomorfa..... 94

Figura 5.43 Curva DSC do $EuNTA.3H_2O$ obtida sob atmosfera dinâmica de nitrogênio , representante dos compostos da Segunda série isomorfa..... 94

Figura 5.44 Curvas TG/DTG do $EuNTA.3H_2O$ obtidas sob atmosfera dinâmica de mistura gasosa de ar + CO_2, representante dos compostos da segunda série isomorfa..... 95

Figura 5.45 Espectros de absorção da região do infravermelho dos produtos intermediários da decomposição térmica do EuNTA.3 H_2O isoladas a) 280°C dispersão de fluorolube ; b)440°Cem (KBr); c) 900°C em (KBr); d) 1200°C em (KBr) e e) 280°C em (KBr)..... 96

Figura 5.46 Curvas TG/DTG do $TmNTA.3H_2O$ obtidas sob atmosfera dinâmica ar e N_2 , representante dos compostos da terceira série isomorfa..... 98

Figura 5.47 Curva DTA do $TmNTA.3H_2O$ obtida sob atmosfera dinâmica de ar, representante dos compostos da terceira série isomorfa..... 98

Figura 5.48 Curvas TG/DTG do $TmNTA.3H_2O$ obtidas sob atmosfera dinâmica ar + CO_2 , representante dos compostos da terceira série isomorfa..... 99

Figura 5.49 Curva DSC do $TmNTA.3H_2O$ obtida sob atmosfera dinâmica de nitrogênio, representante dos compostos da terceira série isomorfa..... 100

Figura5.50 Curvas TG/DTG-DTA do sal Na_2HNTA obtidas no sistema simultâneo e acoplado TG/DTG/DTA-CG-MS..... 101

Figura 5.51 Cromatogramas iônico total e cromatogramas de massa do sal Na_2HNTA..... 102

Figura 5.52 Espectros de massa dos voláteis libertados da decomposição térmica do sal Na_2HNTA relativos aos picos de 1 a 3 do cromatograma iônico total, e seus respectivos espectros padões... 102

Figura 5.53 Curvas TG/DTG-DTA do $EuNTA.3H_2O$ obtidas no sistema simultâneo e acoplado TG/DTA-CG/MS..... 104

Figura 5.54 Cromatogras iônico total e cromatogramas de massa do EuNTA.3 H_2O..... 104

Figura 5.55 Espectros de massa dos voláteis liberados da decomposição térmica do EuNTA. $3H_2O$ relativos aos picos de 1 a 4 do cromatograma iônico total, e seus respectivos espectros padrões..... 105

Figura 5.56 Curvas TG/DTG do, PrNTA.$3H_2O$ obtidas sob atmosfera dinâmica de ar..... 110

Figura 5.57 Curvas DTA do PrNTA.$3H_2O$ obtida sob atmosfera dinâmica de ar 110

Figura 5.58 Curvas TG/DTG do PrNTA.$3H_2O$ obtidas sob atmosfera mista de ar + CO_2..... 111

Figura 5.59 Sobreposição das curvas TG/DTG e DSC do PrTA.$3H_2O$, obtidas sob atmosfera dinâmica de nitrogênio..... 111

Figura 5.60 Curvas TG/DTG do NdNTA.$3H_2O$ obtidas sob atmosfera dinâmica de ar..... 112

Figura 5.61 Curva DTA do NdNTA.$3H_2O$ obtidas sob atmosfera dinâmica de ar..... 112

Figura 5.62 Curvas TG/DTG do, NdNTA.$3H_2O$ obtidas sob atmosfera mista de ar + CO_2..... 113

Figura 5.63 Sobreposição das curvas TG/DTG e DSC do, NdTA.$3H_2O$, obtidas sob atmosfera dinâmica de nitrogênio..... 113

Figura 5.64 Curvas TG/DTG do, SmNTA. $3H_2O$ obtidas sob atmosfera dinâmica de ar..... 114

Figura 5.65 Curva DTA do, SmNTA. $3H_2O$ obtida sob atmosfera dinâmica de ar..... 114

Figura 5.66 Curvas TG/DTG do SmNTA. $3H_2O$ obtidas sob atmosfera mista de ar + CO_2. 115

Figura 5.67 Curva DSC do SmNTA. $3H_2O$ obtida sob atmosfera dinâmica de N_2..... 115

Figura 5.68 Curvas TG/DTG do SmNTA. $3H_2O$ obtidas sob atmosfera dinâmica de N_2 116

Figura 5.69 Curvas TG/DTG do GdNTA.$3H_2O$ obtidas sob atmosfera dinâmica de ar. 117

Figura 5.70 Curva DTA do GdNTA. $3H_2O$ obtida sob atmosfera dinâmica de ar..... 117

Figura 5.71 Curva TG/DTG do GdNTA. $3H_2O$ obtidas sob atmosfera mista de ar + CO_2..... 118

Figura 5.72 Sobreposição das curvas TG/DTG e DSC do GdNTA.$3H_2O$ obtidas sob atmosfera dinâmica de nitrogênio..... 118

Figura 5.73 Curva TG/DTG do TbNTA.$4H_2O$ obtidas sob atmosfera dinâmica de ar 119

Figura 5.74 Curva DTA do $TbNTA.4H_2O$ obtida sob atmosfera dinâmica de ar 119

Figura 5.75 Curva TG/DTG do $TbNTA.4H_2O$ obtidas sob atmosfera mista de ar + CO_2 120

Figura 5.76 Sobreposição das curvas TG/DTG e DSC do sal $TbNTA.4H_2O$ obtidas sob dinâmica atmosfera de N_2 120

Figura 5.77 Curva TG/DTG do sal $DyNTA.4H_2O$ obtidas sob atmosfera dinâmica de ar..... 121

Figura 5.78 Curva DTA do $DyNTA.4H_2O$ obtida sob atmosfera dinâmica dinâmica de ar..... 121

Figura 5.79 Curva TG/DTG do $DyNTA.4H_2O$ obtidas sob atmosfera mista de ar + CO_2 122

Figura 5.80 Curva DSC do $DyNTA.4H_2O$ obtida sob atmosfera dinâmica de N_2..... 122

Figura 5.81 Curvas TG/DTG do $DyNTA.4H_2O$ obtida sob atmosfera dinâmica de N_2..... 123

Figura 5.82 Curvas TG/DTG do $HoNTA.4H_2O$ obtidas sob atmosfera dinâmica de ar..... 124

Figura 5.83 Curva DTA do $HoNTA.4H_2O$ obtida sob atmosfera dinâmica de ar..... 124

Figura 5.84 Curva TG/DTG do $HoNTA.4H_2O$ obtidas sob atmosfera mista de ar +CO_2..... 125

Figura 5.85 sobreposição das curvas TG/DTG e DSC do $HoNTA.4H_2O$ obtidas sob atmosfera dinâmica de N_2 125

Figura 5.86 Curva TG/DTG do $ErNTA.4H_2O$ obtidas sob atmosfera dinâmica de ar. 126

Figura 5.87 Curva DTA do $ErNTA.4H_2O$ obtida sob atmosfera dinâmica de ar..... 126

Figura 5.88 Curvas TG/DTG do $ErNTA.4H_2O$ obtidas sob atmosfera mista de ar + CO_2 127

Figura 5.89 Sobreposição das curvas TG/DTG e DSC do $ErNTA.4H_2O$ obtidas sob atmosfera dinâmica de N_2. 127

Figura 5.90 Curva TG/DTG do sal $YbNTA.4H_2O$ obtidas sob atmosfera dinâmica de ar. 128

Figura 5.91 Curva DTA do , $YbNTA.4H_2O$ obtida sob atmosfera dinâmica de ar 128

Figura 5.92 Curva TG/DTG do $YbNTA.4H_2O$ obtidas sob atmosfera mista de ar + CO_2 129

Figura 5.93 Sobreposição das curvas TG/DTG e DSC do $YbNTA.4H_2O$ obtidas sob atmosfera dinâmica de N_2 129

Figura 5.94 Curva TG/DTG do , $LuNTA.4H_2O$ obtidas sob atmosfera dinâmica de ar..... 130

Figura 5.95 Curva DTA do , $LuNTA.4H_2O$ obtida sob atmosfera dinâmica de ar 130

Figura 5.96 Curva TG/DTG do , $LuNTA.4H_2O$ obtidas sob atmosfera mista de ar + CO_2 131

Figura 5.97 Sobreposição das curvas TG/DTG e DSC do, $LuNTA.4H_2O$ obtidas sob atmosfera dinâmica N_2 131

Figura 5.98 Curva TG/DTG do $YNTA.4H_2O$ obtidas sob atmosfera dinâmica de ar..... 132

Figura 5.99 Curva DTA do $YNTA.4H_2O$ obtida sob atmosfera dinâmica de ar..... 132

Figura 5.100 Curva TG/DTG do $YNTA.4H_2O$ obtidas sob atmosfera mista de ar + CO_2..... 133

Figura5.101 Sobreposição das curvas TG/DTG e DSC do $YNTA.4H_2O$ obtidas sob atmosfera dinâmica de N_2..... 133

LISTA DE TABELAS

		página
Tabela 2.1	Configuração eletrônica dos átomos e íons terras raras nos estados fundamentais e seus respectivos termos espectroscópicos	5
Tabela 3.1	Matérias primas, aplicações direta e procedência	23
Tabela 5.1	Dados da análise elementar (CHN) do sal Na_2HNTA	35
Tabela 5.2	Dados da análise elementar (CHN); $\%H_2O$ e %TR, extaídos das curvas TG/DTG	40
Tabela 5.3	Dados extraídos dos difratogramas de raios X dos compostos de terras raras da primeira série isomorfa	46
Tabela 5.4	Dados extraídos dos difratogramas de raios X dos compostos de terras raras da Segunda série isomorfa	47
Tabela 5.5	Dados extraídos dos difratogramas de raios X dos compostos de terras raras da terceira série isomorfa	48
Tabela 5.6	Dados extraídos dos difratogramas de raios X dos compostos de terras raras da terceira série isomorfa	49
Tabela 5.7	Atribuições da bandas (cm^{-1}) dos espectros de absorção na região do infravermelho dos $TRNTA.xH_2O$	59
Tabela 5.8	Classificação dos grupos de pontos e desdobramentos dos níveis J(inteiros) nas várias simetrias	64
Tabela 5.9	Desdobramento dos níveis ^7F_J (J= 0,1,2 e 4) e atividade (a) das transições $^5D_0 \rightarrow {}^7F_J$ do íon Eu^{3+} para as simetrias C_n, C_{nv}, C_{nh} e C_s	66
Tabela 5.10	Correlação entre as atribuições para as transições $^5D_0 \rightarrow {}^7F_{0-4}$ do $EuNTA.3\ H_2O$, e as previstas por Forsberg, 1973 para compostos de Eu^{3+}	70
Tabela 5.11	Percentagens de água obtidas pelas curvas TG/DTG, em diferentes atmosferas, referentes as etapas de desidratação dos nitrilotriacetatos de terras raras	74
Tabela 5.12	Valores de raio iônico e dados extraídos das curvas DSC e DTG para a etapa de desidratação dos $LnNTA.x\ H_2O$	81
Tabela 5.13	Dados percentuais extraídos das curvas TG/DTG dos nitrilotriacetatos de terras raras obtidas sob atmosfera mista de ar + CO_2	89

Tabela 5.14 Resultados obtidos a partir dos espectros de massa para os produtos de volatilização da decomposição térmica do Na_2HNTA..... 101

Tabela 5.15 Resultados obtidos a partir dos espectros de massa para os produtos de volatilização da decomposição térmica do $EuNTA.3H_2O$..... 103

LISTA DE ABREVIATURAS

HNTA ----------ácido nitrilotriacético

Na_2HNTA ----------hidrogeno nitrilotriacetato de sódio

TR ----------Terra(s) Rara(s) (La ao Lu, Y)

TG/DTG ----------Termogravimetria/termogravimetria derivada.

DSC ---------- Calorimetria Exploratória Diferencial

DTA ---------- Análise Térmica Diferencial

NTA ---------- Nitrilotriacetato

[Xe] ---------- Configuração eletrônica do xenônio.

T ----------Temperatura

x ---------- Número de moléculas de água

t ---------- tempo (min)

ΔH ---------- Entalpia de reação (kJ mol^{-1})

ΔT ----------Variação de temperatura (°C)

FTIR ---------- Espectroscopia de absorção na região do infravermelho com transformada de Fourier.

RESUMO

Este trabalho consiste da preparação, caracterização e estudo do comportamento térmico dos nitrilotriacetatos de terras raras hidratados. A reação entre o cloreto de terra rara e o sal Na_2HNTA, em meio aquoso, produziu compostos de fórmula geral mínima $TRNTA.xH_2O$, onde x =2,5 para La e Ce; x = 3 para Pr ao Gd (exceto o Pm) e x = 4 para TR = Tb ao Lu, incluso Y.

A estequiometria desses compostos foi proposta com base nos teores de terra rara, obtidos a partir das curvas TG/DTG, e nos teores de carbono, nitrogênio e hidrogênio por obtidos por análise elementar.

Os difratogramas de raios X permitiram identificar três séries isomorfas, que são concordantes com a similaridade no grau de hidratação das espécies, com os espectros de absorção na região do infravermelho e com as curvas TG/DTG e DSC.

Os espectros de absorção na região do infravermelho indicaram a formação dos sais, devido ao deslocamento das banda do grupo carboxilato (ν_{COO^-}) de 1724 cm^{-1} no ácido livre, para 1670-1560 cm^{-1} nos sais.

Os espectros de emissão do sal de $EuNTA.3H_2O$ no estado sólido, evidenciaram que o íon Eu^{3+}encontra-se numa microssimetria **C** .

O comportamento térmico dos sais foi estudado por TG/DTG em atmosfera dinâmica de ar, N_2 e da mistura gasosa (ar + CO_2) , e razão de aquecimento de 10°C min^{-1}. A decomposição térmica dos sais conduz à formação de intermediários do tipo oxicarbonato e/ou dioxicarbonato e em todos os casos o produto final foi o respectivo óxido. Os eventos térmicos foram evidenciados pelas curvas DTA/DSC, por picos no sentido endotérmicos e/ou exotérmicos, e estão em concordância com as variações de massa indicadas nas curvas TG/DTG. As etapas de desidratação e da decomposição foram consideradas separadamente.

Através do sistema TG/DTA-CG/MS os possíveis voláteis libertados da decomposição térmica dos sais de Na_2HNTA e $EuNTA.3H_2O$ foram identificados.

ABSTRACT

This work consists of the preparation, characterization and thermal behaviour study of the hydrated rare earth nitrilotriacetates. The reaction between rare earth chloride and Na_2HNTA salt, aqueous medium, produced the compounds of minimum general formula $TRNTA.xH_2O$, where TR = La-Lu and Y, x =2,5 for La and Ce; x = 3 for Pr-Gd and x = 4 for Tb-Lu ,Y.

The stoichiometry of these compounds was proposed based in the percentages of rare earth, obtained from TG/DTG curves, and in the percentages of carbon, nitrogen and hydrogen obtained by elemental analysis.

The X rays diffraction patterns allowed to identify three isomorphic series, that are concordant with the similarity in the hydration degree of the species, with infrared spectra and with TG/DTG and DSC curves.

Infrared spectra indicated the formation of the salts, due to the band displacement of the carboxilate group (ν_{COO^-}) of 1724 cm^{-1} , in the free acid, to 1670-1560 cm^{-1} in the salts.

The emission spectra of $EuNTA.3H_2O$ salt in the solid state, evidenced that the Eu^{3+} ion finds in a microssimetry C.

The thermal behavior of salts was studied by TG/DTG in air dynamic atmospheres, N_2 and of the gaseous mixture (air + CO_2) and heating rate of 10°C min^{-1}. The salts thermal decomposition lead to the formation of in intermediary oxicarbonate and/or dioxicarbonate and in all cases the final product was the respective oxide. The thermal events were evidenced by DTA/DSC curves for endothermic and/or exothermic peaks, and they are in concordance with the mass variations indicated in TG/DTG curves. The dehydration and thermal decomposition steps were considered separately.

Through TG/DTA-CG/MS system the volatile liberated possible of the thermal decomposition of t he Na_2HNTA and $EuNTA.3H_2O$ were identified.

PARTE 1

INTRODUÇÃO GERAL

CAPÍTULOS

I e II

I - Introdução e objetivos

Os primeiros estudos envolvendo nitrilotriacetatos (NTA) metálicos no estado sólido foram desenvolvidos e relatados por Tomita e Ueno (1963) [1]. Estes estudos, relacionados com algumas das propriedades e espectros no infravermelho do NTA e quelatos metálicos-NTA, visaram investigar o comportamento coordenante do NTA. Para isso foram sintetizados complexos duplos de íons de sódio e de metais alcalinos terrosos e/ou íons de metais de transição.

Em 1964 foi publicado um artigo [2] envolvendo estudos termodinâmicos da formação de complexos 1:1 de íons terras raras e o H_3NTA, preparados a partir da reação direta do complexo $MgNTA^+$ com nitratos de lantanídeos em um compartimento de um calorímetro diferencial.

Em 1972, foram publicados artigos em que a partir dos dados de difração de raios X determinaram as estruturas cristalinas dos compostos, $PrNTA.3H_2O$ e Dy $NTA.4H_2O$ [3 e 4] . Três anos depois, foram publicados dados sobre a decomposição térmica a partir de soluções de ácidos aminopolicarxilatos[5].

Já em 1982, foi investigada a luminescência das soluções aquosas de európio(III) com os agentes complexantes EDTA e H_3NTA [6 e 7]. Relatos do comportamento térmico dos vários ácidos e seus sais foram realizados utilizando curvas TG [8].

Em 1997, vários complexos com ligantes aminopolicarboxilados foram estudados com a finalidade de esclarecer a coordenação destes ligantes [9].

Até o presente, não foram encontrados na literatura relatos quanto a um estudo sistemático envolvendo a síntese, caracterização e decomposição térmica de compostos de terras raras derivados do H_3NTA. Portanto, este trabalho tem como objetivo sintetizar, caracterizar (utilizando análise elementar, DRX, espectros no infravermelho e espectros de emissão para o sal de Eu) e estudar através da análise térmica (TG/DTG, DSC, DTA) os nitrilotriacetatos de terras raras, no estado sólido.

Pretende-se definir a rota mais adequada para na preparação das espécies sólidas avaliando-se, tanto quanto possível, de forma crítica, os dados relativos à caracterização destes complexos de terras raras e dos seus produtos de decomposição

térmica, sólidos e voláteis. Correlacionar, dentro das possibilidades, a basicidade dos cátions com a estabilidade térmica dos compostos. E ainda, estabelecer estudos comparativos entre as diferentes atmosferas utilizadas nos processos térmicos.

I- 1- Referências

1 - Tomita, Y. & Ueno, K. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **36**, 1069 (1963).

2 - Edelin, P.L. & Staveley, L. A. K., *J. Inorg. Nucl. Chem.* **26**, 1713 (1964).

3 - Martin, L. L. & Jacobson, R. A . *Inorg. Chem.* **11**, 2785 (1972).

4 - Martin, L. L. & Jacobson, R. A. *Inorg. Chem.* **11**, 2789 (1972).

5 - Martell, A .E.; Motekaitis, R. J.; Fried, A. R.; Wilson, J. S. & MacMillan, D.T. *Can. J. Chem.* **53,** 3471 (1975).

6 - Elbanowiski, M.; Lis, S. & Makowska, B.. *Monatsh. Che*m., **113,** 907 (1982).

7 - Elbanowiski, M.; Lis, S.; Makowska, B. & Konarski, J. *Monatsh. Chem.***116,** 902 (1985)

8– Gargallo Esteban, M.F.; Puerta Vizcaíno, M.C. & González-Vílchez, F. *Thermochim. Acta.* **62**, 267 (1983).

9 – Choppin, G.R. *J. Alloys Comp.* **249,** 1 (1997).

II - CONSIDERAÇÕES GERAIS

II – 1 - Terras raras (Lantanídeos)

O nome "terras raras" vem de sua ocorrência em óxidos ou da nomenclatura antiga "terras", que na verdade é uma mistura de óxidos. Hoje em dia, sabe-se que não são tão raros assim, contrariando seu próprio nome, a sua abundância é relativamente alta quando comparada a outros elementos. Pode-se citar como exemplo, o elemento túlio (Tm), que sendo o menos abundante de todos da série, (cerca de 2 x 10^{-5} %) é mais comum que o arsênio, cádmio, mercúrio e outros que não são considerados raros. Na família das terras raras estão incluídos os elementos do La ao Lu, Y e Sc, sendo estes dois últimos encontrados, no mineral que contém o Gd (gadolinita). De fato, esta expressão se deve ao difícil processo de separação dos mesmos. Isto porque em solução, a maioria deles existem como íons trivalentes que são protegidos por uma camada hidratada fortemente ligada [1].

A IUPAC[2] em 1960, normatizou a nomenclatura destes elementos. Entretanto, recomenda-se a expressão " metais de terras raras" para os elementos Sc,Y e La ao Lu. Para os elementos de número atômicos 57 ao 71 (La - Lu) é reservado o nome "série do lantânio". Com a exclusão do elemento lantânio, o termo "lantanídeos" é recomendado, embora este nome seja freqüentemente utilizado, com a inclusão do próprio lantânio. Segundo Newsletter [3], estes elementos, terras raras, por apresentarem propriedades físicas e químicas semelhantes, são considerados como uma das séries mais longas dentro da classificação periódica.

Os elementos terras raras são todos metálicos de ocorrência natural, com exceção dos radioativos promécio (Pm), que é obtido artificialmente, e o isótopo 176 do lutécio (^{176}Lu). Ainda deve-se citar que o ítrio (Y) apresenta também como cátion tripositivo semelhante, com o núcleo de gás nobre, e tem raios atômico e iônico próximos dos íons Ho^{3+} e Er^{3+}. O mesmo encontra-se na natureza acompanhado dos lantanídeos. Embora todos os TR formem cátions trivalente, alguns podem apresentar-

se com estados de oxidação II e IV, mas estes íons são menos estáveis que os trivalentes [1].

Os elementos de terras raras (TR) (metais de transição interna), são caracterizados através das suas configurações atômica e iônica no estado fundamental, Figura 2.1 e Tabela 2.1. Esses elementos apresentam comportamento semelhante por que os elétrons "f" são protegidos pelos orbitais 5s e 5p da interação direta do meio. Devido a sua estrutura eletrônica, estes elementos constituem uma classe única entre os elementos naturais.

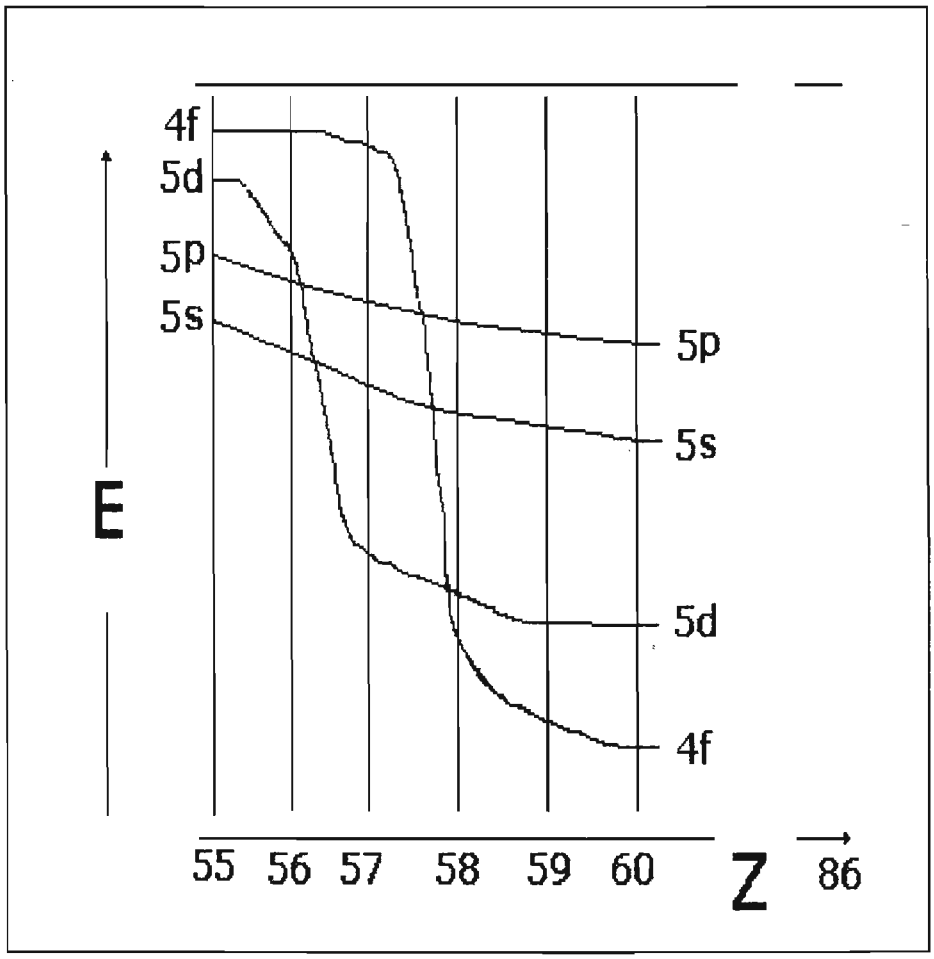


Figura 2.1-Variações das energias dos orbitais em função do número atômico.

Tabela 2.1 - Configuração eletrônica dos átomos e íons terras raras nos estados fundamentais e seus respectivos termos espectroscópicos [4].

		Configuração eletrônica (termos espectroscópicos)			
nº atômico	TR	TR^{o} [Xe]	TR^{+} [Xe]	TR^{2+} [Xe]	TR^{3+} [Xe]
57	La	$5d^{1}6s^{2}$ ($^{2}D_{3/2}$)	$5d^{2}$($^{3}F_{2}$)	$5d^{1}$($^{2}D_{3/2}$)	$4f^{0}$ ($^{1}S_{0}$)
58	Ce	$4f^{1}$ $5d^{1}$ $6s^{2}$ ($^{1}G_{4}$)	$4f^{1}$ $5d^{1}$ $6s^{1}$ ($^{2}G_{7/2}$)	$4f^{2}$ ($^{3}H_{4}$)	$4f^{1}$($^{2}F_{3/2}$)
59	Pr	$4f^{3}$ $6s^{2}$ ($^{4}I_{9/2}$)	$4f^{3}$ $6s^{1}$($^{5}I_{4}$)	$4f^{3}$ ($^{4}I_{9/2}$)	$4f^{2}$ ($^{3}H_{4}$)
60	Nd	$4f^{4}$ $6s^{2}$($^{5}I_{4}$)	$4f^{4}$ $6s^{1}$($^{6}I_{7/2}$)	$4f^{4}$($^{5}I_{4}$)	$4f^{3}$ ($^{4}I_{9/2}$)
61	Pm	$4f^{5}6s^{2}$($^{6}H_{5/2}$)	$4f^{5}6s^{1}$($^{7}H_{2}$)	$4f^{5}$($^{6}H_{5/2}$)	$4f^{4}$($^{5}I_{4}$)
62	Sm	$4f^{6}6s^{2}$($^{7}F_{0}$)	$4f^{6}6s^{1}$($^{8}F_{1/2}$)	$4f^{6}$($^{7}F_{0}$)	$4f^{5}$($^{6}H_{5/2}$)
63	Eu	$4f^{7}$ $6s^{2}$($^{3}S_{7/2}$)	$4f^{7}$ $6s^{1}$($^{9}S_{4}$)	$4f^{7}$ ($^{8}S_{7/2}$)	$4f^{6}$ ($^{7}F_{0}$)
64	Gd	$4f^{7}$ $5d^{1}$ $6s^{2}$($^{9}D_{2}$)	$4f^{7}$ $5d^{1}$ $6s^{1}$($^{10}D_{5/2}$)	$4f^{7}$ $5d^{1}$($^{9}D_{2}$)	$4f^{7}$($^{8}S_{7/2}$)
65	Tb[a]	$4f^{9}$ $6s^{2}$ ($^{6}H_{15/2}$)	$4f^{9}$ $6s^{1}$ ($^{7}H_{8}$)	$4f^{9}$ ($^{6}H_{15/2}$)	$4f^{8}$ ($^{7}F_{6}$)
66	Dy	$4f^{10}6s^{2}$($^{5}I_{8}$)	$4f^{10}$ $6s^{1}$ ($^{6}I_{17/2}$)	$4f^{10}$ ($^{5}I_{8}$)	$4f^{9}$ ($^{6}H_{15/2}$)
67	Ho	$4f^{11}$ $6s^{2}$($^{4}I_{15/2}$)	$4f^{11}$ $6s^{1}$($^{5}I_{8}$)	$4f^{11}$ ($^{4}I_{15/2}$)	$4f^{10}$ ($^{5}I_{8}$)
68	Er	$4f^{12}$ $6s^{2}$ ($^{4}H^{1}_{3/2}$)	$4f^{12}$ $6s^{1}$ ($^{4}H_{13/2}$)	$4f^{12}$ ($^{3}H_{6}$)	$4f^{11}$ ($^{4}I_{15/2}$)
69	Tm	$4f^{13}$ $6s^{2}$ ($^{2}F_{7/2}$)	$4f^{13}$ $6s^{1}$ ($^{3}F_{4}$)	$4f^{13}$ ($^{2}F_{7/2}$)	$4f^{12}$ ($^{3}H_{6}$)
70	Yb	$4f^{14}$ $6s^{2}$ ($^{1}S_{0}$)	$4f^{14}$ $6s^{1}$ ($^{2}S_{1/2}$)	$4f^{14}$ ($^{1}S_{0}$)	$4f^{13}$ ($^{2}F_{7/2}$)
71	Lu	$4f^{14}$ $5d^{1}$ $6s^{2}$($^{2}D_{3/2}$)	$4f^{14}$ $6s^{2}$ ($^{1}S_{0}$)	$4f^{14}$ $6s^{1}$($^{2}S_{1/2}$)	$4f^{14}$ ($^{1}S_{0}$)

[a]Os estados fundamentais do $Tb^{0}(4f^{8}\ 5d^{1}\ 6s^{2})$ e $Tb^{+}(4f^{8}\ 5d^{1}\ 6s^{1})$.

Na série dos TR o preenchimento dos orbitais 4f incompletos, é gradualmente ocupado com os elétrons , no sentido do Ce($4f^{1}$) ao Lu ($4f^{14}$). No estado fundamental os elementos La, Ce, Gd e Lu, possuem a seguinte configuração eletrônica [Xe] $4f^{n-1}$ $5d^{1}$ $6s^{2}$, enquanto que os demais possuem a configuração [Xe] $4f^{n}$ $6s^{2}$. Já os íons trivalentes, mais estáveis, tanto no estado sólido quanto em solução aquosa e em outros meios, geralmente apresentam uma configuração [Xe] $4f^{n}$. Uma conseqüência do preenchimento dos orbitais blindados 4f é que a carga nuclear vai aumentando de

forma gradativa, levando a um decréscimo regular do raio atômico dos elementos da série. Este fato é chamado de "contração lantanídica", causando uma diminuição de aproximadamente 22% no raio iônico ao longo da série, e, refletindo nas propriedades dos átomos e íons. A contração lantanídica é caracterizada por uma diminuição gradual na atividade dos metais, um decréscimo na basicidade dos íons trivalentes e um aumento na estabilidade dos complexos [1].

Embora esta diminuição de tamanho dos átomos seja um fato próprio desta família de elementos, considerando-os na forma de íons trivalentes, não se observa na literatura a presença de uma relação entre os raios iônicos e o número de coordenação, porque existem muitos casos de isomorfismo em toda série.

A disposição e formas geométricas dos orbitais "f" são oriundas de combinações lineares das funções harmônicas esféricas [5], com exceção do orbital f_z, por não possuir parte imaginária em sua função [6].

Os íons trivalentes são básicos, mas existem diferenças significativas entre eles ao longo da série La-Lu. Comparando os íons trivalentes entre si a basicidade vai decrescendo à medida que o raio do cátion diminui, o que nos leva a concluir que o elemento lantânio (La) é mais básico que o lutécio (Lu).

As transições que se processam dentro da configuração $4f^n$ são do tipo eletrônicas (proibidas pela regra de Laporte), resultando em desdobramentos fracos (~100 cm^{-1}) decorrentes do efeito de blindagem, exercidos pelos níveis mais externos [7]. Devido a isto, os elétrons $4f^n$ interagem fracamente com o campo cristalino.

As diferenças no grau de basicidade refletem principalmente na hidrólise dos íons , na solubilidade dos compostos, na decomposição térmica dos óxidos e na formação dos complexos [8].

Quanto ao arranjo espacial, os íons TR são bastante diferentes dos íons dos metais de transição "d", devido à diferença de volume entre as duas séries. Como os íons TR são maiores, há um aumento do número de coordenação, que pode variar de 6 à 12, sendo que os mais comuns são 8 e 9 [9]. Outros fatores atuam na definição do número de coordenação e geometria dos complexos de TR, tais como: as

características dos ligantes (tamanho, natureza, etc.), a interação entre os grupos doadores, a competição destes com os solventes, e a força de empacotamento em cristais [10, 11 e 12].

Existem, também, outras propriedades interligadas à complexação e característica os compostos de TR, das quais, incluem-se os estados de energia, ligação química, estabilidade termodinâmica, cinética, comportamento espectroscópico e magnético [13]. Estas duas últimas propriedades, são de interesse particular, em vista que a espectroscopia de absorção é um dos métodos mais satisfatórios na determinação de vários TR individuais. Enquanto que, as propriedades magnéticas são importantes na determinação da estrutura dos compostos e do tipo de ligação neles envolvida.

Estes íons TR, ainda podem ser classificados como receptores do tipo "a" de acordo com Arhland e col. [14] e como ácidos "duros" segundo Pearson [10]. De acordo com a natureza desses íons, estes coordenam-se preferencialmente a bases "duras", especialmente àquelas contendo oxigênio ou nitrogênio como átomos doadores e coordenam-se fracamente às bases moles como as que contém enxofre ou fósforo. A dureza dos ácidos de terras raras, evidencia que a complexação destes em solução aquosa pode ser interpretada em termos de um modelo eletrostático [15]. Este fato, é devido à fraca sobreposição entre os orbitais "f" e os orbitais dos ligantes, como também, o alto poder polarizante que os íons TR apresentam em função da carga e do seu raio iônico.

II-1.1 Referências

01- Abrão, A. Monografia - Química e Tecnologia das Terras Raras. Centro de Tecnologia Mineral (CETEM)/ CNPq. Série Tecnologia Mineral, n$^{o.}$ 66, pp. 1 (1994).

02- IUPAC (Comission on Nomenclature of Inorganic Chemistry). *J. Am. Chem. Soc.* **82**, 5523(1960).

03- Newsletter , E., European Rare Earth and Actinides Society. **1**.1. (1989).

04- Wyborne, B.G.-Interscience Publishers, N.Y.1965.Apud. Moeller, T. The Chemistry of the Lanthanides, **26**, 9 (1975).

05- Marks, J.T. *Prog.Inorg.Chem.* **24**, 51 (1978).

06- Nascimento, A. B..Fundamentos de Química Inorgânica – (Mimeografado), João Pessoa - Pb. (1981)

07- Dunn, T.M. - In Modern Coordition Chemistry, (1960) - apud. Moeller, T. Pergamon Texts in Inorg. Chem. First edition, The Chemistry of the Lanthanides **26**, 16 (1975).

08- Moeller, T. *The Chemistry of Lanthanides*. Pergamon Press. New York. (1975).

09- Karraker, D.G. *J. Chem. Educ.* **47**, 424(1970).

10- Pearson, R.G. *J. Am.Chem. Soc.* **85**(22), 3533 (1963).

11- Pearson, R.G. *Coord. Chem. Rev.* **100**, 403 (1990).

12- Sinha, S.P. *Complexes of the Rare Earths*. 1nd Ed. Pregamon Press.Oxford. (1966).

13- Moeller, T. *J. Chem. Educ.* **47**, 417 (1970).

14- Ahrland, S. , Chatt, J. & Davies, N.R.*Quart. Ver. Chem. Soc.***12**, 265 (1958).

15- Bunzli, J.C.G. & Choppin, G. R. *Lanthanide Probes in Life, Chemical and Earth Sciences* - Theory and Practice. Elsevier. New York(1989).

II - 2 - Ácido nitrilotriacético(NTA)

O ácido nitrilotriacético, H_3NTA, é um sólido branco cristalino que é pouco solúvel em água e na maioria dos solventes orgânicos. Combina-se com metais e forma sais de sódio, mono, di ou tribásicos solúveis em água. É usado como agente quelante e na produção de detergentes. Complexa o magnésio e o cálcio presentes em água dura, os quais podem inibir a atividade surfactante de detergentes. É usado no tratamento de água , na indústria têxtil, na produção de borracha sintética, em produtos farmacêuticos, em herbicidas e na separação de terras raras. O comportamento quelante do ácido nitrilotriacético foi investigado através da espectroscopia no infravermelho, no estado sólido e também em solução [1 e 2]. A extensão da interação do H_3NTA quando misturado a íons metálicos em solução aquosa, é governada principalmente pelo pH da solução e espécie de íon metálico. As possíveis espécies iônicas existentes em solução estão esquematicamente mostradas na Figura 2.2. [2]. Sabe-se que as bandas de estiramento assimétrico do grupo carboxilato do NTA em solução ocorrem em diferentes regiões de freqüência de acordo com o estado do grupo carboxílico, a banda referente a $>N\text{-}CH_2COOH$, $>NH^+\text{-}CH_2COO^-$ ou $>N\text{-}CH_2COO^-$ aparecem à 1730-1700, 1630-1620, ou 1585-1575 cm^{-1}, respectivamente. A investigação similar sobre os quelatos metálicos de NTA tem revelado que o grupo carboxilato coordenado apresenta uma banda de absorção no espectro na região do infravermelho à 1615–1600 cm^{-1} [2].

De acordo com Nakamoto e col.[1], aparecem duas bandas em 1700 e 1623 cm^{-1}em solução a pH entre 2–3. Com o aumento do pH, o NTA se dissocia produzindo um ânion divalente $(NTA)^{2-}$ que apresenta apenas uma banda à 1625 cm^{-1}. Quando o pH da solução torna-se maior que 4,2 observa-se uma nova banda à 1610 cm^{-1} que é atribuída ao grupo carboxilato coordenado. Portanto, as bandas em 1610 e 1625 cm^{-1} podem ser devidas a uma mistura de equilíbrio do ânion ligante divalente, íon metálico livre e o quelato tetracoordenado (II e V, na Figura 2.2).

Em 1952, Fitch e Russell, [3] descreveram a separação de terras-raras através do processo de troca iônica, utilizando o H_3NTA. Souchay e Graizon [4] descreveram o emprego desse ácido como agente complexante a partir de estudos potenciométricos envolvendo vários íons metálicos.

Nakamoto e col. [1] em 1961 relataram estudos sobre os espectros de absorção na região do infravermelho das soluções dos ácidos policarboxilados, inclusive para o H_3NTA, a vários valores de pH. Tomita e col. [2] também, desenvolveram estudos com o ácido nitrilotriacético e os quelatos de Mg e Cu , em solução aquosa, à vários valores de pH, por espectroscopia de absorção na região do infravermelho.

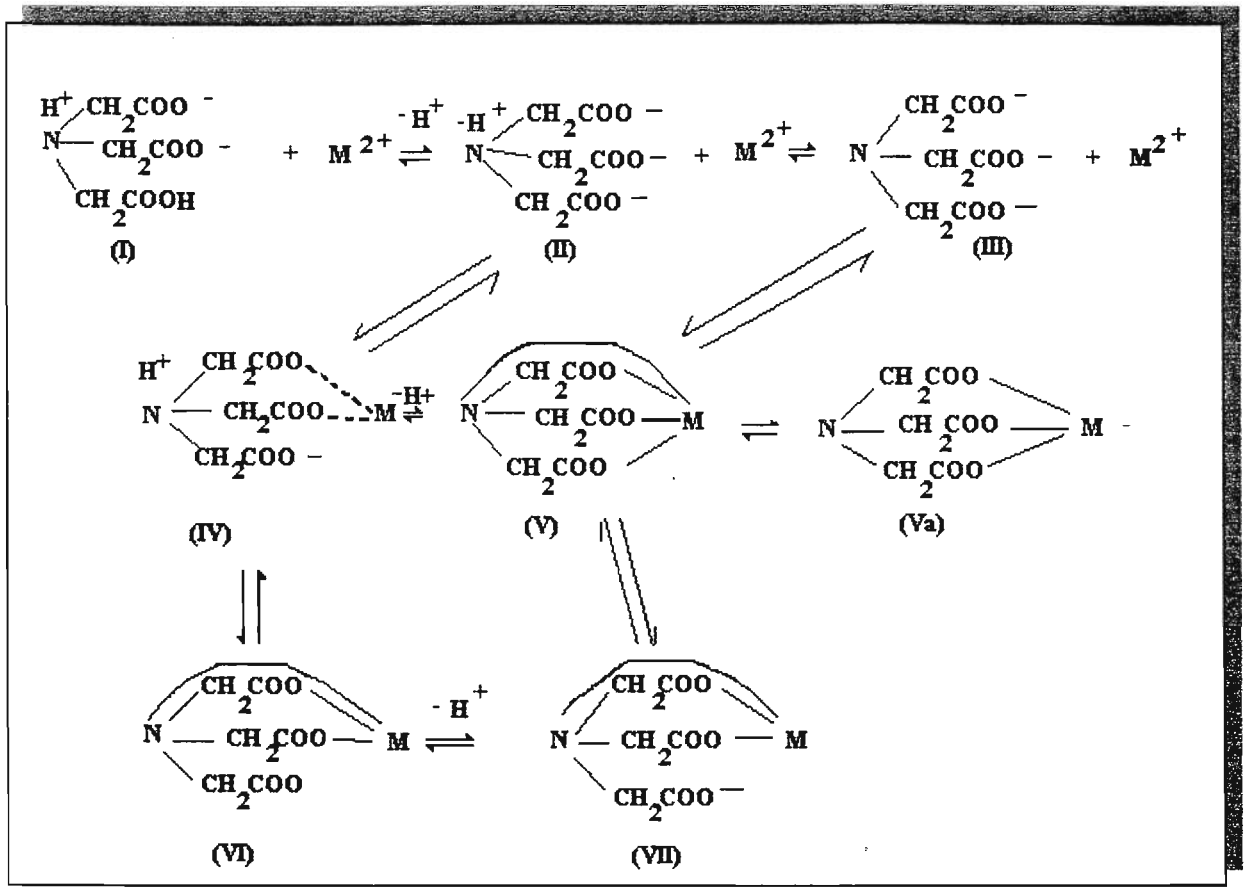


Figura 2.2 - Esquema dos equilíbrios de solução do complexo NTA-metal.

Edelin e Staveley [5] em 1964 relataram estudos termodinâmicos da formação de complexos 1:1 de íons de terras-raras e o H_3NTA, preparados a partir da reação direta do complexo de $MgNTA^+$ com nitratos de lantanídeos em compartimento de um calorímetro diferencial. Martin e Jacobson [6 e 7] determinaram, a partir da difração de raios X, a estrutura cristalina dos complexos de $PrNTA.3H_2O$ e $DyNTA.4H_2O$(Figura 2.3 e 2.4), formados de suas soluções aquosas saturadas. O composto de praseodímio apresenta número de coordenação nove, sendo seis átomos de oxigênio dos grupos carboxilatos ligados ao metal juntamente com duas moléculas

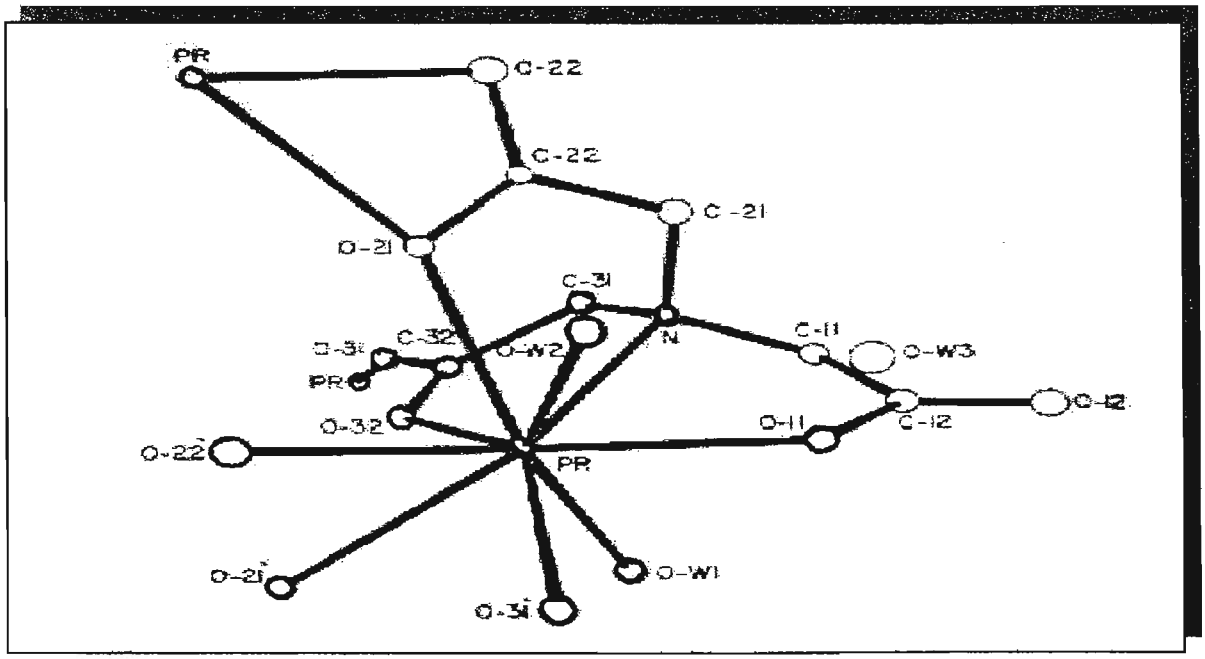


Figura 2.3 – Esquema em pespectiva do complexo PrNTA.3H_2O

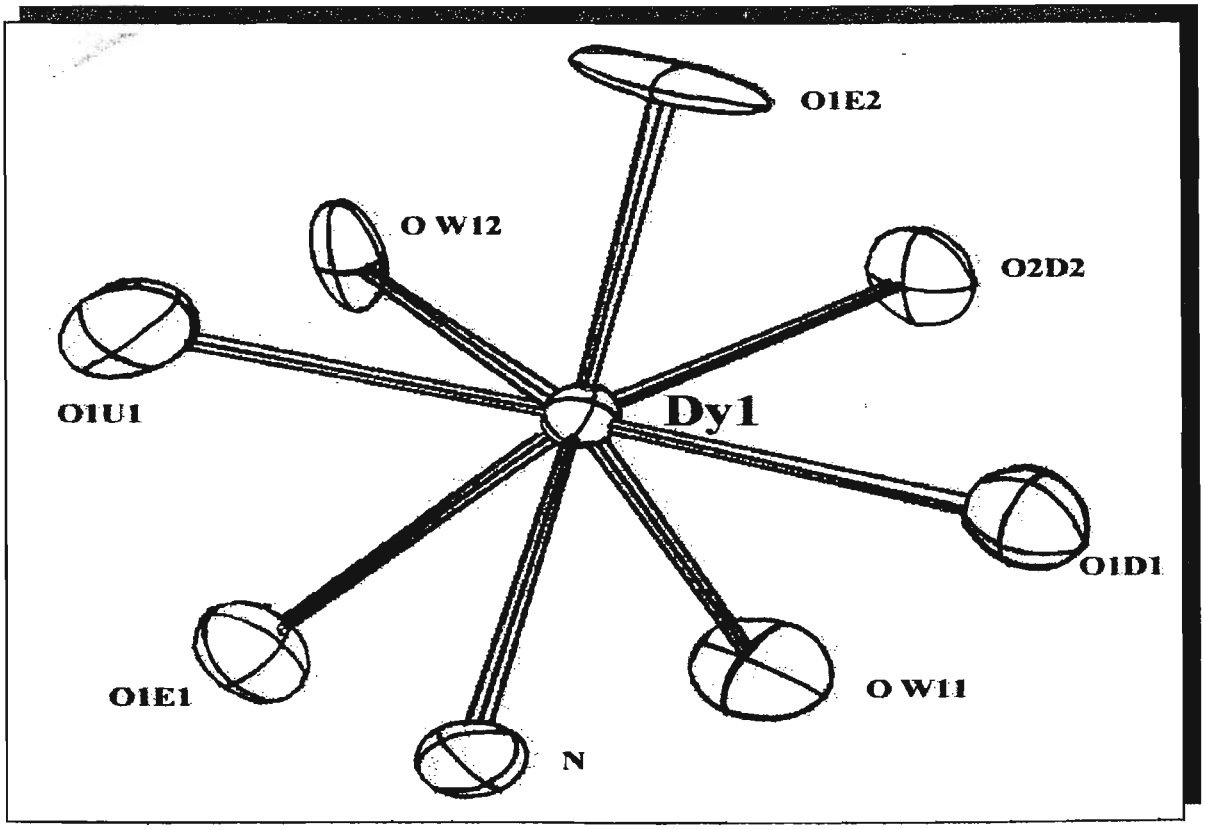


Figura 2.4 - Esquema em perspectiva do complexo DyNTA.4H_2O

de água e o átomo de nitrogênio do ânion NTA, uma molécula de água fica fora da esfera de coordenação. Seu arranjo espacial aproxima-se a de um prisma trigonal distorcido tri encapuzado ou um antiprisma de base quadrada com capuz. O sal de

disprósio tem número de coordenação oito, com cinco átomos de oxigênio dos grupos carboxilatos, duas moléculas de água e o átomo de nitrogênio ligados ao metal, sendo que as duas moléculas restantes estão fora da esfera de coordenação e o átomo de oxigênio que sobra forma uma ponte com outro metal. A sua estrutura corresponde a de um dodecaedro distorcido com faces triangulares.

Em 1974, Martell e col. [8] relataram a decomposição térmica do EDTA, H_3NTA e NTPO, partindo da evaporação da solução aquosa destes até alcançar às temperatura entre 200 e 293°C. Foram feitos RMN dos amonopolicarboxilados variando o tempo de reação a pH 9,5. A velocidade de decomposição e os produtos foram determinados. Tsuchiya e col.[9] em 1980 realizaram estudos envolvendo a preparação e reações térmicas em fase sólida de aminopolicarboxilatos de hexamincrômio (III) sob condições quase-isotérmicas e isobáricas, apoiados na espectroscopia de absorção na região do infravermelho, onde foram isolados intermediários resultantes da decomposição térmica .

Dubey e col. [10] prepararam complexos a partir dos ácidos iminodiacético e nitrilotriacetico com íons Al(III), Cr(III) e Be(II); determinaram a constante de estabilidade próton-ligante e a constante de formação dos quelatos.

Elbanowski e col. [11 e 12] investigaram a luminescência de complexos Ln (III) com EDTA e H_3NTA em solução e mostraram que a intensidade das bandas de luminescência depende do pH e da concentração do agente complexante. Gargallo e col.[13] relataram o comportamento térmico de vários ácidos aminocarboxilados e seus sais de sódio, utilizando TG, DTA/CG. Analisaram os resíduos em diferentes estágios de decomposição a partir dos espectros de absorção na região do infravermelho.

Niu e Choppin [14], determinaram as constantes de estabilidade para formação de complexos de ligantes mistos com os cátions Gd(III), Th(IV) e VO_2^{2+} com o H_3NTA e ácidos dicarboxílicos. Choppin [15] publicou estudos sobre os fatores envolvidos na complexação do íons Ln (III) com vários ligantes carboxilados e aminopolicarboxilados, evidenciando a força iônica das ligações estão presentes nas medidas cinéticas e termodinâmicas.

II-2-1 Referências

1 - Nakamoto, K., Morimoto,Y. & Martell, A . E.. *J. Am. Chem. Soc.* **84** 2081(1962).

2 - Tomita, Y.; Ando, T. & Ueno, K. *J. Phys.Chem* . **69,** 404 (1965).

3 - Fitch, F. T. & Russell, D.S. *Can.. J. Chem.*, **29,** 363 (1951).

4 - Souchay, M.M.P. & Graizon, M.. *Bull. La Soc. de France* 34 (1952).

5 - De La Praudiere E. & Staveley, L.A . K. *J. Inorg. Nucl. Chem.* **26,** 1713 (1964).

6 - Martin, L. L. & Jacobson, R. A. *Inorg. Chem.* **11** 2785 (1972).

7 - Martin, L. L. & Jacobson, R. A. *Inorg. Chem.* **11**, 2789 (1972).

8 - Martell, A . E., Motekaitis, R. J. , Fried, A. R., Wilson, J.S & MacMillan, D.T. *Can. J.Chem.* **53,** 3471 (1975).

9 - Tsuchiya,R.; Uehara, A . & Kobayashi, K. *Bull. Chem. Soc. Jp Chem. Jpn.*, **53,** 921(1979).

10 - Dubey, S. N., Singh, A. & Puri, D. M. *J. Inorg. Nucl. Chem.* **43**, 407 (1981)

11 - Elbanowski, M., Lis, S., & Makowska, B. *Monatsh. Chem.* **113,** 907 (1982).

12 - Elbanowski, M., Lis, S. , Makowska, B. &d Konarski, J.. *Monatsh. Chem.* **116,** 901 (1985).

13– Gargallo Esteban, M.F.; Puerta Vizcaíno, M.C. & González-Vílchez, F. *Thermochim. Acta.* **62**, 267 (1983).

14 – Niu, C. & Choppin, G.R. *Inorg. Chim. Acta* . **131,** 277 (1985).

15 – Chopin, G.R. *J. Alloys Compd.* **249,** 1 (1997).

II-3- Análise Térmica

II-3-1- Histórico

Os primeiros métodos termoanalíticos, a rigor, começaram no século passado. A evolução desta técnica deu-se de forma lenta e os trabalhos iniciais resultaram de esforços isolados de alguns grupos de pesquisadores, empregando instrumentos rudimentares [1-4].

Posteriormente, a instrumentação termoanalítica atingiu um grau elevado de sofisticação em virtude dos progressos da ciência e tecnologia [5-7]. Aliado a esses fatores deve ser considerada a redescoberta das potencialidades de suas aplicações em vários setores científicos, tecnológicos e na produção de bens de consumo [8 e 9].

O grande interesse pelas técnicas termoanáliticas é comprovada através dos três periódicos: Journal of Thermal Analysis, (março de1969), Thermochimica Acta (março 1970) e Thermal Analysis Abstract, (maio de 1972), e a criação da International Confederation for Thermal Analysis (ICTA), em 1965, que constituem uma forte evidência deste crescimento. Existe, também, o Thermal Analysis Reviews, que é publicado nos anos pares pela Analytical Chemistry. O último publicado por Dollimore e Lerdkanchanapan [10], faz menção de uma revisão geral dos mais recentes trabalhos na área.

Os estudos relacionados à análise térmica foram iniciados, em nosso laboratório, no início da década de 70, através do Prof. Ivo Giolito, objetivando a divulgação e disseminação desta técnica no Brasil. Com a colaboração de seus ex-orientados, hoje exercendo a profissão em vários lugares do país foi possível a propagação da utilização da Análise Térmica. Nos últimos dez anos a formação de novos pesquisadores e o crescente número dos que utilizam esta técnica em suas pesquisas, associados aos fabricantes desses instrumentos, ampliou a utilização dessas técnicas. Atualmente, diversas universidades, centros de pesquisas e indústrias, já dispõem de equipamentos, que estão sendo utilizados como importantes ferramentas de pesquisa, no desenvolvimento de novos produtos, no controle de qualidade, etc.[11].

Por definição, a Análise Térmica é o 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, [12,13]. 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, vêm sendo utilizada [14-16].

II - 3 -2 - Termogravimetria/Termogravimetria derivada

A termogravimetria (TG) é uma técnica da análise térmica na qual a variação da massa da amostra, perda ou ganho, é determinada em função da temperatura e /ou tempo enquanto a amostra é submetida a uma programação controlada de temperatura. Esta técnica possibilita conhecer detalhadamente as alterações que o aquecimento pode provocar na massa das substâncias, permitindo estabelecer a faixa de temperatura em que elas adquirem composição química definida, a temperatura em que começam a se decompor, acompanhar o andamento de reações de desidratação, de oxidação (combustão), de decomposição, etc. A TG pode ser classificada em: isotérmica, quase-isotérmica e dinâmica. Na condição isotérmica, a massa da amostra é registrada em função do tempo à temperatura constante. Na TG quase-isotérmica, a amostra é aquecida até massa constante, a uma razão linear enquanto não ocorre variação de massa, a partir do momento em que a balança detecta a variação de massa o aquecimento é mantido isotérmico e na TG dinâmica há um acompanhamento das variações de massa sofridas pela amostra em função da temperatura, quando esta é submetida a um resfriamento ou aquecimento linear [17].

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. As curvas geradas possibilitam obter informações quanto à estabilidade térmica da amostra, a composição e a estabilidade dos compostos intermediários e do produto final.

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

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

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 $T_{máx.}$(onde Δm ocorre mais rapidamente). 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.[17].

II-3-3-Análise Térmica Diferencial (DTA) e Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC).

As técnicas de análise térmica diferencial (DTA) e calorimetria exploratória diferencial (DSC) apresentam o mesmo princípio, sendo atualmente consideradas como semelhantes e complementares. Ambas, permitem avaliar as variações entálpicas que ocorrem com uma determinada amostra durante um processo de aquecimento ou resfriamento. A palavra "diferencial" significa que as medidas são realizadas de forma comparativa da substância analisada com um material de referência termicamente estável. A definição formal das duas técnicas foi aprovado pela IUPAC, publicadas por Mackenzie[18] e Giolito[13].

A DTA é uma técnica na qual a diferença de temperatura entre a amostra e um material de referência é medida e registrada em função da temperatura, enquanto a amostra e a referência são submetidas a uma programação controlada de temperatura.

Por outro lado, o DSC, é uma técnica procedente do DTA, na qual mede-se a diferença de energia fornecida à substância e a um material de referência em função da temperatura enquanto estas 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, ao contrário da técnica DTA. 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 no "balanço nulo" de temperatura.

No DSC com fluxo de calor, apresenta um desempenho equivalente ao DSC com compensação de potência [19] e [8] que foi desenvolvido a partir do DTA para contornar a patente do DSC com compensação de potência registrada pela Perkin Elmer. A principal diferença em relação ao DTA consiste na obtenção de medidas quantitativas, uma vez que o DSC com fluxo de calor possui uma capacidade calorífica bem definida, sendo adequada para este tipo de medida. Neste sistema DSC, a amostra e a referência são colocados em cadinhos de dimensões idênticas, localizados sobre um disco termoelétrico de *constantan* e aquecidos por uma única fonte de calor. O calor é transferido por meio do disco para a amostra e 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 [9].

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 [8] e [17]. 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 [20].

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. [17].

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.

II-3-4 - Sistema simultâneo e acoplado TG/DTA-CG/MS

Os métodos tradicionais de análise térmica, que foram descritos anteriormente, são usados para estudar as variações de massa dos compostos e os efeitos de variações entálpicas. Entretanto, os gases libertados da decomposição térmica de um dado material não pode ser separado e nem tão pouco detectado por estes métodos.

Desde então, a análise térmica tem conhecido a necessidade de uma informação suplementar para interpretação de curvas termoanalíticas. Sendo assim, as técnicas acopladas tornaram-se ferramentas efetivas para identificação dos produtos libertados, durante a decomposição térmica de diversos materiais. O uso simultâneo e/ou acoplamento de duas técnicas tem crescido nos últimos 20 anos com a introdução de TG/DTA, TG/MS, TG/FTIR e outras combinações de analisadores de gás libertados [21-25]. Mais recentemente, sistemas de combinações com três técnicas ou mais, como por exemplo TG/DTA-FTIR. TG/DTA/MS e TG/DTA-CG/MS, descritos na literatura[26-28].

Os sistemas simultâneo e acoplados que envolvem análise térmica e outras técnicas analíticas, em particular TG/DTA-CG/MS, estão fundamentadas na possibilidade da caracterização dos voláteis libertados durante os vários estágios de decomposição térmica. Então, define-se precisamente as etapas de decomposição

térmica, nas investigações cinéticas, visando o estudo dos mecanismos das reações envolvidas no processo.

Uma abordagem mais ampla sobre as técnicas TG/DTG e DSC envolvendo o desenvolvimento, instrumentação e aplicações encontram-se descritas por Wendlandt [17], 1986; Giolito [4], 1988; Brown [8], 1988; Haines [9], 1995 e Cammenga & Epple [29], 1995.

Outras indicações sobre a análise térmica poderão ser encontradas nas edições dos meses de junho, correspondentes aos anos pares, do periódico Analytical Chemistry. O Último publicado por Dollimore & Lerdkanchanaporn [10] em 1998 faz menção de uma revisão geral dos mais recentes trabalhos nesta área.

II-3.5- Referências

01- Duval, C. *Inorganic Thermohgravimetric Analysis*. 2nd ed. Elsevier. New York. (1963).

02- Keattch, C.J. & Dollimore, D. *On Introduction to Thermogravimetry*. 2nd . Edition. Heyden & Son Ltda. Grest Britain. (1975).

03- Szabadvary, F. & Buzáh-gere, É. *J. Thermal Anal.* **15**, 389 (1979).

04- Giolito, I. *Revista de Química Industrial*. **663**, 12 (1988).

05- Liptay, G. *Atlas of Thermogravimetrical Curves*. Heyden. Budapest (1971).

06- Liptay, G. *J. Thermal Anal.* **25**, 235 (1982).

07- Meisel, T. *J. Thermal. Anal.*. **29**, 1379 (1984).

08- Brown, M.E. *Introduction to Thermal Analysis. Techniques and Applications.* Chapman and Hall. London. (1988).

09- Haines, P.J. *Thermal Methods of Analysis Principles, Applications and Problems*. Blackie Academic & Professional Glasgow(1995).

10- Dollimore, D. & Lerdkanchanapan, S. *Anal. Chem*, **70** (12), 27R (1998).

11- Ionashiro, M. *XVIII Simpósio Anual da Academia de Ciências do Estado de São Paulo*.(ACIESP).n° **88** , c2 (1993).

12- Ionashiro, M. & Giolito, I.. *Cerâmica,* **26**,17 (1980).

13- Giolito, I. & Ionashiro, M.. *Cerâmica* . **34**, 163 (1988).

14- Silva, A. M. L.; Moura, M.F.V; Mercuri, L.P.; Santo, A. M.E. & Matos, J.R. *Anais Assoc. Bras. Quim.* **47**(2), 133 (1998).

15- Miyano, M. H.; Mercuri, L.P.; Aquino, A. R.; Ionashiro, M.; Melios, C.B. & Matos, J.R.. *Anais Assoc. Bras. Quim.* **47**(4), 301 (1998).

16- Santos, A. V.; Mercuri, L.P.; Miyano, M. H. & Matos, J.R.. *Anais Assoc. Bras. Quim.* **47**(4), 373 (1998).

17- Wendlandt, W.W. *Thermal Analysis*. 3nd. Edition. Wiley. New York (1986).

18- Mackenzie, R.C. Nomenclature for Thermal Analysis IV (Recommendations 1985), *Pure Appl. Chem.* **57**, 1738 (1985).

19- Mcnaughtan, J.L. & Mortimer, C.T. *Differential Scaming Calorimetry Perkin Elmer, Norwalk*, extraído de "IRS, Physical Chemistry" série 2, Vol. **10** (1975) Butherworths. London.

20- Charsley, E. O. & Warrington. S. B. *Thermal Analysis - Techniques and Applications*. Hartnolls Ltda. Boodnim. Canbridge (1992).

21- Yuen, H. K. & Mappes. G.W. *Thermochim. Acta,* 70, 269 (1983).

22- Jansen, J. A.; Van Der Maas, J.H. & Posthuma de Boer. A. *Appl. Spectrosc.* **46**, 88 (1992).

23- Mullens, J., Carleer, R., Reggers,G., Yperman, J. & Van poucke, L.C. *Thermochim. Acta.* **212**, 219 (1992).

24- Hutchinson, E.J., Bowley, B., Pan, W.P. & Ngnyen, C. *Thermochim. Acta.* **223**, 259 (1993).

25- McClennen, W.H.. *Anal. Chem.* **65**, 2819 (1993).

26- Whitting, L.F. & Langvardt, P.W. *Thermochim. Acta.* **56**, 1755 (1984).

27- Chung, H.L. & Aldridg, J.C. *Anal.Chem.* **20**,123 (1992).

28- McGhie, A .R. *Thermochim. Acta.* **234**, 21(1994).

29- Cammenga, H.K. & Epple, M. *Angew Chem. Int.*ed. Engl. **34** (11), 1171 (1995).

PARTE 2

ATIVIDADES EXPERIMENTAIS

CAPÍTULOS

III e IV

III - Atividades Experimentais

III - 1 – Reagentes utilizados

Na preparação das amostras foram empregados os óxidos de terras raras, aqui representados por TR_2O_3, onde TR = La-Lu e Y, com exceção para os óxidos Pr_6O_{11} e Tb_4O_7, todos de procedência Sigma Chemical Company Inc., com o grau de pureza de 99,9 %.

O ácido nitrilotriacético ($C_6H_9NO_6$), representado por H_3NTA, de procedência da Merck, com grau de pureza da ordem de 99 % .

Tanto os cloretos quantos os hidroxicarbonatos de terras raras foram obtidos à partir dos seus respectivos óxidos com exceção do Ce que foi obtido a partir do $CeCl_3.7\ H_2O$, de procedência da Carlo Erba e grau de pureza da ordem de 99%.

Todos os outros reagentes, com grau de pureza p.a., que foram utilizados sem a necessidade de purificação prévia, estão relacionados na Tabela 3.1.

III - 2 - Preparação dos precursores dos nitrilotriacetatos de Terras Raras (III) hidratados.

III - 2.1 - Obtenção dos cloretos hidratados.

Os cloretos de terras raras foram obtidos a partir do tratamento da suspensão aquosa dos respectivos óxidos com ácido clorídrico concentrado, que foi adicionado lentamente até a completa dissolução. Desse modo, obteve-se uma solução límpida e transparente, que foi transferida para uma cápsula de porcelana, e submetida a várias evaporações em banho maria, até eliminar o excesso do ácido. Os cloretos obtidos foram secos à vácuo e analisados através das curvas TG/DTG, com a finalidade de determinar as percentagens de água e TR. O fluxograma da Figura 3.1 mostra esquematicamente as etapas envolvidas na obtenção desses sais.

III - 2.2 - Obtenção dos hidroxicarbonatos de Terras Raras hidratados.

Os hidroxicarbonatos de TR foram obtidos segundo o procedimento utilizado por Luiz [1], em sua tese de Doutorado, com algumas mudanças, a adição de uma solução de uréia (1,0 $mol.L^{-1}$), através de uma bureta.

Tratou-se a suspensão aquosa dos respectivos óxidos de TR à quente, com ácido clorídrico concentrado, que foi adicionado lentamente até a sua completa dissolução. Em seguida esta solução foi diluída com água destilada a um volume.

Tabela 3.1-Matérias primas, aplicação direta e procedência.

MATÉRIA PRIMA	APLICAÇÃO	PROCEDÊNCIA
Ácido Clorídrico	Para solubilização dos óxidos de terras raras, preparação dos cloretos e hidroxicarbonatos .	Merck
Ácido nítrico	Teste qualitativo para cloreto	Merck
Nitrato de prata	Teste qualitativo para cloreto	Merck
Brometo de potássio	Obtenção dos espectros no infravermelho	Aldrich Chemical
Cloreto de Cálcio anidro	Dessecante	Nuclear
Hidróxido de Amônio	Preparação dos hidroxicarbonatos de TR	Merck
Nu0jol	Obtenção dos espectros de infravermelho	Aldrich Chemical
Uréia	Preparação dos hidroxicarbonatos de TR	Synth
Acetona	teste de solubilidade	Merck
Álcool isopropílico	teste de solubilidade	Merck
Clorofórmio	teste de solubilidade	Merck
Etanol	teste de solubilidade	Merck
Éter	teste de solubilidade	Merck
Metanol	teste de solubilidade	Merck
Nitrometano	teste de solubilidade	Merck
Hidróxido de sódio	Preparação do nitrilotriacetatos de sódio	Merck
Tetracloreto de carbono	teste de solubilidade	Merck

aproximado de 800 mL de maneira a atingir um pH entre 3 e 4, mantendo-se nesta faixa através da adição de NH_4OH 0,1 M. Deste modo evitou-se o excesso do ácido que dificultaria o processo de eliminação dos íons cloretos, adsorvidos durante a

formação dos hidroxicarbonato. A solução resultante foi aquecida até a ebulição e a seguir adicionou-se lentamente, gota a gota, uma solução 1,0 M de uréia até pH próximo de 7, que é indicativo da precipitação completa. Manteve-se o sistema em ebulição e sob agitação por um período de 90 minutos sem adição da solução de uréia para garantir a reação total. Deixou-se o precipitado em repouso para sedimentação e em seguida, filtrou-se a solução. O precipitado foi lavado exaustivamente com água deionizada quente, até a total remoção dos íons cloretos. Para verificar a ausência dos íons Cl^-, testou-se qualitativamente, tanto a água de lavagem como o precipitado, utilizando-se uma solução de $AgNO_3$ diluído. Os hidroxicarbonatos obtidos foram secos naturalmente a temperatura ambiente e armazenados em frascos de vidro, mantidos em dessecador contendo cloreto de cálcio anidro. O fluxograma da Figura 3.2 mostra esquematicamente as etapas envolvidas na obtenção desses compostos.

III - 2.3 - Obtenção do sal de Sódio.

Preparou-se uma suspensão do ácido nitrilotriacético (H_3NTA), pH entre 2,0 e 3,0 e neutralizou-se esta suspensão com uma solução padronizada de hidróxido de sódio 0,2399 mol L^{-1}, até pH 7,0. Nestas condições obteve-se o sal de sódio, Na_2HNTA, que é um sal solúvel em água. Esta solução foi submetida a evaporações em banho maria, seguida de secagem à vácuo para obtenção do sal na forma sólida. Após a secagem, o sal foi caracterizado como Na_2HNTA, por análise elementa, espectroscopia de absorção na região do infravermelho, TG/DTG e DSC.

O fluxograma da Figura 3.3 mostra esquematicamente as etapas envolvidas na obtenção desse sal.

III - 2 . 4 - Obtenção dos nitrilotriacetatos de Terras Raras

Na preparação dos nitrilotriacetatos de terras raras foram testados dois procedimentos: rota 1 (R_1) e rota 2 (R_2).

Na rota 1, os hidroxicarbonatos de terras raras hidratados em suspensão aquosa e o ácido nitrilotriacético, na proporção molar de 1:1, foram misturados, sob agitação e leve aquecimento (~75°C). Nesta condição ocorreu a dissolução das espécies formando uma solução límpida e transparente. Prosseguindo o aquecimento e a agitação

observou-se a precipitação do respectivo sal. Nesta rota, a precipitação do sal pode ocorrer antes da completa dissolução das espécies e, portanto, corre-se o risco da formação do sal contaminado com o respectivo $LnOHCO_3$ e/ou H_3NTA, fluxograma da Figura 3.4.

Na rota 2, foram preparadas soluções aquosas de concentração conhecida dos respectivos cloretos de terras raras e do nitrilotriacetatos de sódio, previamente caracterizados. As soluções desses sais na proporção de 1:1, foram misturadas sob agitação lenta e aquecimento brando (~70°C). Após 15 minutos ocorreu a formação de um precipitado. A solução foi filtrada em um funil de placa porosa e o precipitado foi lavado exaustivamente com água destilada para a completa remoção de íon cloreto. O sólido foi seco à vácuo e posteriormente caracterizado. O fluxograma da Figura 3.5 mostra esquematicamente as etapas envolvidas na obtenção desses sais. Esse procedimento foi escolhido para sintetizar os nitrilotriacetatos de terras raras.

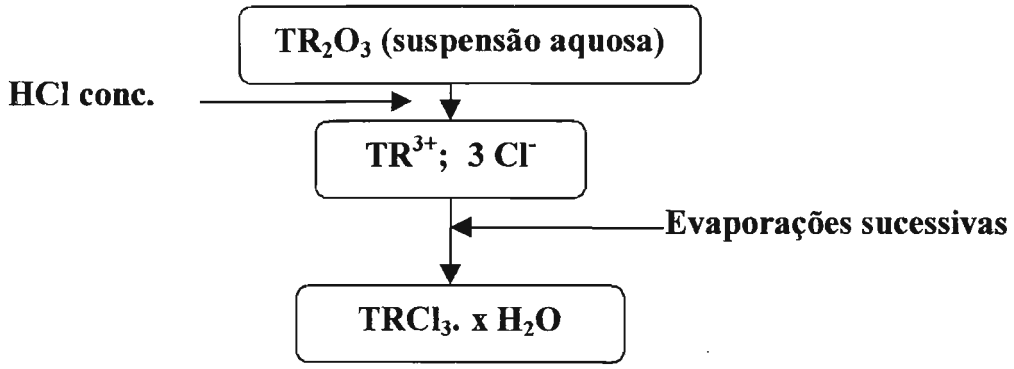


Figura 3.1–Fluxograma de síntese dos cloretos de terras raras a partir dos óxidos.

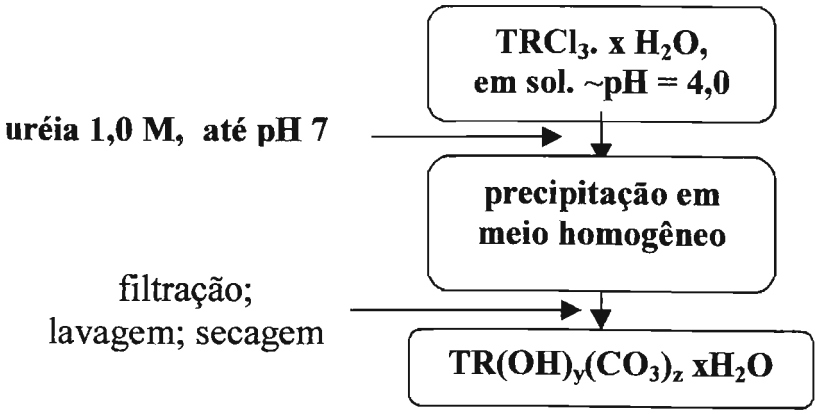


Figura 3.2-Fluxograma de síntese dos hidroxicarbonatos de terras raras a partir dos cloretos .

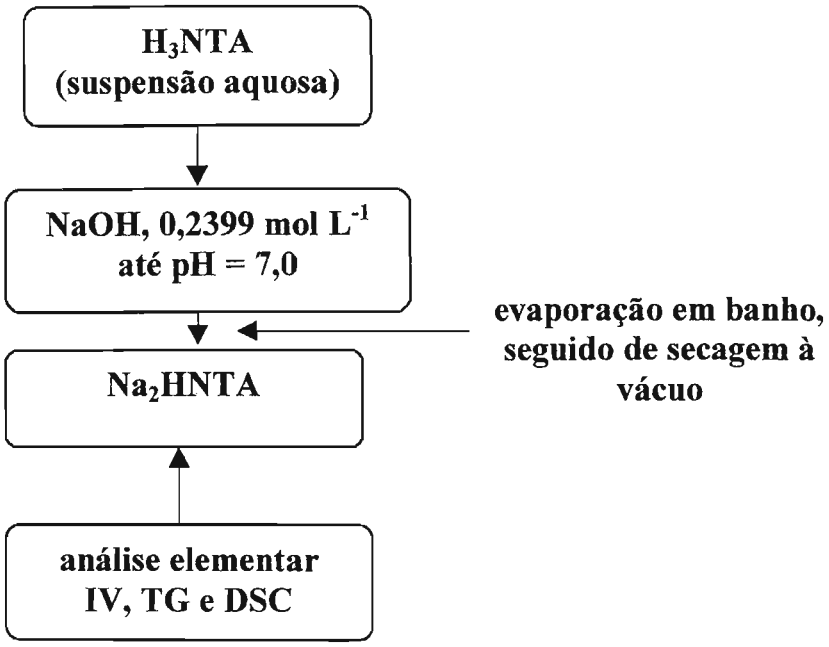


Figura 3.3–Fluxograma de síntese do nitrilotriacetato de sódio

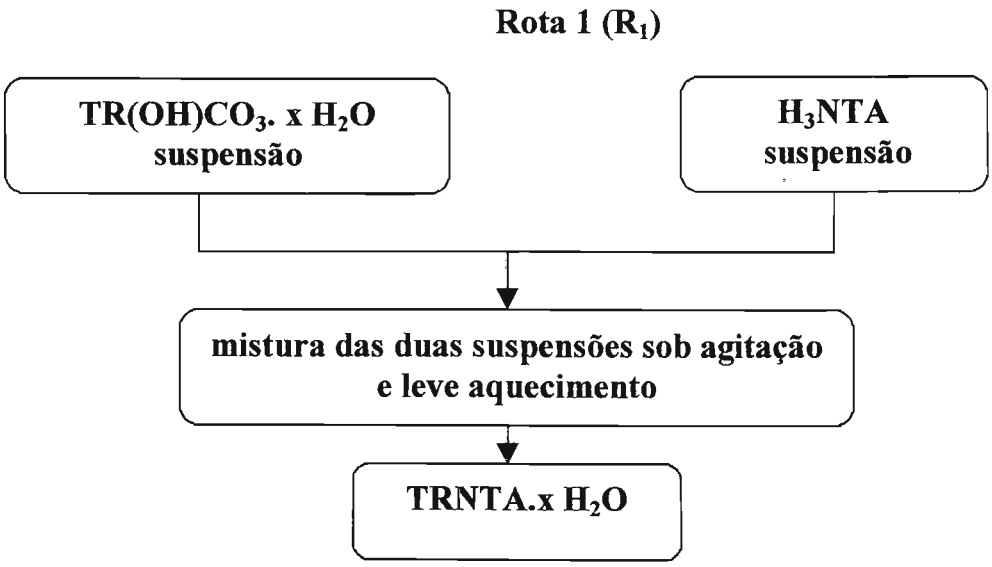


Figura 3.4-Fluxograma de síntese dos nitrilotriacetatos de terras raras a partir dos hidroxicarbonatos

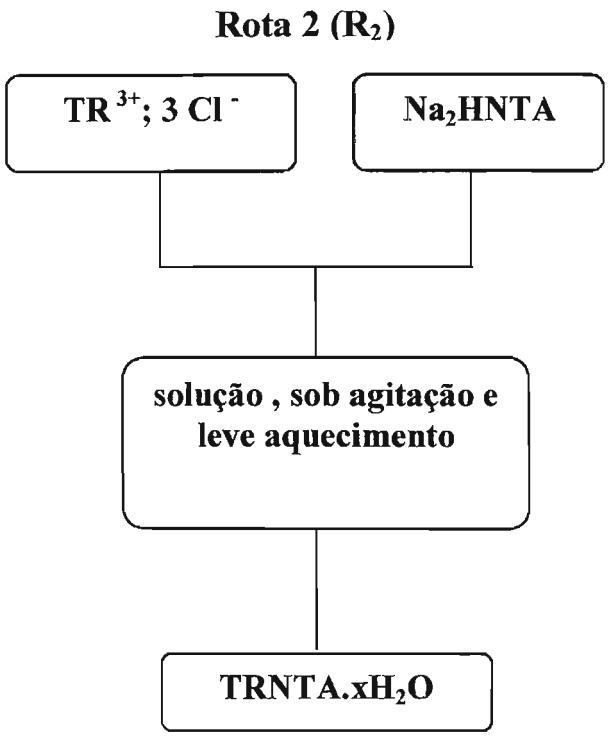


Figura 3.5-Fluxograma de síntese dos nitrilotriacetatos de terras raras a partir dos cloretos e Na_2HNTA.

IV -METÓDOS DE ANÁLISE

O fluxograma da Figura 4.1 apresenta de forma esquemática todas as técnicas utilizadas no processo de caracterização dos compostos $TRNTA.xH_2O$, como também as técnicas termoanalíticas empregadas no estudo do comportamento térmico das amostras. Os itens que seguem descrevem com detalhes todos os equipamentos e a metodologia usada nos processos.

IV - 1 - Análise elementar

IV - 1.1 - Determinação quantitativa de carbono, hidrogênio e nitrogênio

Os teores de carbono, hidrogênio e nitrogênio foram determinados no Laboratório da Central Analítica do IQ–USP, utilizando-se um equipamento Elemental Analyser 2400 CHN (Perkin-Elmer).

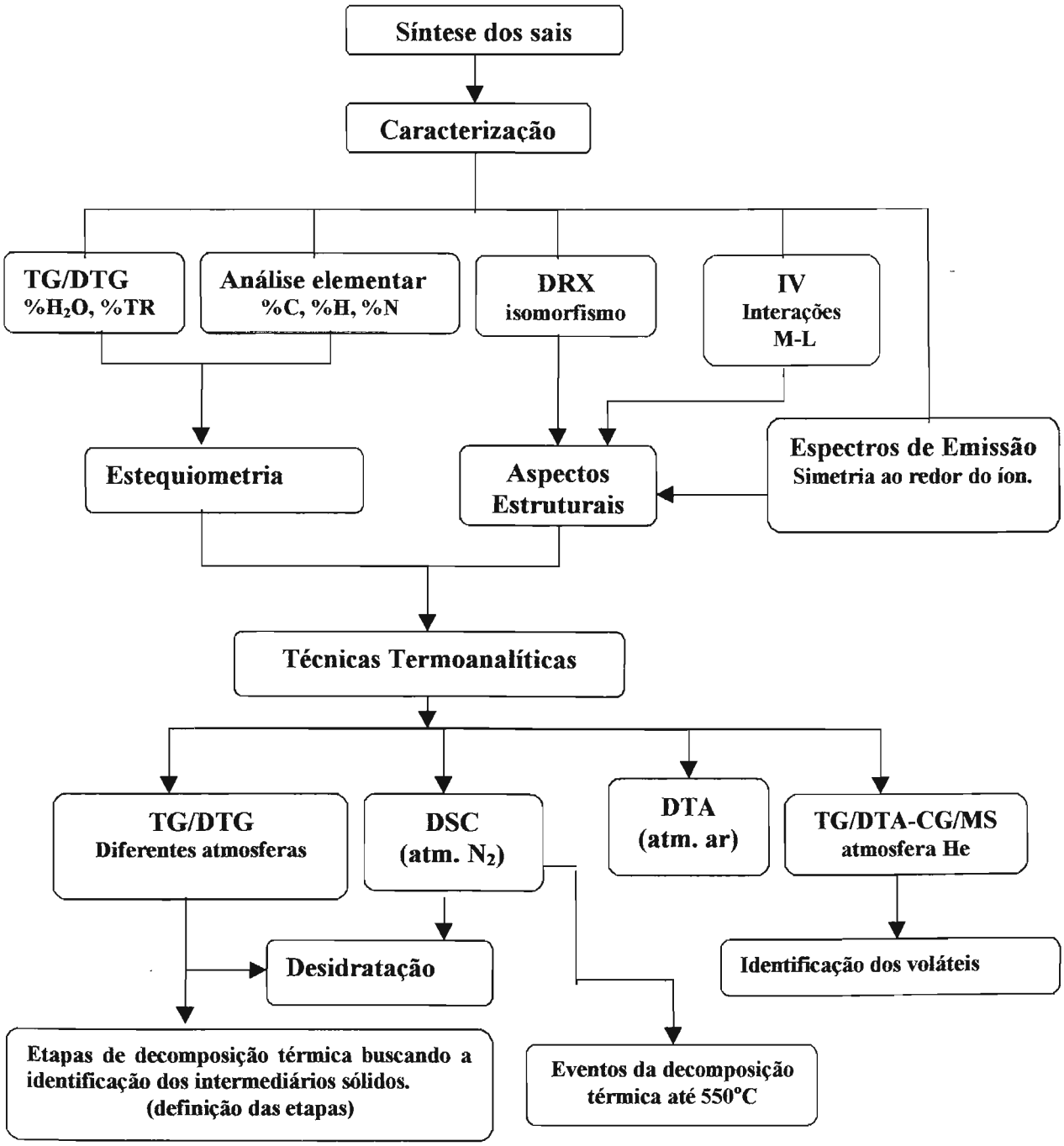


Figura 4.1- Fluxograma caracterização dos nitrilotriacetatos metálicos.

IV - 1.2 - Determinação Quantitativa dos íons de Terras Raras.

Os teores dos íons de terras raras foram determinados por termogravimetria (TG). Baseando-se nos cálculos de perda de massa envolvidos na etapa de desidratação e/ou formação do produto final da decomposição térmica, que são os respectivos óxidos, determinou-se a estequiometria dos sais obtidos.

IV - 1.3 - Determinação quantitativa do teor de água.

O teor de água de cristalização, dos nitrilotriacetatos de Terras Raras, foi determinado por TG/DTG, no intervalo de 25 a 250°C.

IV - 2 - Espectroscopia de absorção na região do infravermelho (IV).

Os espectros de absorção na região do infravermelho foram registrados na faixa espectral de 4000 a 400 cm^{-1}, com as amostras dispersas em KBr na forma de pastilhas.

Os espectros foram obtidos no Laboratório de análise Térmica prof. Ivo Giolito – LATIG, em espectrometro FTIR da marca Bomen modelo MB 102, e nos laboratórios de Química Inorgânica da UFRN em um espectrometro FTIR marca Perkin-Elmer modelo 16PC FTIR.

IV - 3 - Difração de Raios X (DRX)

Os difratogramas de raios X dos TRNTA.x H_2O foram obtidos no Laboratório de Caracterização Tecnológica da Engenharia de Minas da Escola Politécnica da USP, utilizando-se o difratômetro da marca Phillips PW-1710 BASED. Para as medidas, trabalhou-se com tubo de cobre e filtro de níquel, submetido a 40 kV e 20 mA, fornecendo radiação $K\alpha$ de $\lambda = 1{,}5424$ Å, com exposição até 50° (2 θ).

O raio X do mono cristal do $PrNTA.3H_2O$, foi obtido utilizando-se um difratometro CAD-4 MACH 3 Enraf-Nonius com modo de varredura em $\omega/2\theta$, usando radiação de grafite monocromática Mo $K\alpha$.

IV - 4 - Espectroscopia de luminescência

Os espectros de emissão do sal de európio, foram obtidos à temperatura ambiente e à 77K, utilizando-se um espectrofluorímetro SPEX FLUOROLOG 2, modelo FL 212 do Laboratório dos Elementos do bloco f (LEB-f) do IQ-USP. As amostras foram excitadas com radiação de 345 nm, proveniente de uma lâmpada de xenônio 450W. As aberturas das fendas de emissão e excitação foram fixadas em 1 mm com uma programação de incremento de 0,2 nm para execução das medidas. Para as medidas à 77K, o suporte com a amostra foi introduzido num frasco de Dewar contendo nitrogênio líquido.

IV - 5 - Análise Térmica

IV - 5.1 - Termogravimetria /Termogravimetria Derivada (TG/DTG)

As curvas TG/DTG foram obtidas no Laboratório de Análise Térmica Prof. Ivo Giolito – LATIG do IQ-USP mediante a termobalança modelo TGA-51H (Shimadzu) [2], na faixa de temperatura de 25 a 1200°C, sob atmosferas dinâmicas de ar comprimido, nitrogênio (50 mL min^{-1}) e mistura ar + CO_2 (80mL min^{-1}), massa de amostra de aproximadamente 10 mg, em cadinho de platina e a razão de aquecimento de 10 e 5°C min^{-1}. Também foram utilizadas as termobalanças TGA-50 (Shimadzu) [3], do mesmo Laboratório e TGA-50H (Shimadzu) [4] do Laboratório de Análise Térmica e Materiais da UFRN, sob as mesmas condições, citadas acima.

A detecção de variação de massa das termobalanças (Shimadzu) é de ± 1 μg e podem operar com capacidade máxima ± 200 mg (TGA-50 e TGA-50H) e ± 2000 mg (TGA-51H). Os fornos permitem aquecimentos da temperatura ambiente até 1000 para a termobalança modelo TGA 50 e 1500° C para as termobalanças modelo TGA 50H e TGA 51.

As termobalanças foram periodicamente calibradas em massa (padrão de 100 mg), de acordo com as especificações do fabricante, Shimadzu Corporation [2-4] .

A calibração foi confirmada utilizando-se uma amostra padrão de $CaC_2O_4 .H_2O$, que apresenta três etapas de perdas de massa em intervalos de temperatura bem definidos[5].

IV - 5.2 - Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

As curvas DSC foram obtidas no Laboratório de Análise Térmica Prof. Ivo Giolito–LATIG, do IQ-USP e no Laboratório de Análise Térmica e Materiais da UFRN, utilizando-se a célula calorimétrica, modelo DSC 50 Shimadzu, na faixa de temperatura de 25 à 600°C. Empregou-se atmosfera dinâmica de nitrogênio (50 mL min^{-1}), massa de amostra de aproximadamente 1,6 mg (para não danificar os sensores do DSC, e termos uma maior durabilidade do forno), porta amostra de alumínio parcialmente fechada e uma razão de aquecimento de 10°C min^{-1}.

O equipamento foi calibrado periodicamente utilizando-se padrões de índio e zinco 99,9%, que apresentam temperaturas de fusão (T_f) 156,4 e 419°C respectivamente. Para a calibração da sensibilidade calorimétrica considerou-se a entalpia de fusão do índio metálico (ΔH_f) igual a 28,5 J g^{-1}. O procedimento de calibração utilizado foi recomendado pelo fabricante [6].

IV - 5.3 - Análise Térmica Diferencial (DTA)

As curvas DTA para os nitrilotriacetatos de Lantanídeos foram obtidas no Laboratório de Análise Térmica e de Materiais da UFRN, utilizando-se um sistema Perkin-Elmer série 7/4, na faixa de temperatura de 25 à 1200°C, sob atmosfera dinâmica de ar (50 mL min^{-1}), massa de amostra em torno de 10 mg em cadinho de alumina e razão de aquecimento de 10°C min^{-1}.

O equipamento foi calibrado periodicamente utilizando zinco e ouro metálicos de pureza 99,99%, que apresentam temperatura de fusão em 419 e 1000°C, respectivamente. O procedimento utilizado foi aquele recomendado pelo fabricante.

IV-5.4 - Sistema simultâneo e acoplado TG/DTA-GC/MS

O sistema empregado na detecção e análise dos voláteis libertados da decomposição térmica do sal Na_2HNTA e do $EuNTA.4H_2O$, corresponde ao acoplamento das técnicas termoanalíticas simultâneas TG/DTG/DTA (modelo DTG-50H) com a cromatografia gasosa e espectrometria de massa (GC/MS modelos GC-14B e QP-5000), Shimadzu. Este sistema permite que a análise seja realizada pelos modos DTG-MS ou DTG-GC/MS, conforme apresentação geral da configuração mostrado na Figura 4.2. No primeiro modo, durante o processo de decomposição térmica os voláteis libertados são levados diretamente para o detector de massa, enquanto que no segundo os voláteis vão para um tubo ***"trapeador"***, onde serão adsorvidos, antes de serem separados por uma coluna cromatográfica e detectados pelo espectrômetro de massa.

No presente estudo, estabeleceu-se o modo DTG-GC/MS, tendo em vista que o processo de decomposição térmica dos referidos sais liberta uma mistura de voláteis relativamente complexa, sendo necessária uma separação prévia na coluna cromatográfica. Para a determinação, neste modo, as amostras dos compostos de Na e Eu com massa inicial em torno de 0,8 e 0,4 mg, respectivamente, foram submetidas a um processo de decomposição térmica no sistema DTG-50H no intervalo de temperatura de 25 a 900°C, empregando razão de aquecimento de 40°C min^{-1} e sob atmosfera inerte de He ultra puro (99,999%) à vazão de 50 mL min^{-1}.

Os voláteis libertados foram conduzidos por uma interface, mantida a 250°C, até o tubo *"trapeador"*, o qual está empacotado com o adsorvente do tipo Tenax TA (60/80 mesh), recoberto por uma unidade de resfriamento contendo gelo seco para facilitar a adsorção dos voláteis. Ao término do processo térmico, a unidade de resfriamento foi substituída por uma de aquecimento mantida a 300°C, a qual provoca a dessorção dos voláteis que são, imediatamente, levados por um gás de arraste à vazão contínua (He, 50 mL min^{-1}) para a coluna cromatográfica. A coluna utilizada é do tipo empacotada, contendo também como adsorvente o Tenax (60/80 mesh), onde os compostos são separados, à vazão do gás de arraste de 30 mL min^{-1}, por ordem crescente do ponto de ebulição.

O cromatógrafo obedeceu a seguinte programação controlada de temperatura: $T_{inicial}$ de 80°C, isoterma de 3 minutos, com razão de aquecimento de 20°C min^{-1} até T_{final} de 300°C, isoterma de 7 minutos. Após separação na coluna cromatográfica, os voláteis foram conduzidos para uma fonte de íons onde, através de um processo de impacto com elétrons de alta energia (70 eV), são gerados íons positivos e negativos. Os íons formados são acelerados em direção ao analisador de massas, nesse caso um filtro quadrupolar, no qual as partículas carregadas são separadas de acordo com a relação *m/z* e direcionadas para um sistema de detecção de íons, geralmente uma multiplicadora de elétrons. Com isso, utilizando um programa de computação denominado *"Class-5000"*, instalado na estação de tratamento dados dessa instrumentação, obteve-se como resultado os respectivos espectros de massa dos compostos presentes no material condensado no *trap*, oriundo da amostra [7].

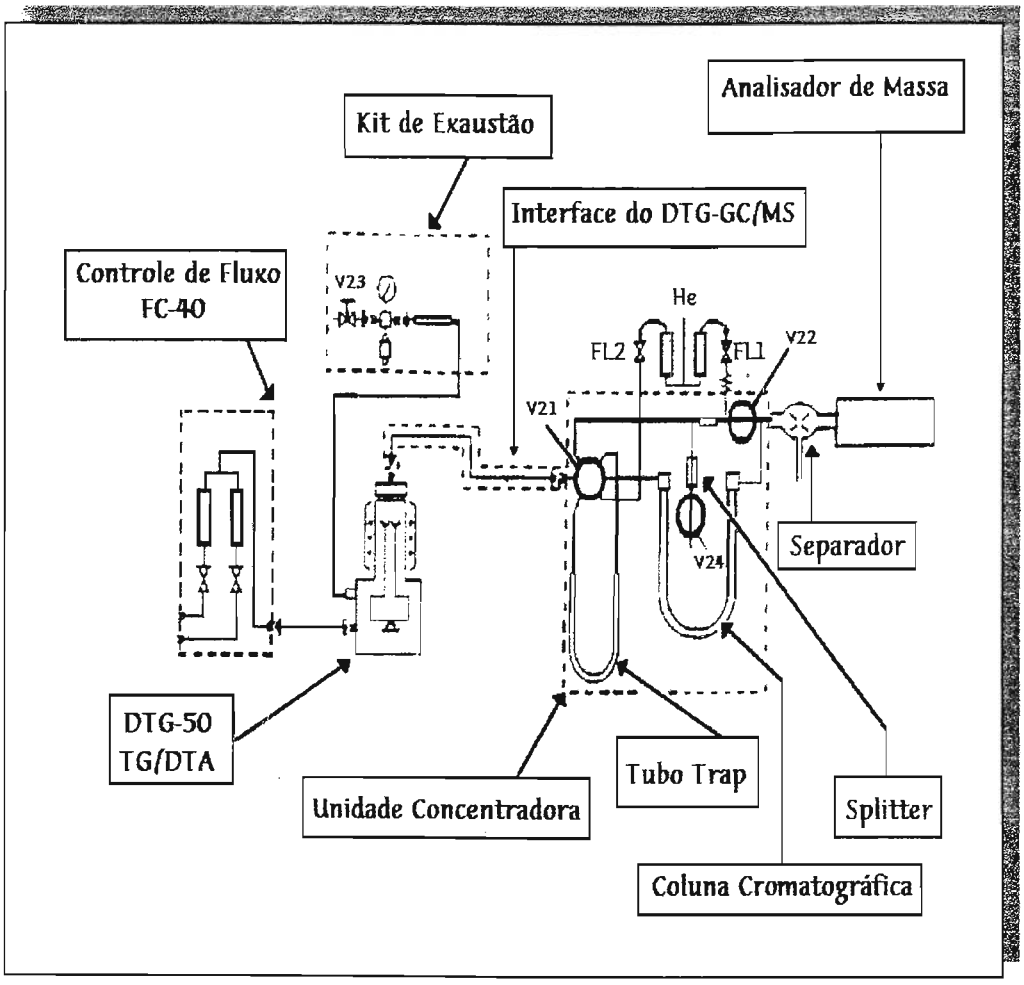


Figura 4.2-Representação esquemática do sistema TG/DTA-GC/MS

IV- 6 - Referências

01- Luiz, J. M. Hidroxicarbonatos de Terras Raras: Estudo Termoanalítico de Sistemas Simples e Binários, **Tese de Doutorado,** Instituto de Química da USP-SP (1995).

02- Shimadzu Corporation, Thermogravimetric Analyser TGA 51 H. *Manual de Instruções* .

03- Shimadzu Corporation, Thermogravimetric Analyser TGA 50. *Manual de Instruções*

04- Shimadzu Corporation, Thermogravimetric Analyser TGA 50 H. *Manual de Instruções* .

05- Wendlandt, W.W .Thermal Analysis, 3rd edition (1985). Wiley, New York.

06- Shimadzu Corporation, Diferential Scanning Calorimetry - DSC 50, *Manual de Instruções.*

07- Santos, A. V. *p-Toluenossulfonatos de Terras Raras Hidratados: "Síntese, Caracterização e Estudo Termoanalítico em Diferentes Atmosferas".* **Tese de Doutorado**, Instituto de Química da USP-SP (1998).

PARTE 3

APRESENTAÇÃO E DISCUSSÃO

DOS RESULTADOS

E CONCLUSÕES PARCIAIS

CAPÍTULO

V

V – Resultados, discussão e conclusões parciais

V-1- Sal de Sódio

Como apresentado no capítulo IV, duas rotas de síntese foram testadas para obtenção dos nitrilotriacetatos de terras raras. Entre elas optou-se pela rota 2 onde as possibilidades de contaminação do produto desejado são menores. Neste caso, foram feitas misturas das soluções aquosas dos sais precursores, que após aquecimento e agitação conduziram a formação do respectivo nitrilotriacetato de terra rara. O nitrilotriacetato de sódio, utilizado como precursor dos sais de TR, após a síntese foi devidamente caracterizado por análise elementar, espectroscopia na região do infravermelho, termogravimétria e calorimetria exploratória diferencial.

Os resultados de análise elementar estão listados na Tabela 5.1. A Figura 5.1 apresenta o espectro de absorção na região do infravermelho. A Figura 5.2 mostra a sobreposição das curvas TG-DTG e DSC, que mesmo estando com diferentes razões de aquecimento foram sobreposta para facilitar a avaliação dos eventos.

Os teores de CNH obtidos por análise elementar, associados aos dados de TG/DTG, sugerem que o sal produzido apresenta a seguinte fórmula Na_2HNTA.

Tabela 5.1- Dados da análise elementar (CHN) do sal Na_2HNTA

	Carbono (%)		Hidrogênio (%)		Nitrogênio (%)	
Na_2HNTA	Calc.	Exp.	Calc.	Exp.	Calc.	Exp.
	30,6	30,3	3,0	2,9	5,9	5,8

O espectro de absorção na região do infravermelho do nitrilotracetato de sódio, apresenta a banda correspondente ao estiramento assimétrico do grupo carboxilato 1610 cm^{-1}, sugerindo que o sódio esta ligado através deste grupo. A banda de absorção em 1668 cm^{-1} é característica da espécie $N\text{-}CH_2COOH$ e confirma a formação do hidrogenosal.

As curvas TG/DTG e DSC (Figura 5.2) foram obtidas adotando-se a seguinte programação de aquecimento: a) 20°C min^{-1}, na faixa de temperatura 30 – 280°C; b) 1,5°C min^{-1} de 280 à 400°C; e c) 20°C min^{-1}, de 400 – 850°C. Procurou-se diminuir

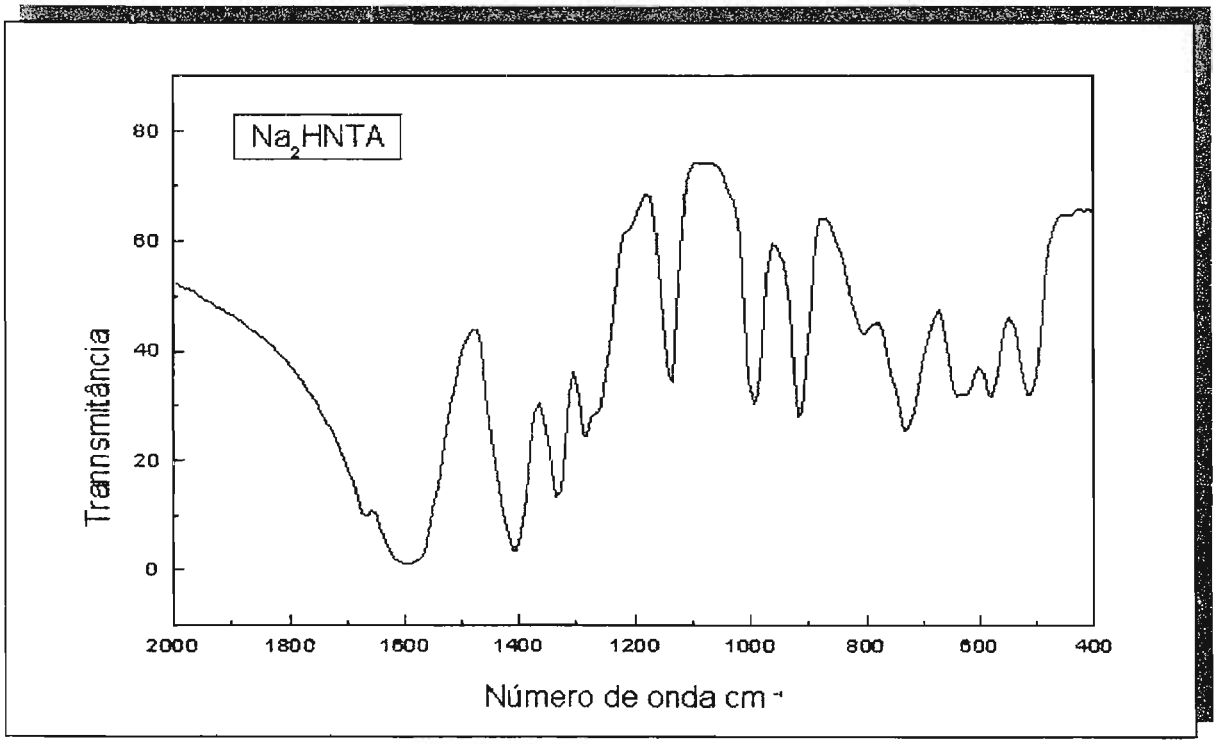


Figura 5.1–Espectro de absorção na região do infravermelho do sal Na_2HNTA.

a razão de aquecimento na faixa de 280 à 400°C porque esta etapa, com acentuada perda de massa, ocorre muito rápidamente e há projeção de material para fora do cadinho quando a razão de aquecimento e mais alta. Observou-se que o sal é termoestável até aproximadamente 250°C. Entre 250–400°C sofreu uma rápida decomposição térmica formando os produtos, Na_2CO_3 e material carbonáceo. O intermediário isolado a 400°C apresentou uma cor preta. A presença de Na_2CO_3 foi confirmada pela efervescência, característica da liberação de CO_2, que ocorreu quando esse produto foi tratado com solução aquosa de HCl. Na faixa de temperatura de 400 à 750°C o material carbonáceo foi eliminado na forma de CO_2. O produto final da decomposição térmica (44 % de massa residual) caracterizado como Na_2CO_3 , após testes analíticos. Os cálculos estequiométricos a partir da percentagem do produto isolado acima de 800°C não deixou dúvidas quanto a identidade do sal.

A curva DSC (Figura 5.2) foi obtida na faixa de temperatura de 25 – 550°C, taxa de aquecimento de 10°C min^{-1}, massa de amostra de 2,178 mg em atmosfera dinâmica de nitrogênio (10 mL min^{-1}). Os eventos térmicos observados na curva DSC

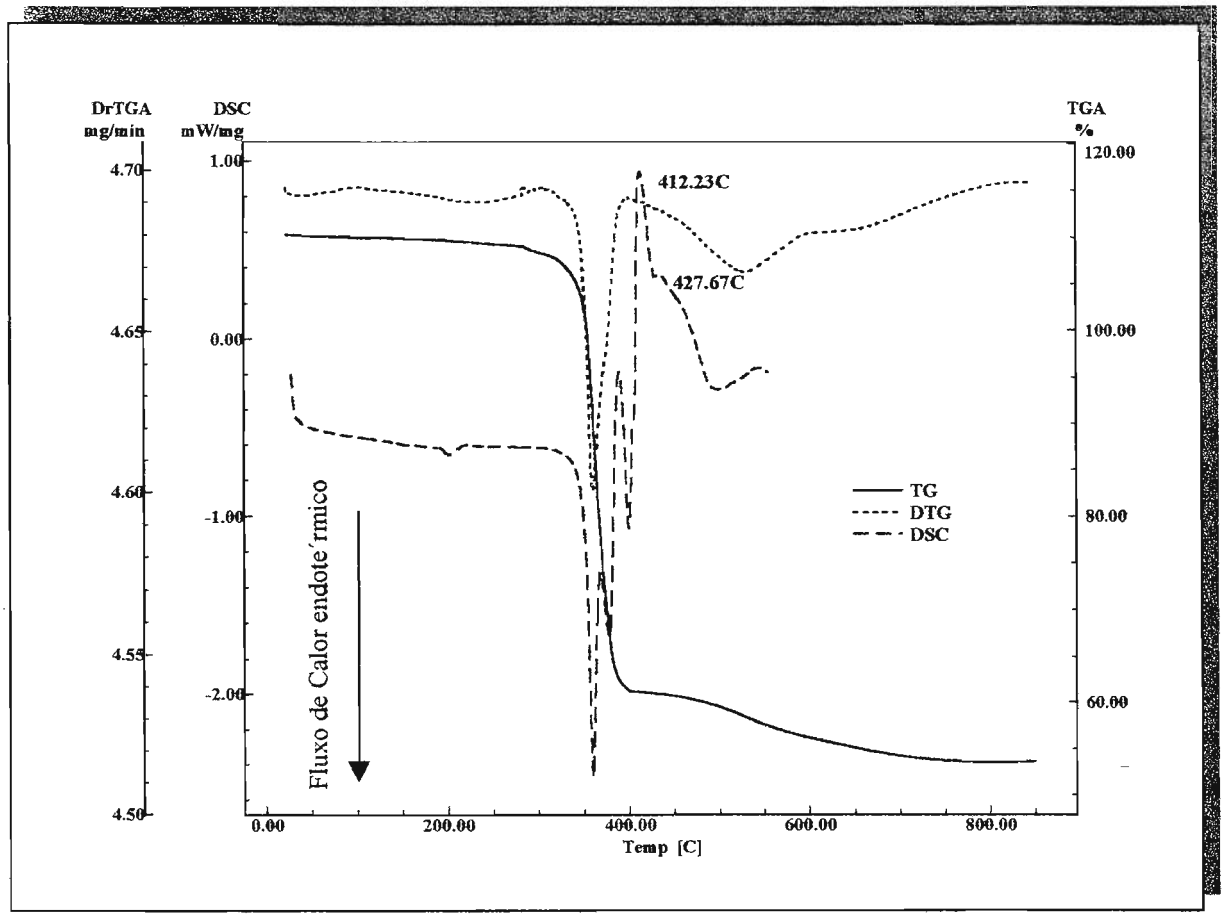


Figura 5.2: Sobreposição das curvas TG/DTG e DSC do sal Na_2HNTA

estão em concordância com as perdas de massa evidenciadas nas curvas TG/DTG. O processo de decomposição térmica do sal ocorre entre 270 e 400°C é muito complexo, isso pode ser visto pelos eventos endotérmicos consecutivos que aparecem na curva DSC. A última etapa da perda de massa observada nas curvas TG/DTG é evidenciada na curva DSC pelas exotermas, a 412,2 e 427,7°C, que aparecem acima de 400°C.

V-1.2 - Aspectos gerais e estequiometria dos nitrilotriacetatos de terras raras.

Os compostos foram preparados como descrito no capítulo IV, a partir de duas rotas de síntese (R_1 e R_2). Em ambas as rotas foram obtidos compostos com a mesma composição conforme os resultados de análise elementar, espectroscopia de absorção na região do infravermelho, difração de raio X, TG/DTG e DSC. A Figura 5.3,

apresenta os difratogramas de raios X do sal de lantânio obtido por ambas as rotas. A similaridade entre os difratogramas sugerem que se trata de mesma espécie. Os perfis das curvas TG/DTG (Figura 5.4) e das curvas DSC (Figura 5.5) é outra evidência que confirma essa similaridade entre as amostras. As rotas 1 e 2, levaram a compostos de mesma estequiometria, mas a rota 1 foi rejeitada devido ao risco de contaminação, que pode ocorrer devido ao hidroxicarbonato e ao ácido nitrilotriacético, que são espécies pouco solúveis. Na rota 2, os reagentes de partida são solúveis, e o produto final insolúvel, diminuindo assim o risco de contaminação, uma vez que o precipitado pode ser lavado com água deionizada e por ser de fácil preparação.

Os nitrilotriacetatos de terras raras foram obtidos na forma sólida, são pouco solúveis em água, apresentam as mesmas cores dos seus respectivos óxidos, e uma higroscopicidade que diminui do composto de La ao de Lu, conforme é evidenciado através das curvas TG, que serão apresentadas posteriormente.

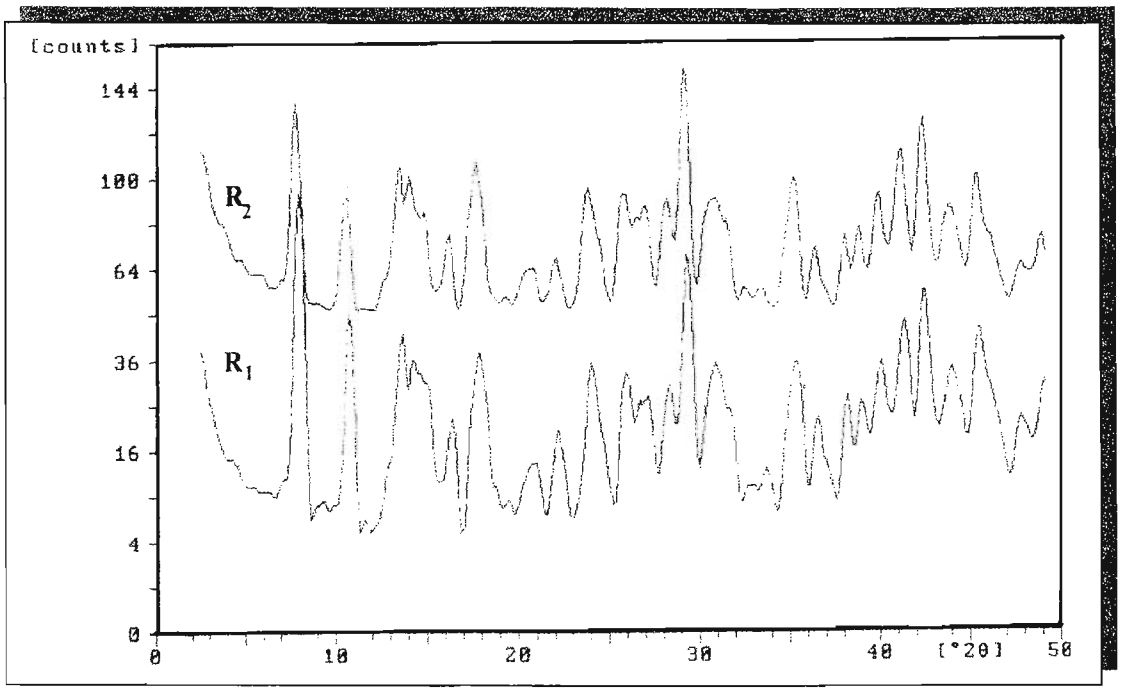


Figura 5.3- Difratogramas de raios X do sal de LaNTA.2,5H_2O obtido pelas rotas R_1 e R_2.

A estequiometria dos compostos foi definida por procedimentos microanalíticos (análise elementar) e suportados em dados das curvas termogravimétricas, obtidas em atmosfera dinâmica de ar, N_2 e mistura gasosa ar + CO_2. Os resultados da análise elementar (CHN), e termogravimetria (%TR e %H_2O) sugerem a seguinte fórmula geral mínima: TR(NTA).xH_2O, onde x = 2,5 para La e Ce; x = 3 para Pr, Nd, Sm, Eu, e Gd ; e x = 4 para Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu e Y, respectivamente listados na (Tabela 5.2).

Durante a execução deste trabalho, os sais preparados foram armazenados em frascos de vidro e deixados expostos ao ar e, também, mantidos em um dessecador à pressão reduzida para posterior caracterização. Aparentemente, não foram observadas modificações. Esses sais apresentam baixa higroscopicidade, principalmente os do final da série.

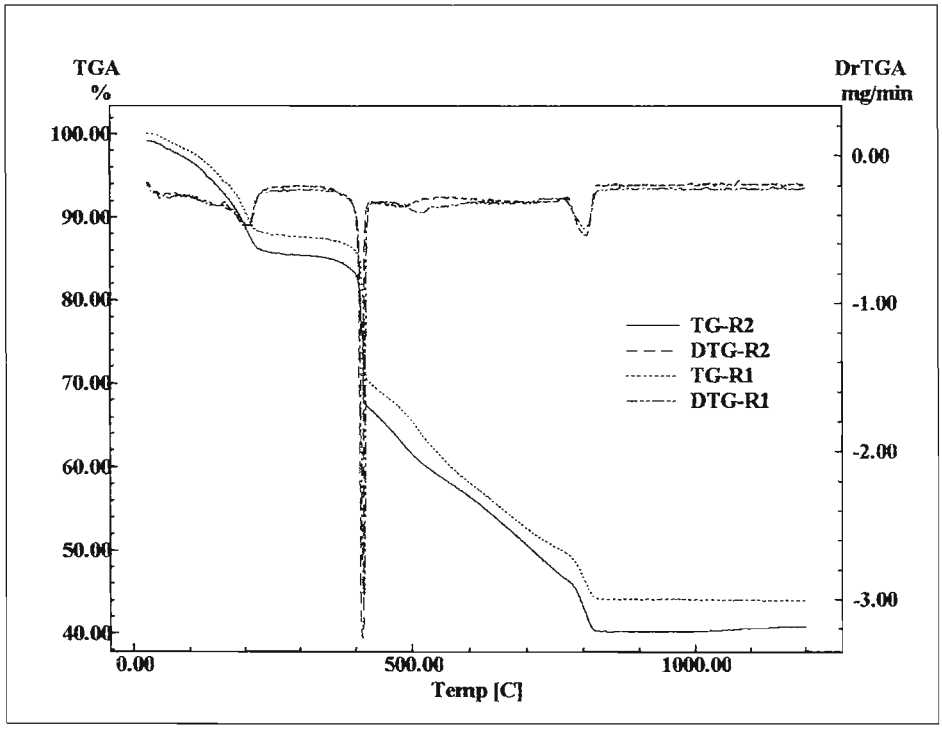


Figura 5.4-Curvas TG/DTG obtidas sob atmosfera dinâmica de ar e razão de aquecimento de 10°C min^{-1} para o composto de lantânio sintetizados pelas rotas R_1 e R_2.

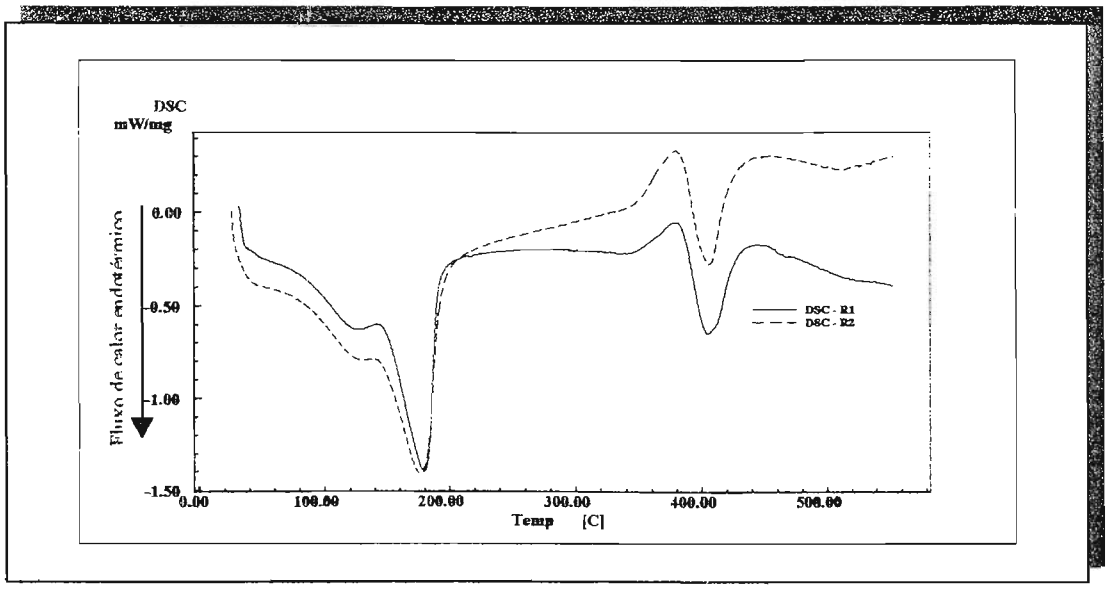


Figura 5.5 - Curvas DSC obtidas sob atmosfera dinâmica de N_2 e razão de aquecimento de 10°C min^{-1} para o sais de lantânio sintetizados pelas rotas

Tabela 5.2 - Dados de análise elementar (CHN);% H_2O e %TR, extraídos das curvas TG/DTG

Ln	%Ln			%C		%H		%N		$\%H_2O$	
	Calc.	Exp.[1]	Exp.[2]	Calc.	Exp.	Calc.	Exp.	Calc.	Exp.	Calc.	Exp.
La	37.3	37,4	37,4	19,4	19,1	3,0	3,0	3,8	3,3	12,1	12,1
Ce	37,5	37,5*	37,5	19,3	19,0	3,0	3,0	3,7	3,4	12,1	12,2
Pr	36.8	36,2*	36,9	18,8	18,9	3,1	3,0	3,6	3,6	14,1	13,7
Nd	37,3	36,9	37,4	18,6	18,7	3,1	2,9	3,6	3,1	14,0	13,7
Sm	38,3	38,6	38,3	18,4	18,5	3,1	3,0	3,6	3,3	13,8	13,9
Eu	38,5	38,7	38,3	18,3	18,3	3,1	3,0	3,5	3,5	13,7	13,4
Gd	39,4	38,8	39,4	18,0	18,0	3,0	3,0	3,5	3,1	13,5	13,4
Tb	37,9	37,7*	38,0	17,2	17,2	3,4	3,3	3,3	3,3	17,2	17,0
Dy	38,4	38,2	38,4	17,0	17,2	3,3	3,1	3,3	3,2	17,0	17,2
Ho	38,8	38,3	38,6	16,9	17,1	3,3	3,2	3,3	3,1	16,9	17,3
Er	39,1	39,1	39,1	16,9	16,9	3,3	3,2	3,3	3,2	16,9	17,0
Tm	39,4	39,8	39,5	16,8	16,9	3,3	3,2	3,3	2,9	16,8	16,5
Yb	39,9	40,2	39,8	16,6	16,7	3,2	3,5	3,2	3,2	16,6	17,2
Lu	40,2	40,7	40,2	16,6	16,6	3,2	3,2	3,2	3,2	16,6	16,8
Y	25,5	25,6	25,5	20,6	20,8	4,0	3,7	4,0	3,5	20,6	20,7

Exp.[1]: a partir do óxido; Exp.[2]: a partir do sal anidro; (*) Produto final: CeO_2, Pr_6O_{11} e Tb_4O_7

V- 2 - Difração de Raios X

V - 2 . 1 - Aspectos gerais

Os raios X são produzidos a partir da colisão entre os elétrons de um cátodo, acelerados por alta voltagem, à um ânodo. São radiações eletromagnéticas que, por sua vez, podem ser polarizadas, refratadas e refletidas. Em difratometria utilizam-se raios X "moles" (de comprimento de onda relativamente grande) e raios X "duros", que são empregados em macroradiografia. As radiações mais usadas em difração de raios X, são as $K\alpha$, com comprimentos de onda entre 0,56 e 2,29 Å. É indispensável uma radiação monocromática e, normalmente com as linhas ($K\alpha$ e $K\beta$), que por vez são emitidas de forma simultânea. Portanto, há necessidade de eliminar radiações indesejáveis através de filtros [1].

A difração de raios X, através dos cristais, resulta de um processo em que os raios são dispersos pelos elétrons dos átomos sem que haja mudança no comprimento de onda (dispersão coerente ou de Bragg). Um elétron de um átomo, influenciado pelos raios X, é excitado por um campo flutuante, tornando-se uma fonte de ondas eletromagnéticas de mesma freqüência e comprimentos de onda que os raios X incidentes. Deste modo, o elétron do átomo dispersa o feixe incidente combinando-se para difratar a radiação X. A intensidade da dispersão depende do número de elétrons em um átomo, todavia, como os elétrons são distribuídos em todo seu volume, e não num único ponto, a intensidade varia com a direção. Entretanto, em termos de geometria de difração, o átomo é considerado como uma fonte pontual de dispersão. Em um conjunto de átomos, estes difratam os raios X em duas direções. Estas correspondem ao prolongamento do feixe de raios incidentes e à reflexão pelo plano, respectivamente. Qualquer plano cristalino que corresponde a uma face (hkl) pode ser considerado e o arranjo completo seria um conjunto de planos paralelos ao primeiro. Com relação a isto, Bragg formulou a lei que deu a origem a expressão matemática:

$$n\lambda = 2\, d\, \mathrm{sen}\theta, \quad (1)$$

onde λ é o comprimento de onda da radiação incidente,

$d_{(hkl)}$ é a distância interplanar,

θ é o ângulo de Bragg,

n é um número inteiro que corresponde à ordem de difração.

Na expressão (1), λ é conhecido, pois a radiação é monocromática; θ pode ser medido no difratograma ou no filme, e n também é conhecido. Deste modo, d_{hkl} passa a ter um único valor não determinado. As distâncias interplanares são características de um material do mesmo modo como o são a densidade e outras propriedades. Desse modo, um conjunto de valores de d_{hkl} pode ser usado para identificar um material.

Os ângulos θ, dependem fundamentalmente das distâncias interplanares d_{hkl} do retículo cristalino. Os valores de d, dependem das dimensões da estrutura, significando que as posições de todas as reflexões de raios X de um cristal dependem só das dimensões da célula unitária. Portanto, dois materiais, tendo o mesmo tipo e as mesmas dimensões da célula unitária, produzem quase o mesmo difratograma de raios X em relação as posições das reflexões, mesmo que não tenham composição química semelhantes. Por outro lado, as intensidades relativas das várias reflexões hkl de um cristal dependem das atribuições dos diversos planos estruturais que estão relacionados com o arranjo dos átomos na célula unitária. Então, a posição das reflexões e as intensidades relativas, que são dependentes, respectivamente, da célula unitária e do arranjo dos átomos (íons ou moléculas), são características da estrutura cristalina do material.

Dois métodos de difração de raios X são conhecidos: O método do monocristal e o método do pó. O método do monocristal é aplicado à determinação de estrutura cristalina. Um monocristal, quando é exposto à radiação monocromática, gera reflexões discretas de acordo com a equação de Bragg. Se o cristal girar em torno do eixo dos feixes de raios X, forma-se um cone dos raios difratados com ápex no cristal e com um ângulo igual a 4θ. Usando-se o método do pó, haverá possibilidade de ter diversas posições, que satisfazem a equação de Bragg. Desse modo, obtém-se informações que diz respeito a cristalinidade ou não da espécie que pode nos levar a verificação de isomorfismo, dentro de uma série de compostos, ou ainda pela comparação dos difratogramas com padrões catalogados, permite concluir quanto a estrutura cristalina [2 e 3].

Os compostos são identificados medindo-se as distâncias interplanares e as intensidades relativas. Tais valores são comparados com difratogramas padrão ou dispostos em tabelas para identificação dos compostos, ou quaisquer fases em geral.

V-2.2 - Difratogramas dos sais de Terras Raras

Após o estabelecimento da estequiometria dos sais em estudo, foram registrados os difratogramas de raios X, utilizando-se o método do pó, onde foram fornecidas informações qualitativas em relação as séries de compostos com características semelhantes. Este método, é também conhecido como Debye-Scherrer, e vem sendo utilizado extensivamente tanto na identificação de substâncias no estado sólido [4 - 6], quanto na atribuição de isomorfismo, que auxilia na interpretação de muitos resultados [7].

Os difratogramas de raios X obtidos para os nitrilotriacetatos de terras raras foram interpretados e os dados numéricos estão listados as Tabelas (5.3 a 5.6). Esses dados indicaram que os sais são cristalinos e que para esse grupo de nitrilotriacetatos de terras raras há três séries isomorfas distintas, ou seja, a primeira formada pelos sais de La e Ce a segunda pelos sais de Pr a Gd e a terceira formada pelos sais de Tb a Lu e Y.

Os dados de análise elementar e TG/DTG, apresentados no item V.1.2, indicaram que foram obtidos sais com três graus de hidratação distintos ao longo da série dos terras raras. Correlacionando essa informação com a interpretação dos difratogramas de raios X, encontra-se uma relação direta entre elas, ou seja, os sais da primeira, segunda e terceira série isomorfa que corresponde, respectivamente, aos sais cristalizados com 2,5; 3 e 4 moléculas de hidratação por fórmula mínima.

As Figuras (5.6; 5.7; 5.8), correspondem aos difratogramas de raios X de representantes de cada série isomorfa. Para uma melhor visualização, a Figura 5.9 mostra a sobreposição dos difratogramas de raios X de compostos que representam cada uma das três séries, evidenciando a diferença entre elas.

Os dados de difração de raio X para o monocristal do composto $PrNTA.3H_2O$ possibilitaram determinar a sua estrutura cristalina, conforme apresentada nas Figuras 5.10 e 5.11, apresenta número de coordenação 9[8], e sugerindo uma simetria C_{3v}, que diferente da literatura [8]. Esta diferença na simetria do complexo pode ser atribuída a forma de obtenção do mono cristal.

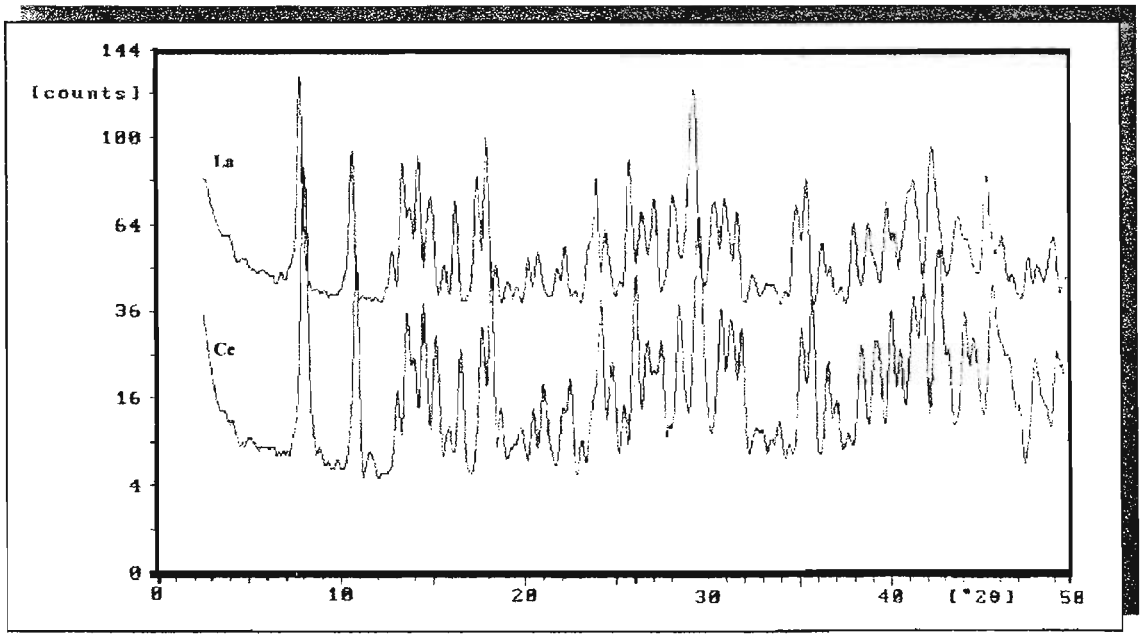


Figura 5.6 - Difratogramas de Raios X (método do pó) dos nitrilotriacetatos de La(III) e Ce(III);

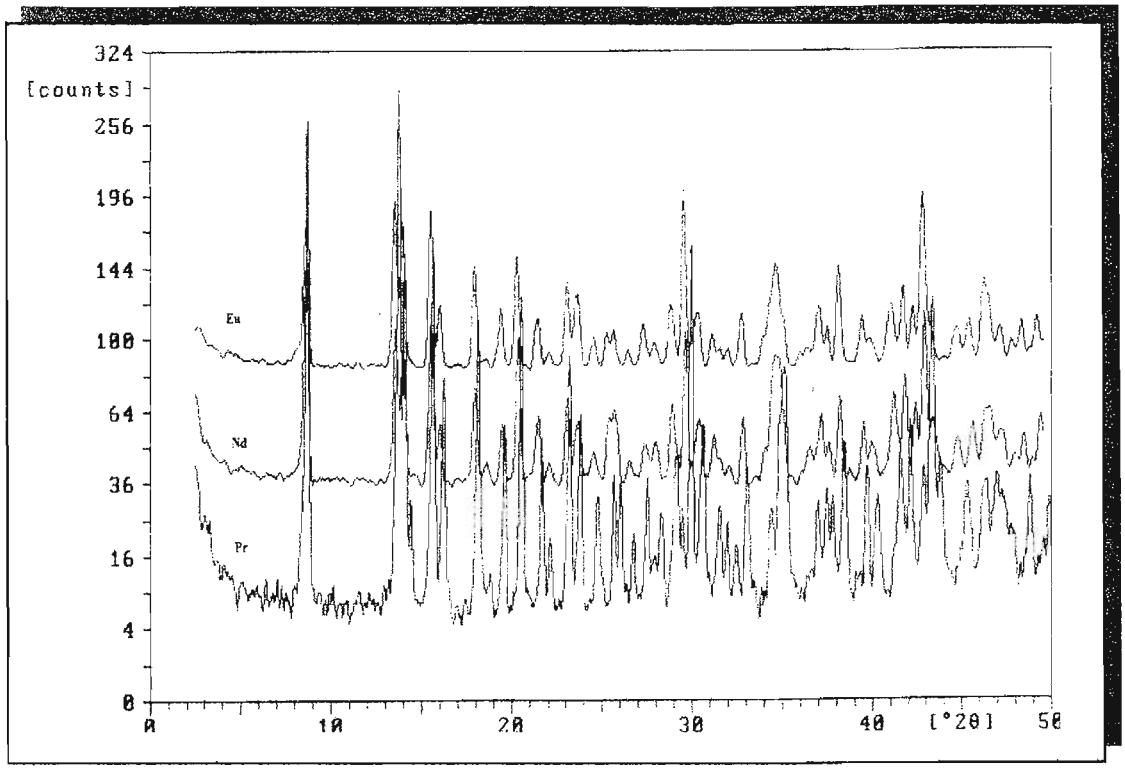


Figura 5.7 - Difratogramas de Raios X (método do pó) dos nitrilotriacetatos de Pr(III), Nd(III) e Eu(III);

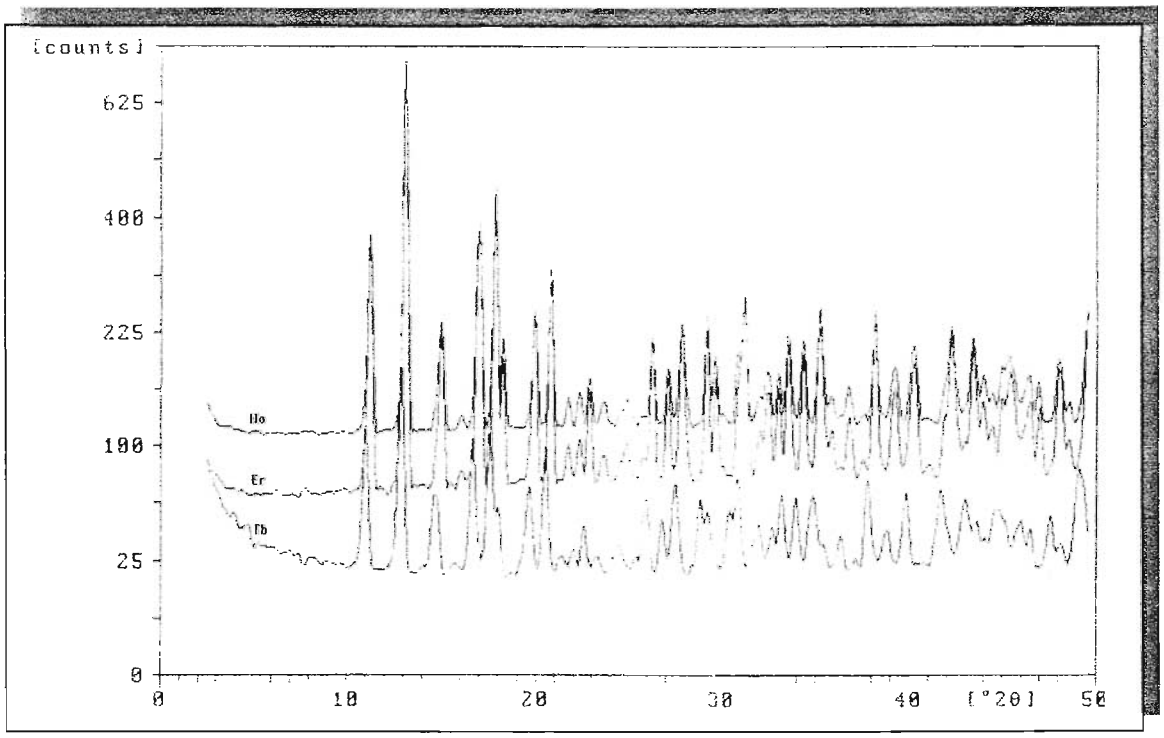


Figura 5.8 - Difratogramas de Raios X(método do pó) dos nitrilotriacetatos de Tb(III), Er(III) e Ho(III) .

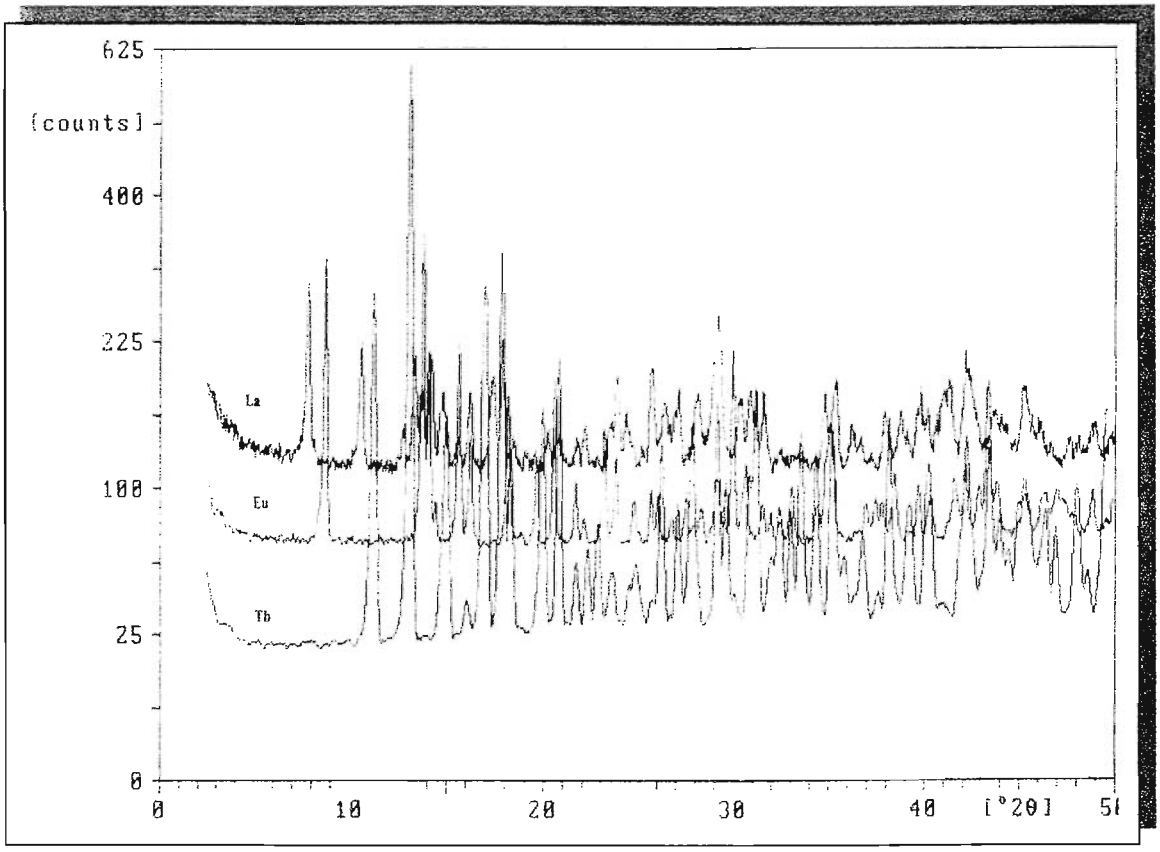


Figura 5.9–Difratogramas de Raios X(método do pó) dos nitrilotriacetatos de La(III), Eu(III), e Tb(III), representantes das três séries distintas.

Tabela 5.3 – Dados extraídos dos difratogramas de raios X dos compostos de terras raras da primeira série isomorfa.

LaNTA.2,5 H_2O			CeNTA.2,5 H_2O		
2θ	dÅ	I/I_0	2θ	dÅ	I/I_0
7,8	11,2	100,0	8,0	11,0	100,0
10,6	8,3	56,5	10,8	8,1	57,0
12,7	6,9	16,5	13,0	6,8	16,2
13,3	6,6	47,8	13,6	6,4	40,6
13,7	6,4	34,4	13,9	6,3	24,0
14,3	6,1	34,4	14,5	6,0	58,5
14,8	5,9	31,0	15,0	5,8	24,0
15,5	5,6	10,5	16,5	5,3	29,1
16,2	5,4	35,3	17,6	5,0	31,2
17,4	5,0	40,8	18,1	4,8	63,1
17,9	4,9	61,1	21,0	4,2	11,8
20,2	4,3	19,7	22,4	3,9	17,8
20,7	4,2	14,1	24,1	3,6	34,6
21,8	4,0	10,0	24,7	3,5	17,8
22,2	3,9	16,5	25,4	3,4	11,1
23,8	3,7	44,8	25,9	3,4	54,1
24,3	3,6	23,9	26,6	3,3	29,1
25,7	3,4	47,8	27,4	3,2	29,1
26,4	3,3	26,1	28,3	3,1	33,5
27,1	3,2	36,2	29,4	3,0	79,6
28,1	3,1	32,7	37,7	2,9	32,3
29,3	3,0	48,9	31,1	2,8	30,1
30,2	2,9	28,5	31,8	2,8	30,1
30,8	2,8	34,4	35,0	2,5	28,0
31,5	2,8	41,8	35,6	2,5	61,5
34,8	2,5	36,2	36,5	2,4	22,1
35,4	2,5	34,4	38,3	2,3	25,0
36,2	2,4	17,7	39,0	2,3	29,1
36,7	2,4	11,4	40,0	2,2	33,5
37,9	2,3	23,2	40,4	2,2	32,3
38,7	2,3	23,9	41,2	2,1	35,8
39,8	2,2	34,4	41,7	2,1	47,1
40,2	2,2	25,4	42,3	2,1	33,5
40,9	2,2	27,7	42,6	2,1	52,6
41,3	2,1	37,1	43,1	2,0	25,0
42,1	2,1	55,4	43,9	2,0	28,0
43,6	2,0	23,9	44,5	2,0	25,0
45,1	2,0	38,0	45,5	1,9	38,1
46,0	1,9	17,7	47,9	1,8	22,1
47,6	1,9	12,5	49,0	1,8	20,3
			49,4	1,8	17,8

Tabela 5.4 - Dados extraídos dos difratogramas de raios X dos compostos de terras raras da segunda série isomorfa.

PrNTA.3H$_2$O			NdNTA.3H$_2$O			SmNTA.3H$_2$O			EuNTA.3H$_2$O			GdNTA.3H$_2$O		
2θ	dÅ	I/I$_0$	2θ	dÅ	I/I$_0$	2θ	dÅ	I/I$_0$	2θ	dÅ	I/I$_0$	2θ	dÅ	I/I$_0$
8.6	10,2	89.0	8,6	10,2	100,0	8,5	10,3	100,0	8,7	10,0	79,4	8.7	10.0	83,8
13.5	6,5	81,6	13,5	6,5	51,0	13.5	6,5	91,9	13,7	6,4	100,0	13.8	6.4	100,0
13,9	6,3	84.5	13.9	6,3	39.9	13.8	6.4	71,1	14,1	6.2	49.9	14.2	6.2	57,7
14,0	6,3	65.0	14.0	6.2	43.8	15.3	5.7	61,9	15,8	5,6	49,9	15.7	5,6	63,8
15.5	5,6	90,6	15,6	5,6	46,8	16.0	5.5	34,4	16,2	5,4	21,8	16,3	5,4	29,0
16,0	5,5	27,5	16,1	5,4	13,6	17.8	4,9	52,9	18,1	4,8	31.9	18.1	4.8	39,7
17.9	4,9	65,0	18,0	4,9	27.7	19.3	4.5	27,1	19,6	4.5	22.4	18.2	4.8	36,5
19.3	4,5	26,6	19,5	4,5	12,5	20.2	4,3	60,4	20,5	4.3	37.7	19.7	4,4	23,7
20,3	4,3	62,5	20,4	4,3	64,7	21.4	4,1	26,3	21,6	4,0	15.3	20.6	4,3	59,7
21.4	4,1	24.2	21,5	4,1	21,7	22,9	3,8	49,3	22,0	4,0	3,2	21.7	4,0	20,1
22,9	3,8	31,9	23,1	3,8	31,8	23.4	3,7	28,9	23,1	3,8	32.6	23.2	3,8	26,3
23,1	3,8	35,6	23,6	3,7	14.7	24.4	3,6	17,8	23,7	3,7	17,5	23.8	3,7	27,0
23,6	3,7	29,2	25,3	3,5	18,4	25.3	3,5	17,8	25,6	3,4	12,9	24.7	3,5	11,8
25.2	3.5	15,6	25.6	3,4	22.4	25.6	3,4	17,1	26,0	3,4	8.6	25.6	3,4	15,2
25.6	3,4	16.3	27,3	3,2	10,9	27.2	3,2	13,8	27,5	3.2	11.0	26.0	3.4	17,3
27.2	3.2	14,4	28,0	3,1	10,0	27,9	3,1	14,5	29,1	3.0	12,9	27.5	3,2	10,1
27.9	3,1	14,4	28,8	3,0	23,9	28.7	3.0	25,6	29,2	2.9	47.6	28.3	3,1	10,1
28.7	3,1	31.9	29,6	3,0	56.5	29.6	3,0	84,2	30.6	2,9	19.9	29.2	3,0	17,3
29.5	3,0	98,4	30,3	2,9	24,6	30.3	2,9	25,4	33,0	2.7	9,9	30.0	2,9	72,4
30.3	2,9	21.9	31.2	2,8	10.9	31.1	2,9	10,9	34,7	2,5	14,5	30.6	2.9	23,1
31,0	2,8	14,4	32,8	2,7	22,4	32.6	2,6	18,5	35,2	2,5	19,4	31.6	2,8	14,2
32,6	2,7	24,2	34,4	2.6	35,3	34,0	2,6	12,6	37,4	2,4	12,1	33,0	2,7	14,2
33,9	2,6	13,8	34,7	2,5	38,9	34.9	2,5	51,7	38,4	2,3	14,9	34.8	2,5	26,3
34,2	2,6	26.6	35,0	2,5	15,9	37.1	2.4	19,9	39,6	2,2	9,6	35.2	2,5	38,1
34,6	2,5	52,7	37,1	2,4	20.4	37,5	2,3	18,5	41,5	2,1	12,7	37,5	2,3	12,8
35,0	2,5	21,9	37,5	2,3	10,9	38,1	2,3	32,5	42,1	2,1	17.5	38.4	2,3	17,3
37,0	2,4	26,6	38,1	2.3	28,5	39,3	2,2	25,4	42,8	2,1	10,6	39.7	2.2	17,3
37,4	2,4	13,2	39,4	2,2	15,9	39.6	2,2	11,5	43,2	2,0	39,1	41.6	2,1	19,5
38.1	2.3	51,5	41,2	2,1	21,0	39.8	2.2	13,2	43,7	2,0	11,4	42,2	2,1	23,7
39,3	2.2	19,7	41,7	2,1	31,8	41.1	2.1	24,6	46,9	1,9	10,6	42.9	2,1	23,1
39.7	2,2	13,8	42,4	2,1	23,2	41,8	2,1	32,5	48,8	1,8	11,4	43.4	2,0	52,9
41,0	2,1	21,9	42,8	2,1	43,8	42.3	2,1	17,1				43.9	2,0	20,1
41,6	2,1	50,4	42,9	2,1	39,9	42.9	2,1	88,8				45,5	1,9	11,8
42,1	2,1	23,4	43,4	2,0	18,4	44.9	2,0	16,4				46.3	1,9	16,7
42.7	2,1	100,0	44,7	2,0	11.4	46.1	1,9	19,9				46.9	1,9	11,00
44.7	2,0	14,4	45,6	1,9	16,5	46,5	1.9	24,6				48.9	1,8	14,2
45,3	1,9	16,9	46,1	1,9	14,7	47,5	1,9	12,6						
46,0	1,9	31,9	46,5	1,9	15,9	48.5	1,8	24,6						
46,5	1,9	24,2	47,0	1,9	12,5	49,6	1,8	16,4						
47,1	1,9	16,9	47,3	1,9	12,0									
48,2	1,8	21,9	48,4	1,8	13,0									
49,1	1,8	20,4	49,3	1,8	18,4									

Tabela 5.5 – Dados extraídos dos difratogramas de raios X dos compostos de terras raras da terceira série isomorfa.

TbNTA.4H_2O			HoNTA.4H_2O			ErNTA.4H_2O			TmNTA.4H_2O		
2θ	dÅ	I/I_0	2θ	dÅ	I/I_0	2θ	dÅ	I/I_0	2θ	dÅ	I/I_0
10,9	8,0	57,1	11,2	7,8	46,8	11,2	7,8	43,8	11,2	7,8	48,8
12,8	6,9	100,0	13,1	6,7	100,0	13,0	6,7	100,0	13,0	6,7	100,0
14,7	6,0	21,9	14,8	5,9	17,3	14,8	5,9	12,5	13,1	6,7	53,3
16,6	5,3	53,8	15,0	5,8	21,9	15,0	5,8	22,2	14,9	5,9	26,9
17,5	5,0	70,9	17,0	5,2	61,5	17,0	5,2	50,1	17,0	5,2	43,7
17,9	4,9	21,9	17,8	4,9	67,5	17,8	4,9	62,5	17,7	4,9	61,3
19,6	4,5	28,3	18,3	4,8	19,2	18,2	4,8	19,9	18,1	4,8	21,7
20,5	4,3	44,8	19,9	4,4	32,4	19,9	4,4	23,9	19,8	4,4	32,7
22,5	3,9	16,2	20,8	4,2	37,2	20,8	4,2	40,6	20,7	4,2	52,5
25,8	3,4	23,2	22,9	3,8	10,9	22,8	3,8	13,6	22,7	3,9	18,4
26,7	3,3	15,7	26,1	3,4	22,3	26,2	3,3	16,0	26,0	3,4	27,4
27,4	3,2	32,3	27,1	3,2	12,0	27,0	3,2	14,1	27,0	3,2	23,7
28,7	3,0	26,1	27,7	3,2	22,6	27,8	3,2	23,3	27,7	3,2	30,3
29,1	3,0	20,5	29,1	3,0	22,3	29,2	3,0	18,3	19,0	3,0	47,3
30,3	2,9	23,2	29,2	3,0	24,4	29,6	3,0	15,3	29,6	3,0	24,7
30,8	2,8	29,9	29,6	3,0	16,1	30,8	2,8	13,6	30,7	2,9	26,9
31,9	2,8	15,1	30,7	2,9	17,3	31,1	2,8	29,7	31,0	2,8	51,8
32,6	2,7	11,9	31,1	2,8	28,7	32,4	2,7	11,2	32,4	2,7	24,2
33,1	2,7	26,1	32,4	2,7	12,5	32,9	2,7	11,7	32,8	2,7	22,7
33,8	2,6	20,5	33,5	2,6	20,9	33,5	2,6	19,1	33,4	2,6	31,5
34,8	2,5	23,2	34,3	2,6	18,0	34,3	2,6	18,8	34,2	2,6	29,1
37,7	2,3	31,5	35,2	2,5	17,0	35,1	2,5	18,8	35,0	2,5	35,1
38,9	2,3	12,4	38,1	2,3	21,6	38,1	2,3	24,2	36,7	2,4	17,9
39,8	2,2	23,9	39,2	2,2	10,5	40,3	2,2	10,0	38,0	2,3	35,1
41,7	2,1	27,6	40,0	2,2	11,4	42,2	2,1	21,0	39,1	2,3	21,2
42,9	2,1	19,3	40,2	2,2	13,5	43,4	2,0	18,6	40,1	2,2	25,3
43,5	2,0	13,5	42,1	2,1	24,8	44,9	2,0	10,2	42,2	2,1	30,3
44,0	2,0	12,4	43,4	2,0	18,0	45,2	1,9	12,1	43,4	2,0	32,1
44,6	2,0	16,2	44,8	2,0	11,4	45,5	1,9	10,2	44,9	2,0	22,2
45,8	1,9	12, 9	45,2	2,0	15,5	46,4	1,9	10,8	45,4	1,9	24,7
46,4	1,9	11,9	46,4	1,9	10,7	46,9	1,9	10,0	46,4	1,9	22,2
47,6	1,9	16,2	49,4	1,8	23,7	47,9	1,8	10,8	47,0	1,9	17,9
49,0	1,8	37,4	49,8	1,8	14,7	49,5	1,8	21,3	47,9	1,8	27,4
49,3	1,8	23,9							49,4	1,8	29,7

Tabela 5.6 – Dados extraídos dos difratogramas de raios X dos compostos de terras raras da terceira série isomorfa.

YbNTA.4H_2O			LuNTA.4H_2O			YNTA.4H_2O		
2θ	dÅ	I/I_0	2θ	dÅ	I/I_0	2θ	dÅ	I/I_0
11,0	7,9	42,6	11,4	7,7	49,1	10,9	8,0	21,2
12,9	6,8	100,0	13,2	6,6	100,0	12,8	6,8	100.0
14,8	5,9	26,7	15,0	5,8	24,5	14,7	6,0	13,0
16,8	5,2	52,6	15,1	5,8	30,9	16,7	5,2	20,9
17,7	4,9	75,9	17,2	5,1	53,1	17,6	5,0	29,9
18,1	4,8	23,9	18,0	4,9	60,9	18,0	4,9	12,3
19,7	4,4	36,0	18,4	4,7	28,4	19,7	4,5	24,1
20,6	4,2	58,7	20,1	4,4	43,4	20,5	4,3	21,9
22,7	3,9	16,3	208	4,2	65,4	26,8	3,3	10,5
26,0	3,4	23,6	23,0	3,8	22,3	27,5	3,2	12,7
26,9	3,3	18,7	26,7	3,3	28,9	28,8	3,0	21,1
27,7	3,2	28,6	27,4	3,2	21,0	29,3	3,0	8,7
29,0	3,0	29,7	28,4	3,1	38,0	30,5	2,9	9,1
29,5	3,0	13,7	29,6	3,0	35,8	30,8	2,8	27,3
30,7	2,9	17,6	29,2	2,9	16,9	37,8	2,3	15,1
30,9	2,8	37,7	31,9	2,8	20,5	39,7	2,2	9,8
32,3	2,7	13,9	31,7	2,8	35,8	39,9	2,2	11,6
32,4	2,7	13,3	32,2	2,7	19,7	41,9	2,1	10,1
32,8	2,7	15,5	33,8	2,6	18,5	43,1	2,0	12,2
33,3	2,6	27,2	33,3	2,6	32,5	47,7	1,9	9,3
33,4	2,6	17,8	34,0	2,5	26,4	48,2	1,8	1,79
34,2	2,6	24,9	35,3	2,5	41,6	49,2	1,8	14,9
35,0	2,5	33,2	38,6	2,3	33,0			
38,0	2,3	25,1	39,5	2,2	17,3			
39,0	2,3	13,9	40,7	2,2	14,3			
40,0	2,2	17,6	40,4	2,2	16,1			
42,2	2,1	20,5	42,6	2,1	11,3			
43,3	2,0	21,9	42,8	2,1	22,7			
43,4	2,0	13,7	43,8	2,0	28,4			
43,7	2,0	10,7	44,0	2,0	15,4			
45,2	2,0	12,8	44,6	2,0	11,0			
45,4	1,9	14,9	45,1	2,0	12,6			
47,9	1,8	15,1	45,7	1,9	20,1			
49,4	1,8	22,6	46,7	1,9	13,3			
49,8	1,8	16,3	47,3	1,9	11,3			
			48,2	1,8	19,7			
			49,7	1,8	30,4			

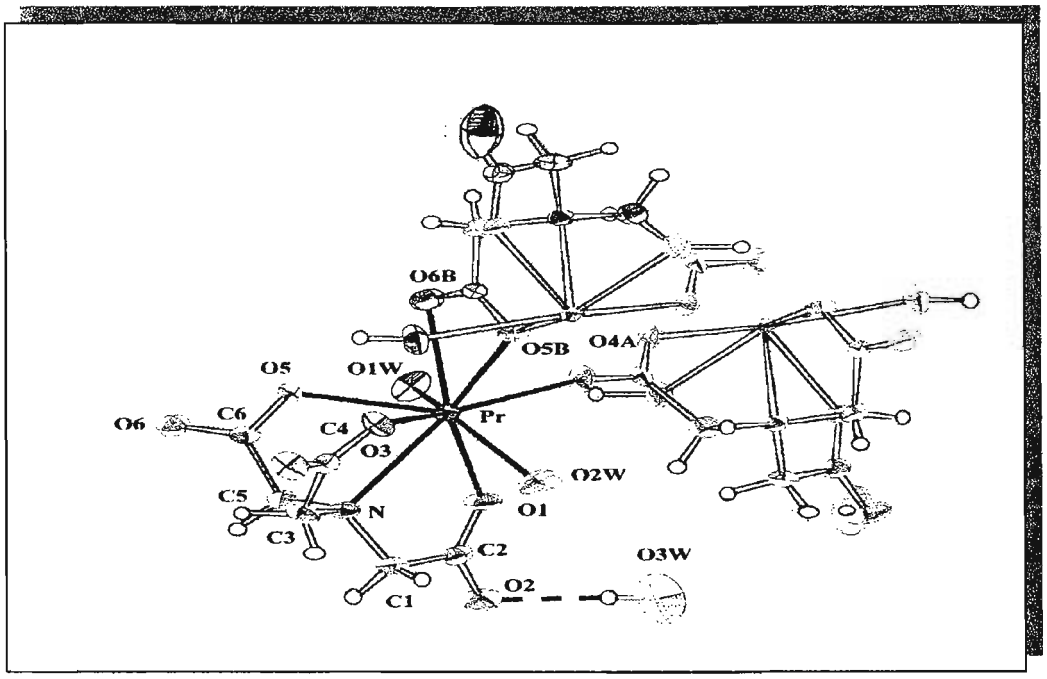


Figura 5.10 – Esquema em perspectiva do complexo PrNTA.3H_2O obtido a partir do raio X do mono cristal.

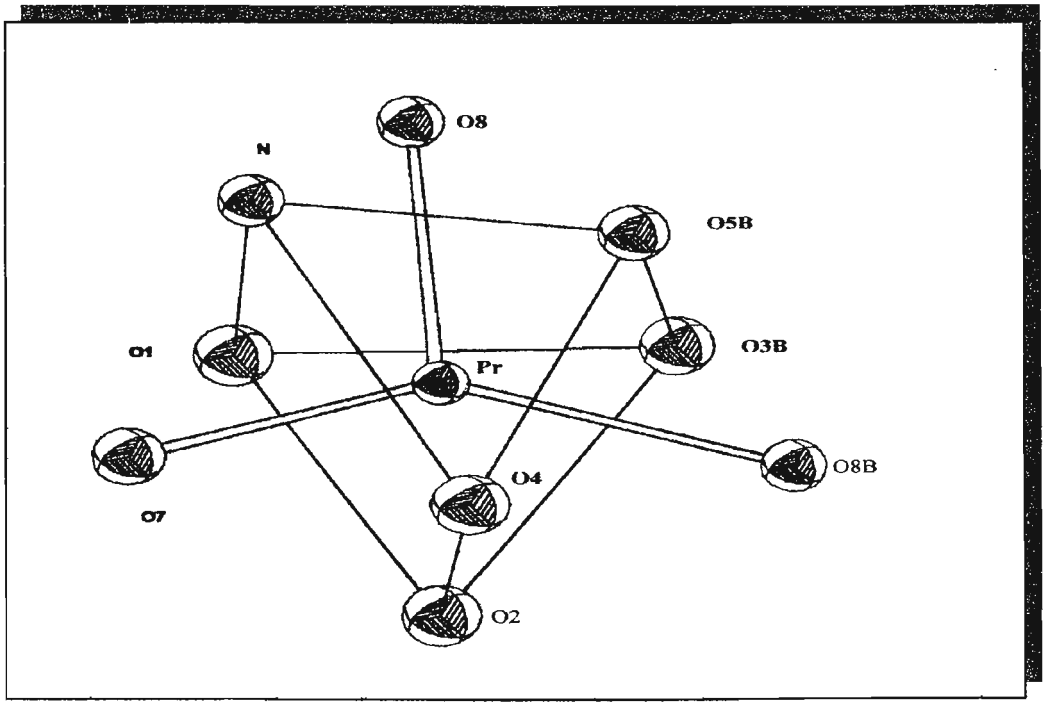


Figura 5.11 – Esquema em perspectiva do complexo de Pr.

V-2.3 - Referências

1-Formoso, M. L .L; Trescases, J. J.: Dutra, C.V. & Gomes, C.B. Técnicas Analíticas Instrumentais Aplicadas à Geologia. Edgard Blucher LTDA. São Paulo (1984).

2-Azaroff, L. V. & Buerger, M. J. The Power Method in X-ray Crystallography. McGraw-Hill Book Company. (1978).

3-Ebaworth, E. A.V.; Rankin, D.W.H. & Cradocks, S. *Strutural Methods in Inorganic Chemistry.* Blackwell Scientific Publications. Oxford (1982).

4-Matos, J. R. *Estudo comparativo dos Compostos de Adição entre Metanossulfonatos de Lantanídeos (III) e Aminóxidos Aromáticos como Ligantes.* **Tese de Doutorado**. IQUSP. São Paulo (1989).

5-Hanawalt, J. D.; Rinn, H. W. & Frevel, L.K. (1938) *Ind. Eng. Chem. Analyt.* Ed. **10**. 457. Matos, J.R.(1989).

6-Azaroff, L. V. & Buerger, M. J. *The Power Method in X-ray Crystallography.* McGraw-Hill Book Company.USA. (1958).

7-Santos, A. V. *"p-Toluenssulfonatos de Terras Raras Hidratados: Síntese, Caracterização e Estudo Temoanalítico em diferentes atmosferas".* **Tese de Doutorado.** IQUSP- São Paulo (1998).

8-Martin, L. L. & Jacobson, R. A. *Inorg. Chem.* **11,** 2785 (1972).

9-Martin, L. L. & Jacobson, R. A. *Inorg. Chem.* **11**, 2789 (1972).

V-3 - Espectroscopia de absorção na região do infravermelho

V- 3.1 – Aspectos Gerais

A espectroscopia de absorção na região do infravermelho é considerada como ferramenta de grande importância para o esclarecimento e compreensão da estrutura dos compostos. A técnica relaciona-se aos movimentos de torção, rotação e vibração dos átomos de uma molécula [1 e 2]. Da interação da radiação infravermelho com a molécula, parte desta radiação é absorvida e os movimentos característicos dos grupos funcionais são detectados em determinados comprimentos de onda. Na caracterização dos compostos, estes estudos são fundamentados nas alterações das freqüências de absorção, tais como, deslocamento, alargamento e/ou desdobramento e número de bandas.

De maneira geral, a interpretação dos espectros podem fornecer informações no que se diz, respeito da coordenação ao centro metálico e quais átomos do ligante participam da ligação. Na coordenação das espécies, as vezes, pode-se determinar como estes átomos estão coordenados, na forma mono, bi, tri, tetra, ou se forma ponte entre centros metálicos. Além do mais, pode-se verificar a presença de água ou de outro solvente na estrutura dos compostos, através das bandas características das espécies.

Na década de 30 a identificação dos espectros das moléculas orgânicas, através da espectroscopia de absorção na região do infravermelho, foi alvo de um grande número de investigações. Deste modo, foi possível estabelecer as absorções características de muitos grupos funcionais [3].

Busch e Bailar[4] registraram os espectros de absorção na região do infravermelho, no estado sólido, para a determinação do número de coordenação dos metais em quelatos metálicos com EDTA e seus derivados. O método baseia-se em uma regra simples, na qual a banda de absorção ν_{COO}, da espécie não ionizada e não coordenada aparece entre 1750-1700 cm^{-1}, e quando a espécie está ionizada e coordenada esta banda aparece entre 1650-1590 cm^{-1}. A posição em que esta banda aparece depende da natureza dos metais envolvidos na interação e corresponde a 1650-1620 cm^{-1} para metais como Cr(III) e Co(III) e, 1610-1590 cm^{-1} para metais como Cu(II) e Zn(II). Se o grupo COO^- estiver

ionizado a banda ν_{COO^-} aparece entre 1620-1575 cm^{-1}, com isto é possível inferir quanto a formação do complexo.

Tomita e Ueno[5] estudaram os espectros de absorção na região do infravermelho dos metais com NTA. Eles concluiram que o NTA pode atuar como ligante tetradentado nos complexos de Cu, Ni, Co, Zn, Cd e Pb e como tridentado nos complexos dos metais alcalinos terrosos. Os espectros das soluções aquosas foram decisivos na elucidação das estruturas dos íons complexos em equilíbrio. Nestes espectros foram utilizados D_2O em vez de H_2O. As bandas das vibrações do grupo COO^- do NTA e do EDTA, nos seus complexos metálicos aparecem na região entre 1750 - 1550 cm^{-1}.

Nakamoto e col.[6], Buslov & col.[7], estudaram as soluções em equilíbrio do NTA e EDTA, onde relataram as ligações na região das freqüências citadas acima. Tomita e col.[8], estudaram a formação de complexos de Mg(II) com NTA usando espectroscopia de absorção na região do infravermelho. Os espectros das misturas equimolares de NTA e $MgCl_2$ na faixa de pD de 3,2 à 4,2, exibiram uma única banda em 1625 cm^{-1} do íon NTA livre [8]. Este resultado é indicativo de que não ocorreu a formação do complexo nesta faixa de pD. Se o pD é maior que 4,2 aparece uma banda em 1610 cm^{-1}, que não é observada na solução do NTA livre. Com o aumento do pD a banda em 1610 cm^{-1} é intensificada e aquela de 1625 cm^{-1} torna-se de menor intensidade. Esta mudança é devido ao deslocamento do equilíbrio da reação no sentido da formação do complexo.

V-3.2 - Espectros de absorção dos nitrilotriacetatos de terras raras

As Figuras 5.12, 5.13 e 5.14 mostram os espectros de absorção na região do infravermelho, representativos das três séries isomorfas como definido por DRX. A Figura 5.15 apresenta o espectro de absorção na região do infravermelho para o ácido H_3NTA. As freqüências de absorção mais importantes dos espectros estão listadas na Tabela 5.7.

A banda de absorção observada na região de 3230 à 3420 cm^{-1} corresponde as vibrações de estiramento do grupo OH da água que estão presentes nos nitrilotriacetatos de terras raras, confirmando que todos os sais obtidos são hidratados, [9]. Estas bandas de estiramento, são largas, contínuas e de intensidade alta, sugerem a presença de água de cristalização [2], fato este que é evidenciado pelos dados das curvas TG/DTG e DSC, que será discutido posteriormente.

As bandas de estiramento assimétrico do grupo carboxilato que no ácido aparece em 1720 cm^{-1}, foi deslocada para região de menor número de onda, 1670-1600 cm^{-1}, o que evidencia a formação dos compostos [10], e indica que a coordenação ao metal se dá através dos carboxilatos [5].

As bandas correspondentes ao estiramento simétrico ν_{COO^-}, aparecem na região de 1431-1470 cm^{-1}. As bandas correspondentes as vibrações do ν_{C-N}, estão na faixa de 1129-1113 cm^{-1}, onde foi observado deslocamento de pequena amplitude em relação ao ácido H_3NTA (1150 cm^{-1}). Do mesmo modo a deformação, δ_{N-M}, passou de 660 cm^{-1} no ácido livre para 578-565 cm^{-1} nos nitrilotriacetatos metálicos [11].

Observa-se grande similaridade nos perfis dos espectros na região do infravermelho dentro de cada série e assim como ocorre para os valores de número de onda referente as bandas de absorção. Isto permite a concluir que os mesmos constituem três séries espectrais distintas em concordância as séries isomorfas definidas por DRX.

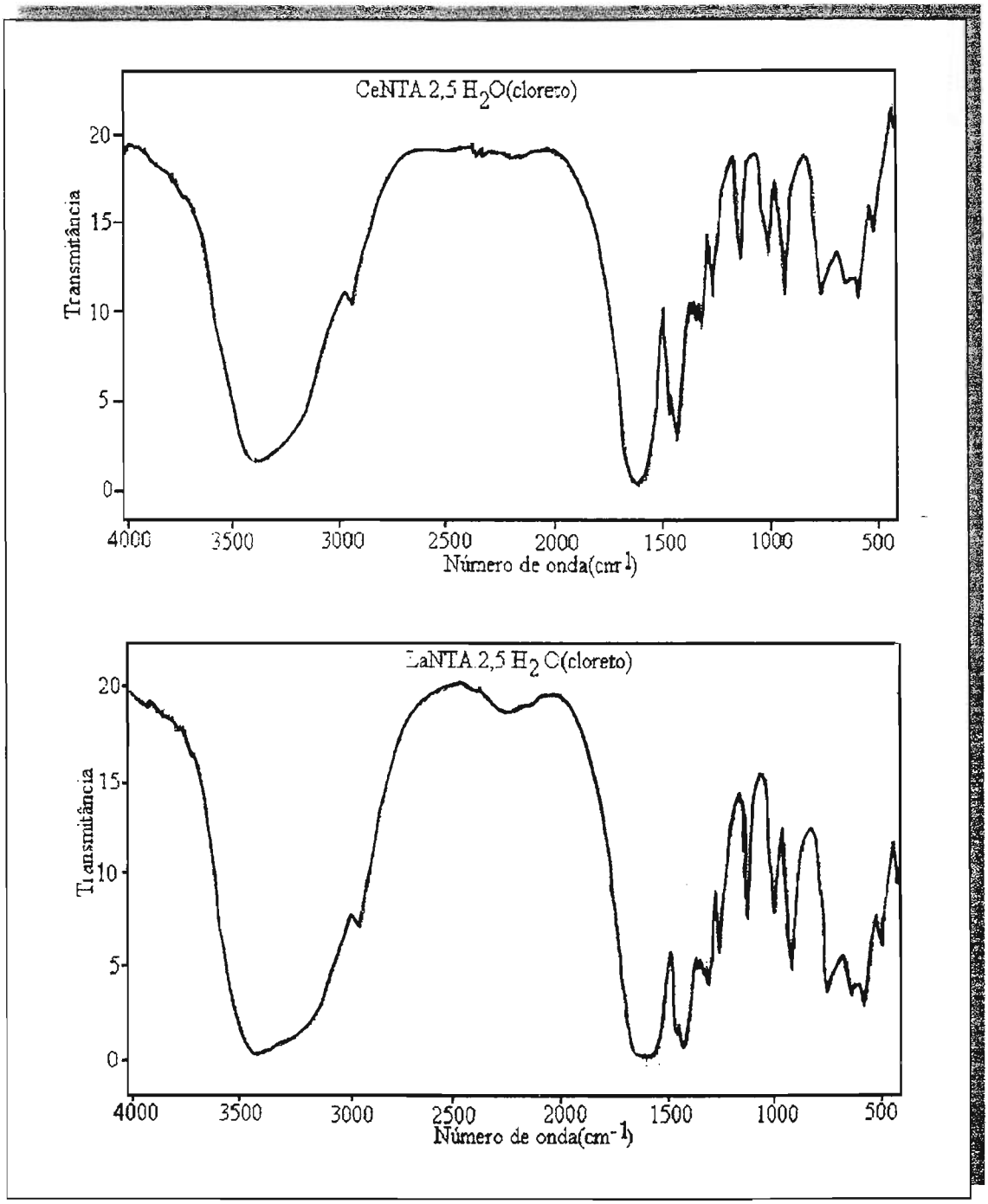


Figura 5.12-Espectros de absorção na região do infravermelho dos nitrilotriacetatos de terras raras que constituem a primeira série isomorfa .

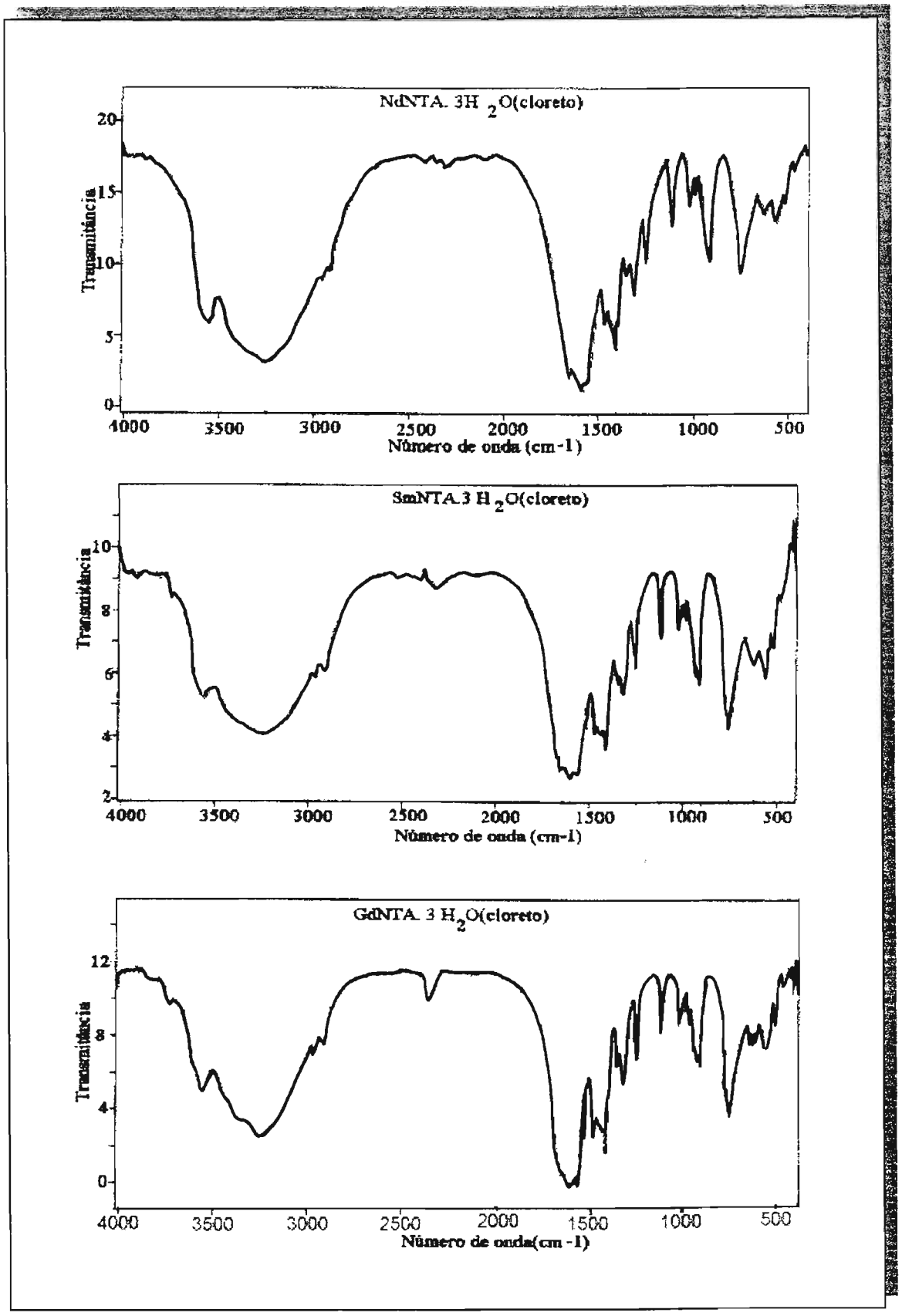


Figura 5.13-Espectros de absorção na região do infravermelho representativos dos nitrilotriacetatos de terras raras da segunda série isomorfa.

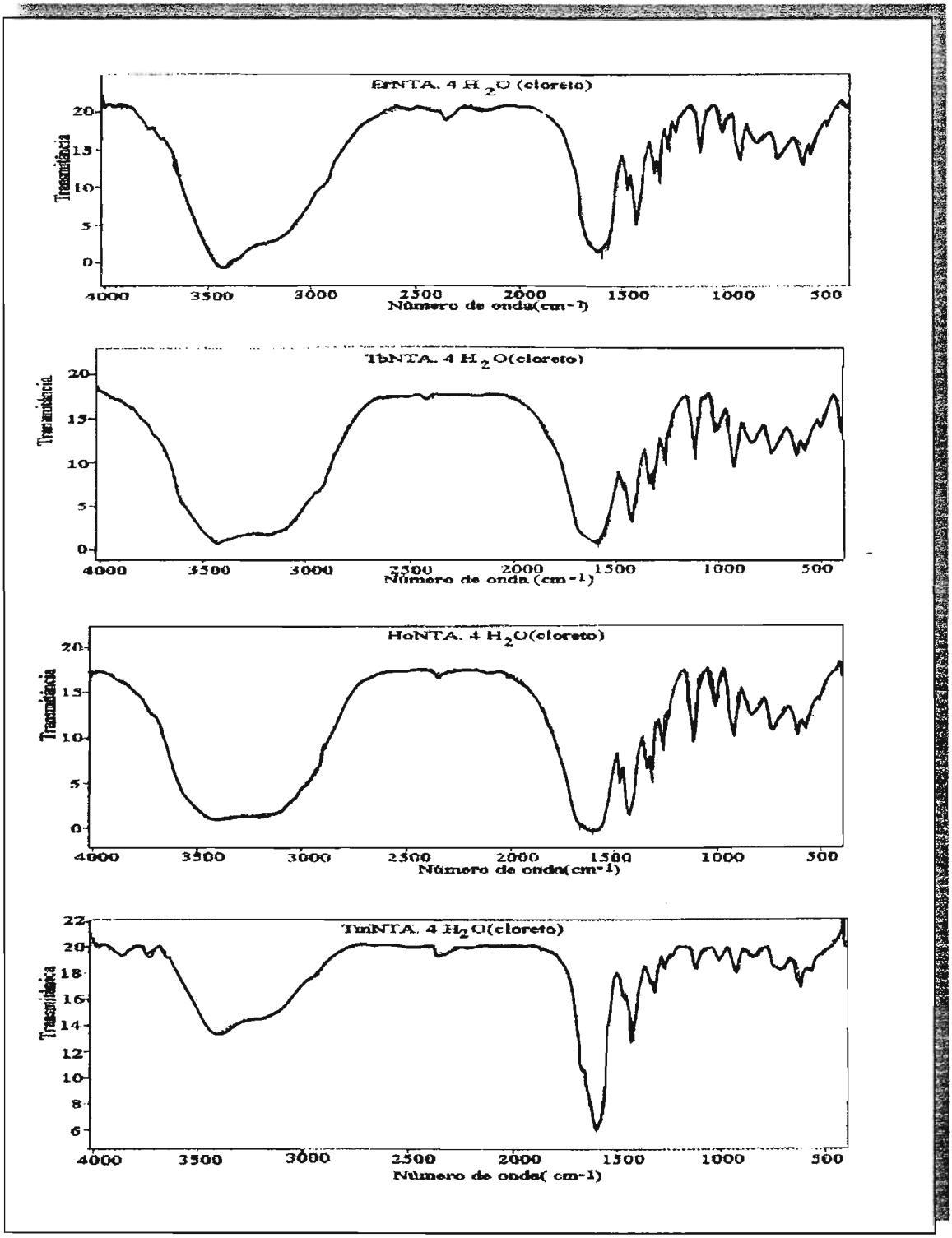


Figura 5.14-Espectros de absorção na região do infravermelho representativos dos nitrilotriacetatos de terras raras da terceira série isomorfa.

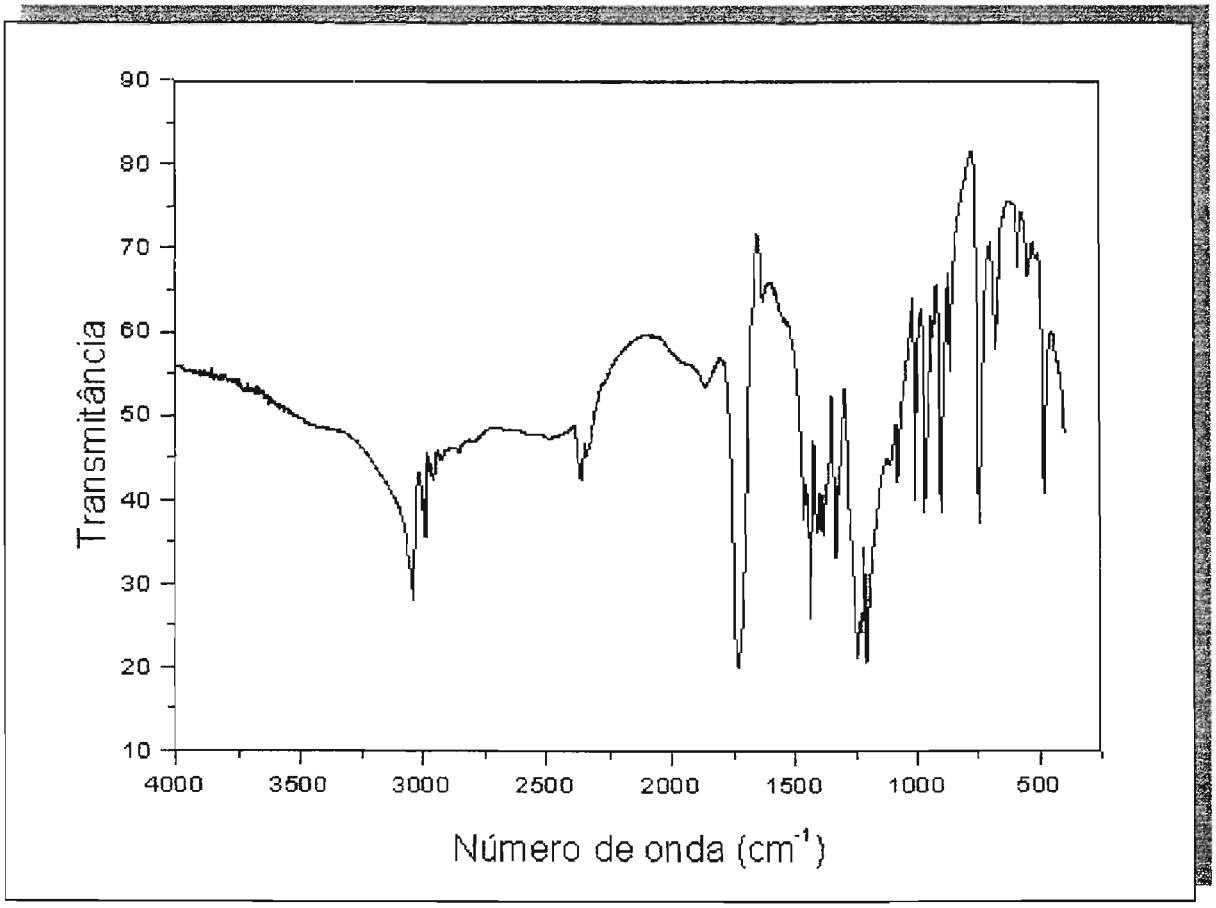


Figura 5.15-Espectro de absorção na região do infravermelho do ácido nitrilotriacético (H_3NTA).

Tabela 5.7- Atribuições das bandas (cm^{-1}) dos espectros de absorção na região do infravermelho dos TRNTA.x H_2O .

Sais de Terras raras	ν_{O-H}	ν_{COOH}	ν_{COO-M} assimétrico	ν_{COO^-} simétrico	ν_{C-H}	ν_{C-N}	δ_{N-M}
La	3410		1591	1431	2953	1129	575
Ce	3408		1609	1459	2953	1129	575
Pr	3350		1650	1462	2950	1114	575
Nd	3253		1650	1463	2968	1118	574
Sm	3250		1641	1474	2967	1131	560
Eu	3250		1650	1470	2967	1116	570
Gd	3230		1647	1464	2967	1133	570
Tb	3414		1674	1460	2966	1113	575
Dy	3410		1667	1454	2960	1111	569
Ho	3424		1664	1465	2966	1116	565
Er	3421		1594	1474	2966	1116	578
Tm	3407		1667	1454	2966	1113	575
Yb	3420		1667	1455	2955	1105	569
Lu	3426		1168	1460	2950	1111	569
Y	3390		1660	1460	2930	1111	575
Na_2HNTA			1667	1407		1138	579
H_3NTA		1720			2900-3000	1150-1073	660

V-3. 3 - Referências

01- Bellamy, L. J. *The Infra-red Spectra of Complex Molecules. 3nd Edition.* John Wiley & Sons, Inc. New York. (1975).

02- Gelfand, L.S.; Iaconianni, F.J.;Pytlewski, L.L.; Speca, A .N.; Mikulski, C.M. & Karayanni, N.M.. *J. Inorg. Nucl. Chem.* **42**, 377(1980).

03- Williams. Physical Reviews. **54**, 504. (1938).

04- Busch, D.H. & Bailar, J.C.Jr. *J. Amer. Chem. Soc.***75**, 4574 (1953) .

05- Tomita, Y. & Ueno, K. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **36**. 1069 (1963).

06- Nakamoto, K.; Morimoto, Y. & Martell, A . E. *J. Amer. Chem. Soc.* **84**, 2081 (1962).

07- Buslov,D.K.; Korolik,E.V.; Zhbankov,R.G., Bashmakov,I.A. & Kaputskii,F.N. *Polymer Science*, **36**, 690 (1994).

08- Tomita, Y; Ando, T. & Ueno, K. *J. Phys. Chem.* **69**, 404 (1965).

09- Nyquist, R.A. & Kagel, R.O. *Infrared and Spectra of Inorganic Compounds. Academic.*Press. New York and London (1971).

10- Nakamoto, K. *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compouds*. 3nd. Edition. John Wiley & Sons, Inc. New York (1978).

11- Grigro'ev, A. I., Mitrofanova, N.D. & Martynenko, L.I.. *Russ. J. Inorg. Chem.***11**, 116 (1966).

V - 4 - Considerações Gerais Sobre as Propriedades Fluorescentes do Íon Eu^{3+}.

Um dos fenômenos mais conhecidos e estudados a respeito dos elementos pertencentes aos íons de terras raras é a luminescência. O estudo sobre espectroscopia de compostos luminescentes fornecem valiosas informações em relação ao número de coordenação, natureza da ligação e simetria dos complexos de terras raras, possibilitando, também, evidenciar a microssimetria em torno do íon metálico[1] .

A luminescência depende da vizinhança, ou melhor, do ambiente químico criado em torno do íon TR^{3+} (Pr, Nd, Eu, Tb, Dy, Ho, Er ou Tm) envolvido na estrutura, da posição do estado triplete dos ligantes, da estrutura dos níveis de energia e considerando que nem todas as transições resultam em fluorescência. As transições eletrônicas $^5D_0 \rightarrow {}^7F_J$ do íon Eu^{3+} resultam normalmente na luminescência dos compostos oriundos dos íons 4f quando o complexo sofre irradiação ultravioleta. Alguns mecanismos sobre a luminescência, de compostos contendo íons lantanídeos, tem sido e descritos, dentre eles o de Whan & Crosby[2]. Por este mecanismo, a energia inicial é absorvida pelo ligante e em seguida é transferida para o íon de terra rara coordenado, de onde pode ser emitida de maneira radiativa ou dissipada. Este mecanismo é bem discutido por Sinha [3].

As transições observadas nos espectros luminescência de compostos que contém o íon Eu^{3+}, estão representadas de forma esquemática na Figura 5.16.

As propriedades dos complexos de terras raras tem sido amplamente estudadas com base na separação do campo cristalino dos multipletes $^{2s+1}L_J$, da configuração $4f^6$ do íon Eu^{3+}. Do ponto de vista espectroscópico, este íon em geral apresenta emissão vermelha e também tem sido consideravelmente usada como sonda devido aos seguintes fatos: a) Os estados excitados ^5D_J (J = 0, 1, 2 e 3) estão separados (~12000 cm^{-1}) do estado fundamental $^7F_{J'}$ (J'= 0, 1, 2, 3, 4, 5 e 6). b) o principal nível emissor, $^5D_0$ e $^7F_0$, não são degenerados, resultando numa transição simples $^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$, quando o íon Eu^{3+} ocupa um único sítio de simetria do tipo C_s, C_n ou C_{nv}. Este fato facilita a interpretação dos dados espectrais possibilitando sugerir se o composto apresenta mais de um sítio

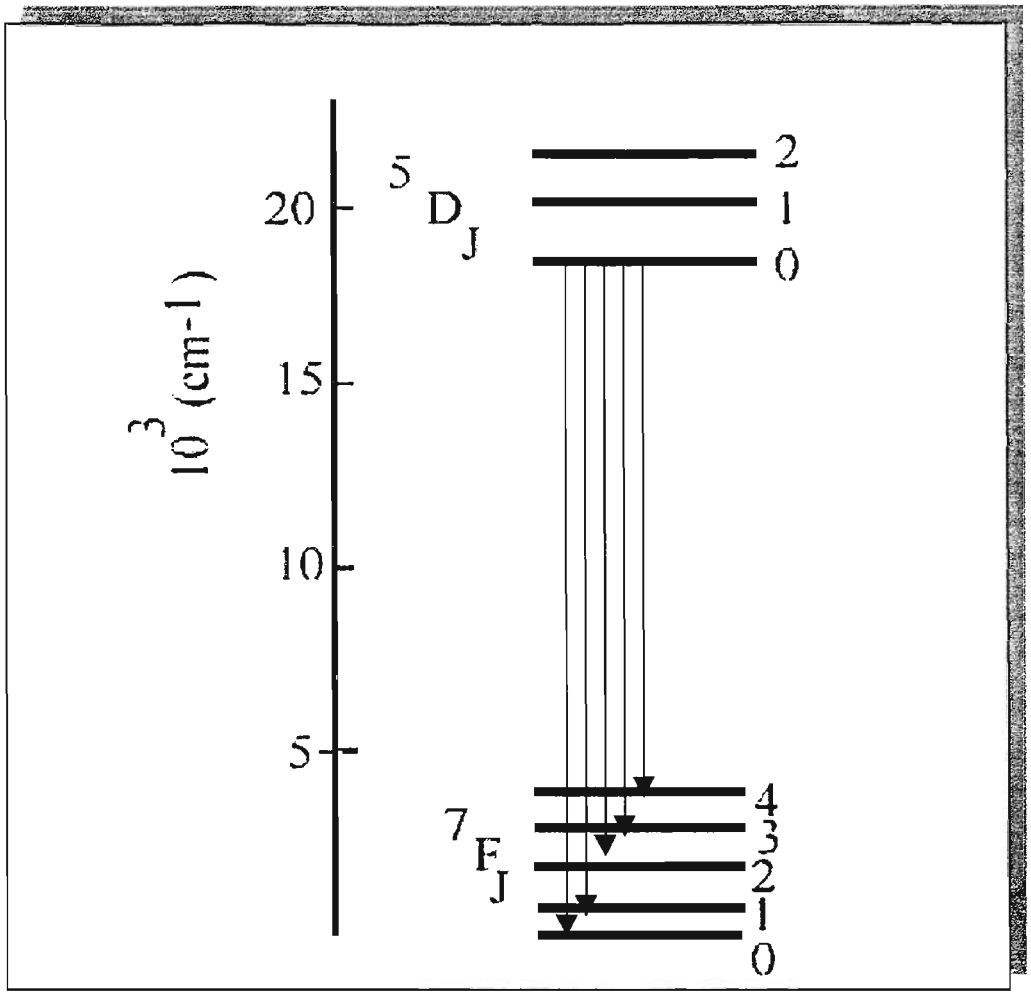


Figura 5.16-Transições observadas do espectro de luminescência do íon Eu^{3+}.

de simetria ocupado pelo íon Eu^{3+}; c) A transição $^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ é normalmente usada como referência por ser permitido por dipolo magnético, e consequentemente as intensidades desta não são alteradas por perturbações do ambiente químico; d) tempo longo (milisegundos) para o decaimento da luminescência para o nível $^5D_0$ e) grande deslocamento de Stoke's, que considerado os espectros de emissão do íon Eu^{3+} são usualmente excitados diretamente no nível $^5L_6$ (em torno de 394 nm)[4].

Levando em consideração que a emissão partindo do nível $^5D_0$ do íon Eu^{3+} (nível inicial J = 0) e aplicando as regras de seleção definidas, serão esperadas as seguintes transições, Brito [1]:

$^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$, $^7F_3$ e $^7F_6$ (DE)

$^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ (DM),

onde, DE = Dipolo elétrido e DM = Dipolo magnético.

As transições $^7F_0$, $^7F_3$ e $^7F_5$ são de baixas intensidade, fato este observado em inúmeros espectros [6]. O número de bandas que aparecem em um espectro de emissão em torno do íon Eu^{3+}, nos fornece informações a respeito do sítio de simetria do íon[1].

No caso do íon Eu^{3+} as linhas de emissão são originadas, principalmente, dos níveis de ressonância $^5D_0$ e $^5D_1$ para vários multipletes do nível fundamental (^7F_J). Entretanto, apenas aquelas que são provenientes do estado $^5D_0$ são normalmente observadas nos espectros de emissão dos complexos. O estado $^5D_0$ não é degenerado e totalmente simétrico, de maneira que a transição $^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$ deve sempre consistir em uma única linha, cuja intensidade ou o seu aparecimento depende exclusivamente da simetria em torno do íon metálico. Esta transição não é observada para simetria cúbica, mas aparece em complexos que apresentam baixa simetria. A ocorrência de mais que uma linha nesta região, sugere a presença de mais que um sítio de simetria do Eu^{3+}, o que conduz a existência de isômeros ou uma mistura de complexos de európio [7] .

O multiplete $^7F_1$ pode desdobrar-se no máximo em três (2J+1) componentes, Tabela 5.8, na presença de um campo ligante ou de um campo magnético aplicado externamente. O mecanismo que domina uma transição radiante $^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ em sistemas Eu(III) é permitida por dipolo magnético (DM) no "íon livre" (regra de seleção, $\Delta J = 0, \pm 1$, excluindo $J = J' = 0$), e é esperado que a sua força do oscilador seja independente do ambiente ligante [1].

A transição $^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ poderá exibir no máximo cinco subníveis no campo cristalino ou nos subníveis Zeeman num campo magnético externamente aplicado, de forma que a sua interpretação sobre as perturbações estruturais no íon Eu(III) ainda é relativamente simples. Portanto, o maior interesse nesta transição como sonda estrutural, deriva de seu comportamento "hipersensitivo", isto é, a força do oscilador desta transição, que é

conhecida por ser excepcionalmente sensíveis à perturbações do campo ligante ao redor do íon Eu^{3+} [7]. O mecanismo desta transição ($^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$) é o dipolo elétrico forçando o acoplamento dinâmico, sendo que o campo ligante exerce o papel essencial de exibir um potencial não centrossimétrico (estático ou dinâmico) para quebrar a conservação de paridade no processos de transições 4f ↔ 4f.

Tabela 5.8-Classificação dos grupos de pontos e desdobramentos dos níveis J (inteiros) nas várias simetrias .(*)

Sistema	Valores de J					
1. Cúbico	0	1	2	3	4	5
1.1 - O_h , O, T_d	1	1	2	3	4	4
1.2 - T_h, T	1	1	2(3)	3	4(5)	4(5)
2. Hexagonal						
2.1 - D_{6h}, D_6, D_{6v}, C_{3v}, D_{3h}, D_3, D_{3d}	1	2	3	5	6	8
2.2 - C_6, C_{6h}, C_{3h}, C_3, C_{3i}, S_6	1	2(3)	3(5)	5(7)	6(9)	8(11)
3. Tetragonal						
3.1 - D_{4h}, D_4, C_{4v}, D_{2h}	1	2	4	5	7	8
3.2 - C_{4h}, C_4, S_4	1	2(3)	4(5)	5(7)	7(9)	8(11)
4 . Simetria Mais Baixa						
4.1 - D_{2h}, D_2, C_{2v}, C_{2h}, C_2, C_8, C_{1h}, S_2, C_i, C_1	1	3	5	7	9	11

(*) - Número de subníveis num campo magnético para uma dada simetria.

Os tipos de desdobramento e distribuição na intensidade tornam-se favoravelmente mais complicados nas transições $^5D_0 \rightarrow {}^7F_{3,\ 4,\ 5,\ 6}$ e as correlações espectrais-estruturais tornam-se muito difíceis de serem obtidas. O número de transições permitidas por dipolo elétrico (DE) e dipolo magnético (DM) em algumas simetrias são centrossimetrica, comumente para as transições $^5D_0 \rightarrow {}^7F_J$ (J = 0,1 e 2) do Eu^{3+}, previstas estão apresentadas (Tabela 5.9).

V - 4.1 - Espectro de emissão para o nitrilotriacetato európio tri hidratado.

Os espectros de excitação foram registrados à temperatura de 298 K , Figura 5.17, com comprimento de onda de excitação máxima, $\lambda_{exc.}$ = 307 nm. Portanto, registrou-se o espectro de emissão fixando-se o $\lambda_{exc.}$ no monocromador de excitação em 307 nm variando-se o comprimento de onda de emissão ($\lambda_{em.}$) através do monocromador de emissão. Então, pôde-se registrar as bandas espectrais na faixa de 550–720 nm, onde ocorreu a emissão da amostra, depois que a mesma foi excitada no comprimento de onda fixo no monocromador de excitação.

A Figura 5.18, mostra os espectros de emissão do EuNTA. $3H_2O$, no estado sólido à temperatura ambiente e do nitrogênio líquido. Os espectros foram registrados numa faixa de 550 à 720 nm. Observou-se que o espectro obtido à baixa temperatura é essencialmente o mesmo daquele registrado na temperatura ambiente, apenas com melhor resolução das linhas espectrais. Tal resolução deve-se ao aumento da população do nível fundamental com a diminuição da temperatura, onde os níveis mais altos são despo-pulados e a probabilidade de um acoplamento vibrônico decresce, diminuindo assim a largura das bandas. As transições têm origem no nível $^5D_0$ e nível terminais em ^7F_J (J = 0, 1, 2, 3 e 4)[8].

Nos espectros de emissão do EuNTA.$3H_2O$, foi observado que as transições mais intensas são as que correspondem aos níveis $^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$, $^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ e $^5D_0 \rightarrow {}^7F_4$. A transição $^5D_0 \rightarrow {}^7F_3$, apresenta baixa intensidade, por este motivo não foi considerada.

Tabela 5.9-Desdobramento dos níveis ^7F_J (J = 0,1,2 e 4) e atividade (a) das transições $^5D_0 \rightarrow {}^7F_J$ do íon Eu^{3+} para as simetrias e D_{2d}, D_2,C_n, C_{nv}, C_{nh} e C_s[1]

	J = 0			J=1			J = 2			J = 4		
Simetria	Γ [b]	DE	DM	Γ	DE	DM	Γ	DE	DM	Γ	DE	DM
D_{2d}	A_1	-	-	A_2	-	+	A_1	-	-	$2A_1$	-	-
				E	+	+	B_1	-	-	A_2	-	+
							B_2	+	-	B_1	-	-
							E	+	+	B_2	+	-
										2E	+	+
D_2	A	-	-	B_1	+	+	2A	-	-	3A	-	-
				B_2	+	+	B_1	+	+	$2B_1$	+	+
				B_3	+	+	B_2	+	+	$2B_2$	+	+
							B_3	+	+	$2B_3$	+	+
C_{4v}	A_1	+	-	A_2	-	+	A_1	+	-	$2A_1$	-	+
				E	+	+	B_1	-	-	A_2	+	-
							B_2	-	-	B_1	-	-
							E	+	+	B_2	-	-
										2E		
C_{3v}	A_1	+	-	A_2	-	+	A_1	+	-	$2A_1$	+	-
				E	+	+	2E	+	+	A_2	-	+
										3E	+	+
C_{2v}	A_1	+	-	A_2	-	+	$2A_1$	+	-	$3A_1$	+	-
				B_1	+	+	A_2	-	+	$2A_2$	-	+
				B_2	+	+	B_1	+	+	$2B_1$	+	+
							B_2	+	+	$2B_2$	+	+
C_4	A	+	+	A	+	+	A	+	+	3A	+	+
				E	+	+	2B	-	-	2B	-	-
							E	+	+	2E	+	+
C_3	A	+	+	A	+	+	A	+	+	3A	+	+
				E	+	+	2E	+	+	3E	+	+
C_2	A	+	+	A	+	+	3A	+	+	5A	+	+
				2B	+	+	2B	+	+	4B	+	+
C_{4h}	Ag	-	+	Ag	-	+	A_g	-	+	$3A_g$	+	-
				Eg	+	+	$2B_g$	-	-	$2B_g$	-	-
							E_g		+	$2E_g$	+	-
C_{3h}	A'_1	-	+	A'	-	+	A'	-	+	A'	+	-
				E"	-	+	E"	+	-	2A"	-	+
							E"	-	+	2E'	-	+
										E"	+	-
C_2	A	+	+	A	+	+	3A	+	+	5A	+	+
				2B	+	+	2B	+	+	4B	+	+
C_s	A'	+	+	A'	+	+	3A'	+	+	5A'	+	+
				2A"	+	+	2A"	+	+	4A"	+	+

a)As transições fortes de dipolo magnético são esperados apenas para transições $^5D_0 \rightarrow {}^7F_J$ (J = impar) é usualmente fraca por dipolo elétrico. b) Abreviações e símbolos: Γ - representações irredutíveis, DE- transição por dipolo elétrico, DM - transição por dipolo magnético.

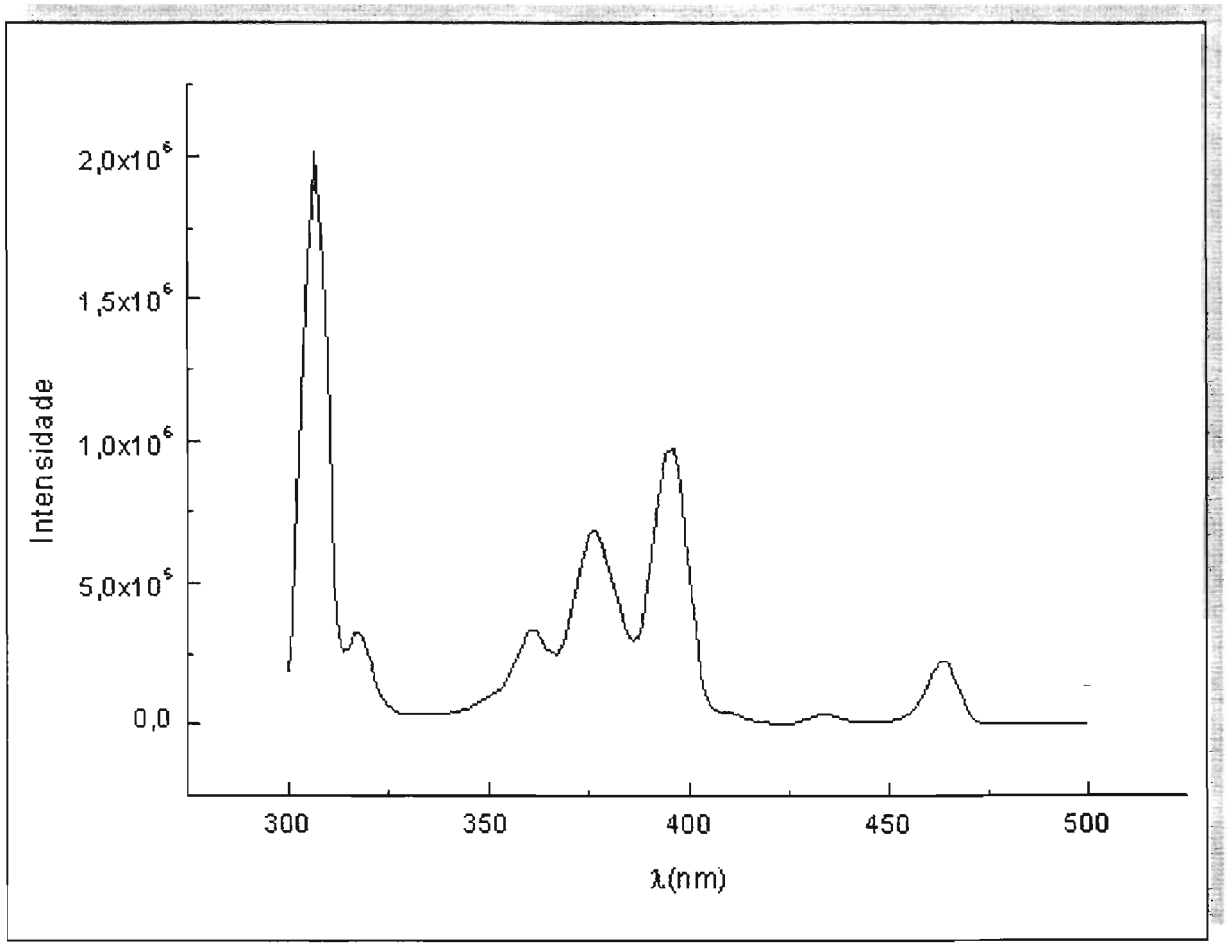


Figura 5.17-Espectro de excitação do EuNTA. $3H_2O$ no estado sólido à temperatura ambiente.

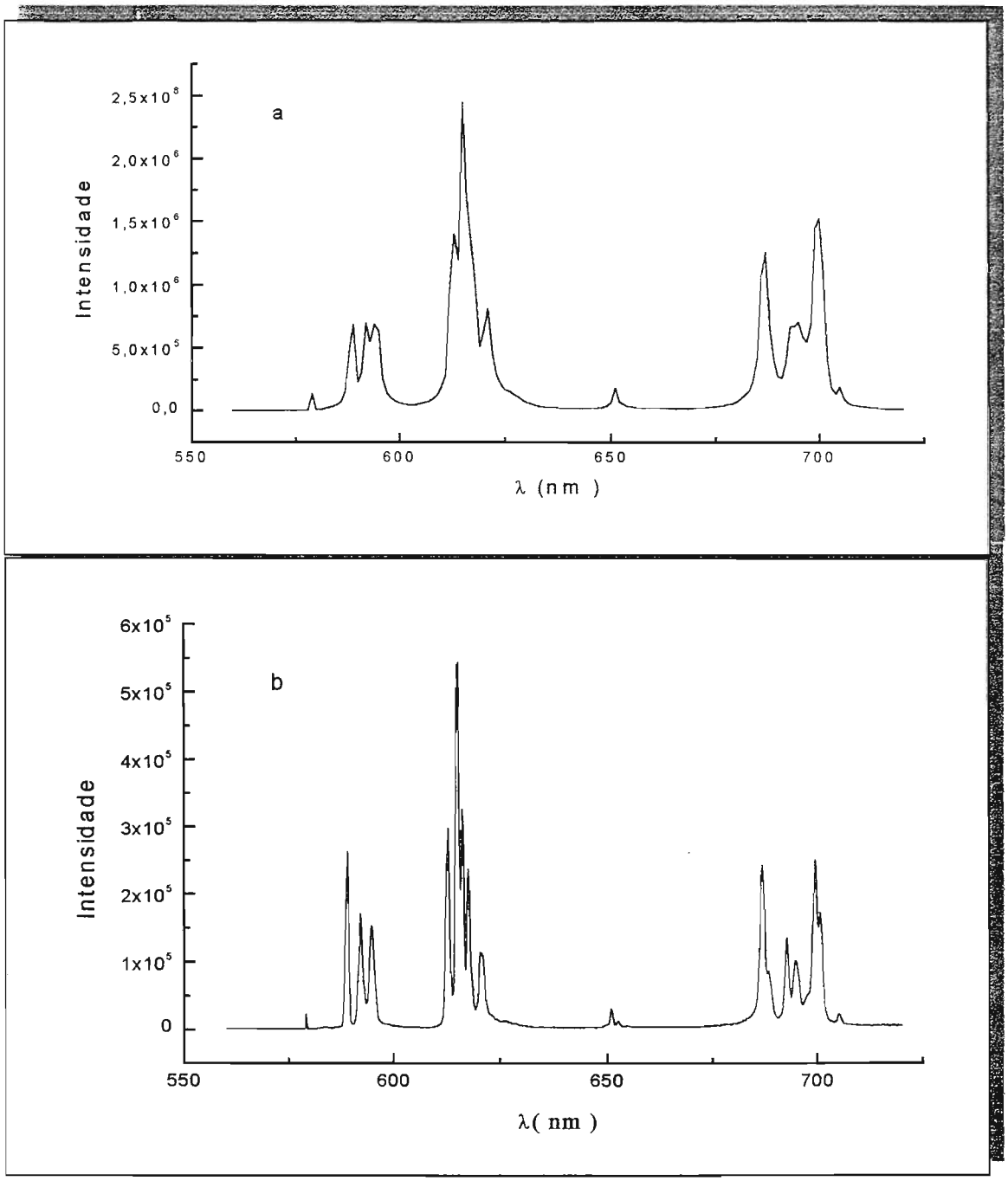


Figura 5.18 - Espectros emissão do EuNTA.3H_2O no estado sólido. a)$T_{amb.}$ e b)$T_{N2\ líquido.}$

Na região de 580 nm observa-se uma única linha atribuída a transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$. Tal fato indica que a amostra apresenta um único sítio de simetria.

A Tabela 5.10 apresenta as transições observadas no complexo em estudo e a correlação feita por Forberg, [1 e 9], para as transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_J$

Segundo Porcher & Caro, [10], a presença da transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$ pode sugerir que o sal em estudo apresenta um dos seguintes tipos de simetria C_n, C_s, ou C_{nv}, onde n = 1, 2, 3, 4, 6.

A transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$, que ocorre na região de 607 à 630 nm à 77 K, apresenta cinco bandas. No entanto, sabe-se que o número máximo de níveis permitido é 2J+1 componentes, evidenciando assim que só existe um único sítio de simetria. Convém salientar que transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ no EuNTA.3H_2O, apresenta maior intensidade quando comparada a transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$, o que sugere a ausência de centro de inversão. Na faixa espectral de 584 à 603 nm , $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$, são observadas três bandas para o sal, tanto à temperatura ambiente como a temperatura do nitrogênio líquido. De acordo com as considerações mencionadas acima, o EuNTA.3H_2O EuNTA.3H_2O, pode apresentar uma microsimetria C, concordando com a estrutura determinada através do raio X do mono cristal do complexo PrNTA.3H_2O que é isomorfo do complexo de európio.

Tabela 5.10 - Correlação entre as atribuições para as transições $^5D_0 \rightarrow {}^7F_{0-4}$ do EuNTA.3 H_2O, e as previstas por Forsberg, 1973 para compostos de Eu^{3+}.

		Atribuições (cm^{-1})	
		EuNTA.3H_2O	
TRANSIÇÃO	**REGIÃO PREVISTA(nm)**	**298 K**	**77 K**
$^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$	577 - 581	17271	17271
$^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$	585 - 600	16977	16 977
		16891	16886
		16835	16812
$^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$	610 - 625	16313	16313
		16260	16254
		16103	16228
			16191
			16118
$^5D_0 \rightarrow {}^7F_3$	≈ 650	15360	15360
			15337
			15290
$^5D_0 \rightarrow {}^7F_4$	680 - 710	14556	14560
		14409	14526
		14285	14434
		14184	14392
			14293
			14273
			14172

V-4.2- Referências

01- Forsberg, J.H., *Coord. Chem. Rev.* **10,** 195 (1973).

02- Whan, R.E. & Crosby, G.A., *J. Mol. Spectrosc.* **8**, 315 (1962).

03- Sinha, S.P. *Europium* . Springer- Verlang, New York, Inc. (1967).

04- Brito, H. F.; Constatino, V.R.L.; & Bizeto, M. A . Submetido ao *J. Alloys. and Comp. (no prelo)* (2000).

05- Brito, H. F.-"*Estudo espectroscópico de complexos de terras raras com a N,N,N,N, - Tetrametiluréia(TMU).* **Tese de Doutorado**, USP. 1988.

06- Nascimento, A. B.- *Compostos de adição entre percloratos de Lantanídeos e a Izoniazida (IHN)* **Tese de doutoramento**, USP - Instituto de Química USP - São Paulo 1977.

07- Melby, L. R.; Rose, N. J. & Cais, J. C.. *J. Am. Chem.Soc.* **86**, 5117 (1964).

08- Malta, O. L. ;Brito, H.F.; Menezes, J.F.S.; Gonçalves e Silva, F. R.; Alves Jr., S.; Farias Jr. F. S. & Andrade, A . V. M.. *J. Lumines.* **75**, 255 (1997).

09- Bunzli, J. C.G; & Choppin, G.R. .Lanthanide Probes in Life, Chemical and Earth Sciences. Elsevier Science Publishers.B.V. USA. 1989.

10- Pocher, R. & Caro, P. *Siminaires de Chimie de L'état Solid.* **5**, 141 (1972). Apud. Ref. Melo, W.C. Síntese e Caracterização de Novos Compostos de Picratos de Terras Raras Hidratadas Utilizando Sulfóxidos como Ligantes. **Tese de Doutorado**. IQ-USP-São Paulo. 1997.

V – 5: Estudo termoanalítico dos nitrolotriacetatos de terras raras

Como foi visto nos itens anteriores os nitrilotriacetatos de terras raras foram caracterizados e analisados, fornecendo três séries de compostos com graus de hidratação distintos. As curvas TG/DTG, DSC e DTA, também apresentaram perfis específicos que reforçam a existência destas três séries. Neste capítulo serão apresentados os dados termoanalíticos e a discussão referente ao comportamento térmico envolvendo os processos de desidratação e decomposição térmica dos compostos.

O composto de $EuNTA.3H_2O$ foi selecionado para representar as três séries no que diz respeito ao estudo do processo de decomposição térmica. Os produtos intermediários sólidos, formados durante os processos térmicos, foram isolados e caracterizados por espectroscopia de absorção na região do infravermelho. Os voláteis foram separados e identificados utilizando o sistema TG/DTA-CG/MS para esse composto e comparados aqueles libertados na decomposição térmica do sal Na_2HNTA.

V-5-1: Estudo das etapas de desidratação

V-5-1-1 : Termogravimetria/termogravimetria derivada(TG/DTG)

De acordo com o que foi discutido no item V-1, a estequiometria dos compostos foi definida através dos dados de análise elementar (percentagens de CHN) e das curvas TG/DTG (percentagens de H_2O e TR). Esses dados indicaram a formação de compostos com 2,5; 3 e 4 moléculas de água de hidratação por fórmula mínima, constituindo as três séries distintas. Essa diferença no grau de hidratação das espécies estimulou iniciar a discussão dos dados termoanalíticos considerando os processos relativos à libertação de H_2O. Para facilitar o entendimento serão apresentados os dados correspondentes a cada série isomorfa separadamente.

A) Nitrilotriacetatos de La e Ce(primeira série).

As curvas TG/DTG, obtidas para os compostos de La e Ce, Figura 5.19, que representa esta série, mostram que a libertação de água processa-se entre 25 e 270°C.

Os perfis das curvas TG indicam que a desidratação ocorre em uma única etapa, porém as curvas DTG sugerem três etapas. Pode-se dizer que, inicialmente, há a libertação das moléculas de água fracamente ligadas ou superficiais, adquiridas com o manuseio da amostra no momento dos ensaios de termogravimetria, indicando que os compostos pertencentes a esta série apresentam um pequeno grau de higroscopicidade. As outras duas etapas correspondem a libertação das moléculas de água de cristalização.

A eliminação da água ocorre de maneira semelhante nas três atmosferas, como pode ser visto na Figura 5.20 e na Tabela 5.11. Os valores percentuais calculados e experimentais são concordantes e correspondem a libertação de 1 e 1,5 moléculas de água, por fórmula mínima nos seguintes intervalos de temperatura, 50 e 100°C e 100 e 250°C, respectivamente.

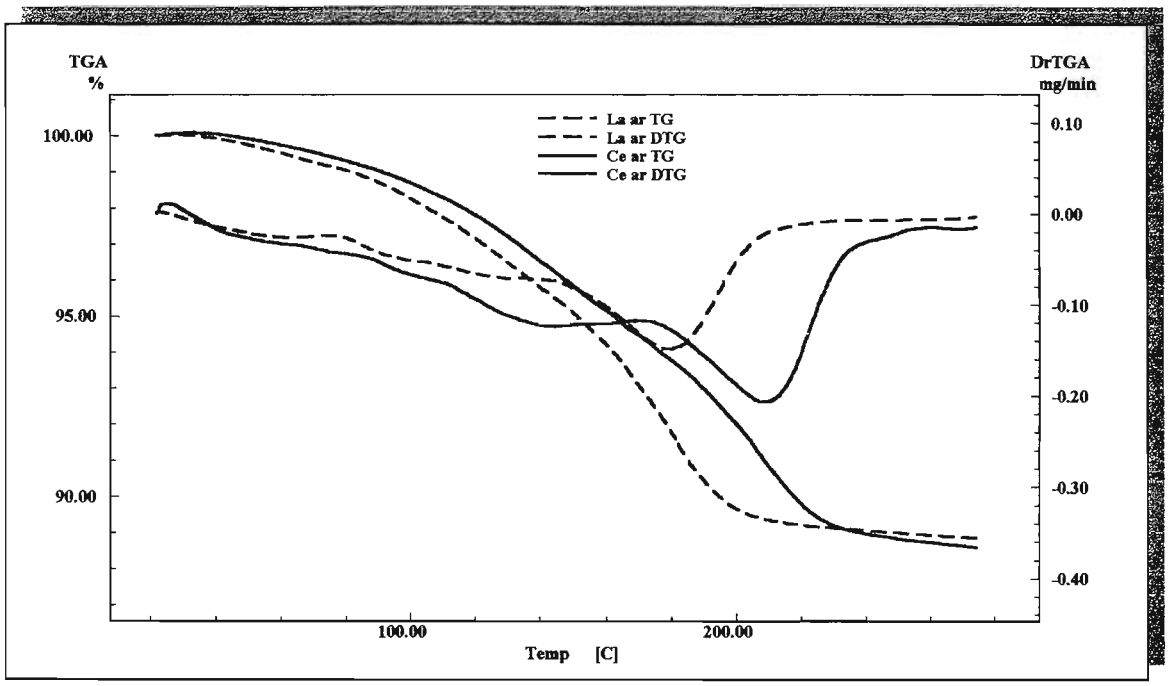


Figura 5.19 – Curvas TG/DTG dos nitrilotriacetatos de La e Ce obtidas sob atmosfera dinâmica de ar, referentes ao processo de desidratação.

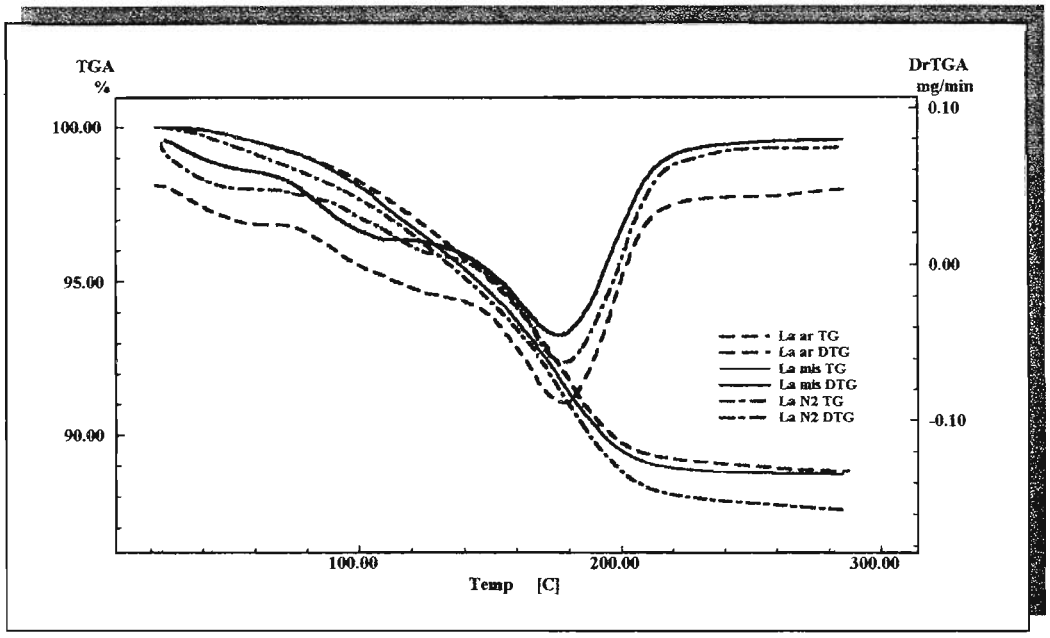


Figura 5.20 - Curvas TG/DTG do nitrilotriacetato de La obtidas sob atmosferas dinâmica de ar, N_2 e mistura gasosa ar +CO_2, referentes ao processo de desidratação.

Tabela 5.11 – Percentagens de água obtidas pelas curvas TG/DTG, em diferentes atmosferas, referentes as etapas de desidratação dos nitrilotriacetatos de terras raras.

		% H_2O			
			Atm. ar	Atm. de N_2	Atm. de ar+CO_2
TR	x	Calc.	Exp.	Exp.	Exp.
La	2,5	12,1	12,0	12,5	12,3
Ce	2,5	12,0	12,1	12,0	11,7
Pr	3	14,1	13,7	14,8	13,8
Nd	3	13,9	13,7	14,0	13,7
Sm	3	13,7	13,8	13,6	13,1
Eu	3	13,7	13,4	13,6	13,4
Gd	3	13,5	13,4	13,7	13,2
Tb	4	17,2	17,0	17,0	16,8
Dy	4	17,0	17,2	16,7	16,7
Ho	4	16,9	17,3	16,7	17,3
Er	4	16,8	16,9	17,0	17,8
Tm	4	16,7	16,5	16,2	16,9
Yb	4	16,6	17,2	16,7	17,0
Lu	4	16,5	16,7	16,5	16,4
Y	4	20,6	20,6	20,6	20,6

B) Nitrilotriacetatos de Pr ao Gd (Segunda série).

As curvas TG/DTG referentes ao processo de desidratação para os complexos da segunda série, Figuras 5.21 e 5.22, evidenciam duas etapas de libertação de água para os compostos de Pr, Nd, Sm e Eu. Os cálculos estequiométricos indicam que na primeira etapa de perda de massa há libertação de uma molécula de água e que na segunda etapa são libertadas as outras duas moléculas remanescentes com a formação do composto anidro. No caso do composto de Gd a desidratação ocorre em três etapas distintas e corresponde, respectivamente, a libertação de 1; 1,5 e 0,5 moléculas de água por fórmula mínima. Como ocorre para os complexos da primeira série, a desidratação inicia-se em 25°C e finaliza-se em 270°C, porém estes parecem ser menos higroscópicos. As percentagens totais de perda de água, nas três atmosferas, são praticamente as mesmas (Tabela 5.11) e mostram que o processo de desidratação não é influenciado pela atmosfera utilizada.

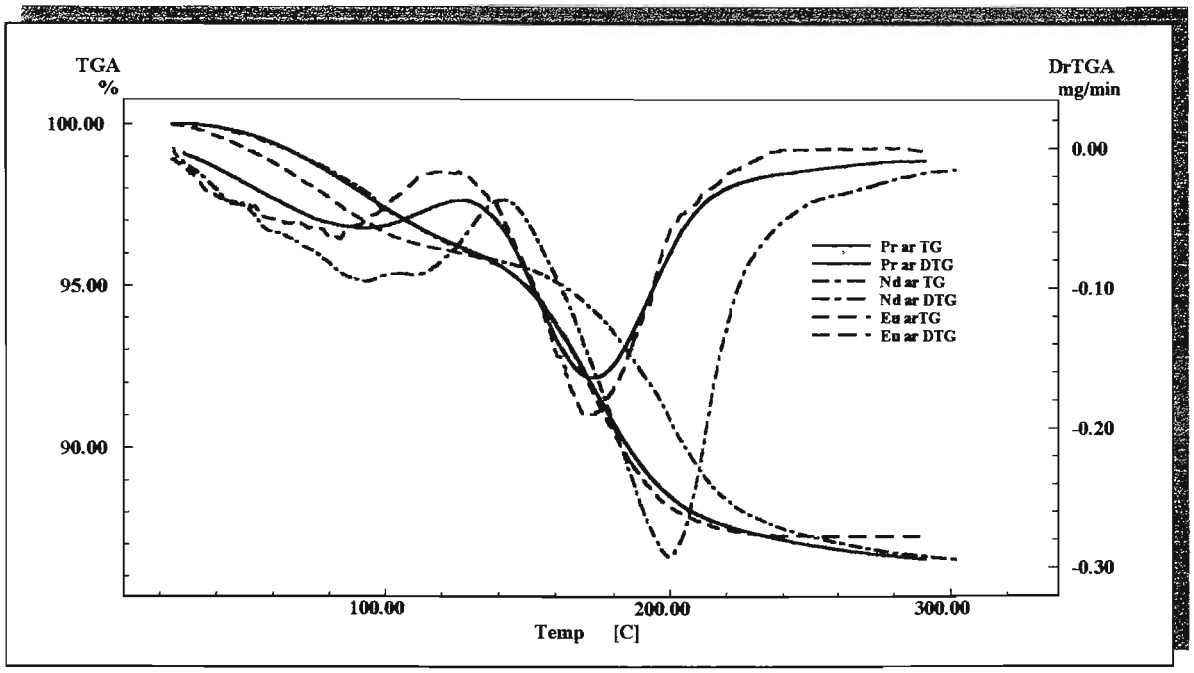


Figura 5.21 - Curvas TG/DTG dos nitrilotriacetatos de Pr, Nd e Eu obtidas sob a atmosfera dinâmica de ar, referentes ao processo de desidratacão.

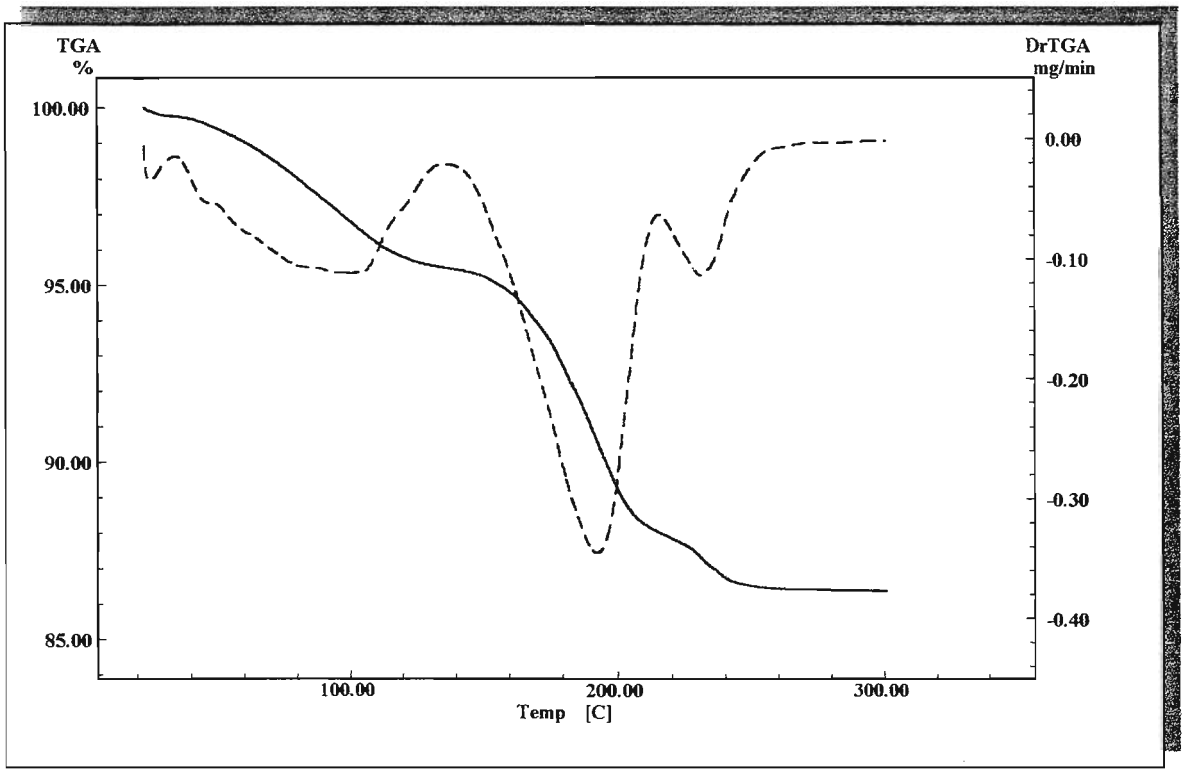


Figura 5.22 – Curvas TG/DTG do GdNTA.3H$_2$O obtidas sob atmosfera dinâmica de ar, referentes ao processo de desidratação

C) Nitrilotriacetos de Tb ao Lu e Y(terceira série).

As curvas TG/DTG referentes ao processo de desidratação para os compostos da terceira série, Figura 5.23 e 5.24, evidenciam que as quatro moléculas de água, por fórmula mínima, são libertadas numa única etapa entre 90 e 250°C. Como nos casos anteriores, o tipo de atmosfera empregada não influencia na desidratação dos compostos, Tabela 5.11. Apesar dos íons TR^{3+}, desta série, terem raio iônico menor, o caráter ácido prevalece em relação ao impedimento estérico quando da formação dos compostos, por isso o número de moléculas de água por fórmula mínima é maior para os íons das duas últimas séries.

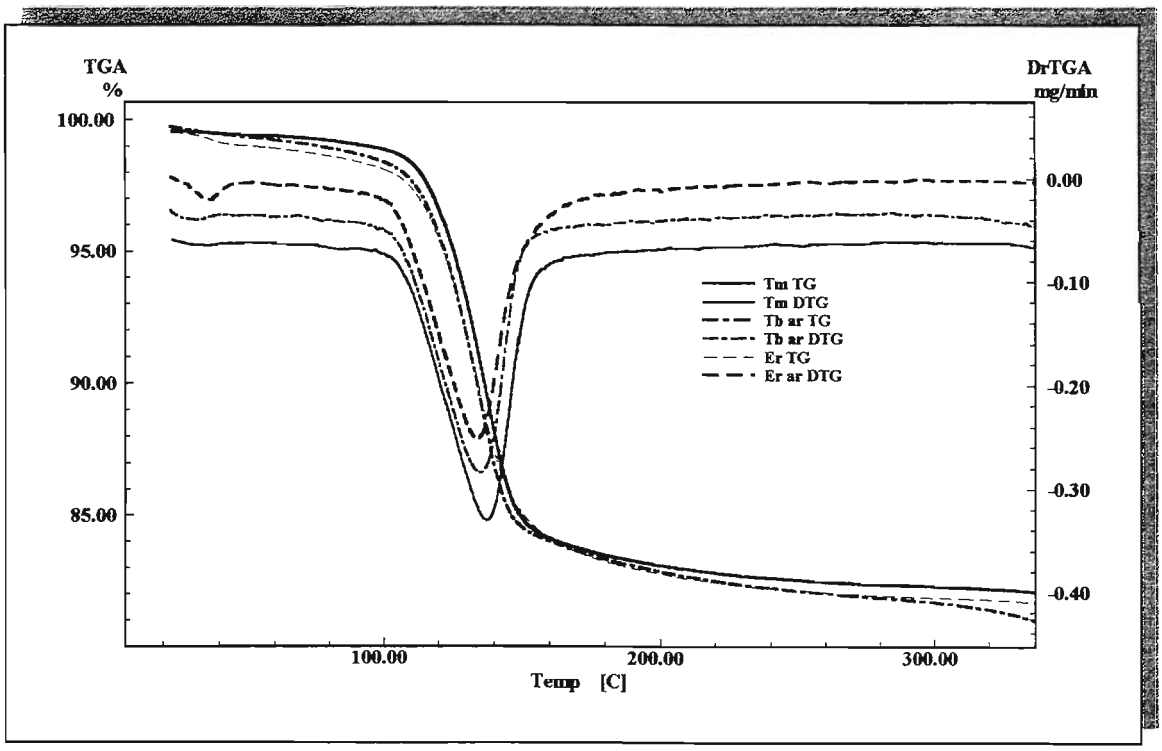


Figura 5.23 – Curvas TG/DTG dos compostos $TbNTA.4H_2O$, $ErNTA.4H_2O$ e $TmNTA.4H_2O$ referentes ao processo de desidratação

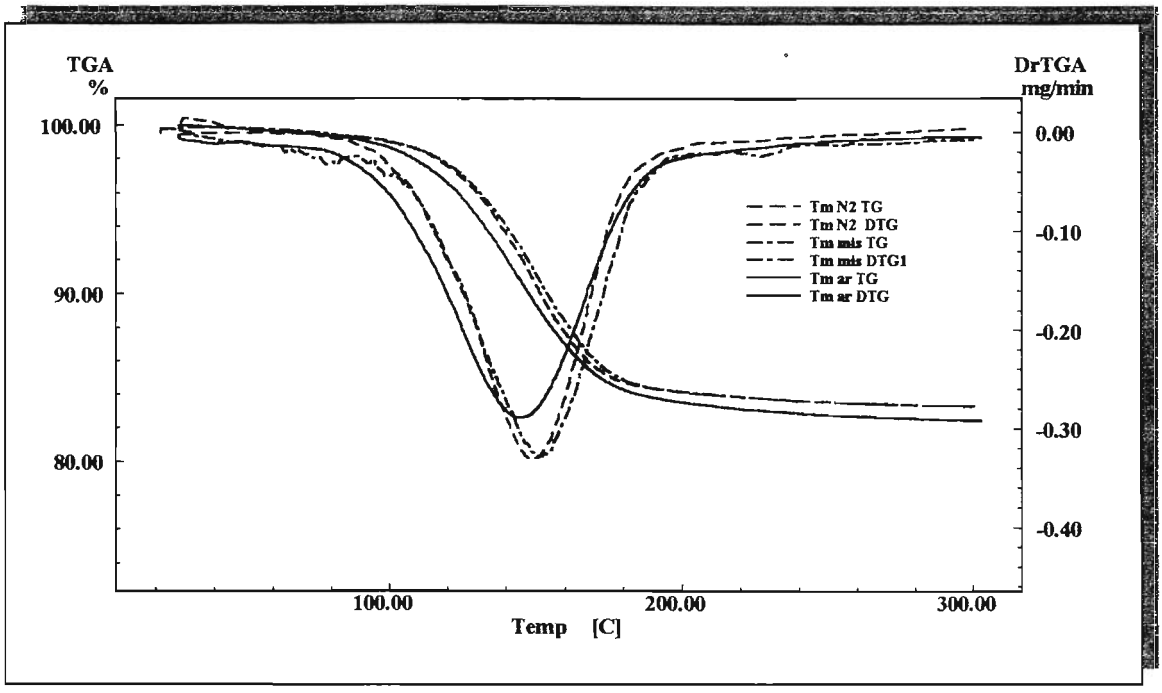


Figura 5.24-Curvas TG/DTG do $TmNTA.4H_2O$ sob as atmosferas dinâmica de ar, N_2 e mistura gasosa ar $+CO_2$, referentes ao processo de desidratação.

V-5.1.2: Calorimetria exploratória diferencial (DSC)

As curvas DSC referentes a etapa de desidratação apresentadas nas Figuras 5.25 a 5.27, foram escolhidas para representar a primeira, segunda e terceira série, respectivamente. Observou-se que os eventos térmicos indicados nas curvas DSC estão em concordância com as perdas de massa evidenciadas nas curvas TG/DTG. Portanto, a análise simultânea das curvas TG/DTG e DSC, auxilia na interpretação do processo de desidratação dos complexos, uma vez que a curva DSC pode ser correspondente à DTG, pois indiretamente representa a perda de massa em função do tempo ou da temperatura, com a vantagem de indicar a quantidade de calor associada à variação de massa.

A libertação das moléculas de água em etapas distintas indicam que estas moléculas possivelmente estejam ligadas de formas diferentes. Nos casos onde a etapa de desidratação inicia-se desde a temperatura ambiente, esta pode corresponder a libertação de moléculas de água superficiais ou adsorvidas, que estão fracamente ligadas. Este fato é evidenciado para os compostos de La e Ce, como já mencionado no item V-5-1-1.

Para os compostos do La ao Eu as curvas evidenciaram dois picos no sentido endotérmico confirmando que o processo desidratação ocorre em duas etapas distintas. No caso do $CeNTA.2,5H_2O$ e $LaNTA.2,5H_2O$ há a libertação de 1 e 1,5 molécula de água por fórmula mínima. No entanto, para os nitrilotriacetos do Pr ao Eu as duas endotermas correspondem, respectivamente, a libertação de uma molécula de água na primeira etapa e duas na segunda etapa da desidratação. Esses dados termoanalíticos podem ser associados à estrutura do $PrNTA.3H_2O$ determinada por difração de raio X (itens II-2 e V-2.2), ou seja, das três moléculas de água presente por fórmula mínima, uma delas está fora da esfera de coordenação, portanto, mais fracamente ligada. As outras duas moléculas estão ligada diretamente ao cátion, logo apresenta força de ligação e, portanto, são libertadas em temperaturas superiores.

Para o $GdNTA.3H_2O$, observou-se na curva DSC (Figura 5.27) três picos em 83, 168 e 205°C correspondentes a libertação de 1; 1,5 e 0,5 moléculas de água por fórmula mínima, respectivamente, como indicado nas curvas TG/DTG. Este comportamento diferenciado o composto de Gd em relação aos outros compostos da

série, não é evidenciado nos perfis dos difratogramas de raios X ou dos espectros no infravermelho, porém para o EuNTA.3H_2O a curva DSC mostra indício de um terceiro evento.

As temperaturas de pico listadas na Tabela 5.12 mostram que as moléculas de água, para os nitrilotriacetatos de Pr ao Eu, são libertadas em temperaturas menores tanto na primeira como na segunda etapa de desidratação, comparando-se aos compostos de La e Ce.

Para os compostos pertencentes a terceira série isomorfa, do Tb ao Lu e Y, as curvas DSC (Figura 5.28) evidenciam apenas um pico no sentido endotérmico corroborando com os dados de TG/DTG uma vez que as quatro moléculas de água nestas espécies, são libertadas numa única etapa. Isto confirma que apenas para esses compostos, apesar do maior número de moléculas de água por fórmula mínima, a força de ligação é da mesma ordem de grandeza para essas moléculas. No entanto, a determinação da estrutura do DyNTA.4H_2O, por difração de raio X [2], evidenciou que das quatro moléculas de água existentes por fórmula mínima, duas estão ligadas diretamente ao cátion e as outras fora da esfera de coordenação. A partir desta informação deveríamos observar duas endotermas distintas nas curvas DSC, porém não é isto que ocorre.

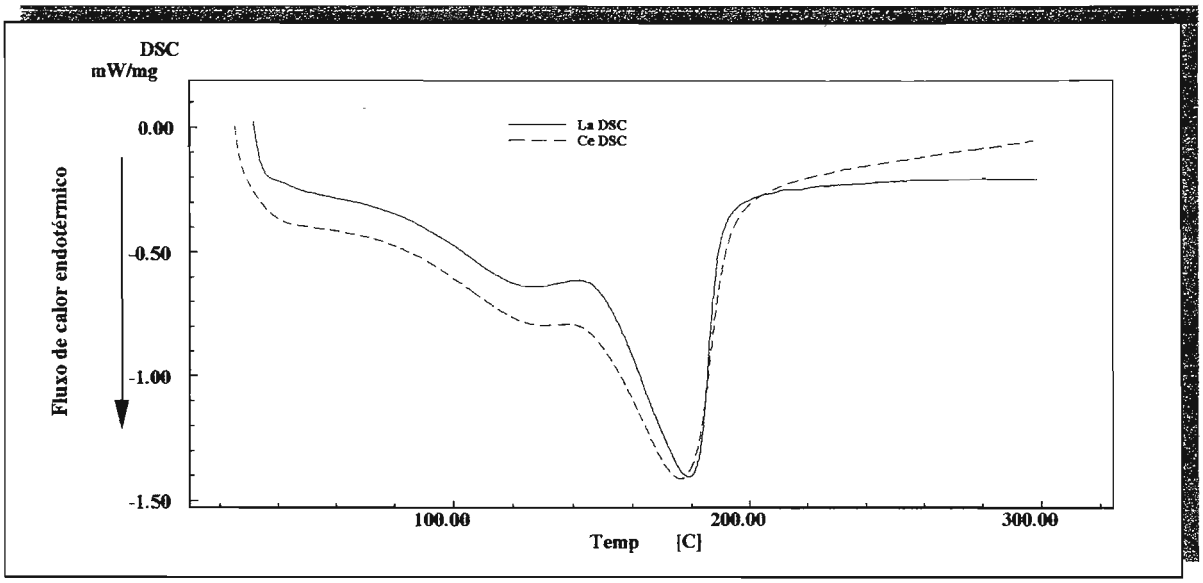


Figura 5.25 - Sopreposição das curvas DSC do LaNTA.2,5H_2O e CeNTA.2,5H_2O, referente ao processo de desidratação.

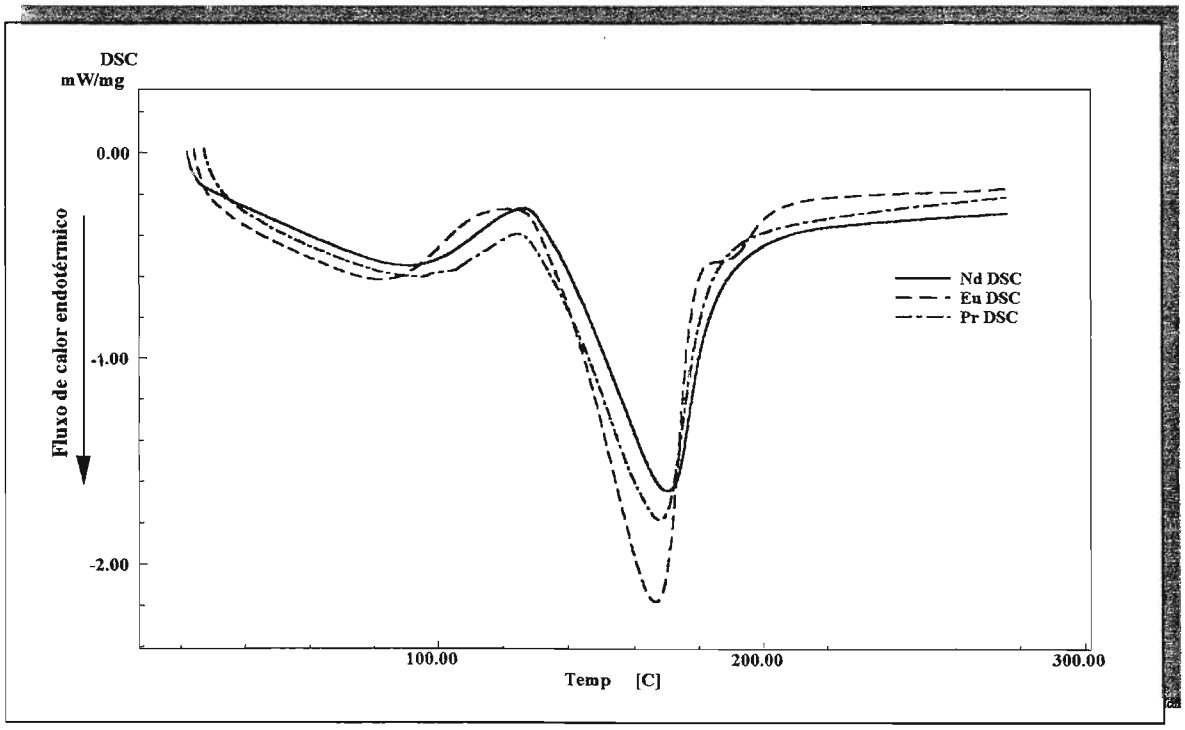


Figura 5.26 –Sopreposição das curvas DSC do $PrNTA.3H_2O$, $NdNTA.3H_2O$ e $EuNTA.3H_2O$, referente ao processo de desidratação.

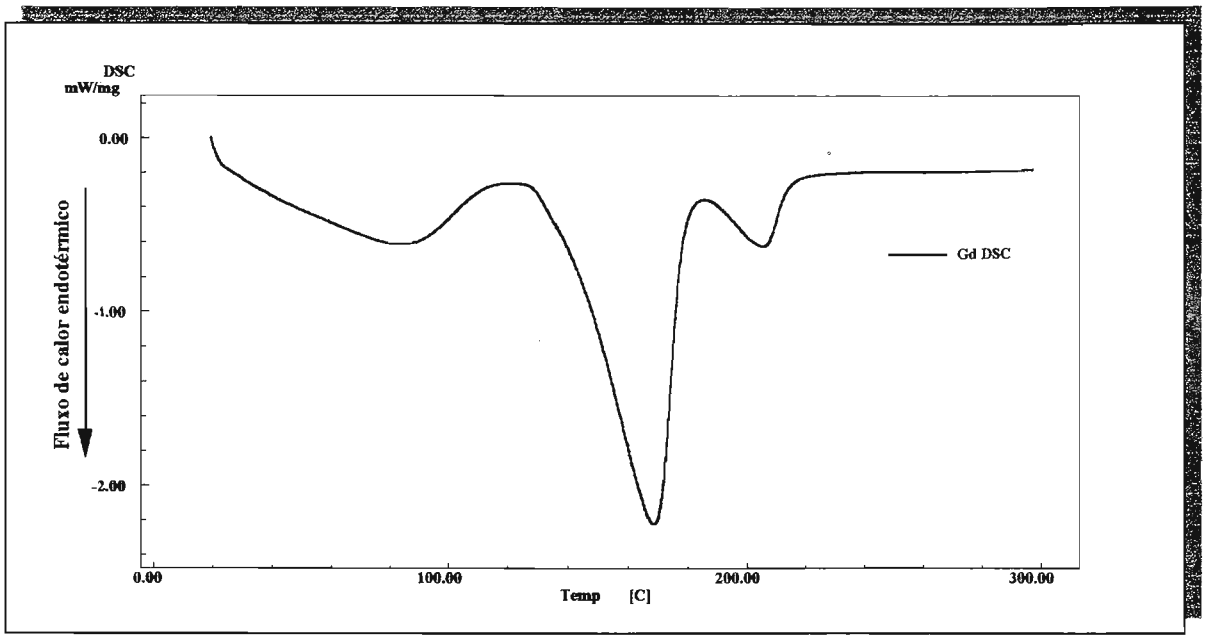


Figura 5.27– Curva DSC do $GdNTA.3H_2O$, referente ao processo de desidratação.

A Tabela 5.12, apresenta os valores de entalpia total (ΔH_{total}), em KJ mol $^{-1}$, envolvidos nos processos desidratação e obtidos das curvas DSC. Observa-se que os valores de ΔH_{total} dos complexos não apresenta nenhuma correlação com os raios iônicos dos íons TR^{3+} ao longo da série. No caso dos compostos que constituem a primeira série, há aumento no valor de ΔH_{total} com o aumento do raio iônico, mas para os aqueles pertencentes à segunda série os valores de ΔH_{total} diminuem como aumento do raio iônico. Entretanto para a terceira série os valores de ΔH_{total} de desidratação é praticamente constante. O mesmo comportamento aleatório é observado nas temperaturas de pico das curvas DSC e DTG referente ao evento relacionado à libertação do maior número de moléculas de água da respectiva espécie.

Esses dados de ΔH de desidratação permite inferir que o calor necessário para libertação de uma molécula de água por fórmula mínima da espécie varia entre 53 e 73 kJ/mol.

Tabela 5.12 - Valores de raio iônico e dados extraídos das curvas DSC e DTG para a etapa de desidratação dos LnNTA.x H_2O.

Ln	Raio iônico(Å)	ΔH_{total} (kJ mol $^{-1}$)	T_{pico} DSC (°C)			T_{pico} DTG (°C)
La	1,061	146	130.6	176,0		177
Ce	1,034	140	123,6	179,3		209
Pr	1,013	155	94,7	167,8		173
Nd	0,995	158	91,0	170,2		200
Sm	0,964	162	84,7	166,0		176
Eu	0,950	175	82,4	166,6		170
Gd	0,938	198	83,1	168,4	205,4	192
Tb	0,923	255		144,3		134
Dy	0,908	256		141,3		149
Ho	0,897	252		144,3		169
Er	0,881	254		146,0		138
Tm	0,869	281		143,8		169
Yb	0,858	294		144,9		136
Lu	0,848	259		145,4		133
Y	0,893	253		146,8		183

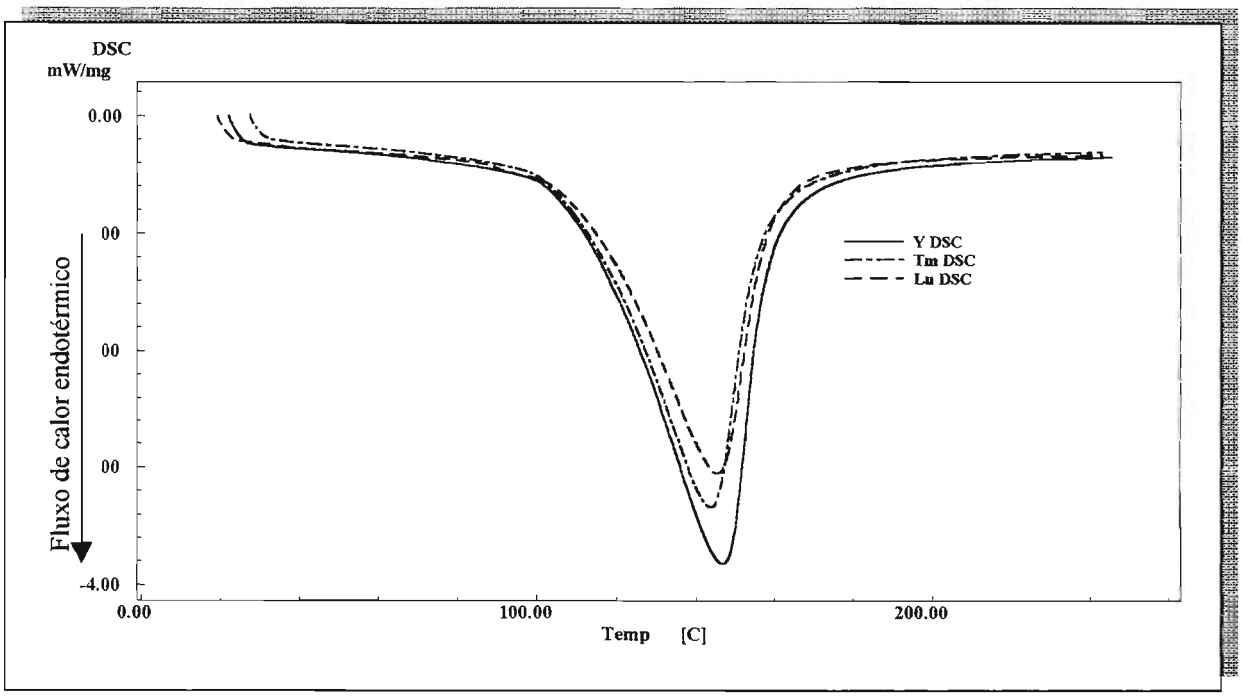


Figura 5.28 – Sopreposição das curvas DSC do TmNTA.4H_2O, LuNTA.4H_2O e YNTA.4H_2O.

V-5-2 : Estudo das etapas de decomposição térmica dos nitrilotriacetatos de terras raras.

Observou-se que de maneira geral, a decomposição térmica dos TRNTA iniciou-se próximo à 300°C com rápida perda de massa e se processando de forma complexa e influenciada pela atmosfera atuante no interior do forno e pelo íon de TR envolvido na formação do composto. Para facilitar a discussão dos dados termoanalíticos referentes a essa etapa, considerou-se as três séries isomorfas separadamente e as diferentes atmosferas empregadas em cada caso. Tanto quanto possível para auxiliar na interpretação avaliou-se simultaneamente as curvas TG/DTG e DSC ou TG/DTG e DTA.

V-5-2-1 – Decomposição térmica dos compostos da primeira série.

As curvas TG/DTG (Figura 5.29) obtidas sob atmosfera dinâmica de ar para o composto LaNTA.2,5H_2O, evidenciaram que a espécie anidra sofre decomposição térmica em três etapas distintas. Entre 330 e 460°C observou-se uma rápida perda de massa que foi atribuída a descarboxilação, carbonização e formação de espécies de carbonatos e/ou oxicarbonatos. O material carbonáceo e essas espécies de carbonatos

foram decompostos lentamente entre 460 e 680°C. Após 680°C ocorreu uma rápida perda de massa associada à decomposição térmica do oxicarbonato para formação do respectivo óxido La_2O_3 na temperatura de 800°C. A curva DTA (Figura 5.30), obtida nas mesmas condições, mostra dois picos no sentido exotérmico em 380 e 550°C, atribuídos ao início da decomposição térmica e a queima do material carbonáceo e, também, um pico no sentido endotérmico em 740°C devido a conversão do oxicarbonato à La_2O_3. A percentagem do produto isolado acima de 800°C corresponde a 45,8% em relação ao material de partida, porém a sobreposição dos eventos, devido a queima lenta do material carbonáceo, inviabiliza a partir dos teores estimar quais foram os intermediários formados.

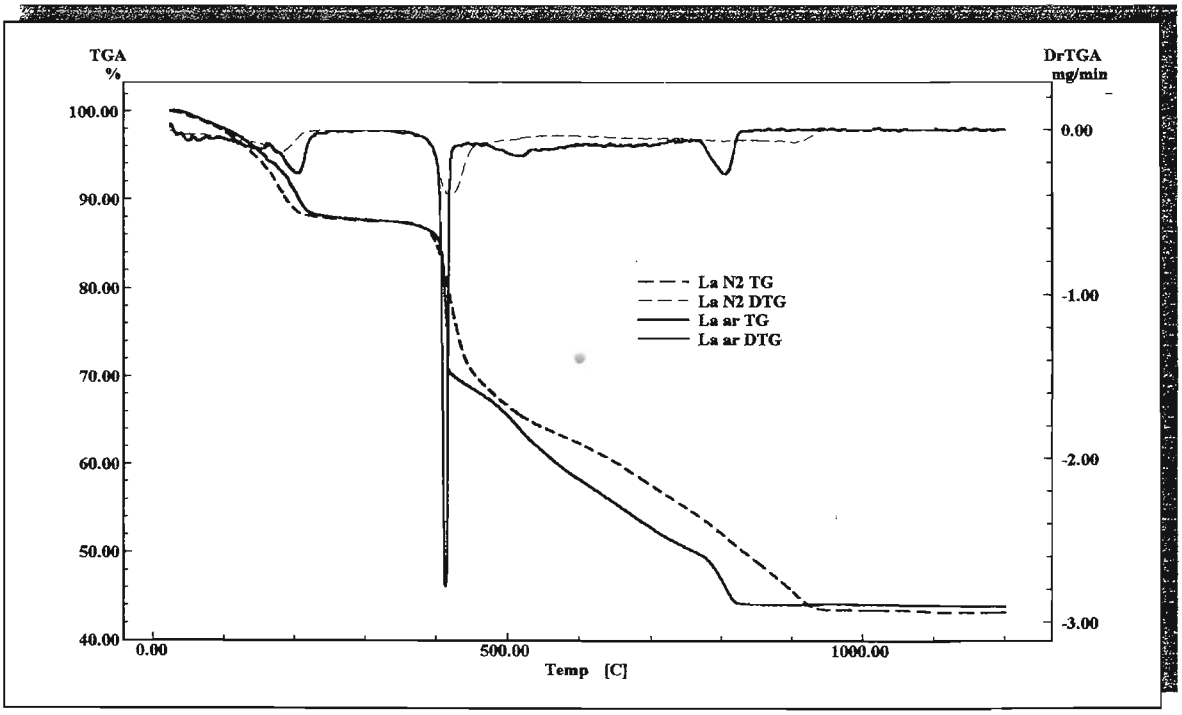


Figura 5.29 – Curvas TG/DTG do LaNTA.2,5H_2O obtidas sob atmosferas dinâmica de ar e N_2.

As curvas TG/DTG obtidas sob atmosfera dinâmica de N_2 (Figura 5.29), apresentam o mesmo comportamento, porém com os eventos deslocados para temperaturas maiores. Com relação aos experimentos de DSC realizados nessa atmosfera, observou-se a partir da curva DSC (Figura 5.31), obtida utilizando porta amostra parcialmente fechado um evento exotérmico seguido de um endotérmico mais

pronunciado, entre 350 e 450°C. No entanto, quando se utilizou porta amostra totalmente aberto, apareceram apenas eventos exotérmicos, uma vez que nessa condição os voláteis são libertados da amostra livremente, sem que haja o impedimento provocado pela existência da tampa [3].

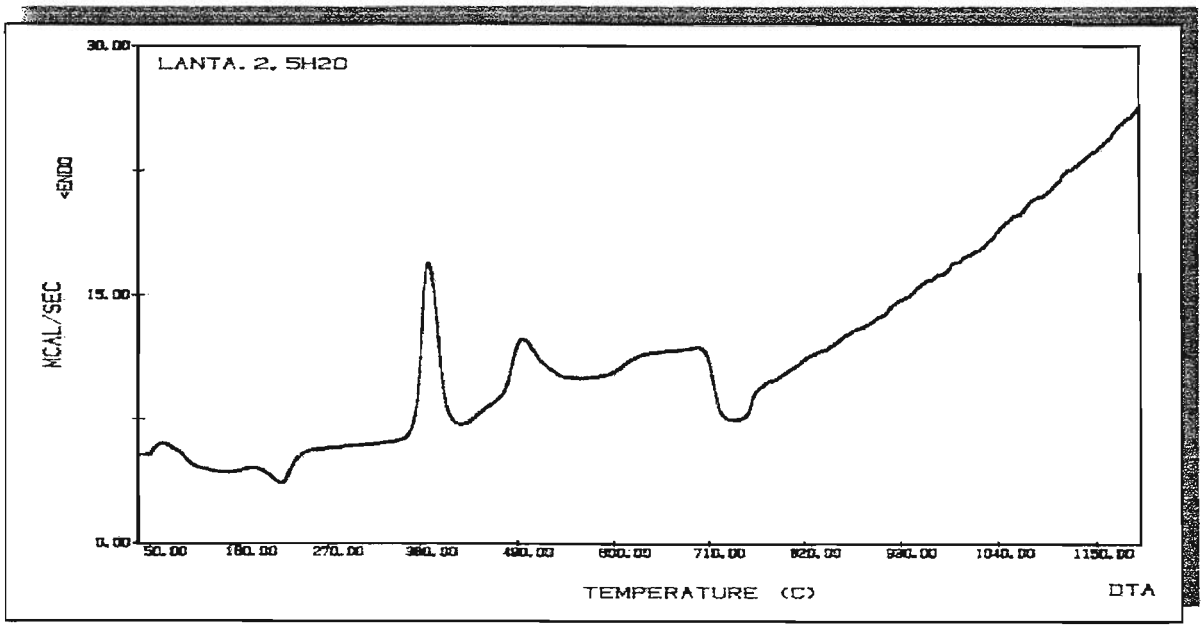


Figura 5.30 – Curva DTA do LaNTA.2,5H_2O na atmosfera dinâmica de ar.

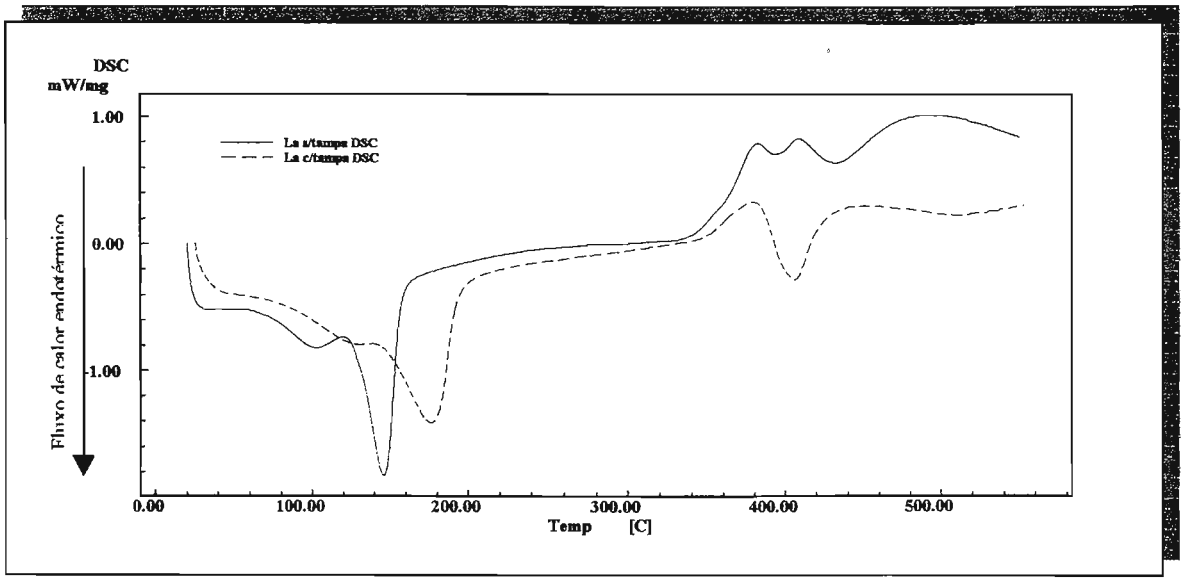


Figura 5.31– Curvas DSC do LaNTA.2,5H_2O obtidas sob atmosfera dinâmica de N_2, e utilizando porta amostra aberto e parcialmente fechado

Em vista da dificuldade de se calcular os teores dos intermediários formados e definir as etapas envolvidas na decomposição térmica, procurou-se obter as curvas TG/DTG em atmosfera mista de ar + CO_2. Nestas condições, os eventos de decomposição térmica das espécies do tipo carbonato são deslocados para temperaturas maiores, devido a presença do CO_2 no gás de purga. No entanto, a presença do O_2 nessa mistura gasosa acelera a queima do material carbonáceo e oxidação de voláteis, contribuindo para a formação de patamares intermediários e minimizando as sobreposições dos eventos térmicos. Pode-se observar, a partir das curvas TG/DTG, representadas na Figura 5.32, três etapas, distintas de perda de massa. Na primeira etapa a Δm é de 14,7% e o produto isolado a 440°C é marrom escuro caracterizando a presença de material carbonáceo. Esse material ao ser tratado com HCl produziu uma efervescência característica da liberação de CO_2 e indicativa que há, também, algum tipo de carbonato. Isso foi confirmado pelo espectro de absorção na região do infravermelho (Figura 5.33), que caracterizou essa espécie a partir da banda de absorção em aproximadamente 1400 e 850 cm^{-1}. Na segunda etapa de decomposição térmica do composto anidro, a Δm é de cerca de 23,5% e o produto isolado à 750°C é branco e corresponde a 48,38 % (calc. 48,91%) da massa do material de partida. Os cálculos estequiométricos são concordantes para a estabilização do $La_2O_2CO_3$ que é termoestável entre 750 e 980°C, porém esta espécie se decompõe termicamente, entre 980 e 1050°C, para formar 42,34% (calc. 43,09%) do óxido La_2O_3. As percentagens das espécies definidas a partir das curvas TG/DTG obtidas sob atmosfera de ar + CO_2, estão apresentadas na Tabela 5.13.

A Figura 5.34 mostra a sobreposição das curvas TG/DTG obtidas sob atmosfera dinâmica de ar e da mistura gasosa ar + CO_2, onde pode-se perceber com maior nitidez a influência da atmosfera no processo de decomposição térmica do LaNTA.2,5H_2O.

Em relação ao CeNTA.2,5H_2O, observou-se a partir das curvas TG/DTG (Figuras 5.35 e 5.36) que o processo de decomposição térmica do composto anidro ocorreu em apenas uma etapa e numa faixa estreita de temperatura, entre 270 e 350°C, nas atmosfera de ar e mistura gasosa ar + CO_2. Esta rápida perda de massa conduziu à formação de CeO_2 (Tabela 5.13) e corresponde a decomposição térmica do sal anidro

sem a estabilização de intermediários estáveis, este fato esta associado a rápida oxidação Ce^{3+} à Ce^{4+} que é favorecida em função do aquecimento do material.

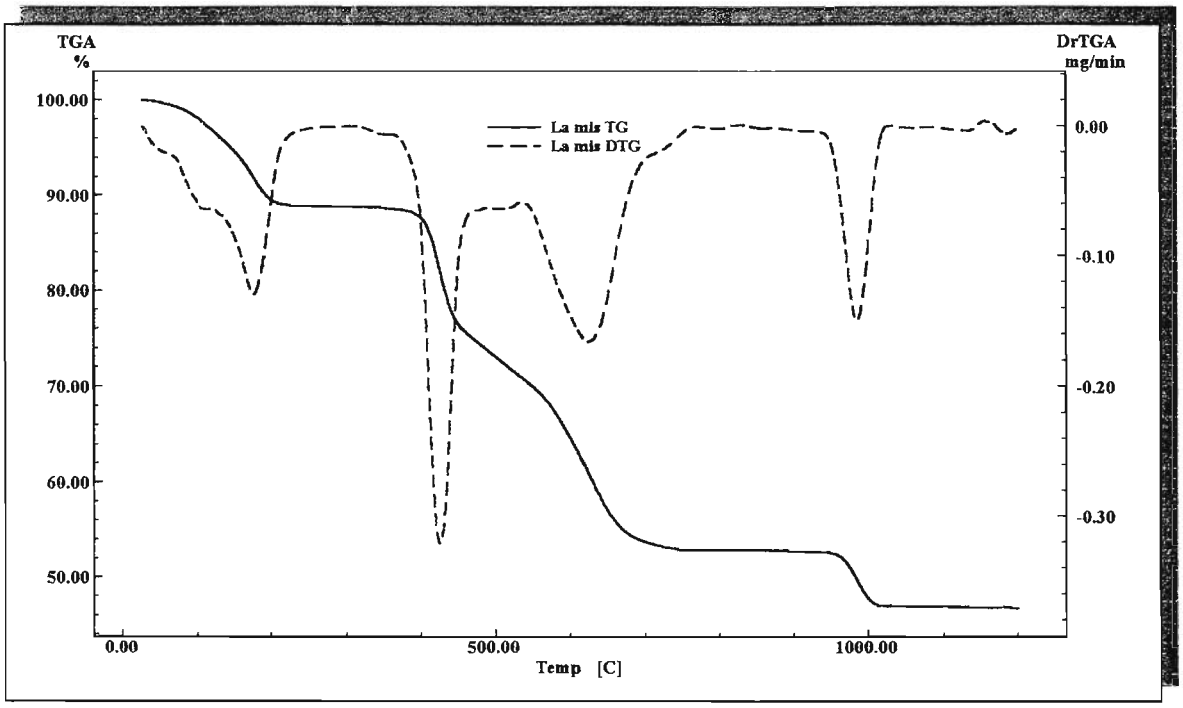


Figura 5.32 – Curvas TG/DTG do LaNTA.2,5H_2O obtidas sob atmosfera dinâmica de ar+CO_2.

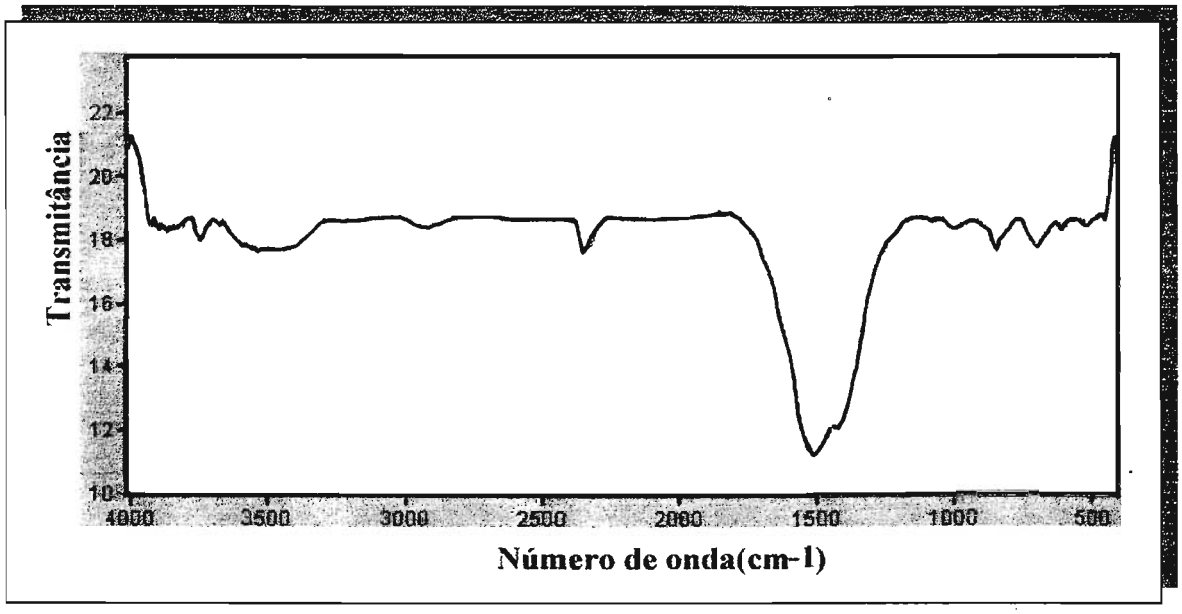


Figura 5.33–Espectro de absorção na região do infravermelho do produto sólido da decomposição térmica do LaNTA.2,5H_2O isolado a temperatura de 450°C.

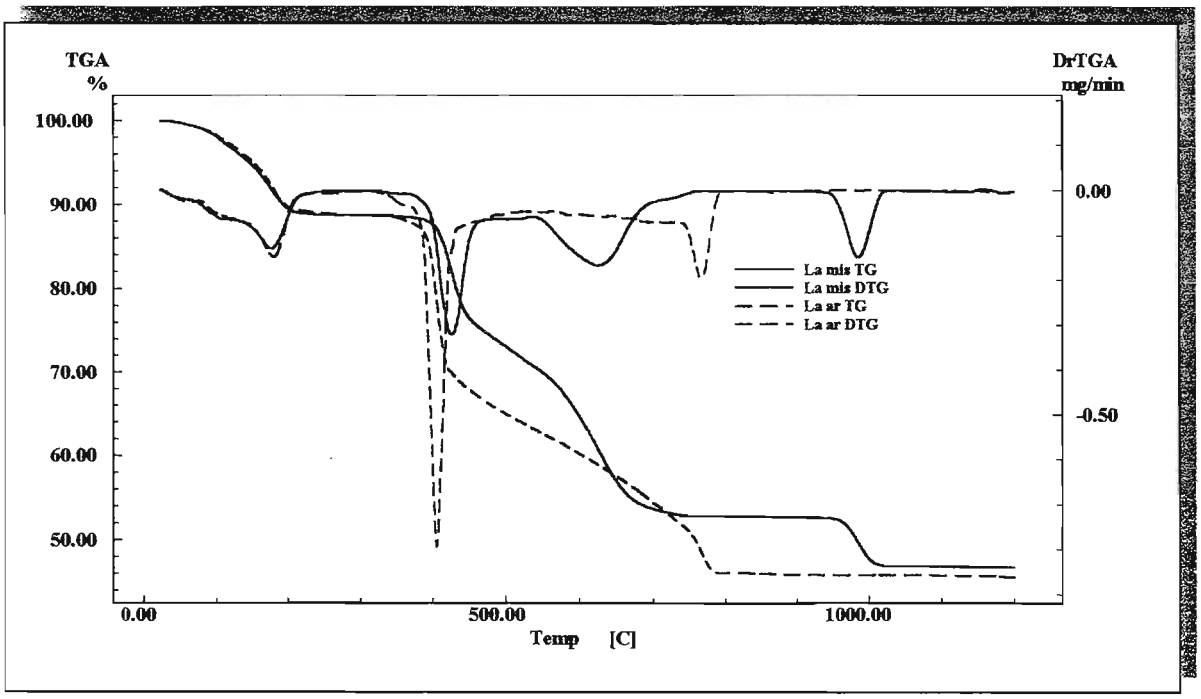


Figura 5.34– Curvas TG/DTG do LaNTA.2,5H_2O obtidas sob atmosferas dinâmica de ar e ar+CO_2.

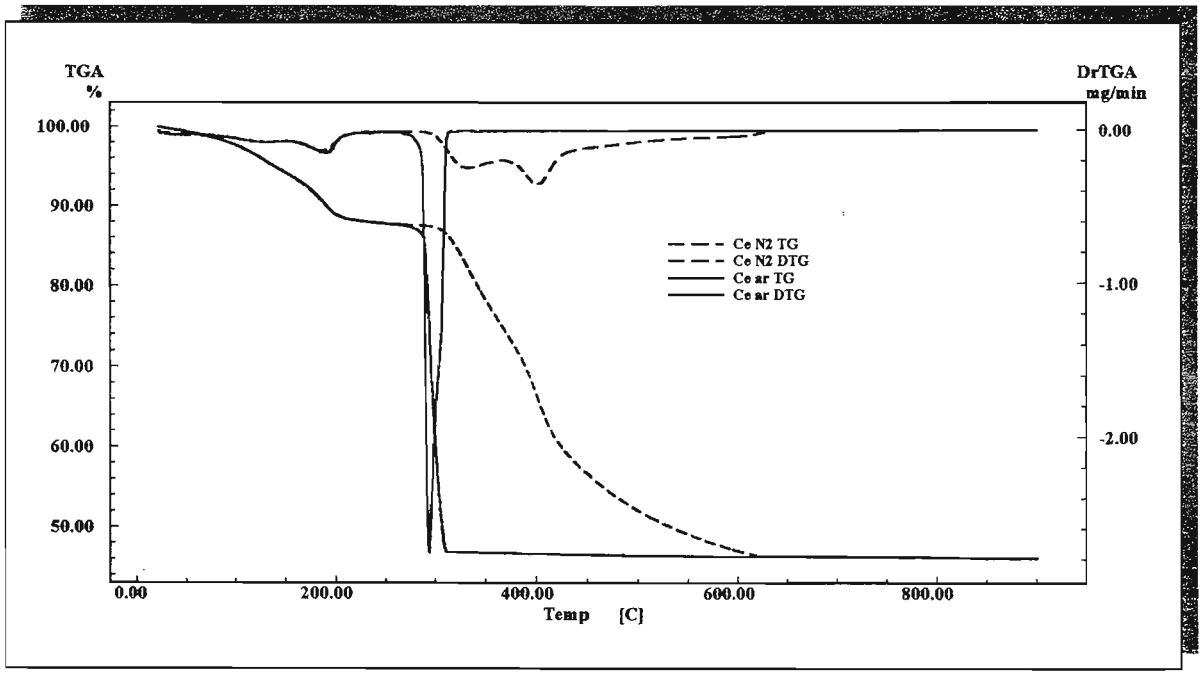


Figura 5.35-Curvas TG/DTG do CeNTA.2,5H_2O obtidas sob atmosferas dinâmica de ar e N_2.

Nas curvas TG/DTG (Figura 5.35) obtidas sob atmosfera de N_2, observou-se que o processo de decomposição térmica do composto anidro foi deslocado para temperaturas maiores e ocorreu em duas etapas, entre 300 e 630°C, embora sem a presença de patamares indicativos da formação de intermediários termicamente estáveis. No entanto, em 630°C também formou-se CeO_2 indicando que apesar do processo ser mais lento nesta atmosfera, ainda assim, ocorre a oxidação do Ce^{3+} à Ce^{4+}. O produto (Curva TG-Figura 5.37) isolado à 350°C, após 10% de perda de massa, apresentou coloração amarelo clara que é característica da presença de Ce^{3+}. Seu espectro de absorção na região do infravermelho (Figura 5.38) apresenta as bandas de absorção indicativas do CeNTA. No entanto, o produto isolado à 450°C apresentou coloração negra e ao ser tratado com HCl produziu uma efervescência característica da liberação de CO_2. Isso sugere que antes do processo de oxidação do Ce^{3+} à Ce^{4+}, que ocorre mesmo em atmosfera inerte, há formação da espécie carbonato.

As curvas DSC do CeNTA.2,5H_2O (Figura 5.39), foram obtidas na atmosfera de N_2, em duas razões de aquecimento (5 e 10°C min^{-1}), utilizando porta amostra aberto e também parcialmente fechado. Na curva DSC obtida a 10°C min^{-1} e utilizando porta amostra parcialmente fechado, observou-se que o evento referente a decomposição térmica ocorreu entre 300 à 450°C, evidenciado por dois picos, um no sentido exotérmico seguido de outro no sentido endotérmico. No experimento realizado com a mesma razão de aquecimento, porém, com porta amostra aberto, observou-se dois picos sobrepostos no sentido exotérmico sem retorno à linha base até 600°C. Esse perfil concorda com aquele das curvas TG/DTG e é indicativo de um processo de decomposição térmica que ocorre lentamente. A curva DSC obtida a 5°C min^{-1} e com porta amostra aberto, exibiu um único pico no sentido exotérmico indicativo da liberação de uma grande quantidade de calor (1514,3 kJ/mol). Este comportamento confirma que o processo térmico é altamente favorável, principalmente, quando o material é aquecido em porta amostra aberto, onde os voláteis libertados fluem livremente. Esse evento térmico, altamente exotérmico, pode ser atribuído ao início da decomposição térmica e ao processo de oxidação do Ce^{3+} à Ce^{4+}, que supera o evento endotérmico característico da formação de espécies carbonato, e, também, a própria energia necessária para libertar os voláteis gerados.

A curva DTA, Figura 5.40, obtida sob a atmosfera de ar evidenciou apenas um pico assimétrico (280°C) com um ombro (360°C) no sentido exotérmico que é concordante com as curvas TG/DTG obtidas nas atmosferas de ar e mistura gasosa, caracterizando a ocorrência dos eventos numa faixa de temperatura menor em relação ao evento observado na atmosfera de N_2.

Tabela 5.13 – Dados percentuais extraídos das curvas TG/DTG dos nitrilotriacetatos de terras raras obtidas sob atmosfera mista de ar + CO_2.

TR	% TRNTA		% $TR_2O_2CO_3$		%TR_2O_3	
	Calc.	Exp.	Calc.	Exp.	Calc.	Exp.
La	87,03	87,63	49,09	49,45	43,70	43,61
Ce	87,93	88,10	-	-	46,10*	46,02
Pr	85,99	86,19	46,70	49,30	44,44*	43,94
Nd	85,87	86,30	46,69	46,20	42,94	42,90
Sm	86,23	86,83	50,03	49,00	44,42	45.21
Eu	86,29	86,68	50,22	50,82	44,65	45,53
Gd	86,47	86,55	50,88	51,00	45,37	44,75
Tb	82,80	83,12	-	-	44,59*	44.37
Dy	82,95	83,24	49,32	50.09	44,12	45,04
Ho	83,05	82,97	49,61	49,36	44,44	43,82
Er	83,14	82,88	49,88	48,15	44,73	44,45
Tm	83,20	83,08	50,10	49,10	44,96	45.15
Yb	83,37	82,96	50,96	49,00	45,48	44,63
Lu	83,44	83,60	50,78	49,77	45,72	46,95
Y	79.36	79,33	38,64	38,18	32,34	32,46

* CeO_2, Pr_6O_{11} e Tb_4O_7.

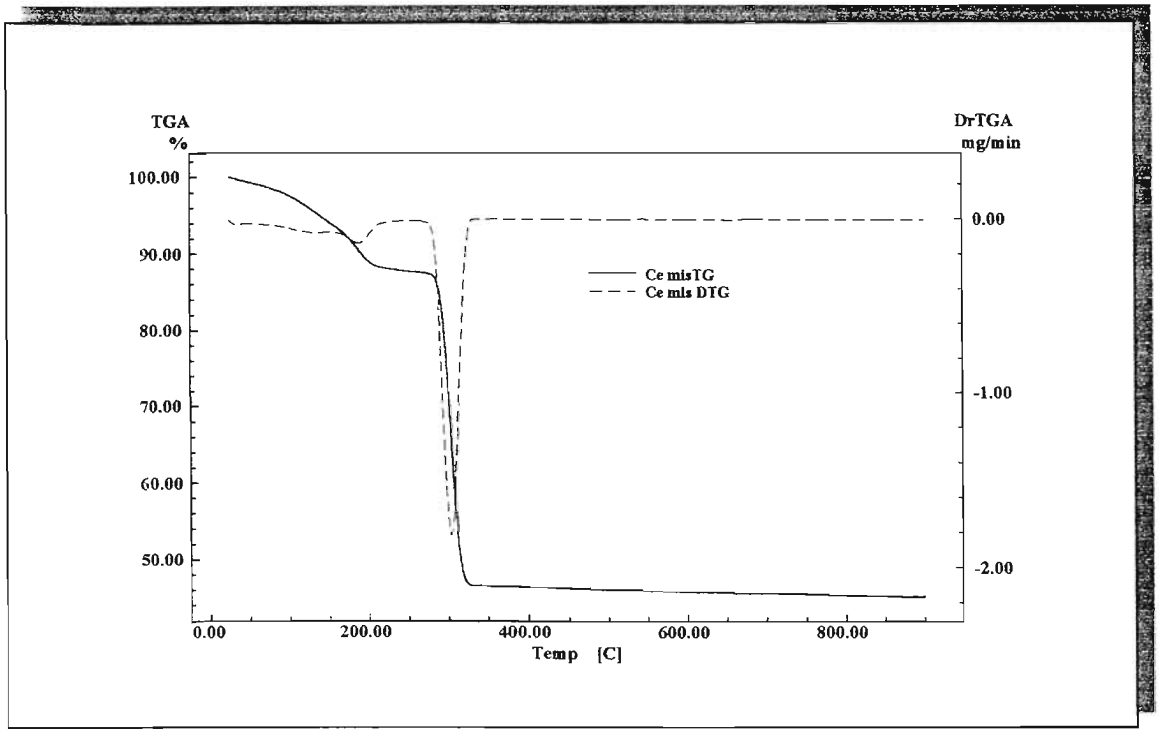


Figura 5.36 – Curvas TG/DTG do CeNTA.2,5H_2O obtidas sob atmosfera dinâmica de ar + CO_2.

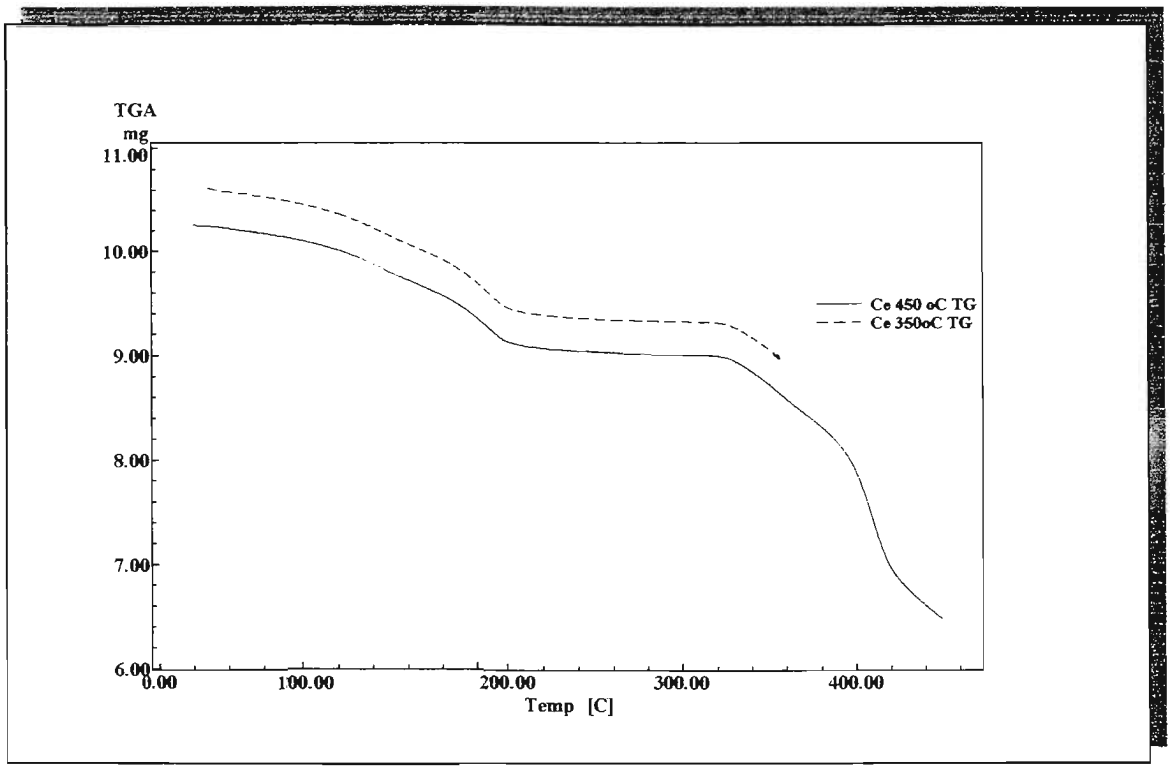


Figura 5.37 – Curvas do CeNTA.2,5 H_2O obtidas sob atmosfera de N_2, que comduziram à obtenção de intermediários à 350 e 450°C

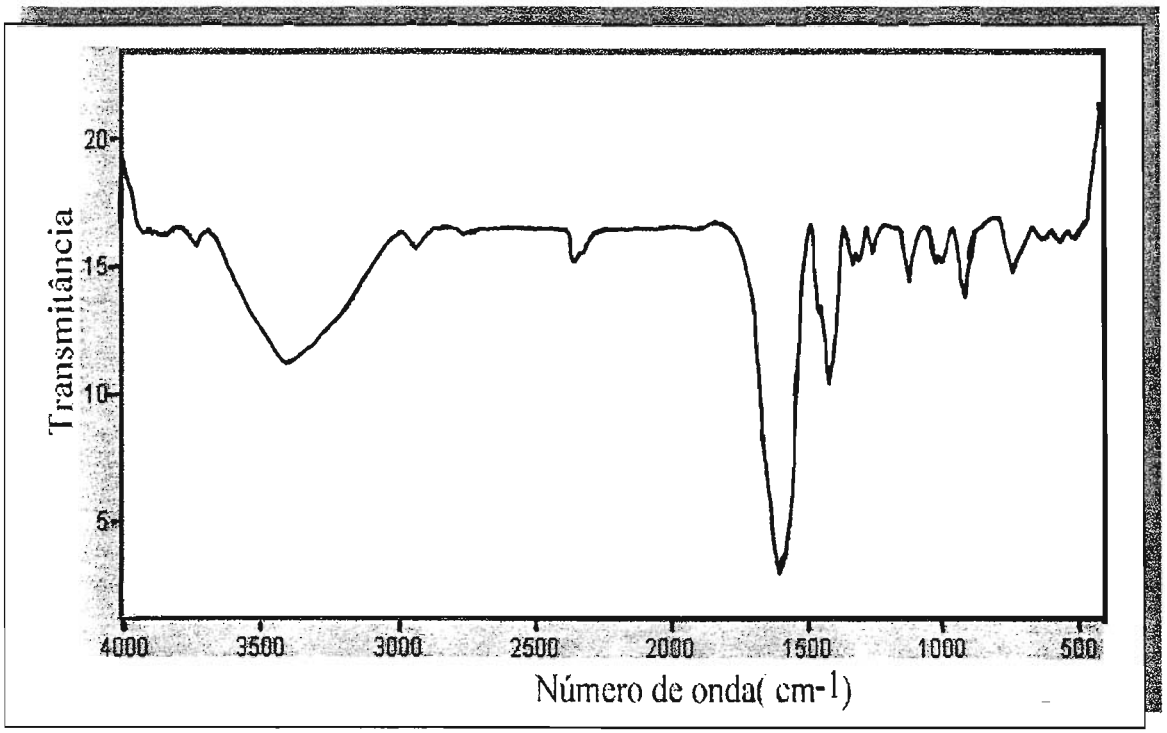


Figura 5.38- Espectro de absorção na região do infravermelho do produto sólido do CeNTA anidro a temperatura de 350°C.

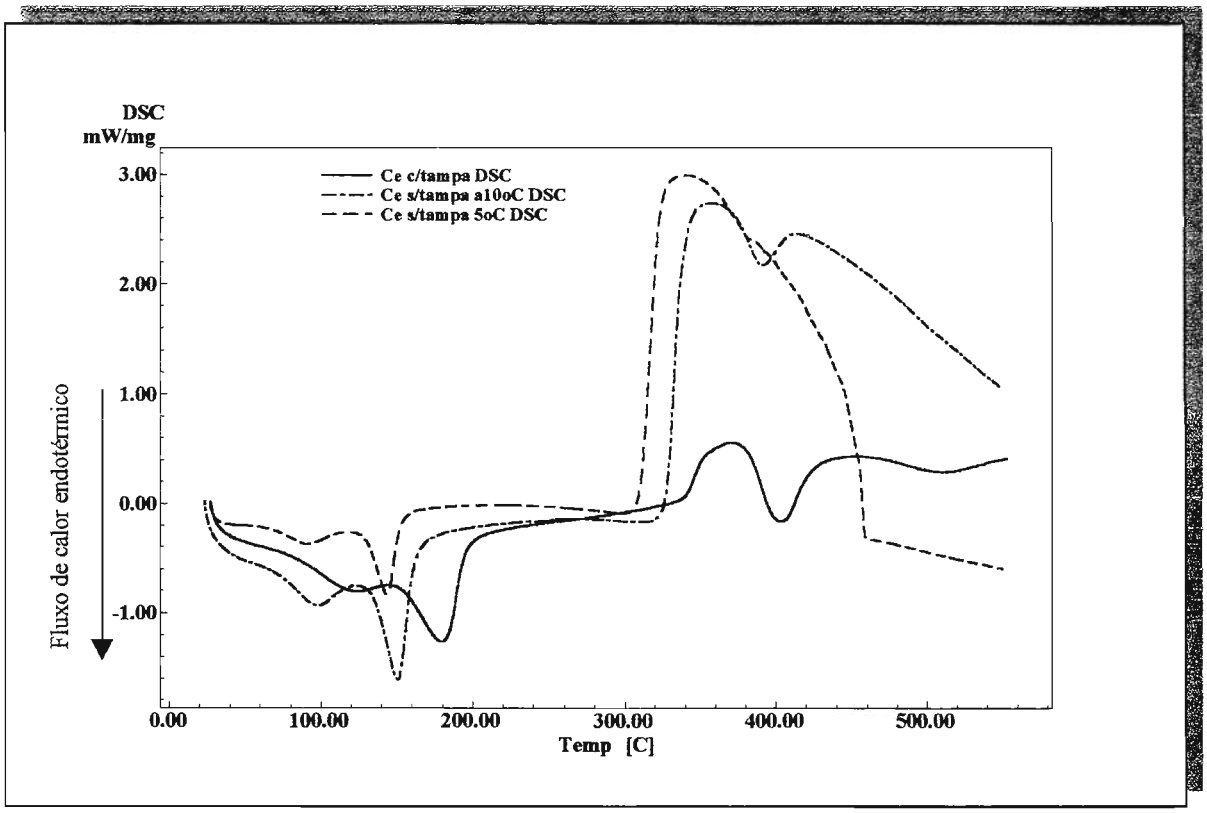


Figura 5.39–Curvas DSC do CeNTA.2,5H_2O obtidas sob atmosfera dinâmica de N_2, porta amostra parcialmente fechado e com porta amostra aberta.

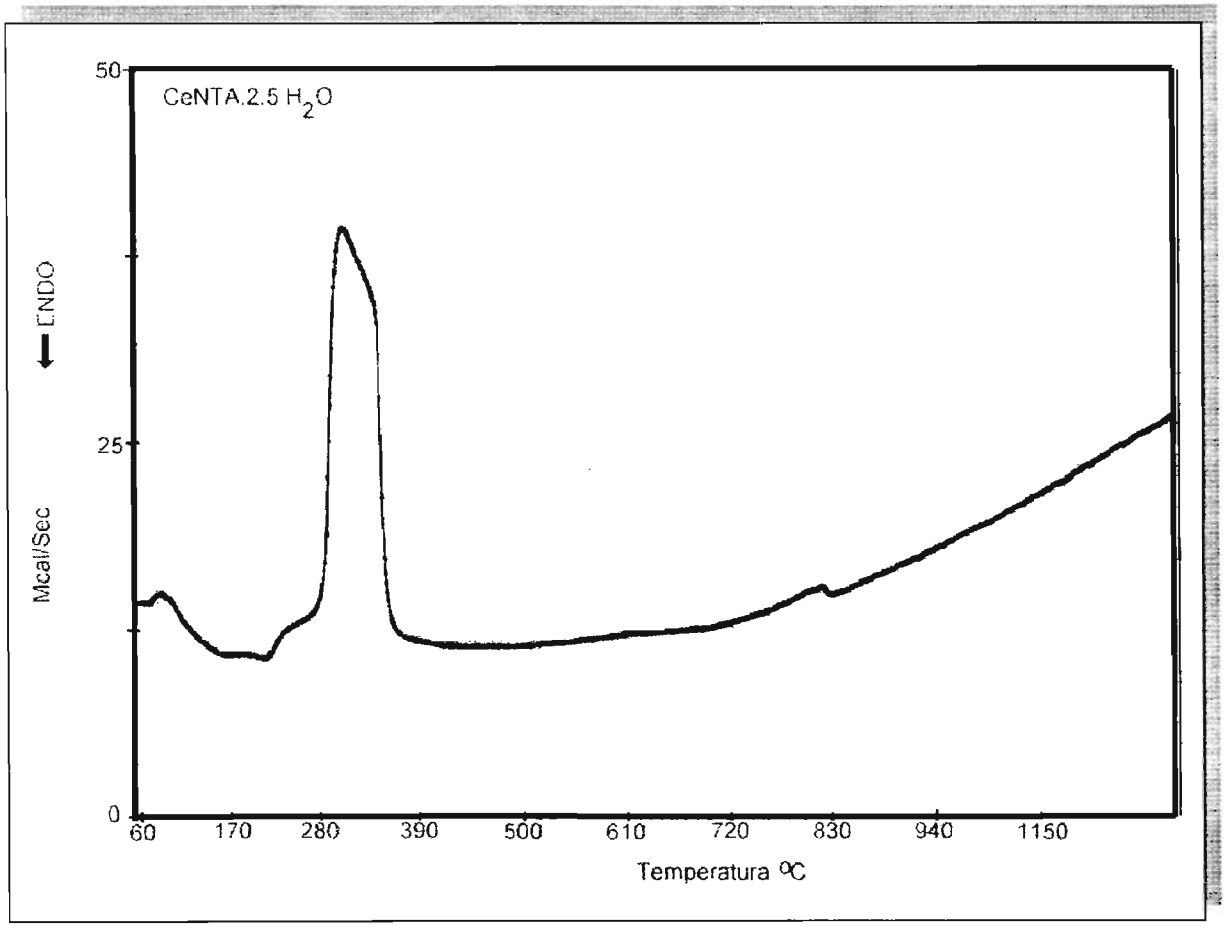


Figura 5.40– Curva DTA do CeNTA.2,5H_2O obtida sob atmosfera dinâmica de ar.

V-5.2.2 – Decomposição térmica dos compostos da segunda série.

As curvas TG/DTG do $EuNTA.3H_2O$, obtidas sob atmosfera de ar e nitrogênio (Figura 5.41), empregadas para representar o comportamento térmico dos compostos da segunda série, evidenciaram que a decomposição térmica da espécie anidra, iniciou-se acima de 300°C. Semelhantemente ao composto de La, observou-se uma rápida perda de massa até aproximadamente 460°C, que pode ser atribuída a descarboxilação, a carbonização e a formação de espécies carbonatos e/ou oxicarbonatos. Entre 460 e 800°C há a queima lenta do material carbonáceo e a decomposição térmica das espécies carbonatos, com a formação do respectivo óxido. Como no caso anterior, não se observou a presença de patamares indicativos da formação de intermediários termicamente estáveis. No caso das curvas TG/DTG obtidas sob atmosfera dinâmica de N_2 os eventos estão deslocados para temperaturas maiores devido a eliminação mais lenta do material carbonáceo. A curva DTA (Figura 5.42), obtida sob atmosfera de ar, mostrou dois picos no sentido exotérmico entre 260 e 460°C, atribuídos ao início da decomposição térmica e a queima do produto da carbonização. No entanto, a curva DSC (Figura 5.43) obtida em atmosfera de N_2 evidenciou um evento exotérmico seguido de outro endotérmico, na mesma faixa de temperatura.

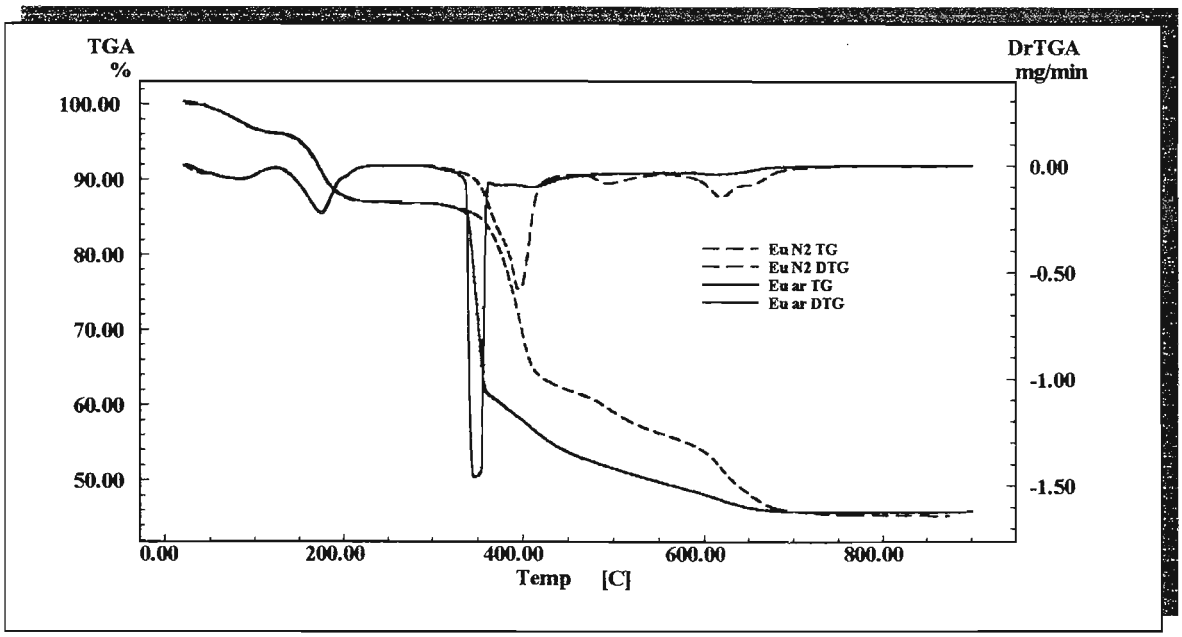


Figura 5.41-Curvas TG/DTG do $EuNTA.3H_2O$ sob atmosfera dinâmica de ar e nitrogênio, representante dos compostos da segunda série isomorfa.

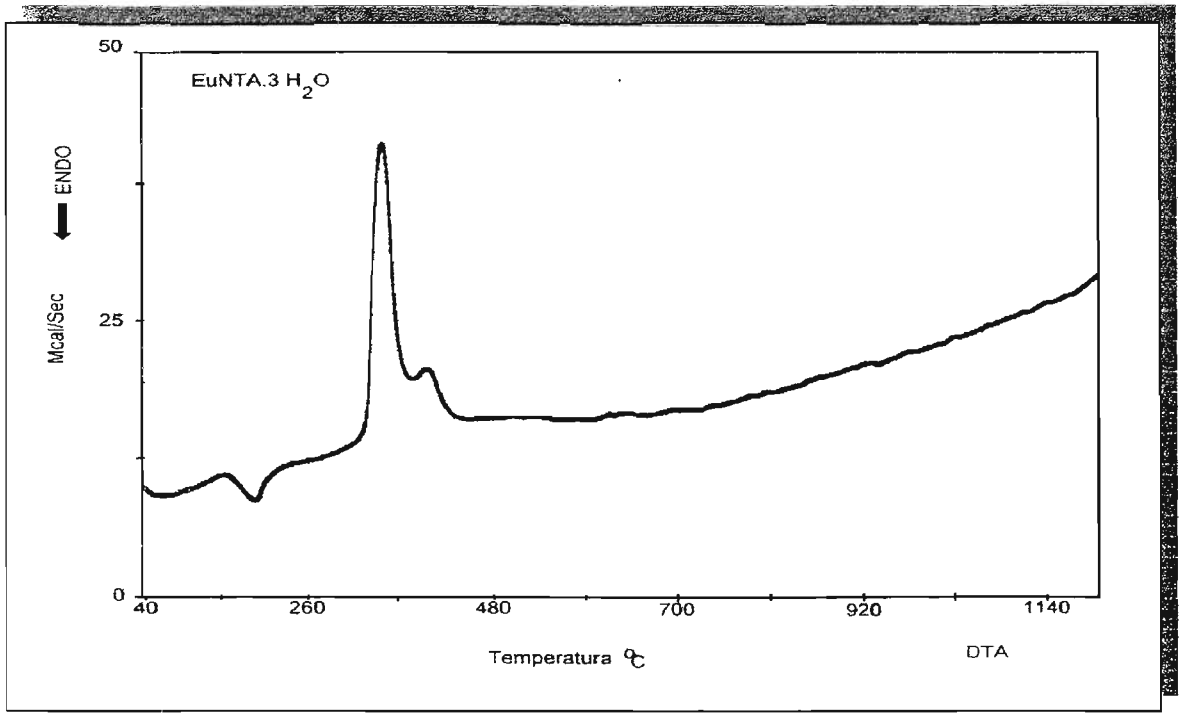


Figura 5.42- Curva DTA do EuNTA.3H_2O obtida sob atmosfera dinâmica de ar, representante dos compostos da segunda série isomorfa.

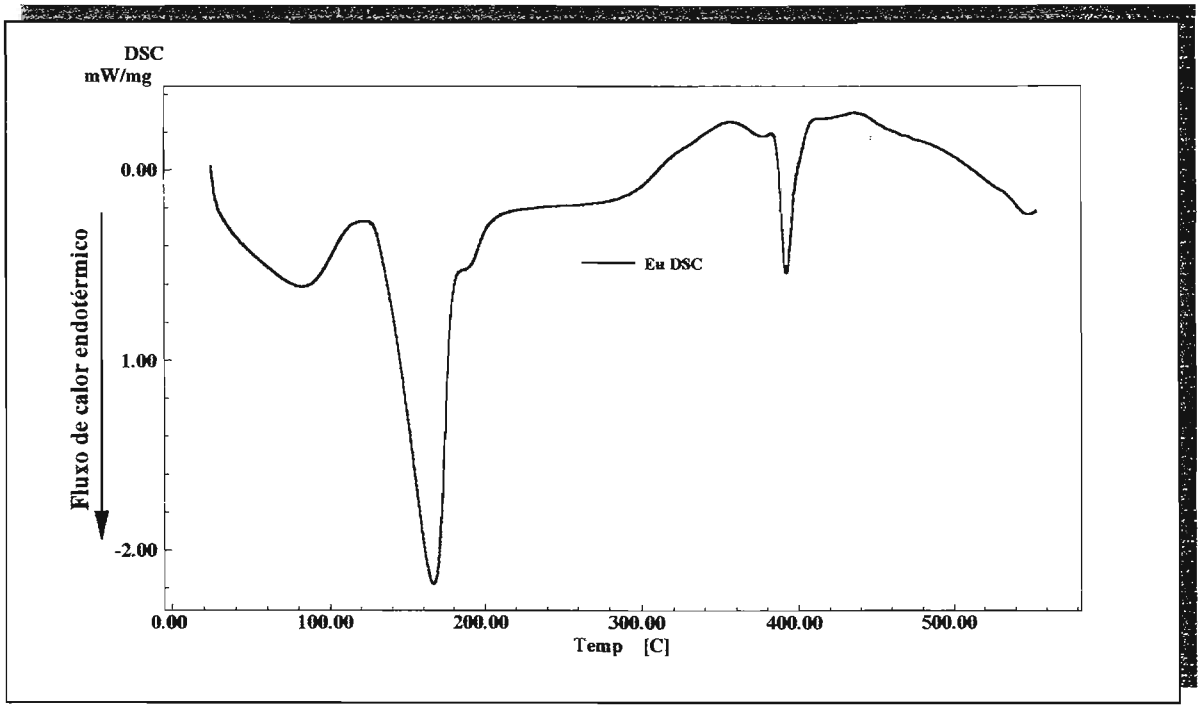


Figura 5.43- Curva DSC do EuNTA.3H_2O obtida sob atmosfera dinâmica de nitrogênio, representante dos compostos da segunda série isomorfa.

As curvas TG/DTG para os compostos desta série, obtidas sob atmosfera mista de ar + CO_2 e utilizando-se programação idêntica a do item V-5.2, evidenciaram que o processo de decomposição térmica inicia-se na mesma faixa de temperatura, em relação aos resultados obtidos em atmosfera de ar e/ou N_2. A Figura 5.41, mostra as curvas TG/DTG do composto de Eu, como representante desta série. Os perfis são muito similares para todos os compostos, exceto para o $PrNTA.3H_2O$ devido ao processo de oxidação do Pr^{3+} a Pr^{4+}(Figura 5.56). Nesta condição de atmosfera, rica em CO_2, consegue-se estabilizar o respectivo dioxicarbonato, que foi decomposto ao respectivo óxido de terra rara em temperaturas superiores a 750°C. A Tabela 5.13 lista os percentuais dos produtos formados durante a decomposição térmica desses compostos. No apêndice estão representadas as curvas TG/DTG obtidas sob atmosfera dinâmica de ar, N_2 e ar + CO_2 para todos os outros compostos da segunda série.

A partir das temperaturas definida pelas curvas TG/DTG do $EuNTA.3H_2O$, foi possível isolar os compostos intermediários, os quais foram caracterizados por espectroscopia de absorção na região do infravermelho. A Figura 5.45 mostra a série de espectros registrados para esses intermediários.

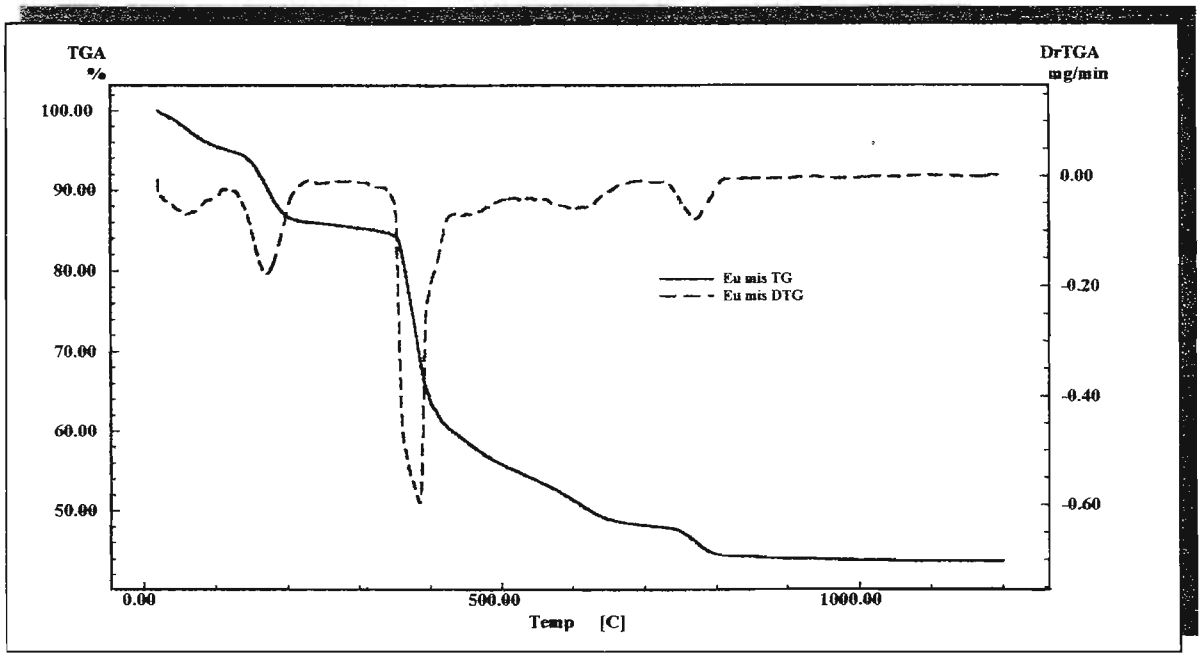
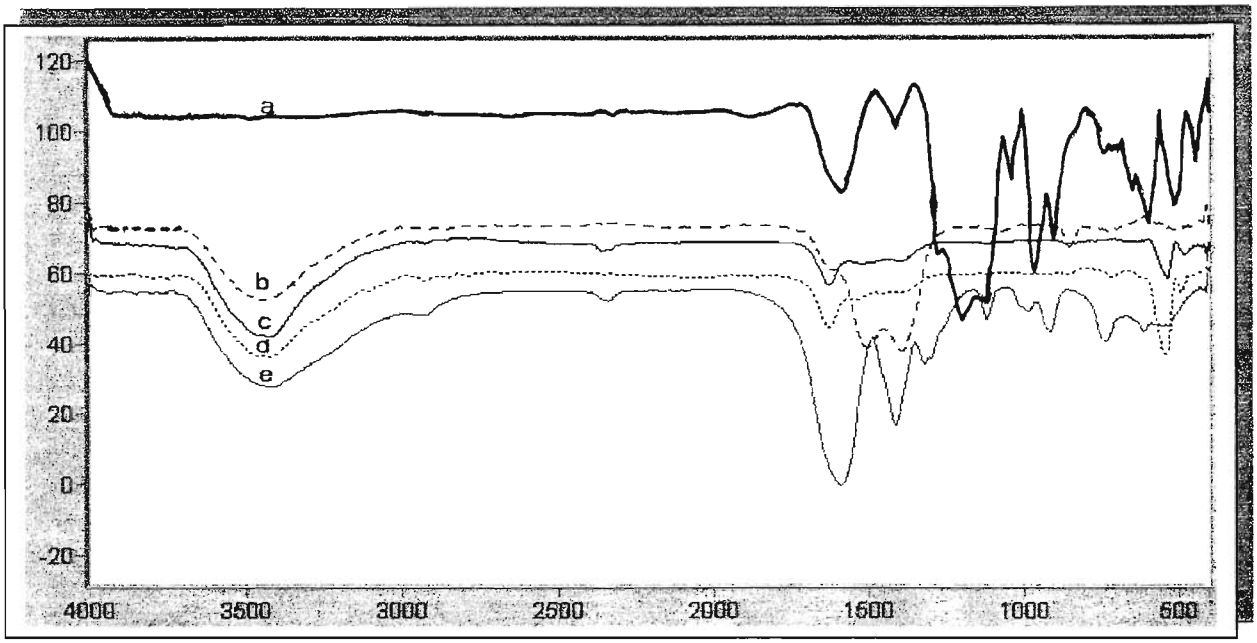


Figura 5.44 - Curvas TG/DTG do $EuNTA.3H_2O$ obtidas sob atmosfera dinâmica de mistura gasosa de ar + CO_2, representante dos compostos da segunda série isomorfa.



Número de onda (cm^{-1})

Figura 5.45-Espectros de absorção da região do infravermelho dos produtos intermediários da decomposição térmica do EuNTA.3H_2O isoladas a:
a) 280°C em (dispersão de fluorolube); b) 440°C em (KBr);
c) 900°C em (KBr); d) 1200°C em (KBr); e) 280°C em (KBr).

O espectro de absorção no infravermelho (Figuras 5.45 "a" e "e") do produto isolado a 280°C, confirma que a desidratação foi completa, ou seja, formou-se a espécie anidra. Em todos os espectros registrados com a amostra diluída em KBr, nota-se a presença da banda entre 3432 – 3430 cm^{-1}, que é característica do estiramento do grupo OH da água, proveniente do KBr. No entanto, o espectro obtido em dispersão de flourolube, Figura 5.45.a, apresenta apenas a banda correspondente ao estiramento assimétrico do grupo carboxilato, 1630–1600 cm^{-1}, as demais bandas pertencem a dispersante fluorolube que se sobrepõem as do ânion NTA. O espectro "b" representado na Figura 5.45, corresponde ao do intermediário da decomposição térmica do sal anidro isolado a temperatura de 440°C. Nesse espectro nota-se que as bandas de absorção do grupo carboxilato e/ou do grupo NTA desapareceram e surgiram três bandas em 1480, 1390 e 844 cm^{-1}, que são atribuídas ao grupo CO_3^{-2}, confirmando que ocorreu a formação do oxicarbonato. Os espectros "*c*" e "*d*" correspondem, respectivamente, ao dos produtos de decomposição térmica isolados

nas temperaturas de 900 e 1200°C. Nestes espectros pode-se observar a banda de absorção característica da ligação M-O, em 526 cm^{-1}, devido a formação do óxido de terra rara , Eu_2O_3.

V.5.2.3 – Decomposição térmica dos compostos da terceira série.

As etapas de decomposição térmica dos nitrilotriacetatos de terras raras que constituem a terceira série, estão representada pelas curvas TG/DTG do $TmNTA.4H_2O$ (Figura.5.46). As curvas TG/DTG obtidas em atmosfera de ar (Figura 5.44), evidenciaram comportamento semelhante, no que se diz respeito ao processo de decomposição térmica da espécie anidra, ao dos compostos da segunda série. Observou-se uma perda de massa de aproximadamente 23% entre 300 e 450°C, devido a descarboxilação, a processos de carbonização e a formação dos intermediários oxicarbonatos, que são convertidos nos respectivos óxidos entre 450 e 850°C. A curva DTA da Figura 5.47, representa o comportamento térmico dos compostos desta série. Os eventos térmicos estão em concordância com aqueles observados nas curvas TG/DTG obtidos sob atmosfera de ar. Os dois eventos exotérmicos indicados pelos picos em 396 e 527°C, são atribuídos a decomposição da espécie anidra, queima de material carbonáceo e formação de oxicarbonatos. As curvas DTA dos outros compostos da série estão apresentadas no apêndice nas Figuras 5.74, 5.78, 5.83, 5.87, 5.91, 5.95 e 5.99. Na curva DTA do $TbNTA.4H_2O$ são observados três picos no sentido exotérmico, que podem ser atribuídos à oxidação do Tb^{3+} a Tb^{4+}(Figura 5.74).

As curvas TG/DTG sob atmosfera dinâmica de nitrogênio (Figura 5.46) desta série, também, apresentam comportamento semelhante entre si, e estão deslocados para temperaturas maiores quando comparadas com as curvas obtidas em atmosfera de ar devido ao processo de carbonização ser mais pronunciado. Em todos os casos o produto final corresponde ao óxido de terra rara, porém a eliminação do material carbonáceo pode não ter sido completa, produzindo assim um percentual de produto final mais elevado que na atmosfera de ar ou na mistura gasosa de ar + CO_2.

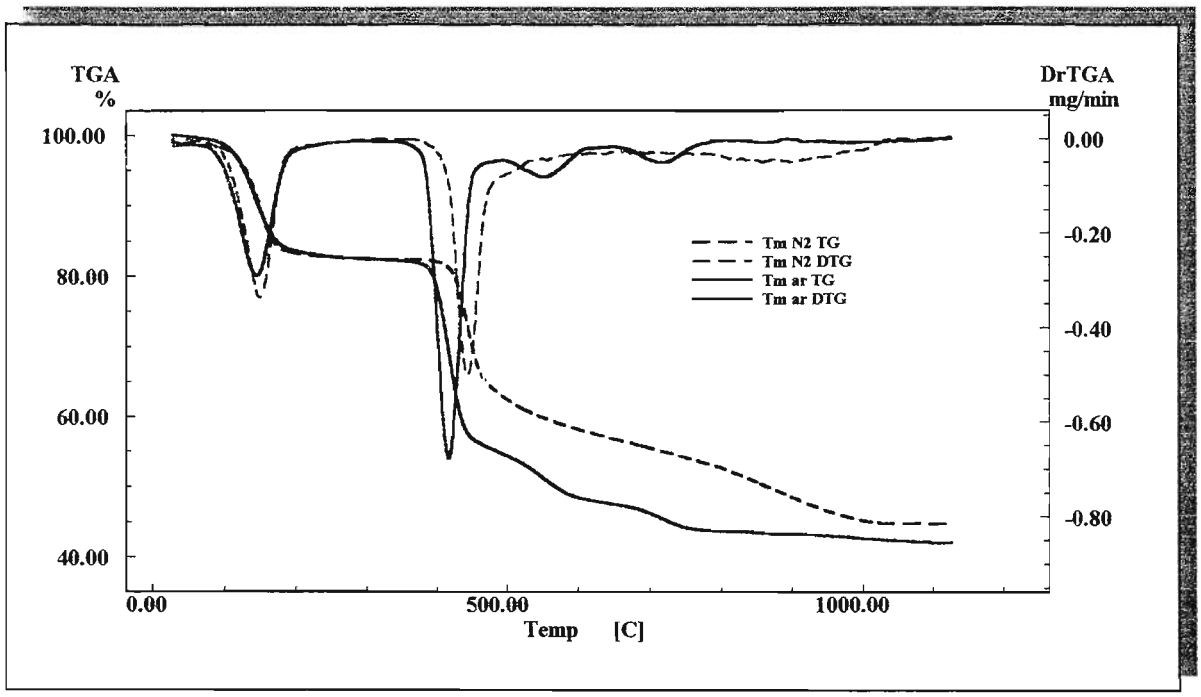


Figura 5.46 - Curvas TG/DTG do TmNTA.4H_2O obtidas sob atmosfera dinâmica ar e N_2, representante dos compostos da terceira série isomorfa.

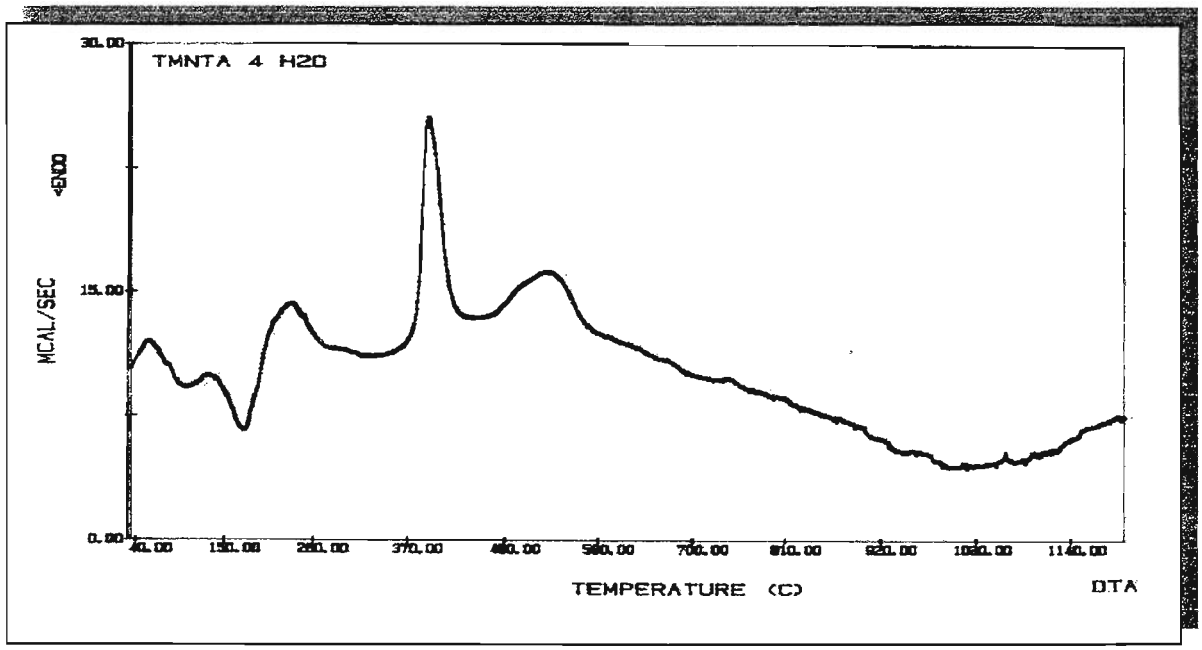


Figura 5.47 – Curva DTA do TmNTA.4H_2O obtida sob atmosfera dinâmica de ar, representante dos compostos da terceira série isomorfa.

As curvas DSC dos compostos dessa série apresentaram o mesmo perfil, para o processo de decomposição térmica. Observa-se, também dois eventos consecutivos, o primeiro exotérmico, seguido de outro endotérmico. A Figura 5.49 mostra a curva

DSC do composto de Tm como representativa dessa série. No apêndice estão representadas as curvas DSC dos outros compostos da série nas Figuras 5.76, 5.80, 5.85, 5.89, 5.93, 5.97 e 5.101.

As curvas TG/DTG (Figura 5.48) do $TmNTA.4H_2O$, obtidas sob atmosfera de mistura gasosa de ar + CO_2, exibem três etapas de perda de massa bem definidas entre 350 e 800°C. Na primeira etapa da decomposição térmica, os cálculos indicam a formação de $Tm_2(CO_3)_3$, porém a presença de material carbonáceo que contribuí para aumentar o percentual de massa desse intermediário inviabiliza tal atribuição. Possivelmente, forma-se $Tm_2O(CO_3)_2$ que é convertido em $Tm_2O_2CO_3$. Esse $Tm_2O_2CO_3$ é termicamente estável até aproximadamente 700°C e é transformado no respectivo óxido acima de 800°C.

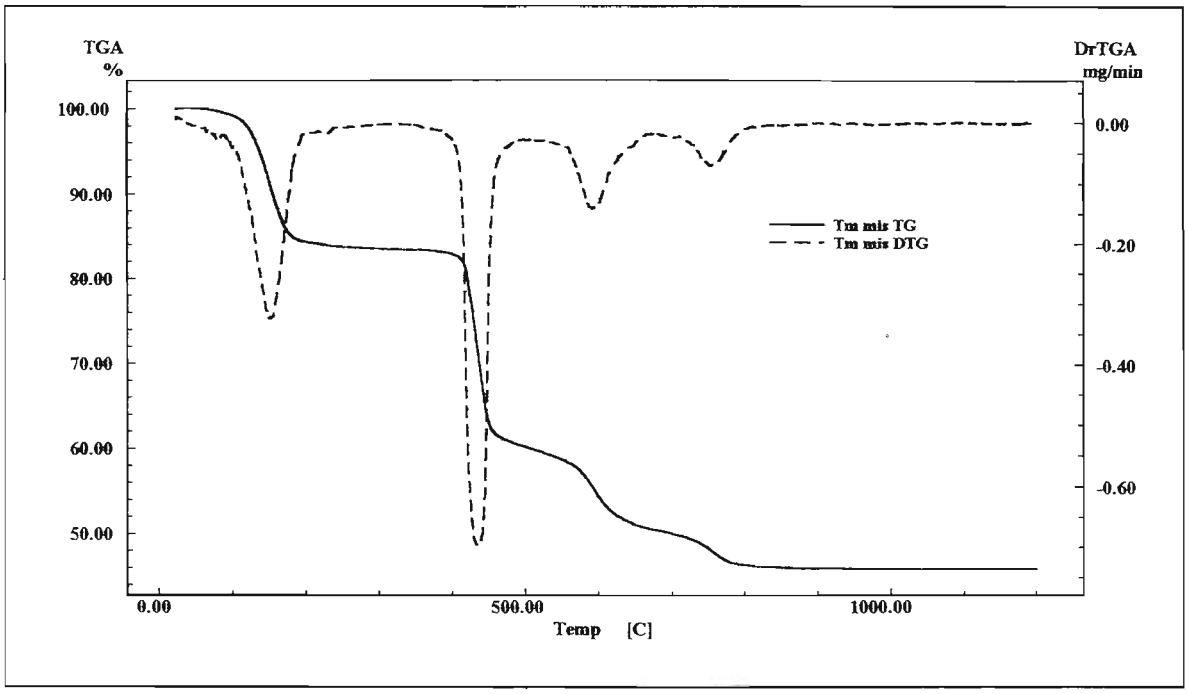


Figura 5.48 - Curvas TG/DTG do $TmNTA.3H_2O$ obtidas sob atmosfera dinâmica ar + CO_2 , representante dos compostos da terceira série isomorfa

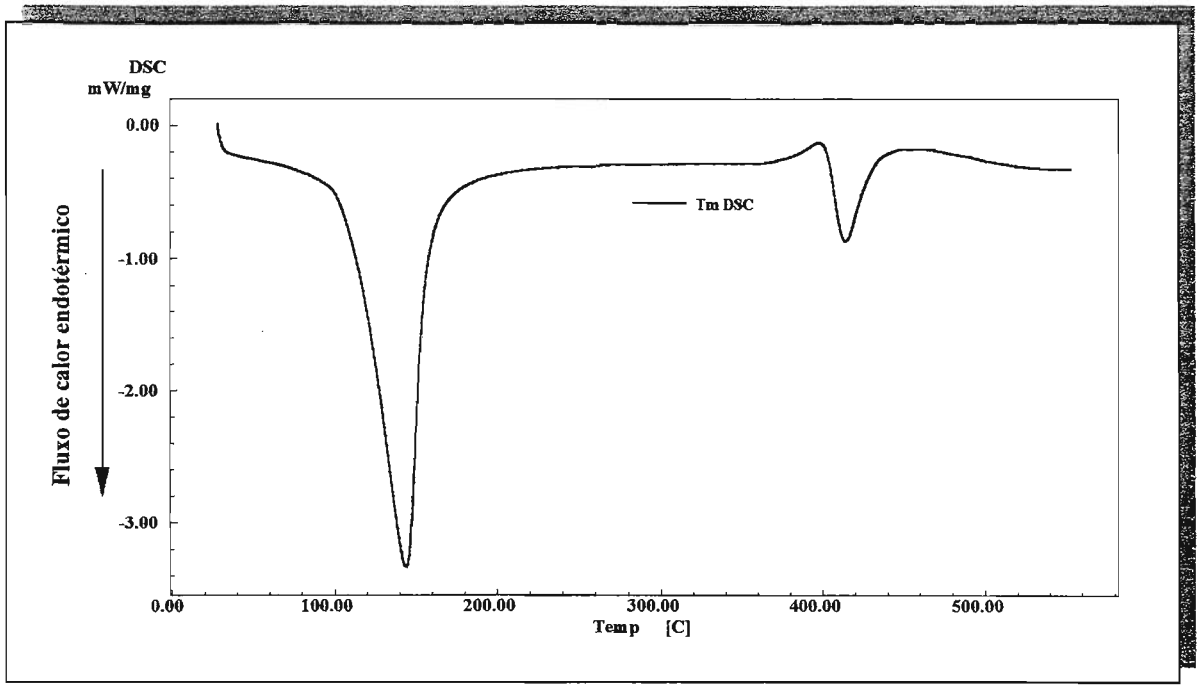


Figura 5.49- Curva DSC do TmNTA.3H_2O obtida sob atmosfera dinâmica de nitrogênio, representante dos compostos da terceira série

V.5.3 - Detecção e análise dos voláteis liberados da decomposição térmica dos compostos Na_2HNTA e EuNTA.3H_2O.

Utilizando-se do sistema simultâneo e acoplado TG/DTA-CG/MS, cujas especificações e condições foram citadas no item IV-5.4, foi possível detectar e identificar os possíveis voláteis libertados da decomposição térmica do sal precursor (Na_2HNTA) e do complexo EuNTA.3H_2O. Neste sistema, a amostra foi submetida a uma razão de aquecimento linear de 40°C min^{-1}, na qual a variação de massa em função da temperatura possibilitou a obtenção das curvas TG/DTG-DTA. Os produtos libertados foram conduzidos ao *trap* de condensação durante a decomposição térmica. Ao término dos processos térmicos os voláteis foram carreados à coluna cromatográfica (Tenax TA 60/80 mesh), para serem separados e detectados pelo espectrômetro de massa.

As curvas TG/DTG-DTA, Figura 5.50, mostram que o sal Na_2HNTA se decompõe rapidamente entre 350–450°C, de forma complexa para originar Na_2CO_3. Observa-se nessa etapa eventos consecutivos endo e exotérmicos. A curva DTA entre 700 e 850°C evidencia uma endoterma característica da fusão do Na_2CO_3, uma vez que

as curvas TG/DTG não mostram perda de massa nesse intervalo de temperatura. Acima de 850°C ocorre a volatilização e/ou decomposição do produto fundido.

Os voláteis oriundos dessa decomposição térmica, após condensados e liberados para o sistema CG/MS, geraram os cromatogramas iônicos totais, os respectivos cromatogramas de massa (Figura 5.51) e os espectros de massa (Figura 5.52). Esses cromatogramas apresentam picos com tempos de retenção entre 1,9 a 8,2 minutos (Tabela 5.14). A partir da comparação dos espectros de massa obtidos com aqueles dos respectivos padrões, disponíveis na biblioteca do banco de dados, foi possível identificar etano, monóxido de carbono e acetonitrila, como os voláteis mais prováveis libertados durante o processo de decomposição térmica.

Tabela 5.14 – Resultados obtidos a partir dos espectros de massa para os produtos de volatilização da decomposição térmica do Na_2HNTA.

Picos	Tempo de retenção(min)	Voláteis libertados
1	1,94	Etano
2	2,49	Monóxido de carbono
3	8,19	Acetonitrila

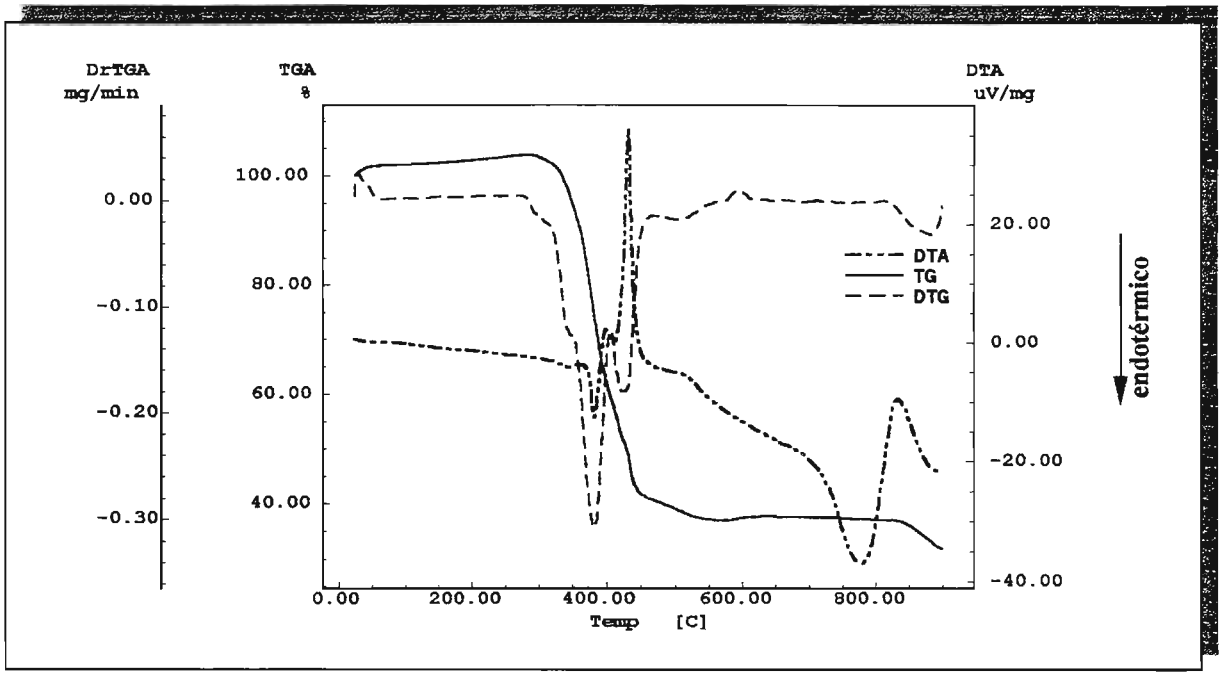


Figura 5.50 – Curvas TG/DTG-DTA do sal Na_2HNTA obtidas no sistema simultâneo e acopladoTG/DTA-CG/MS.

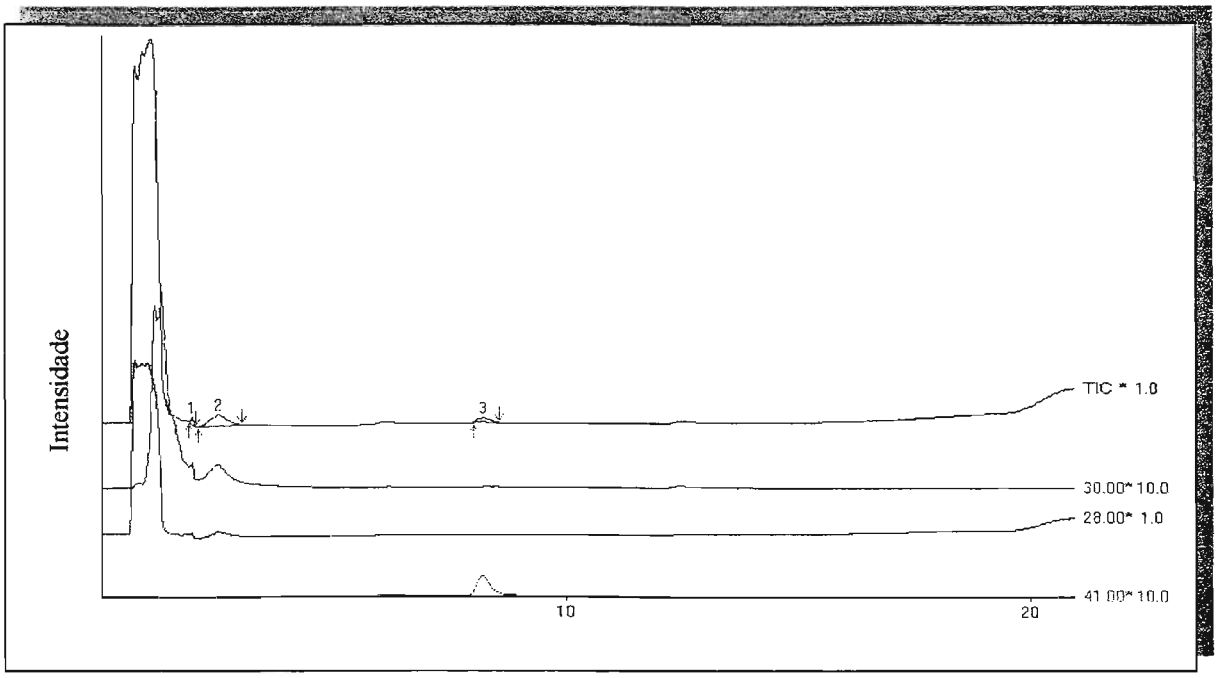


Figura 5.51 - Cromatogramas iônico total e cromatogramas de massa do sal Na_2HNTA.

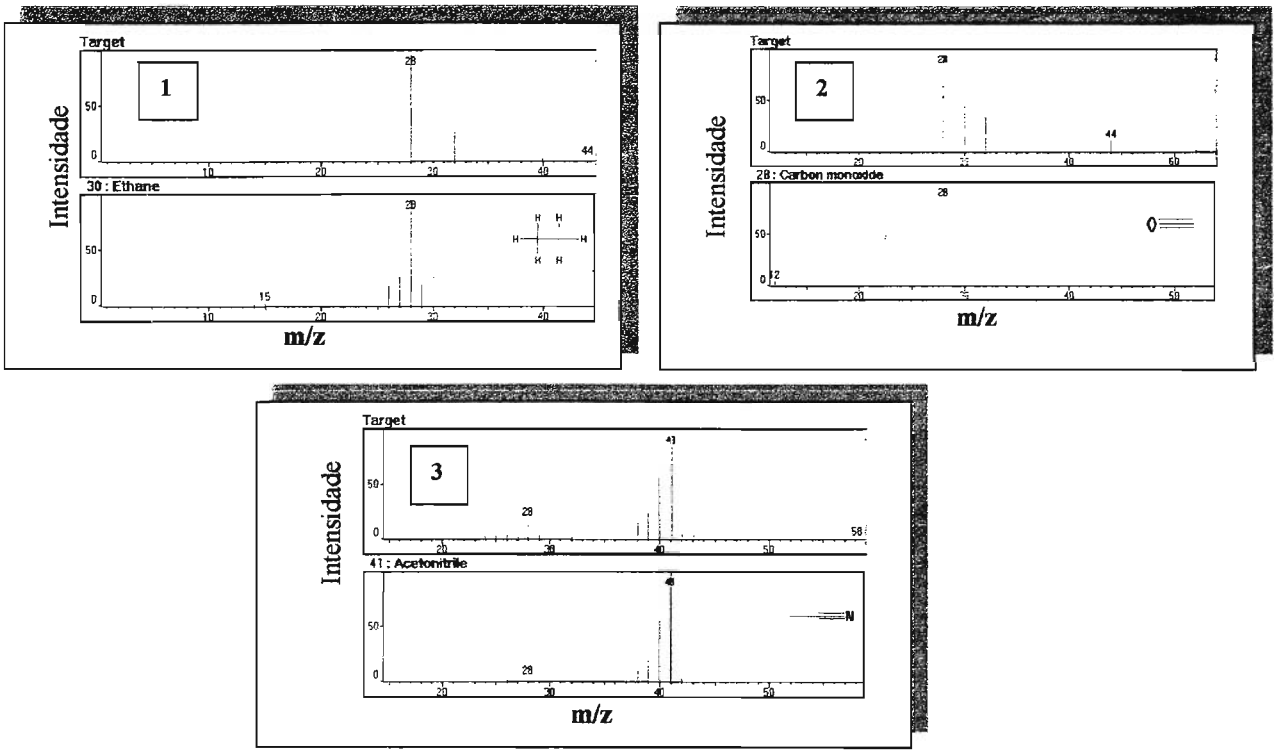


Figura 5.52 – Espectros de massa dos voláteis libertados da decomposição térmica do Na_2HNTA relativos aos picos de 1 a 3 do cromatograma iônico total, e seus respectivos espectros padrões.

No caso do $EuNTA.3H_2O$, as curvas TG/DTG-DTA, representadas na Figura 5.53, mostram entre 25–250°C uma variação de massa de aproximadamente 13% que é indicada por picos no sentido endotérmico e corresponde ao processo de desidratação do composto. Entre 320 e 450°C há uma acentuada perda de massa caracterizada por uma grande quantidade de calor devido a decomposição da espécie anidra para a formação de dioxicarbonato, que é decomposto endotermicamente ao respectivo óxido.

Os voláteis oriundos dessa decomposição térmica, após condensados e liberados para o sistema CG/MS, geraram os cromatogramas iônicos totais, os respectivos cromatogramas de massa (Figura 5.54) e os espectros de massa (Figura 5.55). Esses cromatogramas apresentam picos com tempos de retenção entre 1,4 a 17,1 minutos (Tabela 5.15). A partir da comparação dos espectros de massa obtidos, com aqueles dos respectivos padrões, disponíveis na biblioteca do banco de dados, foi possível identificar as seguintes espécies: monóxido de carbono, hidrazina, butil éster de ácido nitroso e 2,3-dimetil-penteno-2 como os voláteis mais prováveis libertados durante o processo de decomposição térmica.

Tabela 5.15 – Resultados obtidos a partir dos espectros de massa para os produtos de volatilização da decomposição térmica do $EuNTA.3H_2O$.

Picos	Tempo de retenção (min)	Voláteis libertados
1	1,49	monóxido de carbono
2	1,80	Hidrazina
3	13,81	butil éster de ácido nitroso
4	17,08	2,3-dimetil-penteno-2

Os resultados obtidos, em ambos os casos, permite considerar que os voláteis CO, CH_3CN, C_2H_6 e H_4N_2 podem ser liberados no momento da decomposição térmica dos compostos, com algumas ressalva quanto a hidrazina que é instável na condições experimentais. No entanto, as substâncias butil éster do ácido nitroso e 2,3 dimetil-penteno 2, possivelmente, não foram produzidas durante a decomposição térmica do

composto e podem ter sido formadas a partir da interação dos voláteis libertados no sistema TG/DTA ou no momento da condensação dos mesmos no *trap* de resfriamento e/ou no momento da libertação por aquecimento do *trap* que conduz os voláteis ao sistema CG/MS.

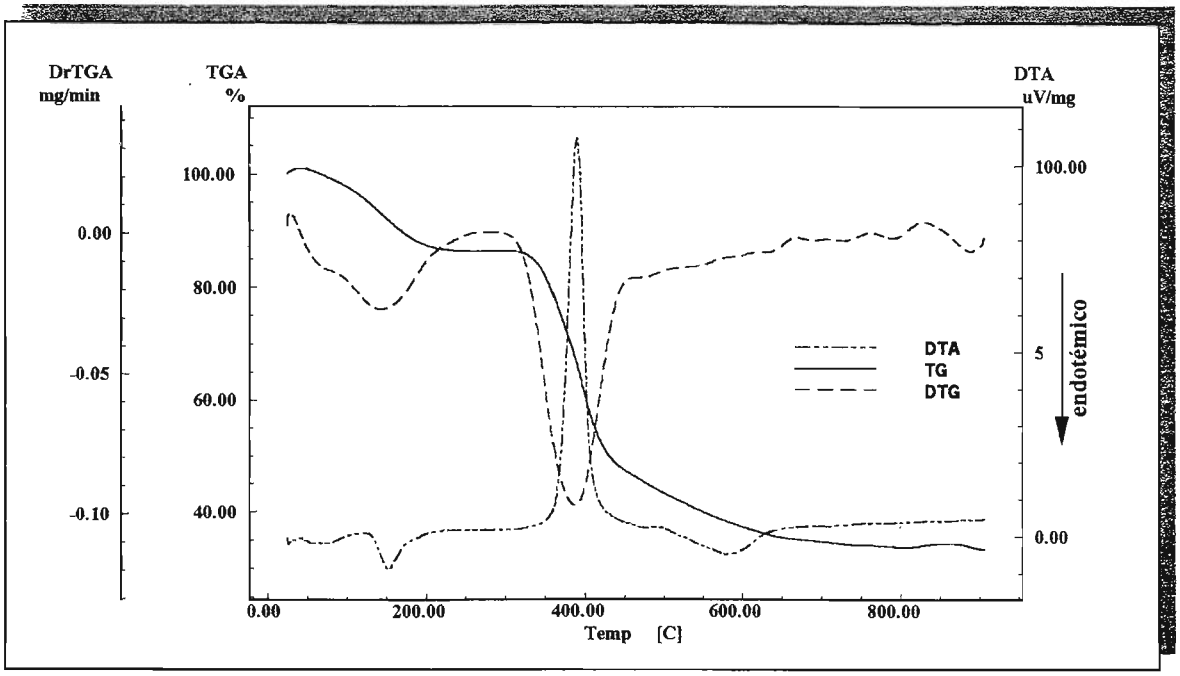


Figura 5.53 – Curvas TG/DTG-DTA do EuNTA.3H$_2$O obtidas no sistema simultâneo e acopladoTG/DTA-CG/MS.

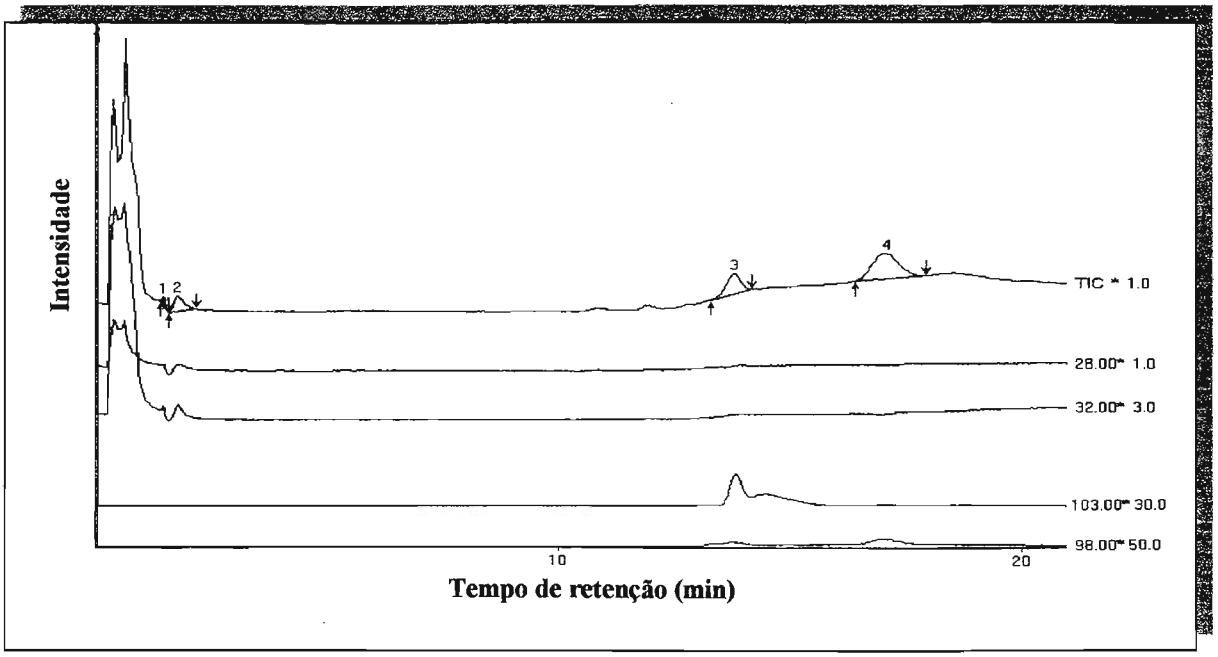


Figura 5.54 - Cromatogramas iônico total e cromatogramas de massa do EuNTA.3H$_2$O.

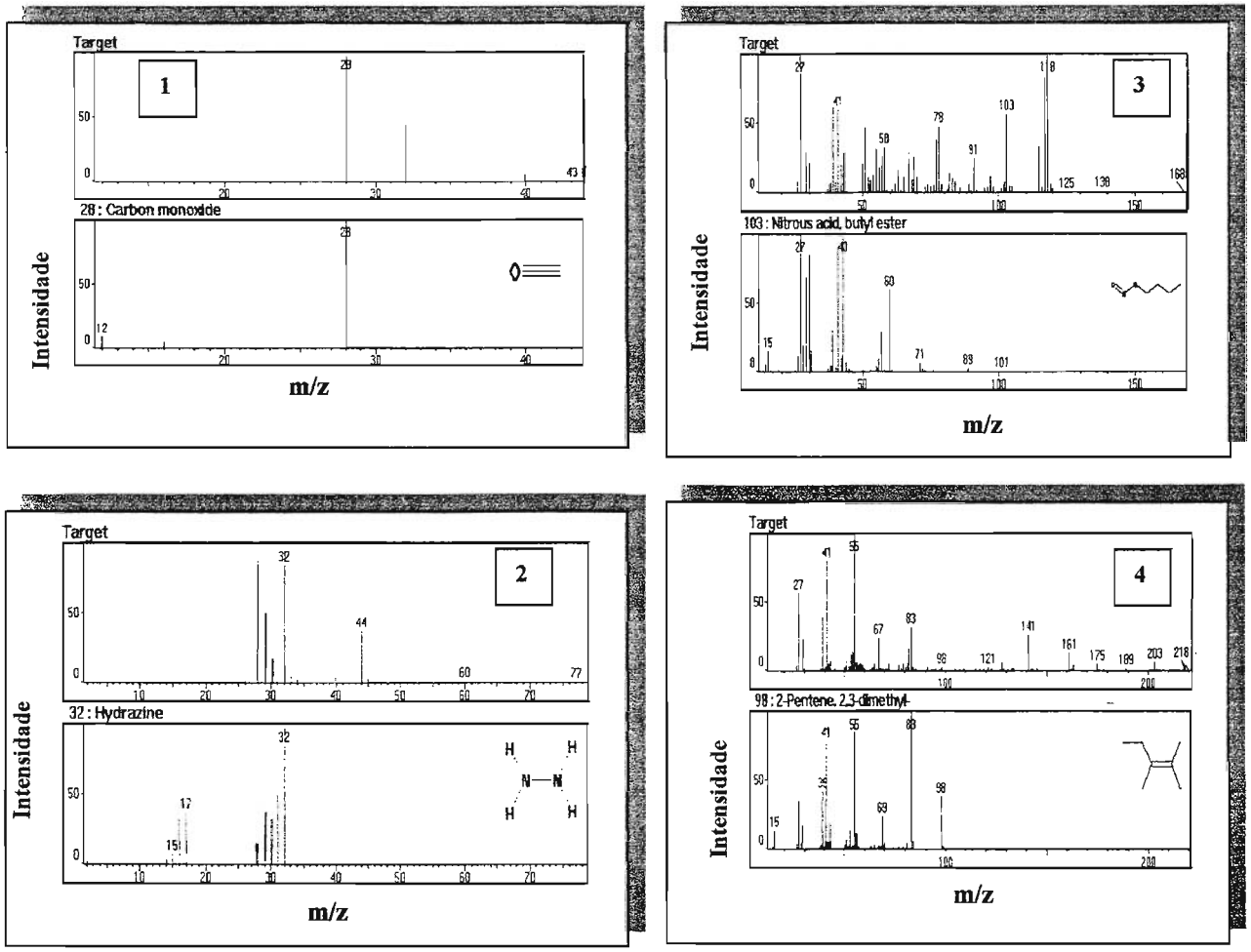


Figura 5.55 - Espectros de massa dos voláteis liberados da decomposição térmica do EuNTA.3H_2O relativos aos picos de 1 a 4 do cromatograma iônico total, e seus respectivos espectros padrões.

V-6- Referências

01-Martin, L.L. & Jacobson, R.A. *Inorg. Chem.* **11**, 2785 (1972).

02-Martin, L.L. & Jacobson, R.A. *Inorg. Chem.* **11**, 2789 (1972).

03-Souza,A. R.; Najjar, R. & Matos,J. R. *Thermochim. Acta* **343**, 119 (2000).

CONSIDERAÇÕES FINAIS

CAPÍTULO

VI

VI - Considerações Finais

Compostos de lantanídeos derivados do ácido nitrilotriacético foram obtidos na forma sólida, com baixa higroscópicidade e coloração similar aos respectivos óxidos. A estequiometria foi definida a partir dos dados da análise elementar (%C, %H e %N) e de termogravimétria (%H_2O e % TR). Não foi possível realizar a titulação complexométrica com EDTA para determinação da %TR, por causa da natureza similar do ânion NTA e EDTA e, também, porque os compostos produzidos apresentaram baixa solubilidade em água e em vários solventes.

Os dados analíticos permitiram sugerir a fórmula geral: TRNTA.xH_2O, onde x = 2,5 para TR = La e Ce; x = 3 para TR = Pr a Gd; x = 4 para TR = Tb a Lu, e Y. Foram testadas duas rotas de síntese, porém os dados de análise elementar, espectroscopia de absorção na região do infravermelho, difração de raios X (método do pó) e de termogravimetria confirmaram que se formam as mesmas espécies, independente da rota de síntese empregada. Em vista disso, optou-se pela rota de síntese via cloretos de lantanídeos, ao invés dos hidróxicarbonatos, uma vez que elimina-se pelos menos duas etapas durante todo o procedimento e minimiza-se os efeitos de contaminação.

Os difratogramas de raios X, referentes aos compostos preparados, indicaram que os mesmos são cristalinos. A análise das distâncias interplanares (d), das intensidades relativas das linhas de difração e pela comparação dos difratogramas, foi possível agrupar os nitrilotriacetatos de lantanídeos em três séries isomorfas. Dentro de cada série observa-se uma considerável semelhança entre os difratogramas. Entretanto, algumas diferenças encontradas podem ser atribuídas a granulação não uniforme das amostras. A primeira série é formada pelos compostos de La e Ce; a segunda pelos compostos de Pr a Gd; e na terceira, estão os compostos de Tb a Lu e Y.

Os espectros de absorção na região do infravermelho indicaram a formação dos complexos, observou-se deslocamentos das bandas dos grupos carboxilatos ν_{COO^-} 1724 cm^{-1} , no ácido livre, para região de menor energia 1670-1560 cm^{-1} nos compostos

formados. Isto é indicativo que a coordenação ocorre entre os átomos de oxigênio e nitrogênio em relação ao íon metálico. A presença da banda larga na região de 3178 a 3428 cm^{-1} referente a vibração de estiramento do grupo OH das moléculas de água, confirma que os compostos foram obtidos na forma hidratada.

Os espectros de emissão do $EuNTA.3H_2O$ no estado sólido, foram obtidos, a temperatura ambiente (298 K) e na temperatura do nitrogênio líquido (77 K), à uma excitação máxima na região do ultravioleta de 307,06 nm. O espectro a temperatura ambiente evidenciou as transições $^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$, $^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$, $^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$, $^5D_0 \rightarrow {}^7F_4$. Na temperatura do nitrogênio líquido o espectro apresentou as mesmas bandas citadas acima, porém com melhor resolução espectral. Uma característica marcante nos espectros de emissão é evidenciada através da transição $^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$, em ambas temperaturas de registro observa-se apenas uma banda simétrica indicativa de apenas um sítio de simetria e ainda que este deve ser C_s, C_n ou C_{nv}. A transição $^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$, apresenta menor intensidade em relação à transição $^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$, indicando a ausência de centro de inversão do complexo $EuNTA.3H_2O$, podendo portanto apresentar uma micro simetria **C**.

Para o estudo temoanalítico foram utilizadas as técnicas: análise térmica diferencial(DTA), termogravimetria/termogravimetria derivada (TG/DTG), calorimetria exploratória diferencial (DSC).

As curvas TG/DTG foram obtidas em atmosfera dinâmica de ar comprimido, N_2, e mistura gasosa ar + CO_2. Na faixa de 50–230°C as curvas TG/DTG evidenciaram perda de massa característica da etapa de desidratação. Observou-se que o tipo de atmosfera não tem qualquer influência no processo de desidratação ao longo da série e que os perfis das curvas TG/DTG estão em concordância com as três séries isomorfas.

Nas curvas TG/DTG obtidas em atmosfera dinâmica de ar a etapa de decomposição térmica ocorre entre 230-430°C. A partir de 430°C ocorre a formação do oxicarbonato que se decompõe até a temperatura de 800°C para formar os respectivos óxidos de terras-raras, exceto para o composto de Ce que devido ao processo oxidativo Ce^{3+} à Ce^{4+} há a formação de CeO_2 numa temperatura bem inferior.

As curvas TG/DTG em atmosfera de N_2, apresentam pequenas diferenças no processo de decomposição térmica dos compostos quando comparado àquelas obtidas sob atmosfera de ar, devido à formação de material carbonáceo. No entanto, o produto final acima de 1000°C é o respectivo óxido. Já na atmosfera de mistura gasosa ar+CO_2, os eventos correspondentes à decomposição térmica e formação dos óxidos são deslocados para temperaturas maiores, uma vez que se consegue estabilizar mais facilmente a espécie oxicarbonato. A utilização dessa mistura gasosa permite, a partir das curvas TG/DTG calcular os teores dos produtos formados durante processo térmico.

As curvas DTA, foram obtidas em atmosfera dinâmica de ar comprimido indicaram eventos endotérmicos característicos do processo de desidratação. O processo de decomposição térmica é exotérmico e ocorre na faixa de temperatura de 260 à 440°C.

As Curvas DSC, obtidas em atmosfera dinâmica de nitrogênio indicaram eventos concordantes com as curvas TG/DTG e DTA. Os valores de ΔH referentes a etapa de desidratação foram calculados, porém não há correlação destes valores com os raios iônicos dos TR.

Os possíveis voláteis da decomposição térmica do Na_2HNTA e do $EuNTA.3H_2O$ que foram serparados e identificados a partir do sistema TG/DTG/DTA-CG/MS são: CO, CH_3CN, C_2H_6 e H_4N_2.

SUGESTÕES PARA ESTUDOS

POSTERIOES

CAPÍTULO

VII

VII - Sugestões para estudos posteriores

A partir dos informações contidas neste trabalho, surgem novas possibilidades de estudos, em vista disto, sugerimos os seguintes estudos futuros:

- Fazer um estudo cinético dos processos de desidratação e decomposição térmica partir das curva TG/DTG.
- Obter monocristais para determinação de estruturas dos sais obtidos.
- Obter os difratogramas de raios X dos intermediários obtidos da decomposição térmica dos nitrilotriacetatos de terras raras.
- Obter a partir destes sais, complexos com a adição outros de ligantes
- Obter os espectros eletrônicos de absorção na região do visível dos compostos de Nd, Ho, Er, e Tm no estado sólido.
- Determinar os voláteis da decomposição térmica pelo sistema do TG/DTA-CG-MS para os demais dos compostos das três séries.

APÊNDICE

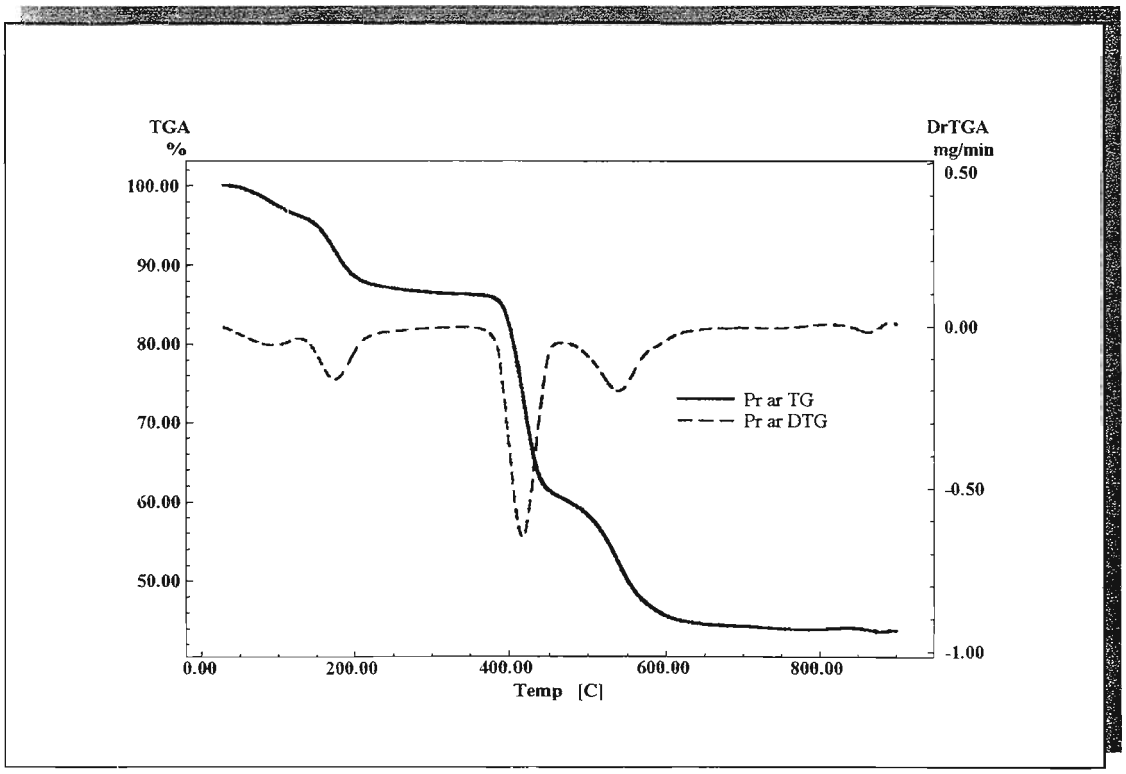


Figura 5.56– Curvas TG/DTG do PrNTA.3H_2O obtidas sob atmosfera dinâmica de ar

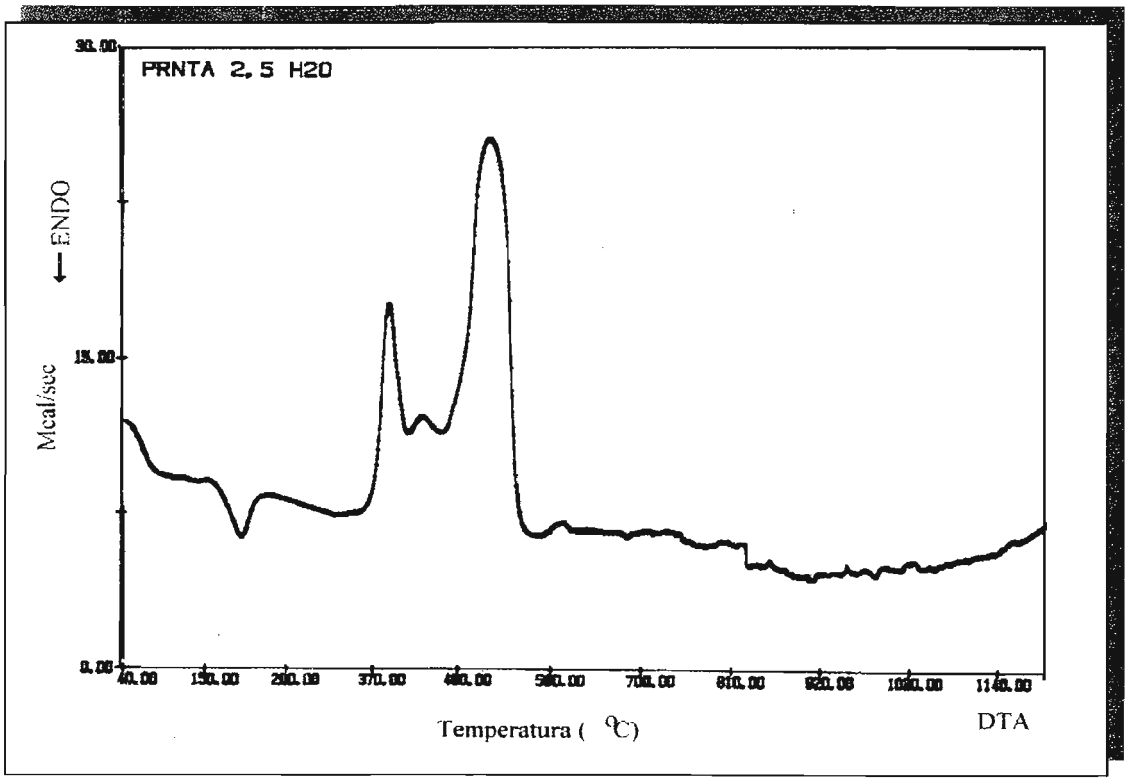


Figura 5.57 – Curva DTA do PrNTA.3H_2O obtida sob atmosfera dinâmica de ar

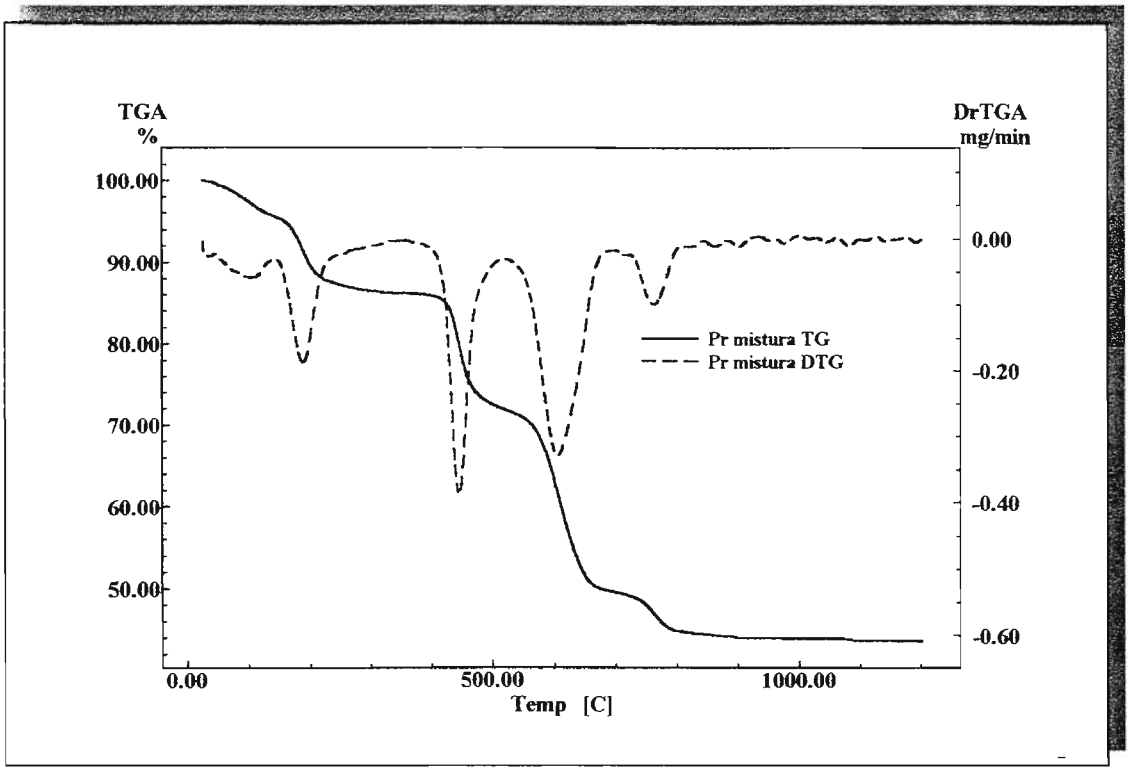


Figura 5.58–Curvas TG/DTG do PrNTA.3H_2O obtidas sob atmosfera mista de ar + CO_2.

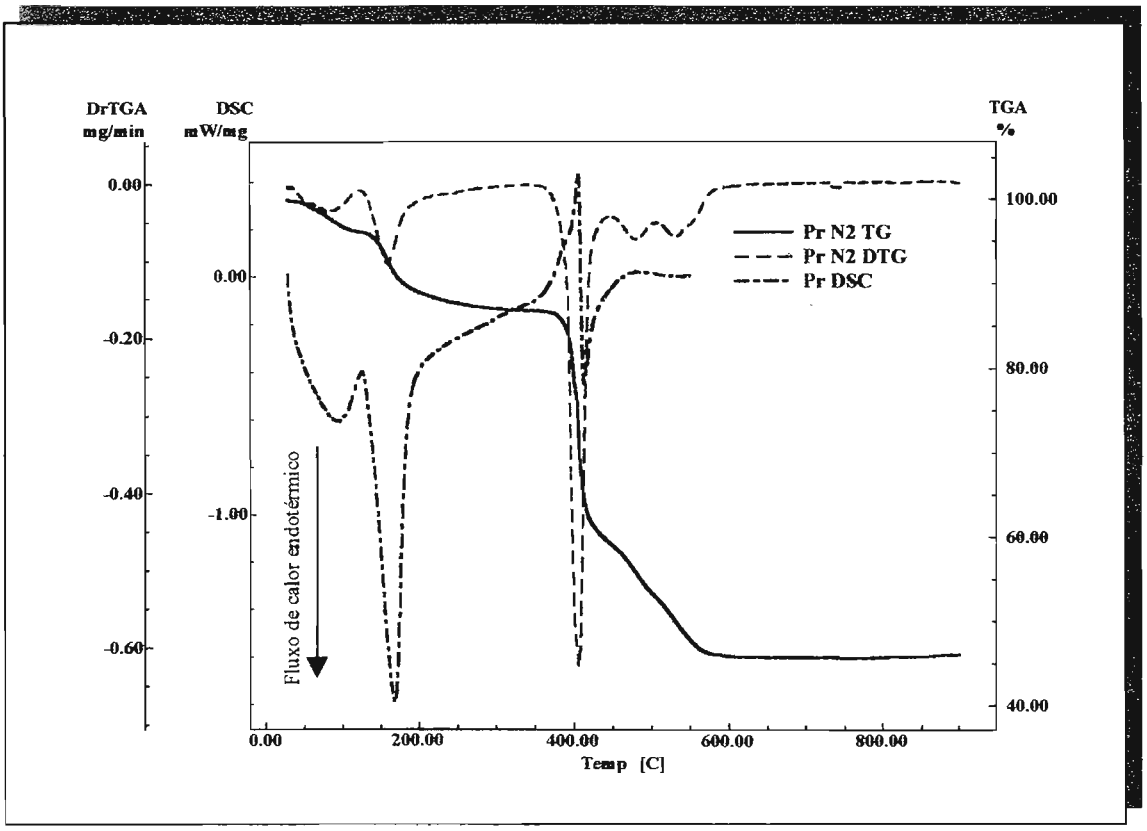


Figura 5.59 – Sobreposição das curvas TG/DTG e DSC do PrTA.3H_2O, obtidas sob atmosfera de nitrogênio.

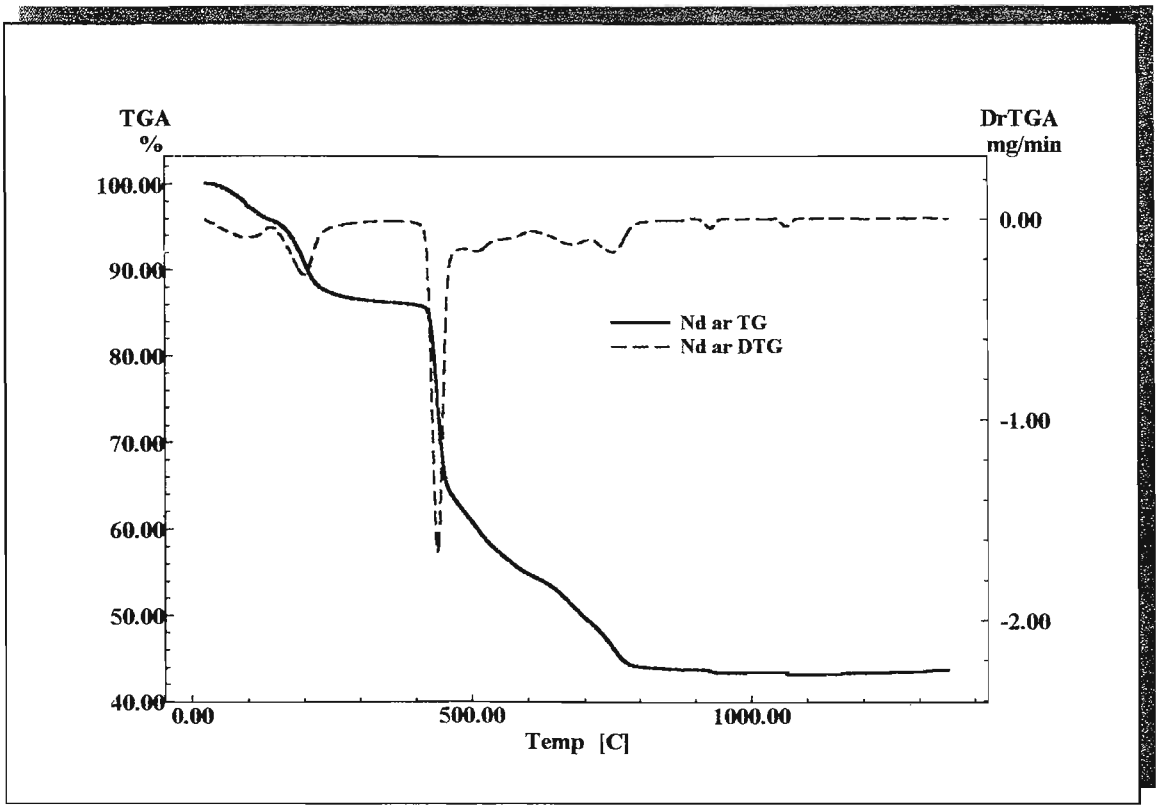


Figura 5.60 – Curvas TG/DTG do NdNTA.3H_2O obtidas sob atmosfera dinâmica de ar.

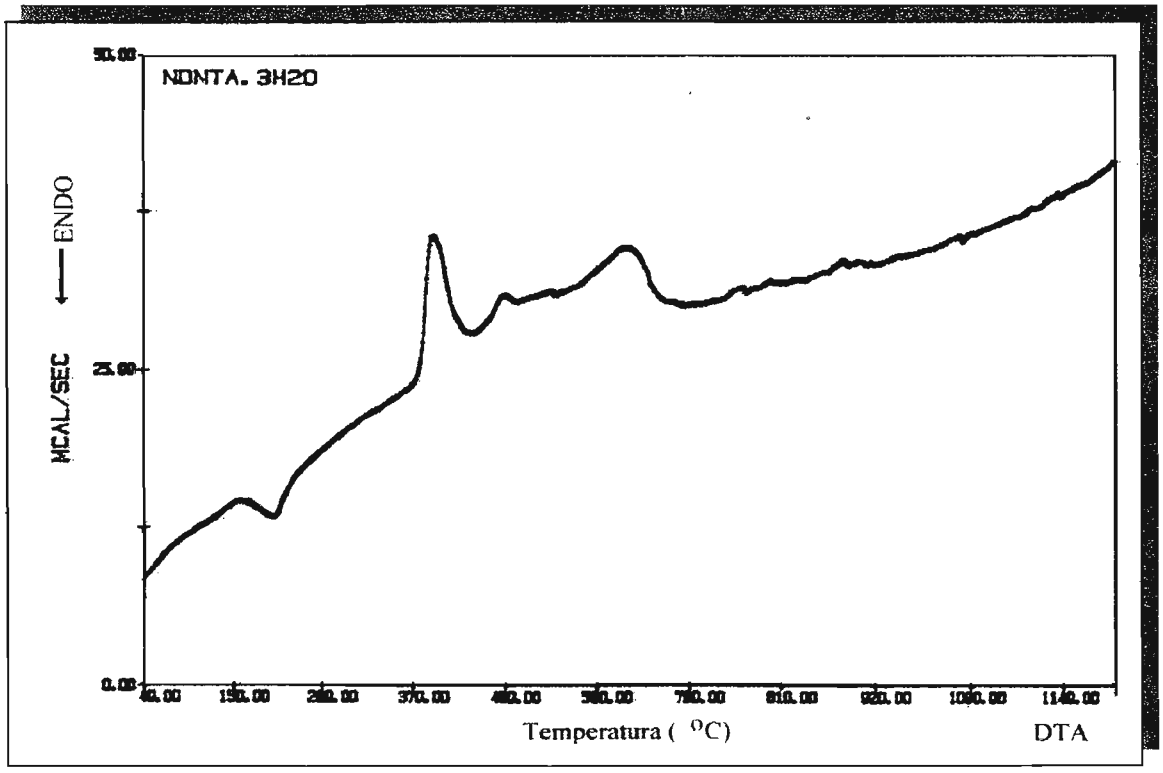


Figura 5.61 – Curva DTA do NdNTA.3H_2O obtida sob atmosfera dinâmica de ar.

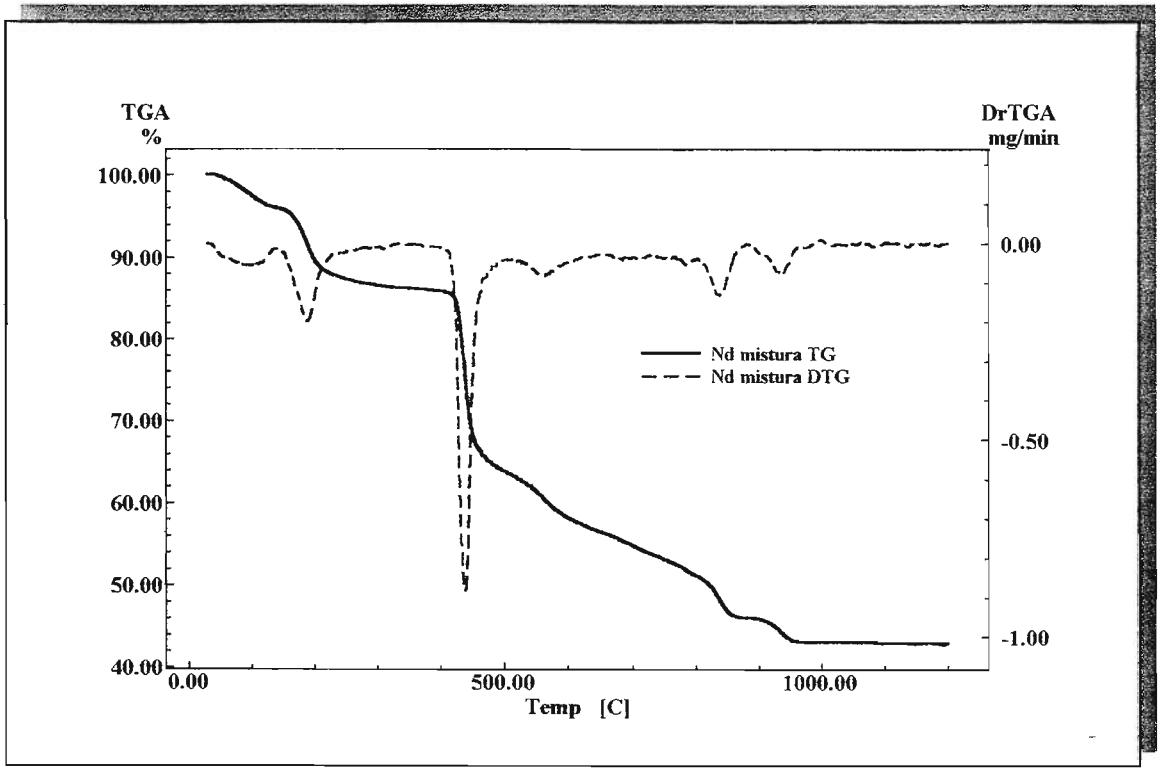


Figura 5.62–Curvas TG/DTG do NdNTA.3H_2O obtidas sob atmosfera mista de ar + CO_2.

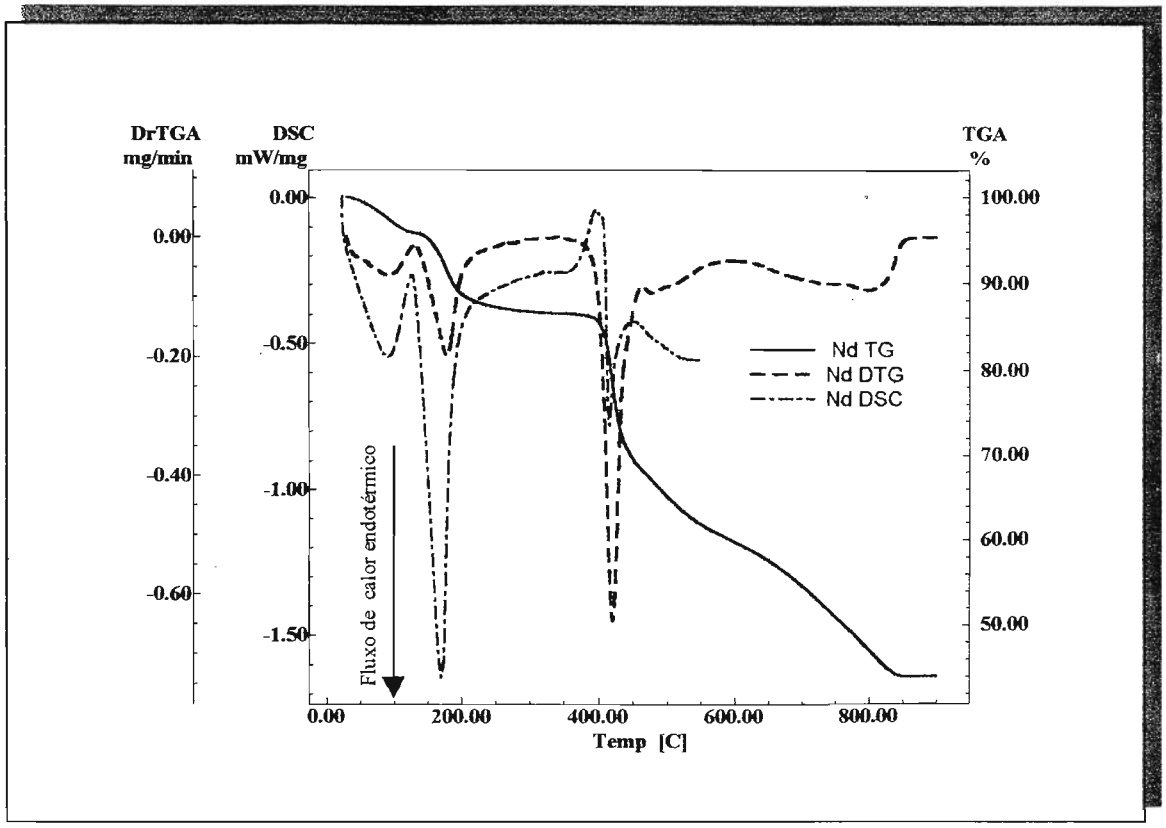


Figura 5.63 – Sobreposição das curvas TG/DTG e DSC do NdNTA.3H_2O obtidas sob atmosfera dinâmica de nitrogênio

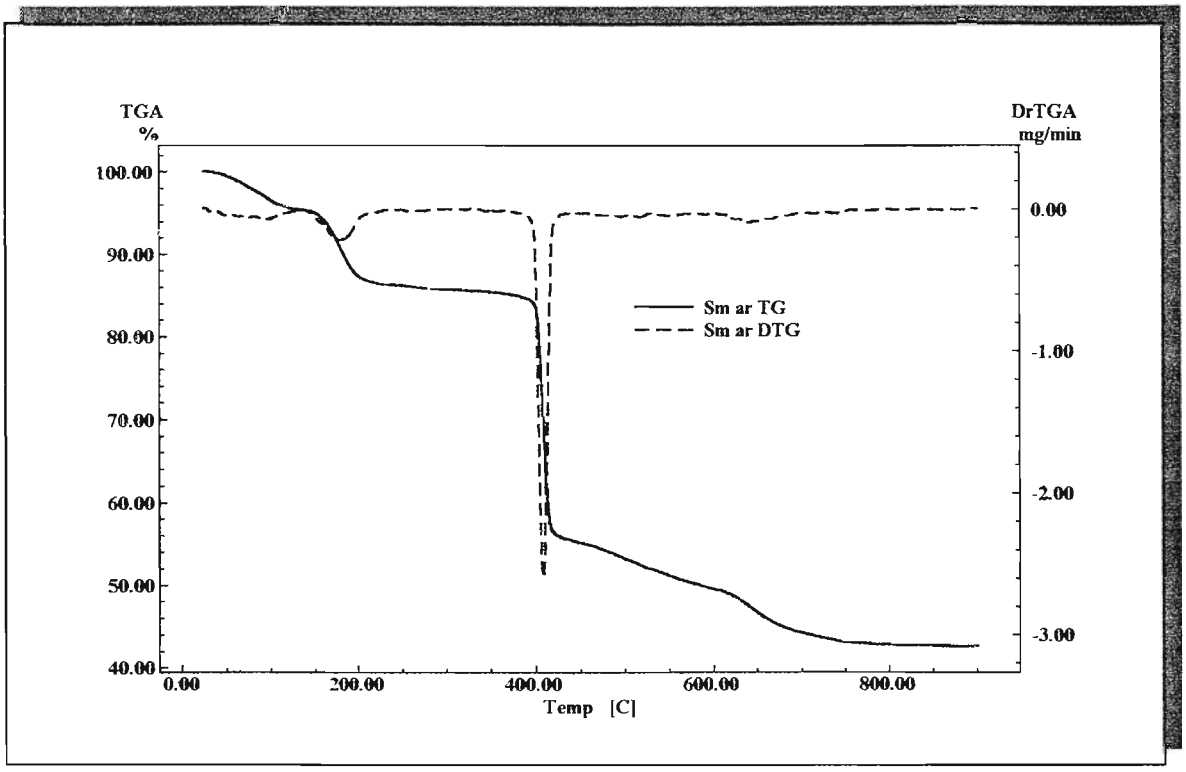


Figura 5.64 - Curvas TG/DTG do SmNTA. $3H_2O$ obtidas sob atmosfera dinâmica de ar.

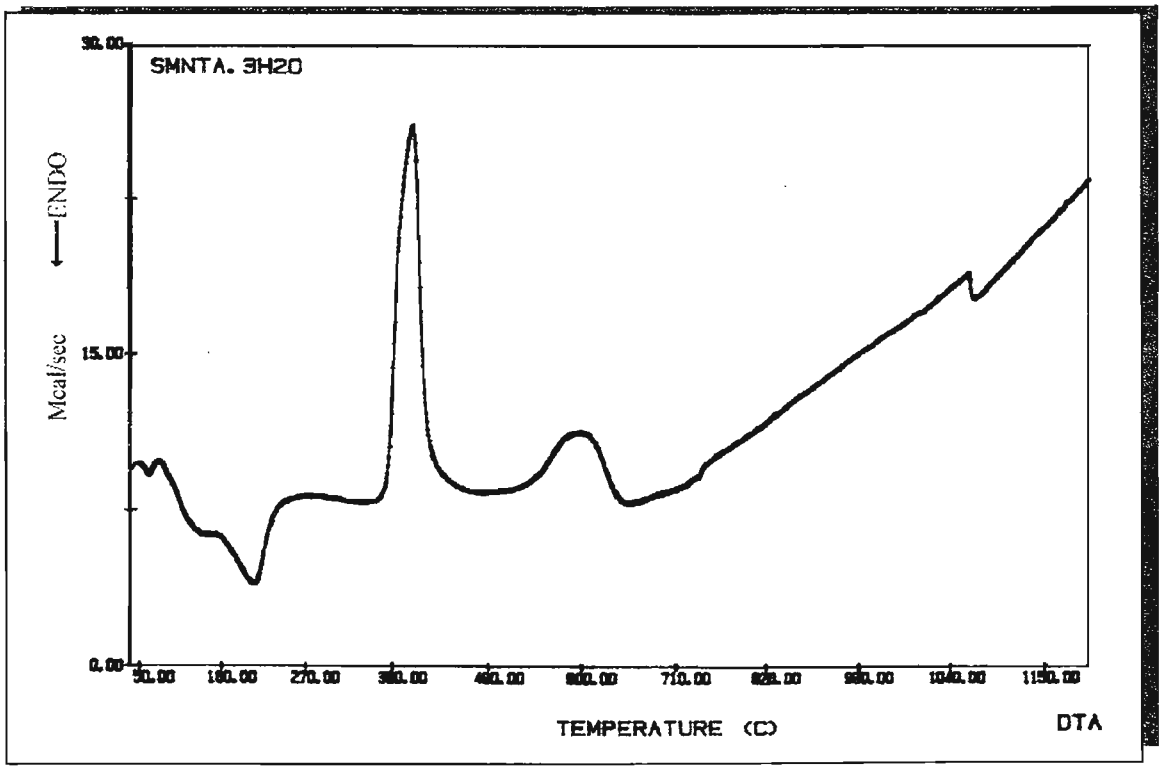


Figura 5.65 - Curva DTA do SmNTA. $3H_2O$ obtida sob atmosfera dinâmica de ar.

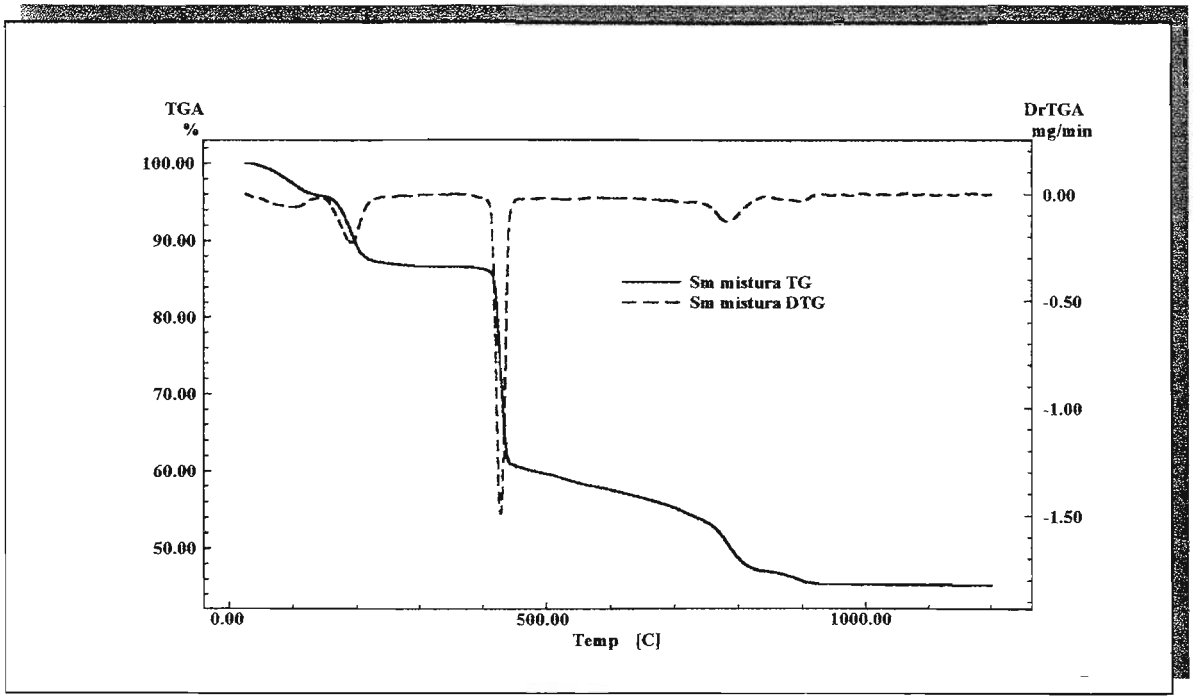


Figura 5.66-Curvas TG/DTG do SmNTA. $3H_2O$ obtidas sob atmosfera mista de ar + CO_2.

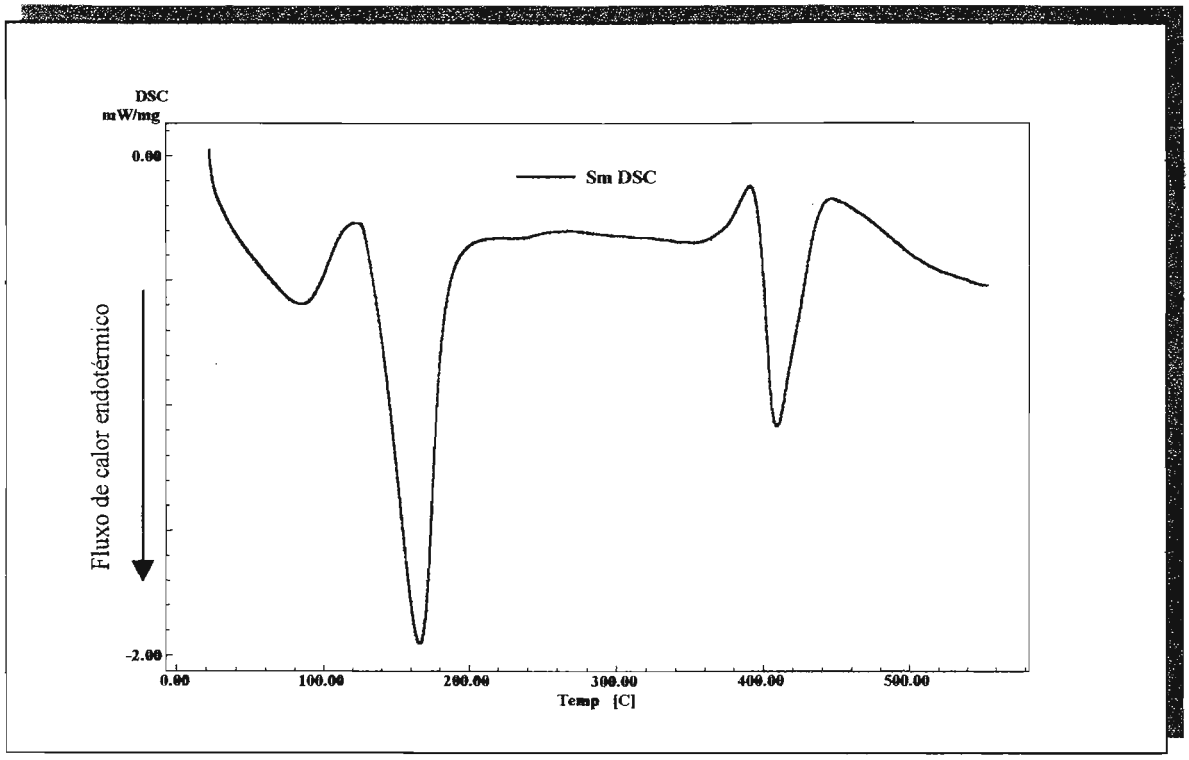


Figura 5.67 – Curva DSC do SmNTA.$3H_2O$ obtida sob atmosfera dinâmica de N_2.

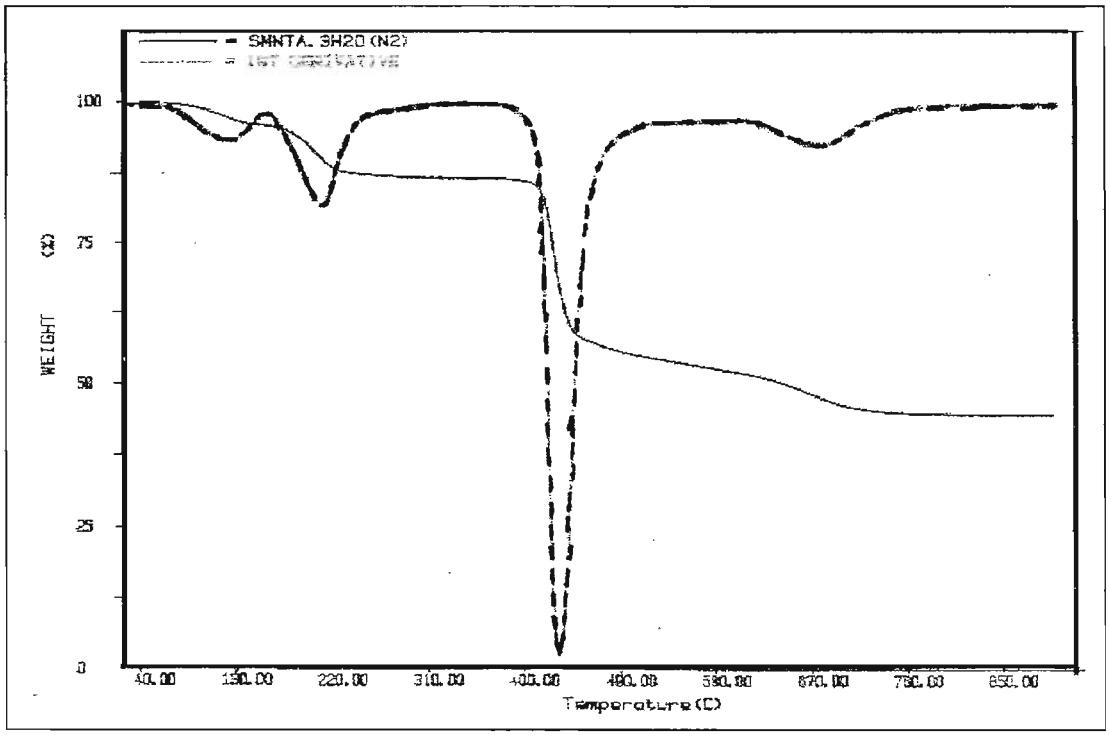


Figura 5.68 – Curvas TG/DTG do $SmNTA.3H_2O$ obtidas sob atmosfera dinâmica de N_2

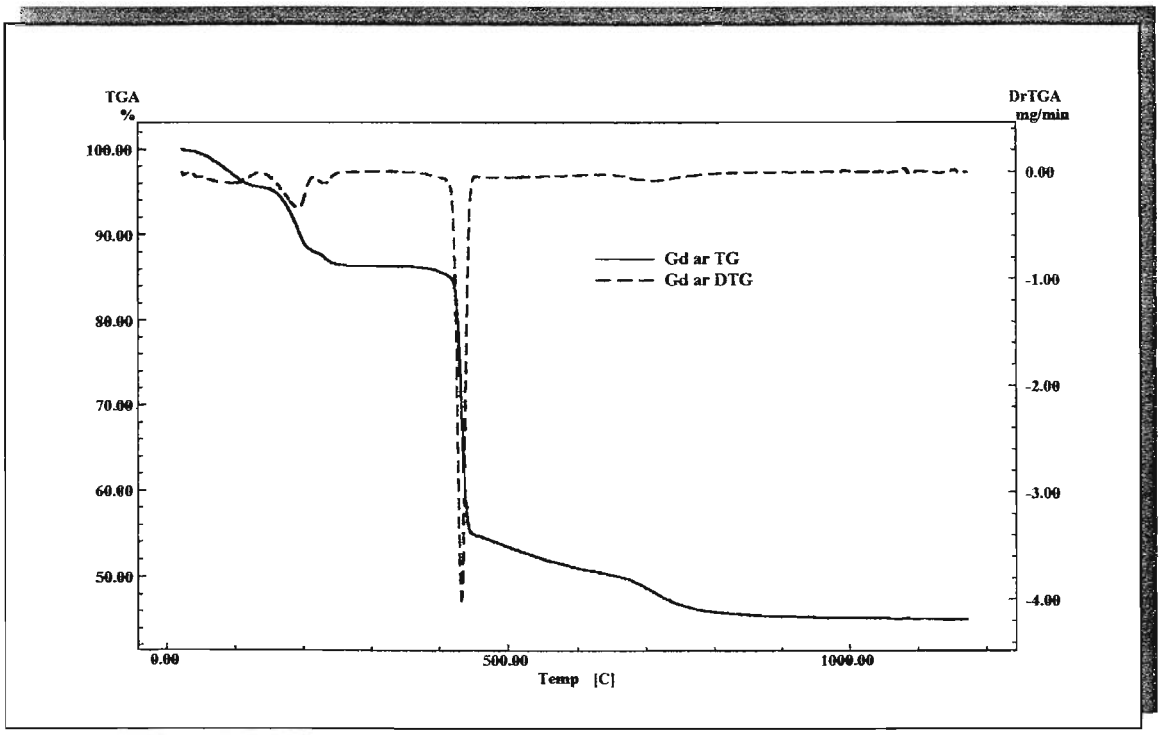


Figura 5.69–Curvas TG/DTG do GdNTA.3H$_2$O obtidas sob atmosfera dinâmica de ar.

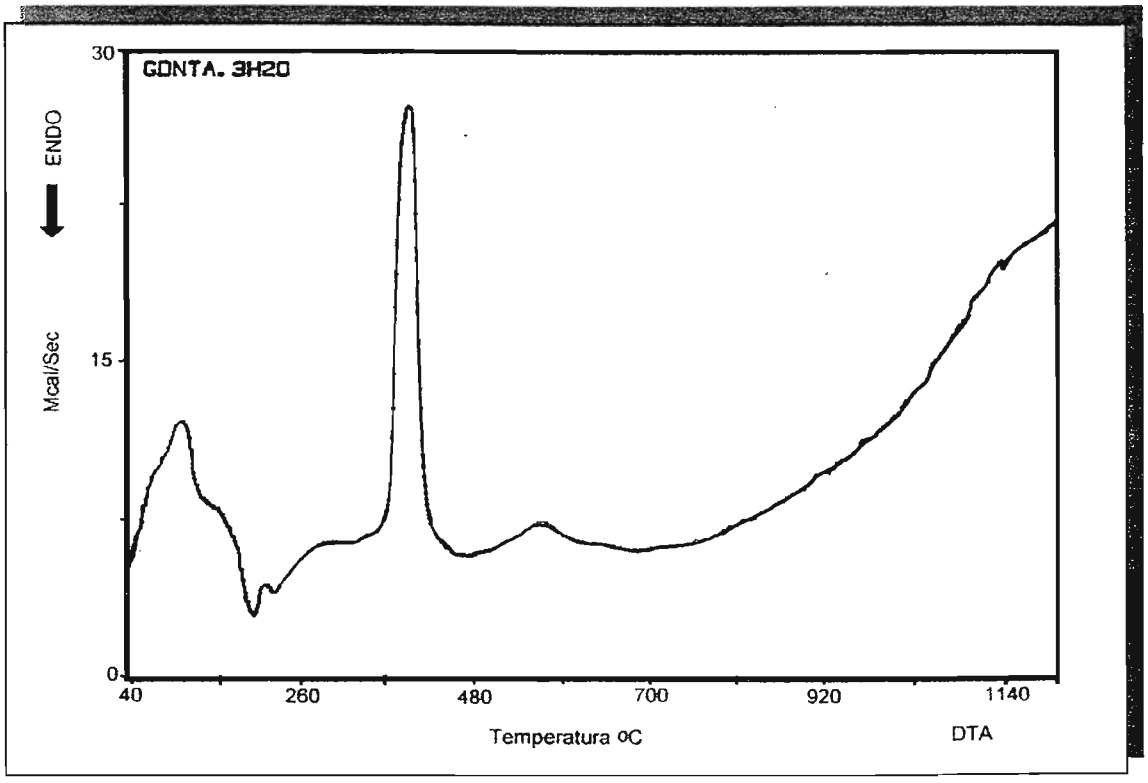


Figura 5.70 - Curva DTA do GdNTA.3H$_2$O obtida sob atmosfera dinâmica de ar.

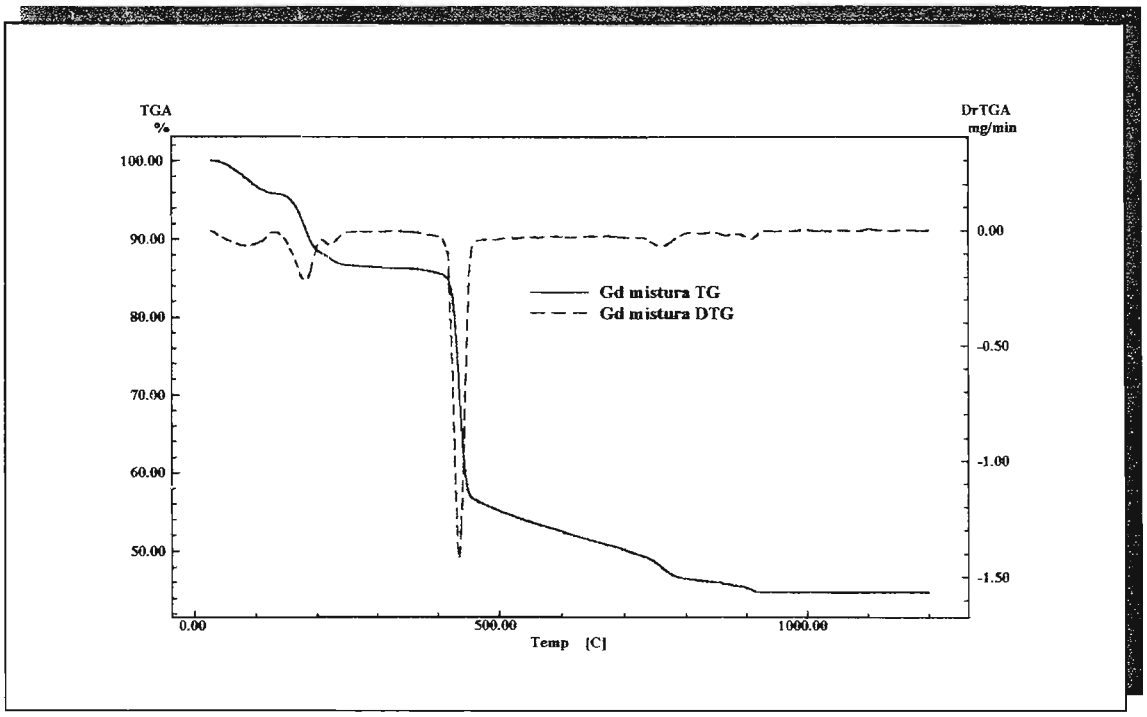


Figura 5.71- Curva TG/DTG do GdNTA. $3H_2O$ obtidas sob atmosfera mista de ar + CO_2.

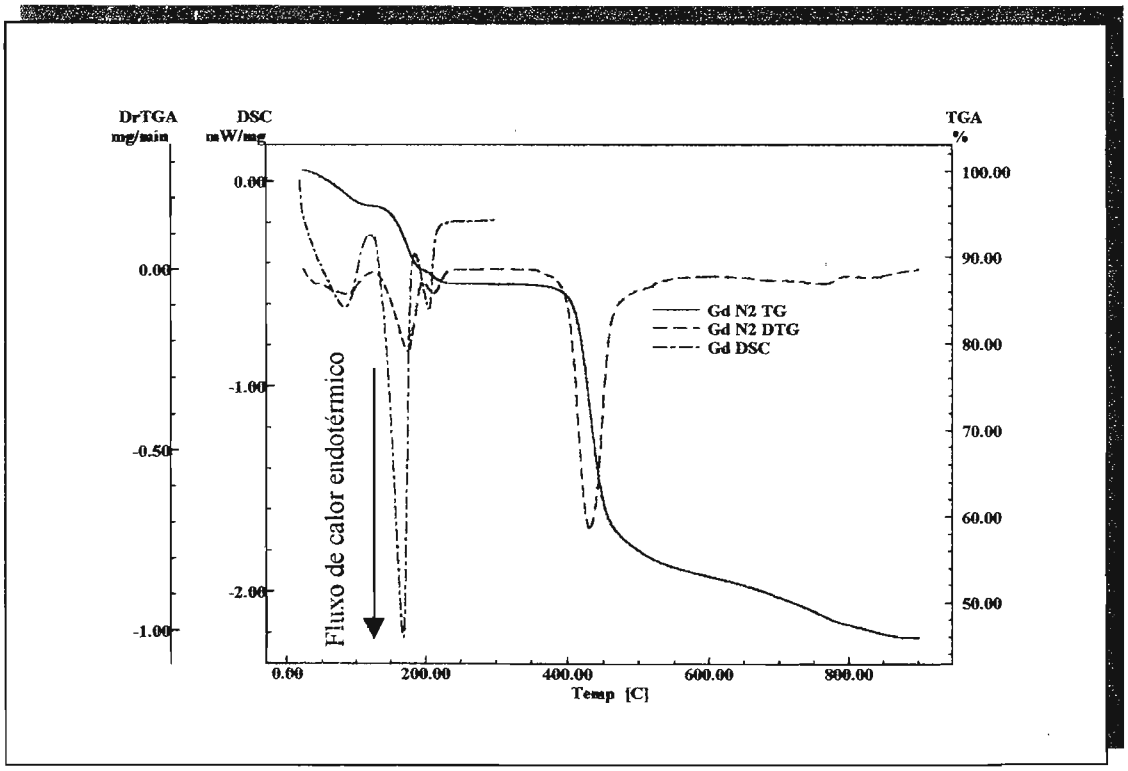


Figura 5.72–Sobreposição das curvas TG/DTG e DSC do GdNTA.$3H_2O$ obtidas sob atmosfera dinâmica de N_2.

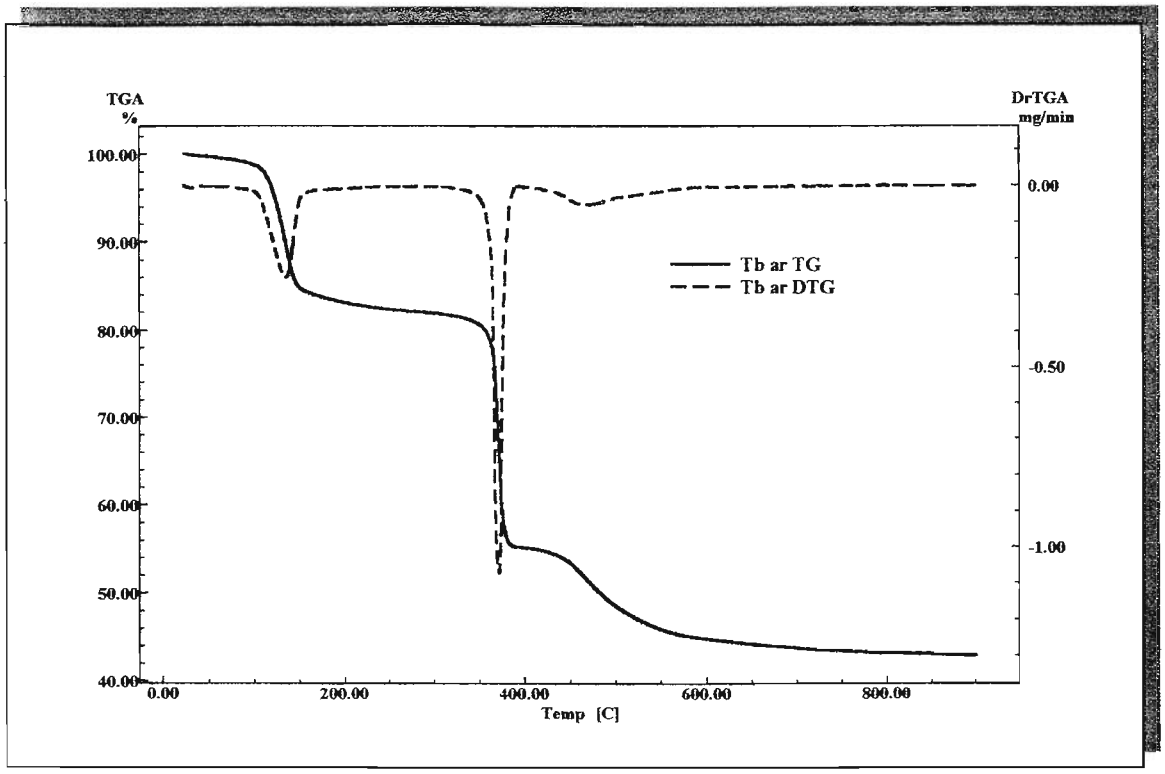


Figura 5.73–Curva TG/DTG do TbNTA.4H_2O obtidas sob atmosfera dinâmica de ar .

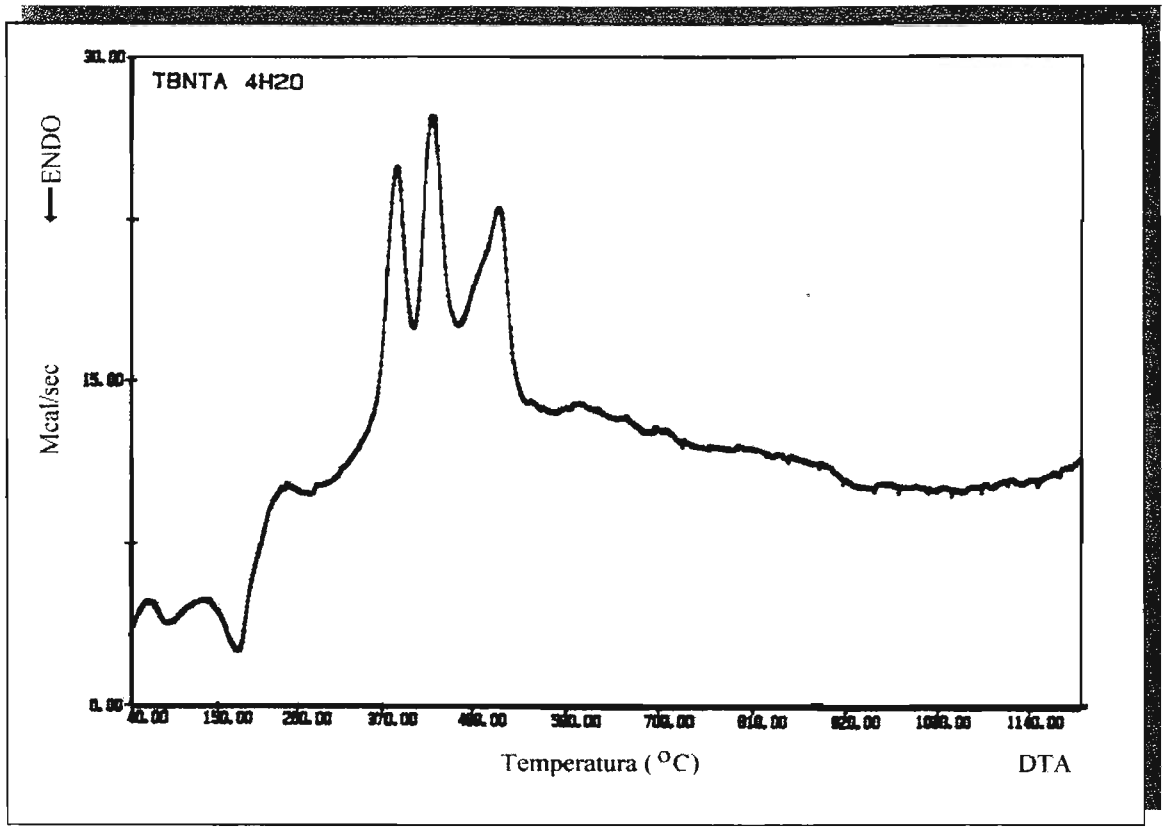


Figura 5.74–Curva DTA do TbNTA.4H_2O obtida sob atmosfera dinâmica de ar .

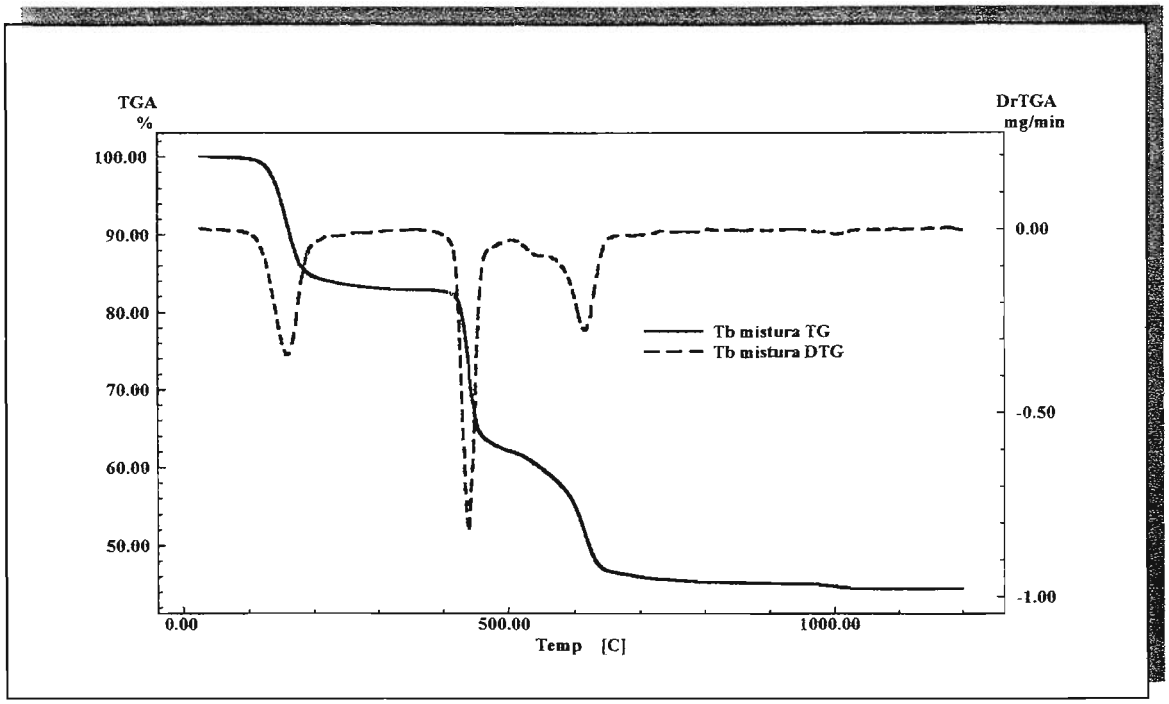


Figura 5.75 – Curva TG/DTG do TbNTA.4H_2O obtidas sob atmosfera mista de ar + CO_2 .

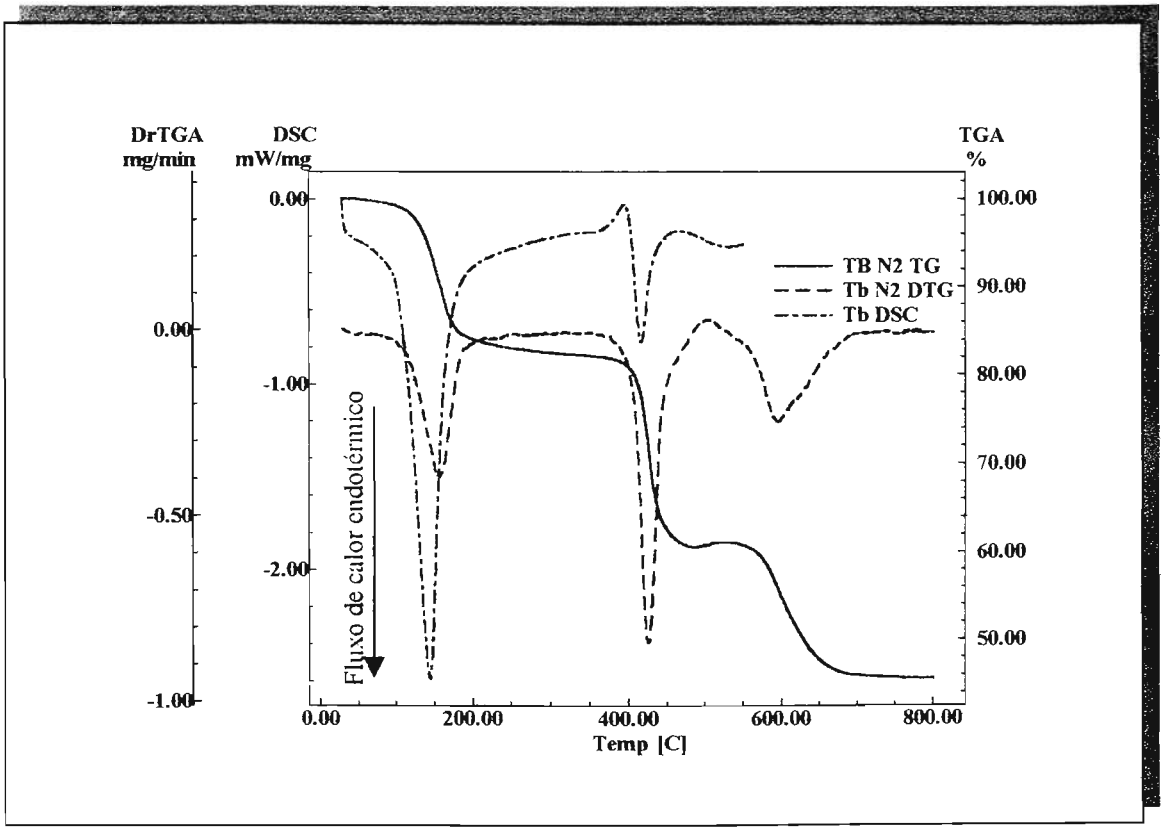


Figura 5.76–Sobreposição das curvas TG/DTG e DSC do TbNTA.4H_2O obtidas sob atmosfera dinâmica de N_2 .

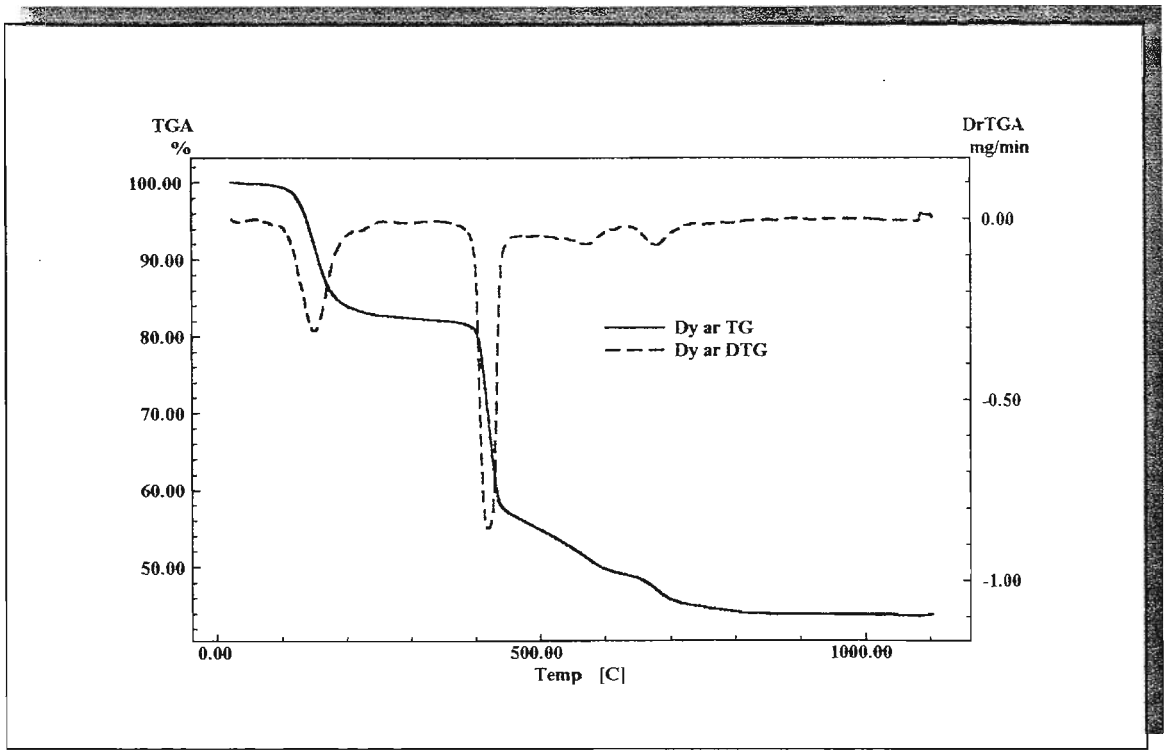


Figura 5.77 –Curvas TG/DTG do DyNTA.4H_2O obtidas sob atmosfera dinâmica de ar .

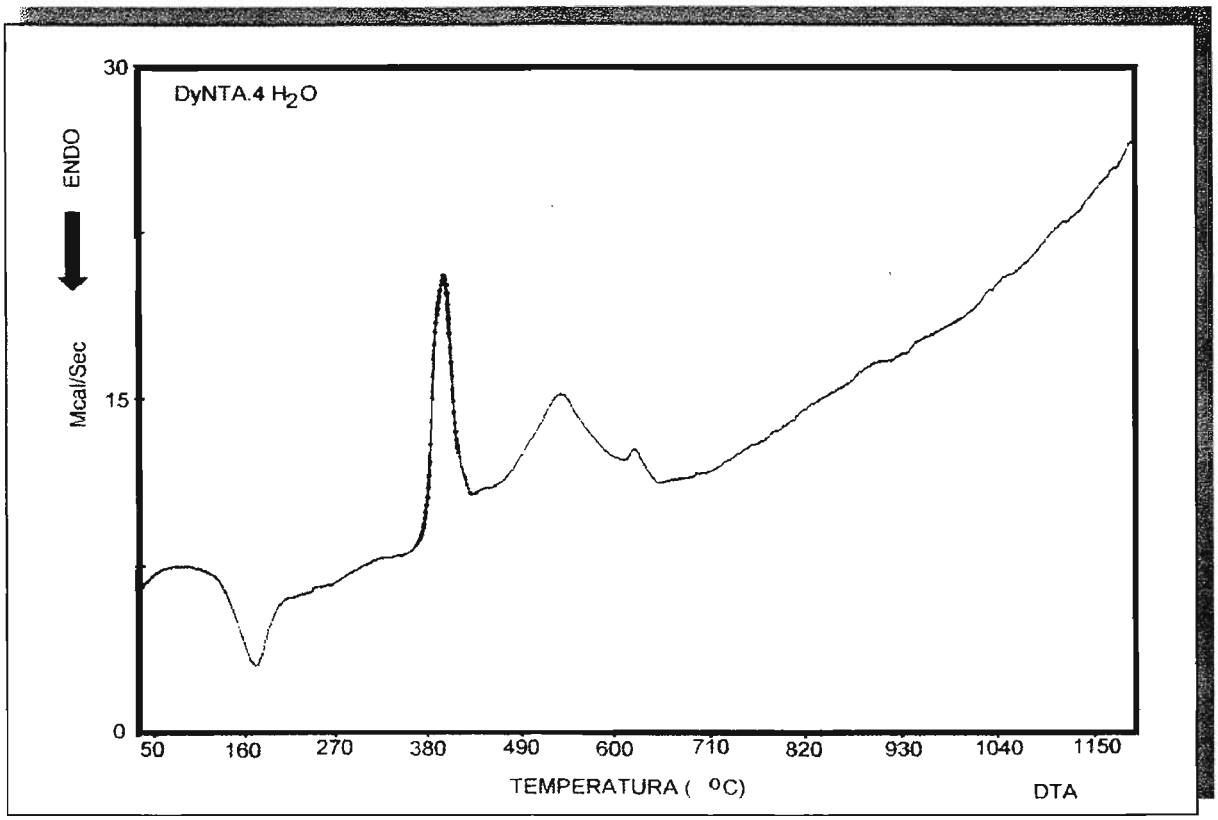


Figura 5.78 – Curva DTA do DyNTA.4H_2O obtida sob atmosfera dinâmica de ar

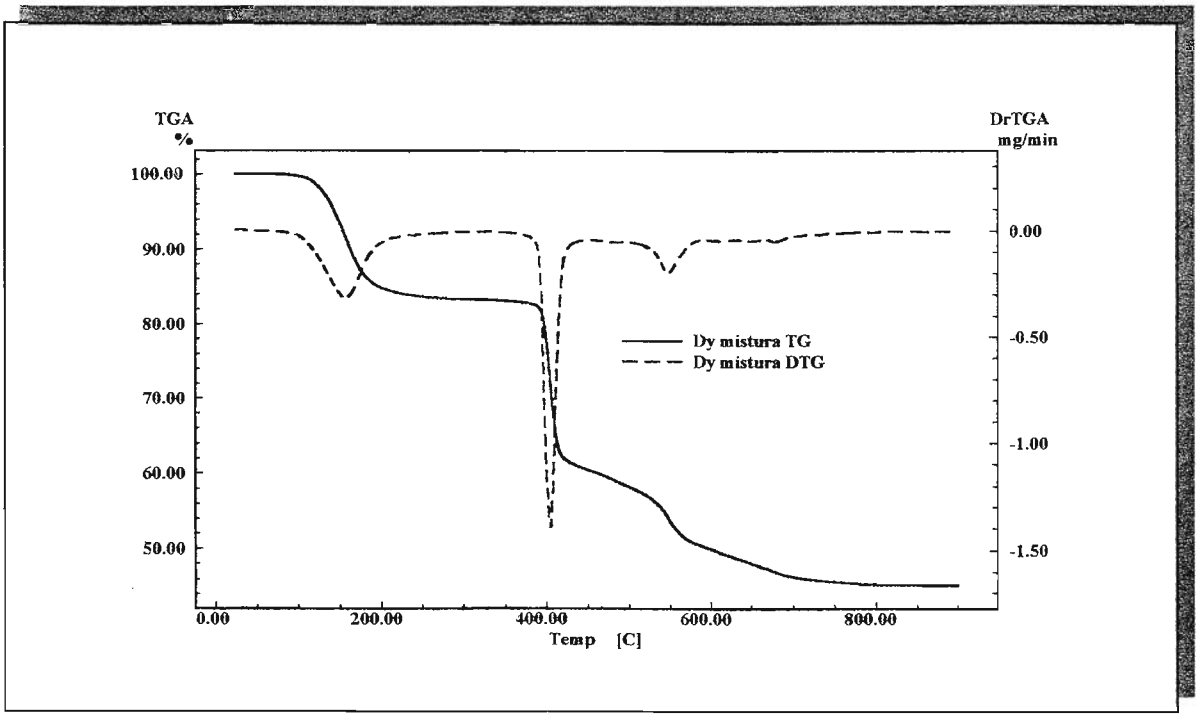


Figura 5.79 - Curvas TG/DTG do DyNTA.4H_2O obtidas sob atmosfera mista de ar + CO_2.

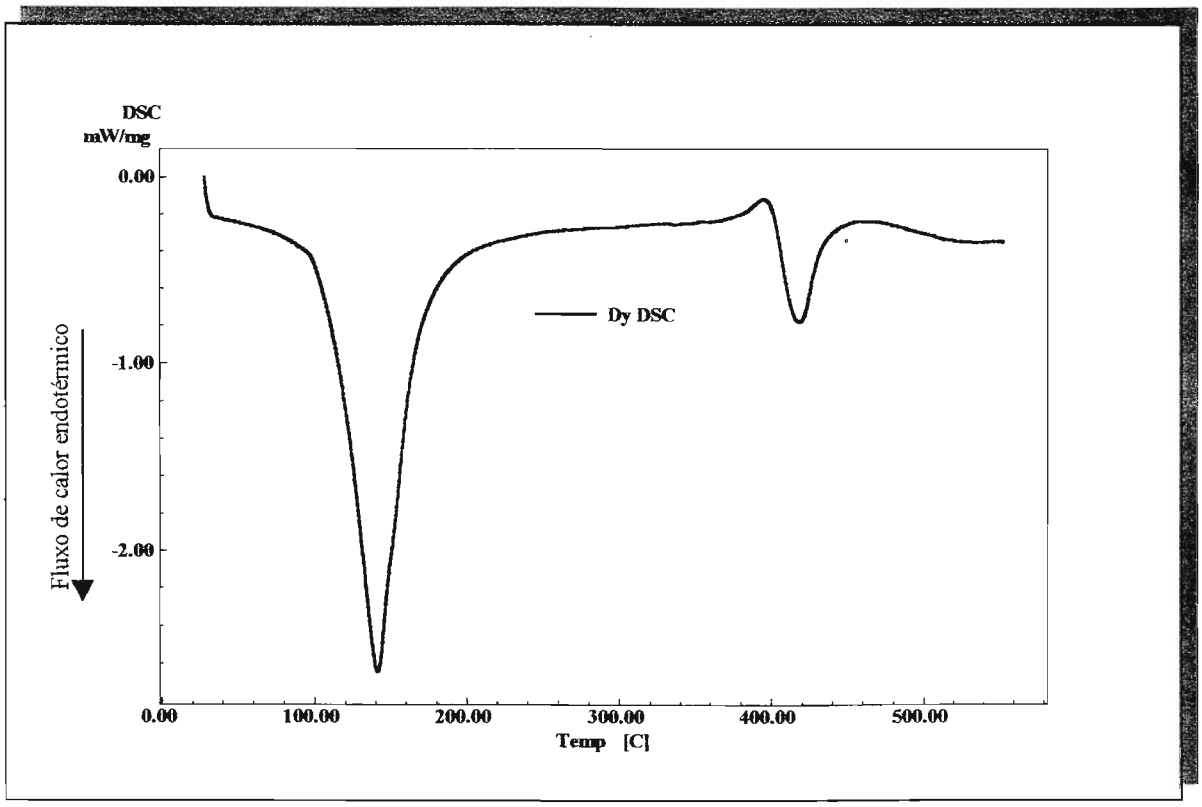


Figura 5.80 – Curva DSC do DyNTA.4H_2O obtida sob atmosfera dinâmica de N_2

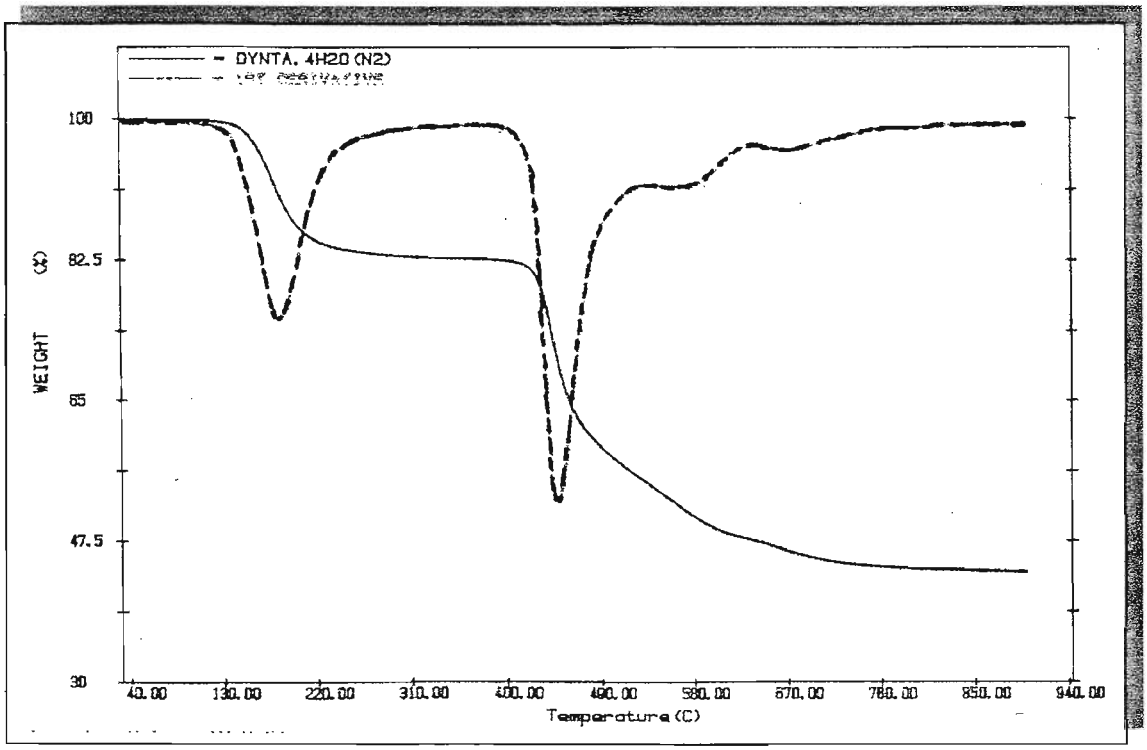


Figura 5.81 – Curvas TG/DTG do DyNTA.4H_2O obtida sob atmosfera dinâmica de N_2

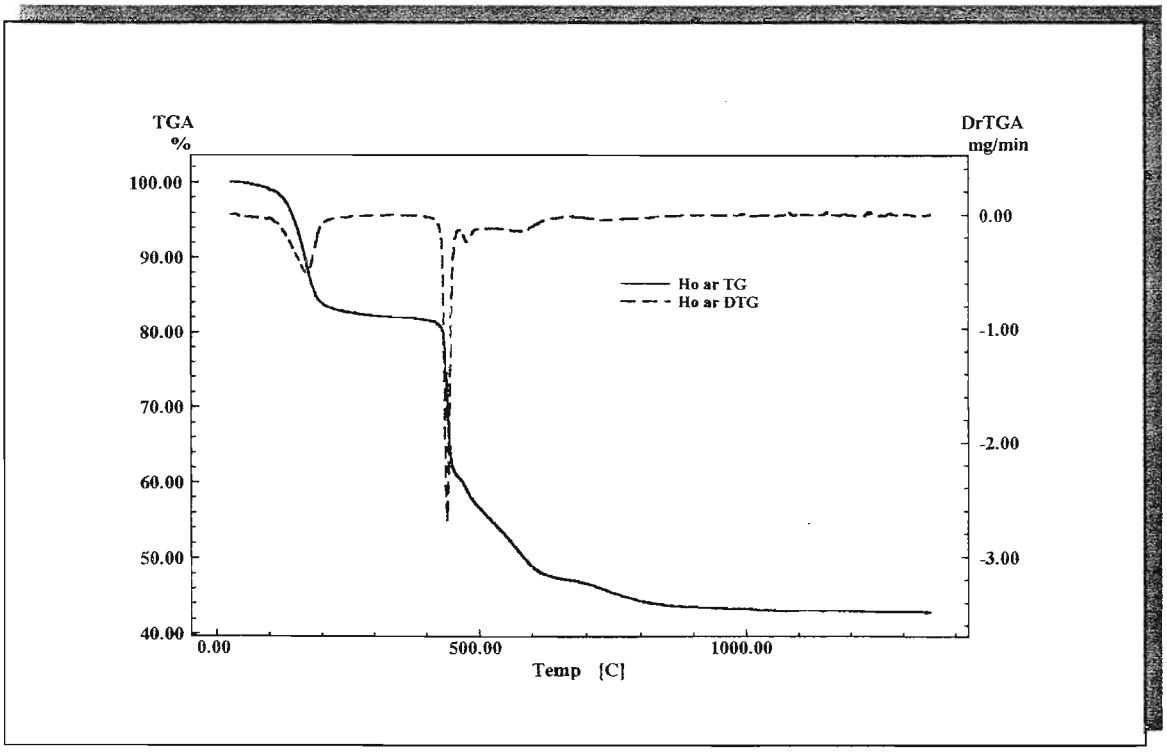


Figura 5.82–Curvas TG/DTG do HoNTA.4H_2O obtidas sob atmosfera dinâmica de ar

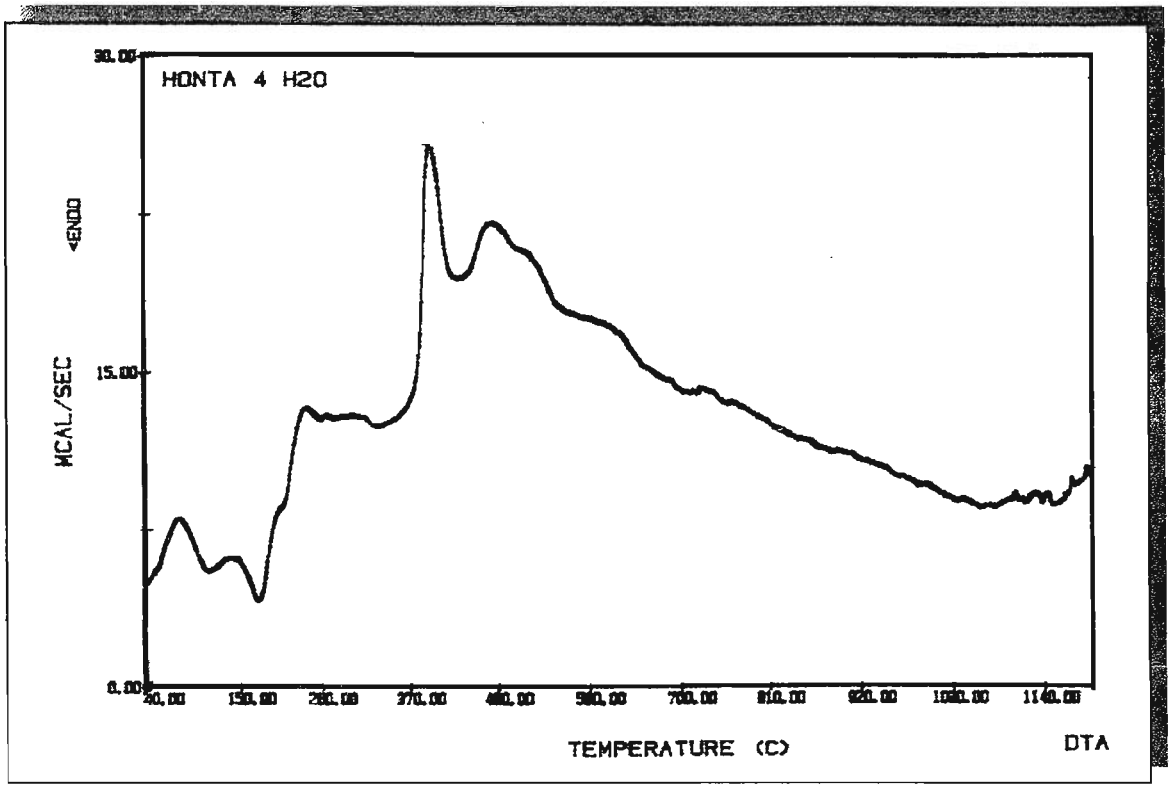


Figura 5.83–Curva DTA do HoNTA.4H_2O obtida sob atmosfera dinâmica de ar

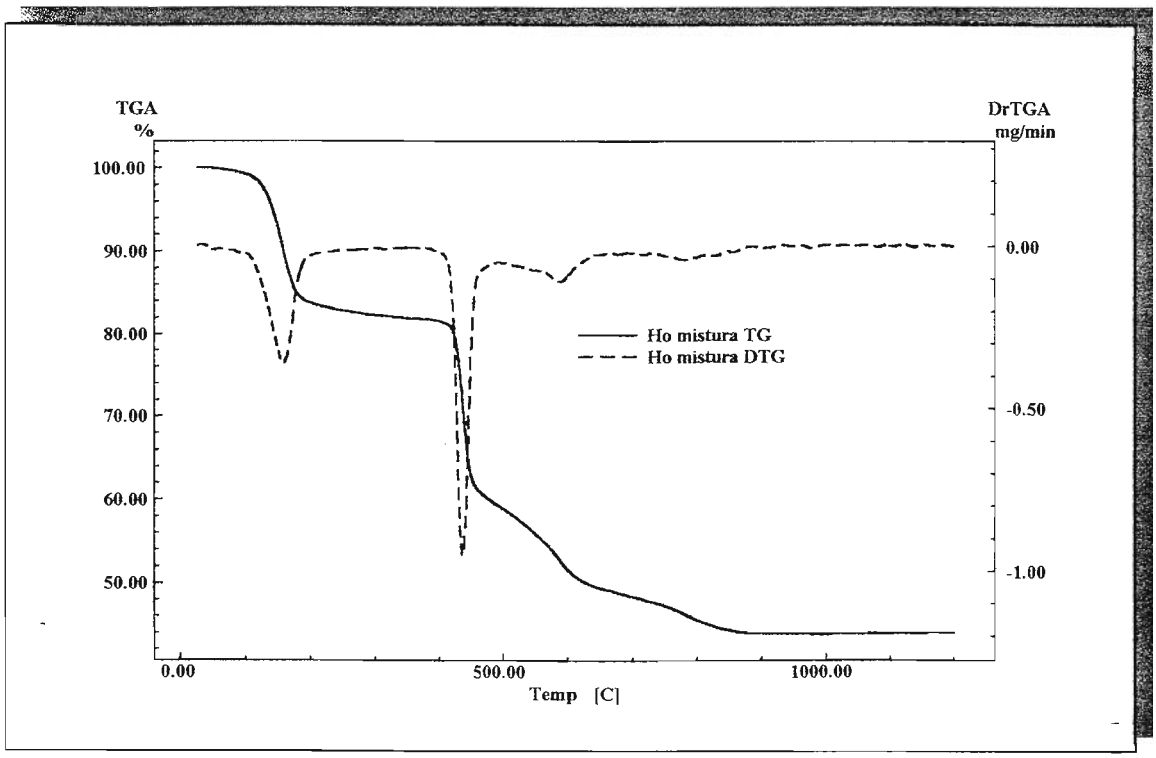


Figura 5.84 - Curva TG/DTG do HoNTA.4H_2O obtidas sob atmosfera mista de ar +CO_2.

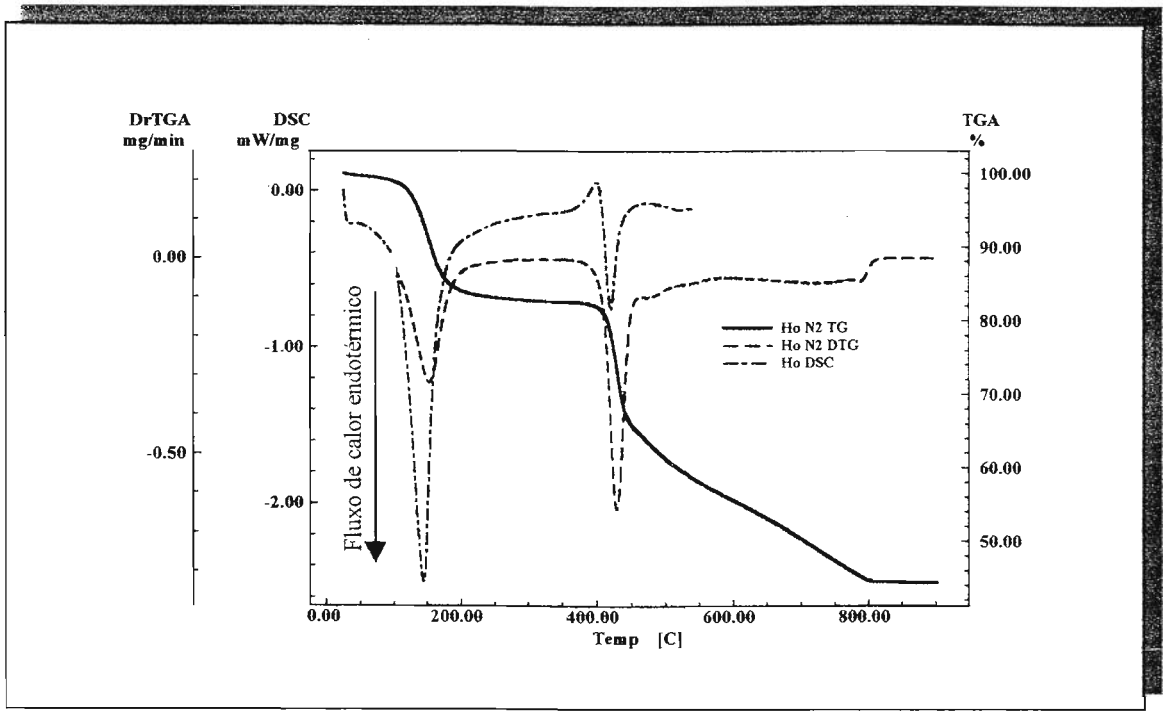


Figura 5.85 - Sobreposição das curvas TG/DTG e DSC do HoNTA.4H_2O obtidas sob atmosfera dinâmica de N_2

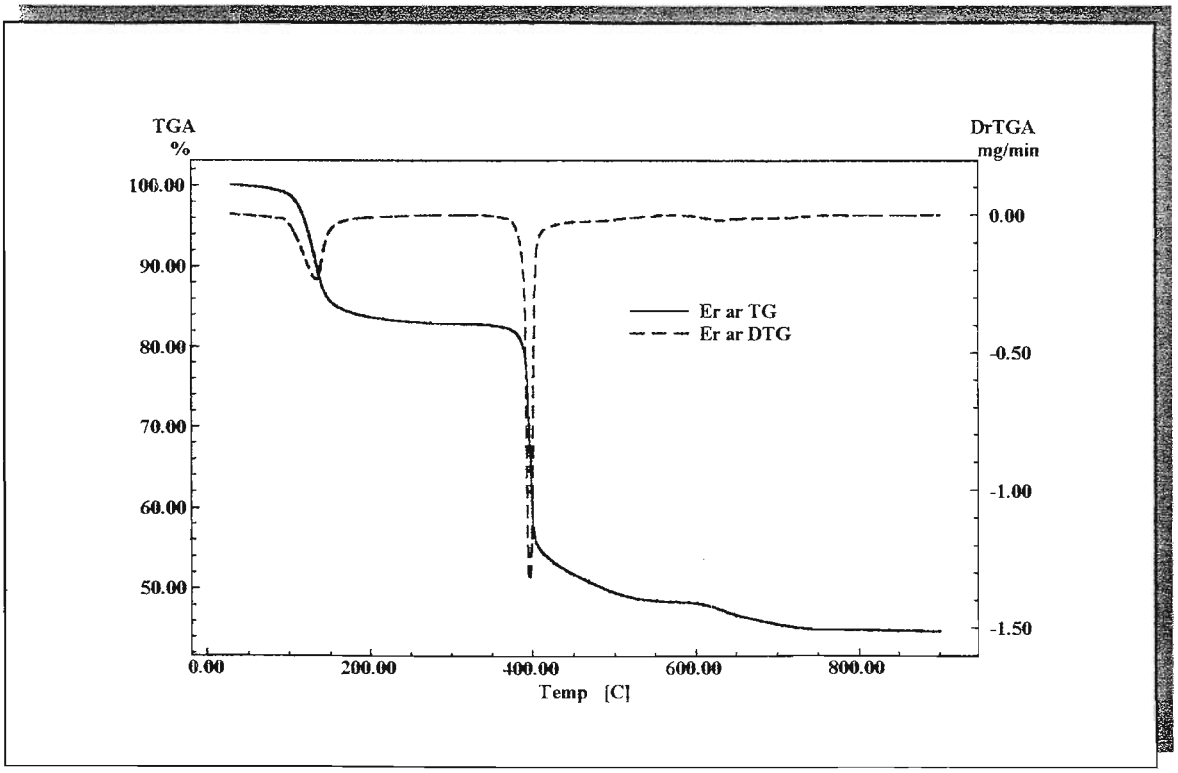


Figura 5.86 - Curva TG/DTG do ErNTA.4H_2O obtidas sob atmosfera dinâmica de ar.

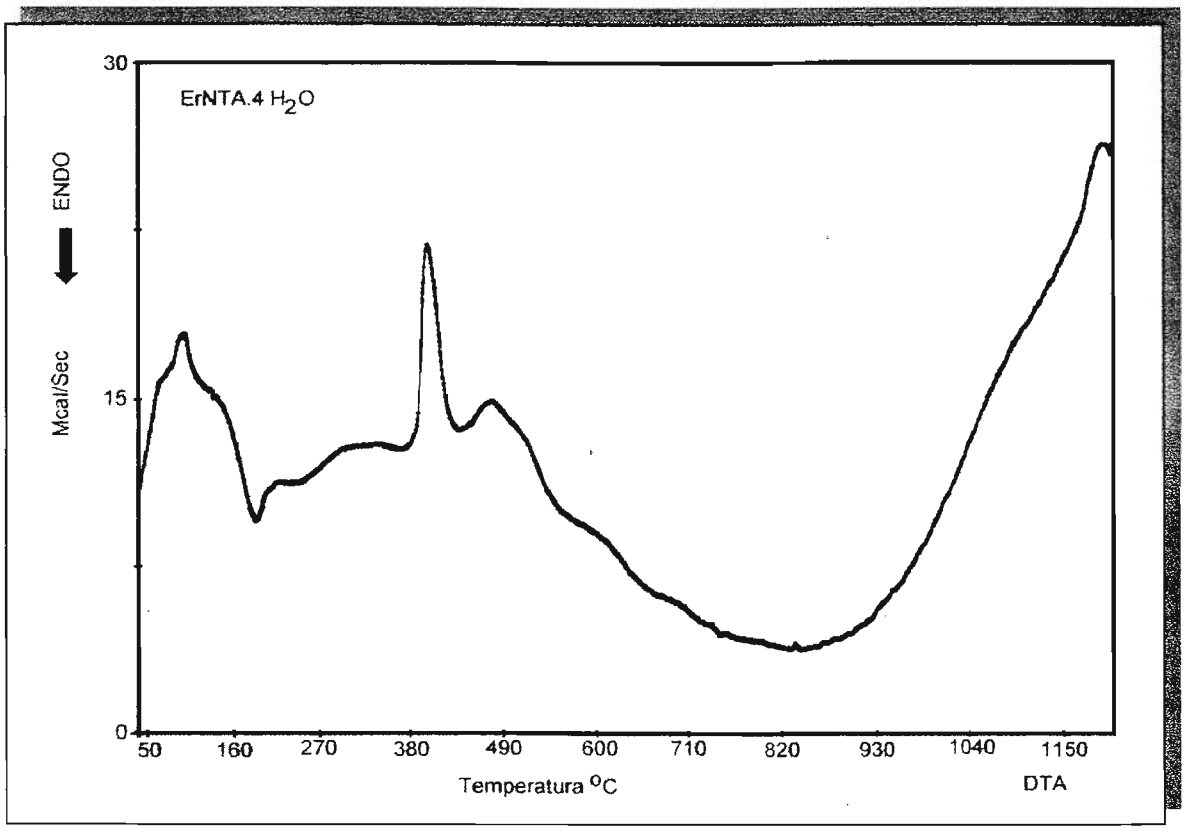


Figura 5.87 - Curva DTA do ErNTA.4H_2O obtida sob atmosfera dinâmica de ar.

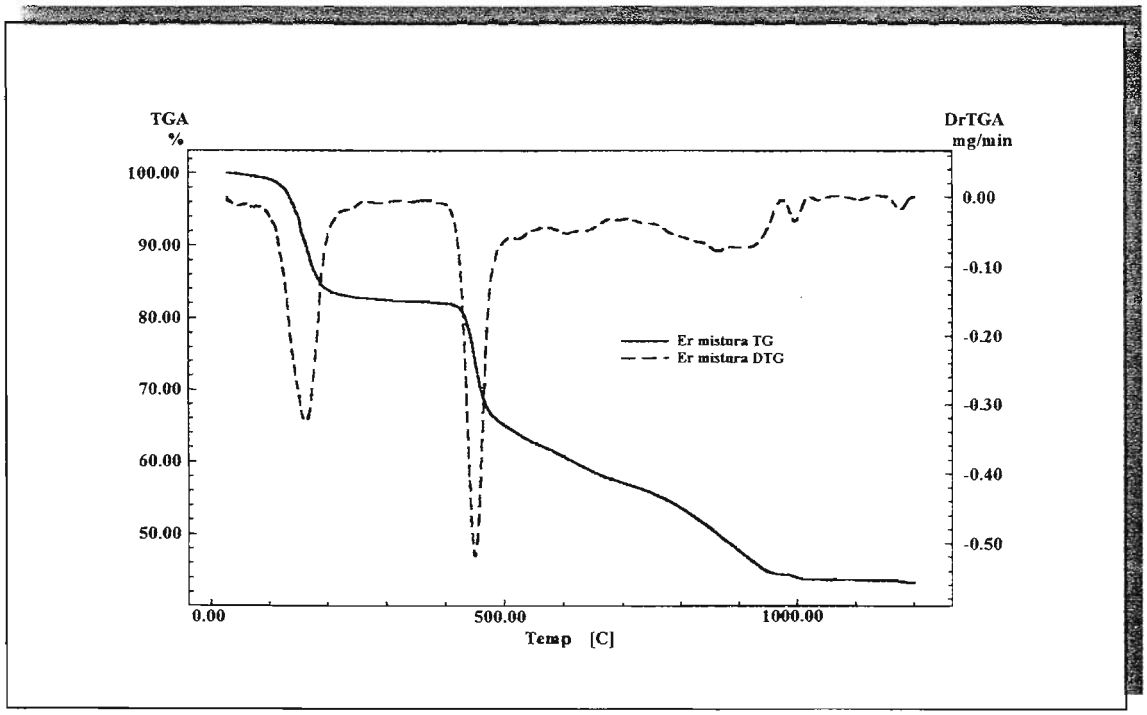


Figura 5.88 - Curvas TG/DTG do ErNTA.4H_2O obtidas sob atmosfera mista de ar + CO_2

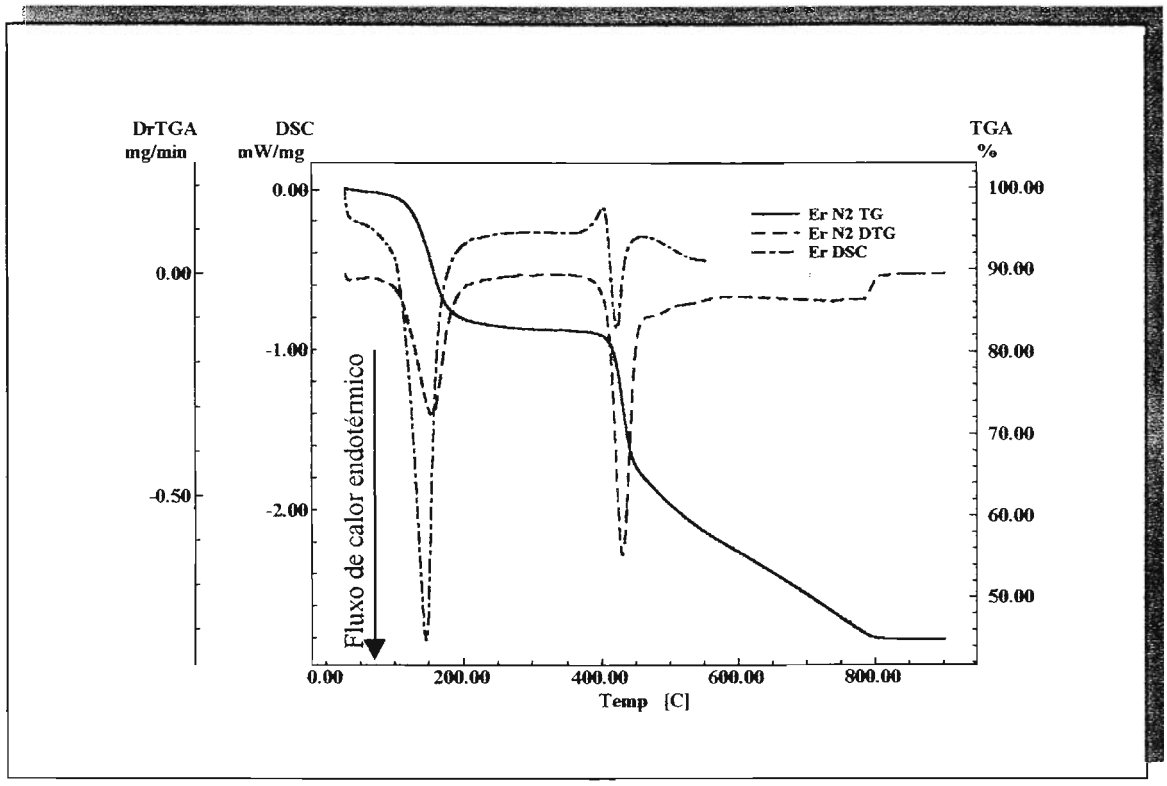


Figura 5.89 - Sobreposição das curvas TG/DTG e DSC do ErNTA.4H_2O obtidas sob atmosfera dinâmica de N_2.

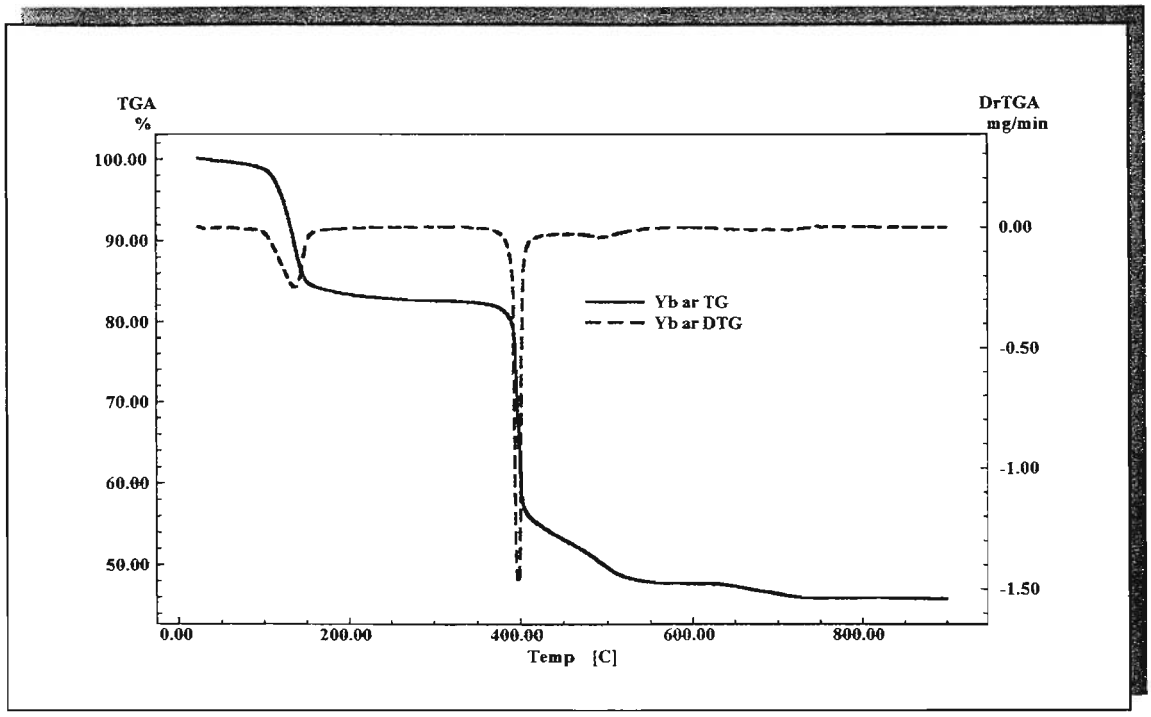


Figura 5.90- Curva TG/DTG do YbNTA.4 H_2O obtidas sob atmosfera dinâmica de ar.

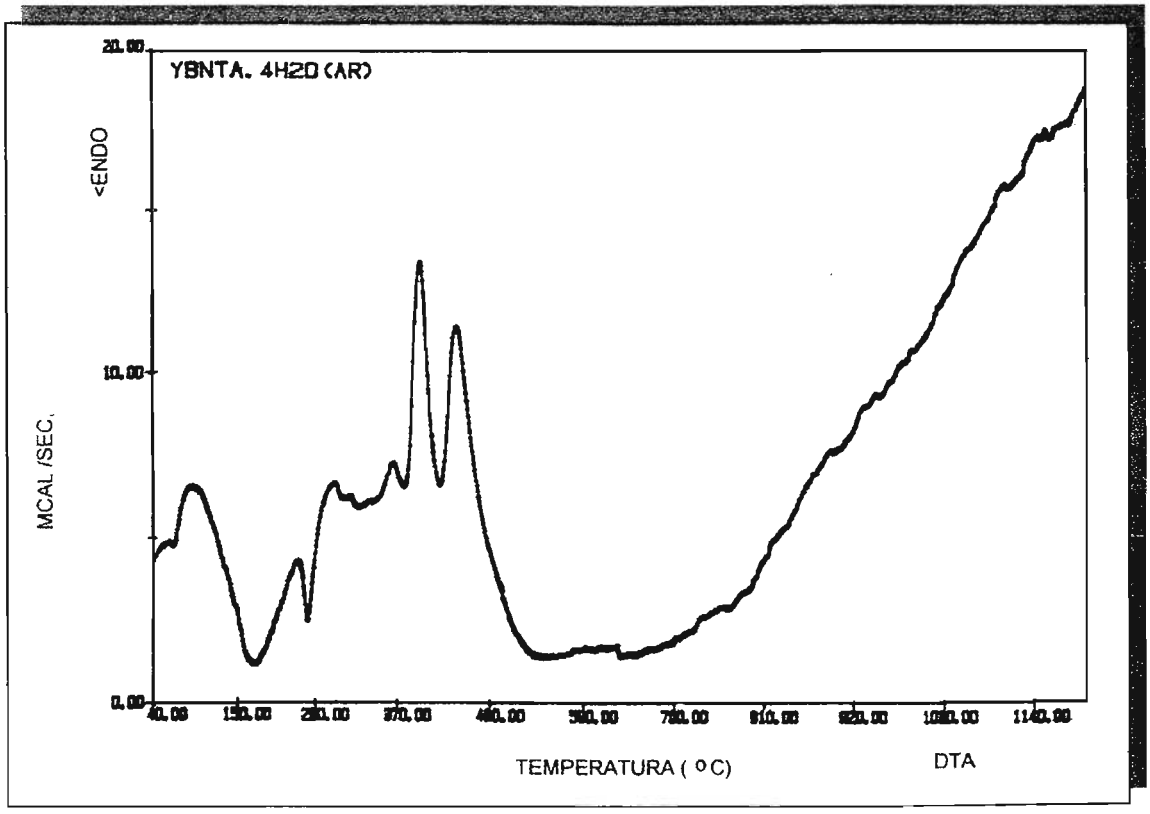


Figura 5.91 - Curva DTA do YbNTA.4H_2O obtida sob atmosfera dinâmica de ar.

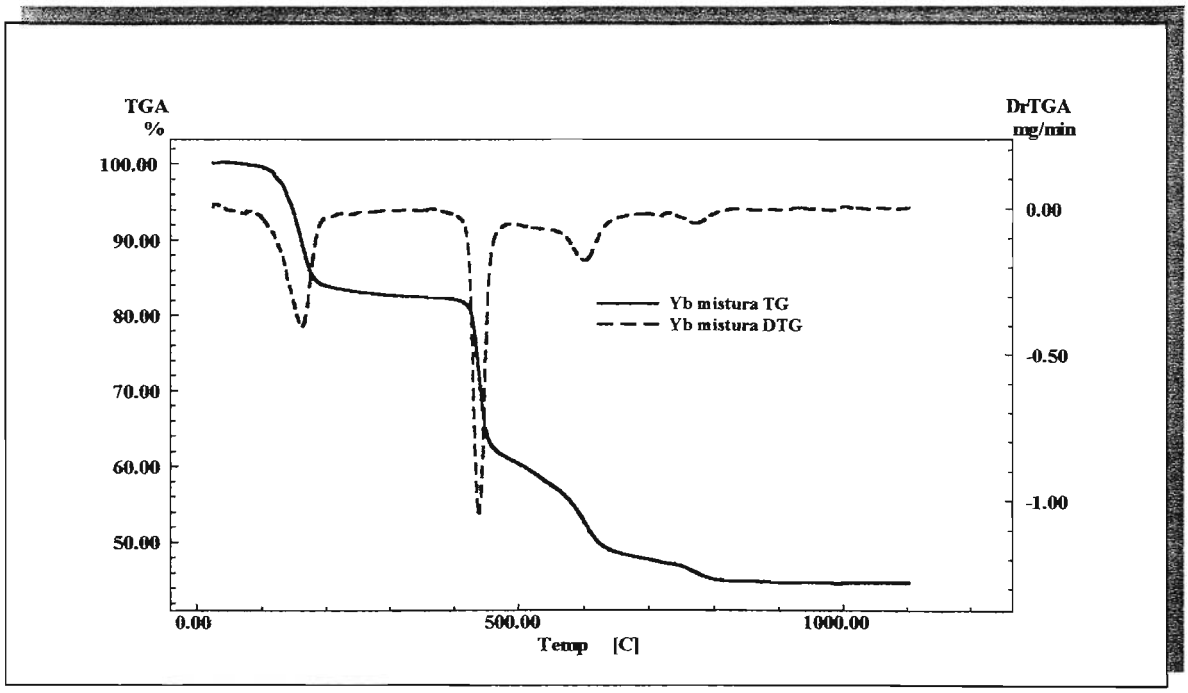


Figura 5.92 - Curva TG/DTG do YbNTA.4H_2O obtidas sob atmosfera mista de ar + CO_2

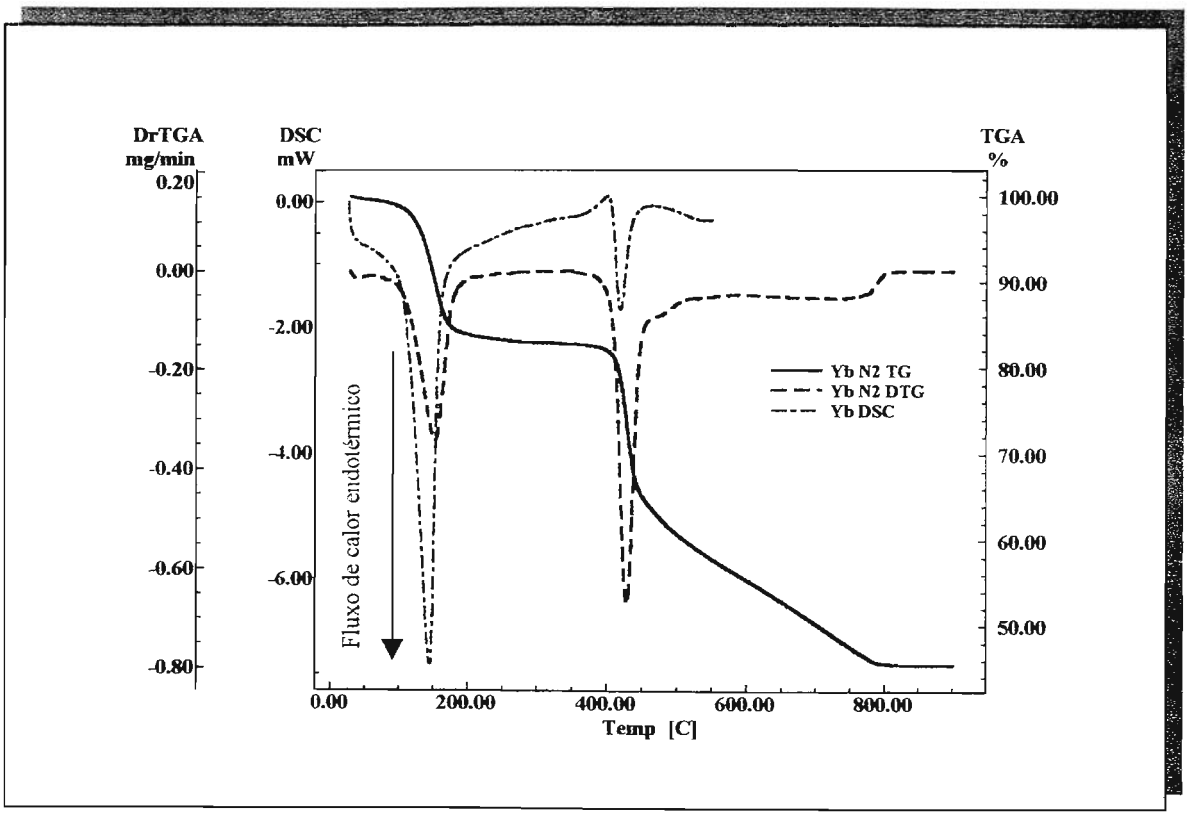


Figura 5.93 - Sobreposição das curvas TG/DTG e DSC do YbNTA.4H_2O obtidas sob atmosfera dinâmica N_2

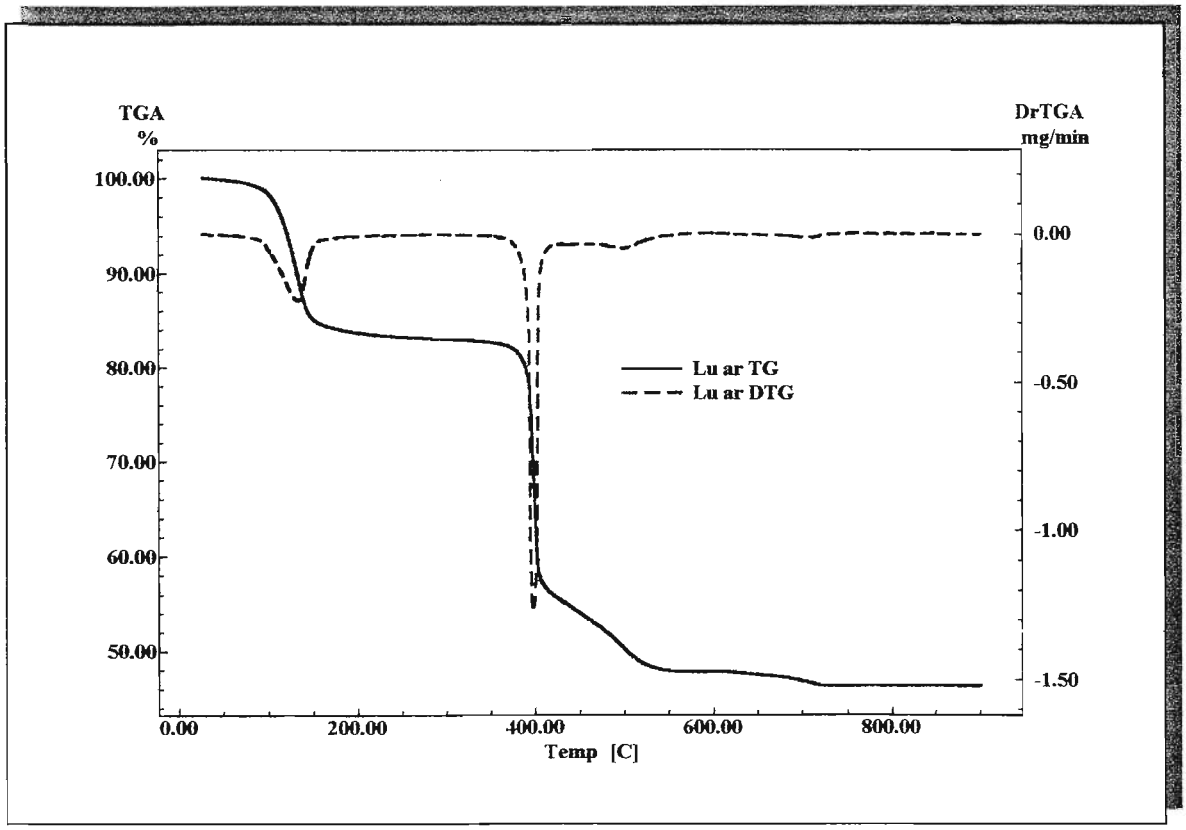


Figura 5.94 - Curva TG/DTG do LuNTA.4H_2O obtidas sob atmosfera dinâmica de ar

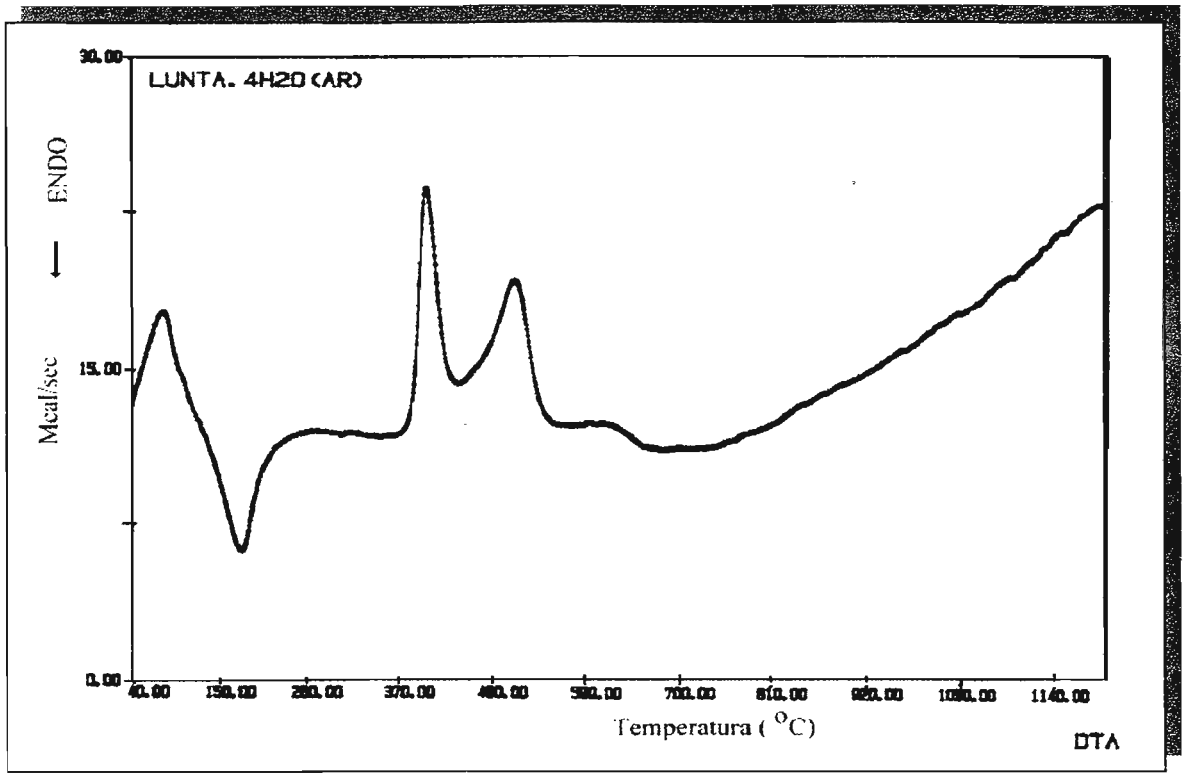


Figura 5.95 – Curva DTA do LuNTA.4H_2O obtida sob atmosfera dinâmica de ar

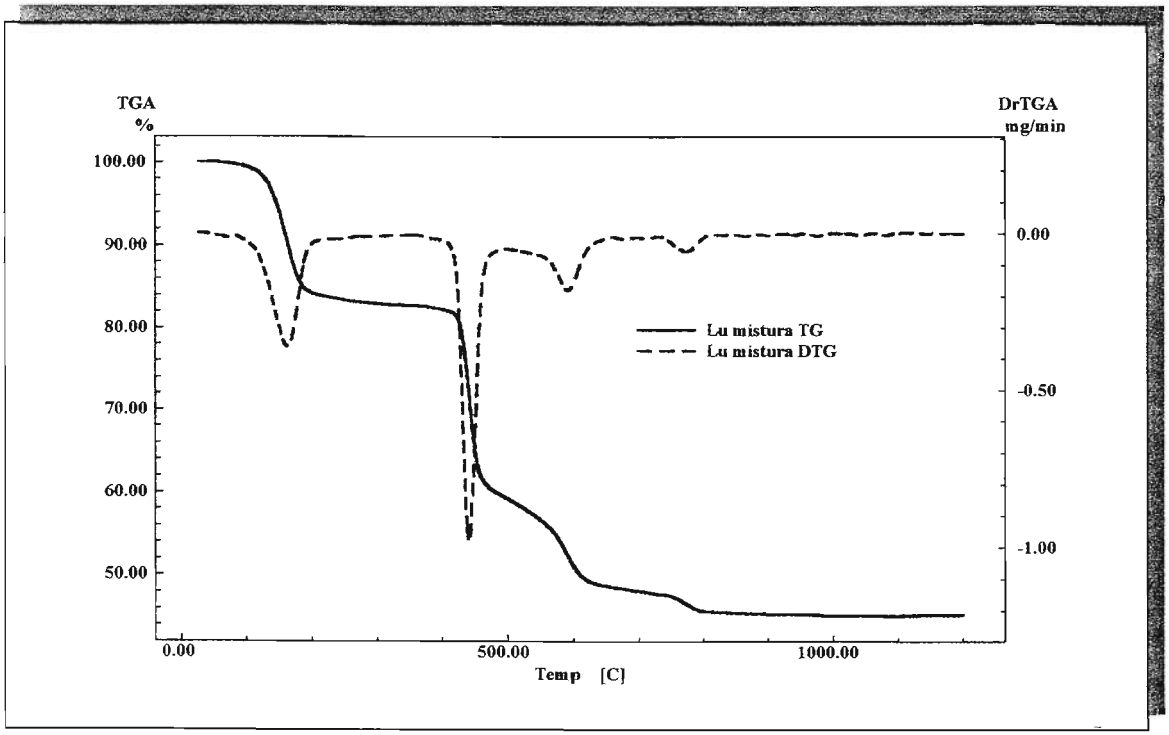


Figura 5.96 - Curva TG/DTG do LuNTA.4H_2O obtidas sob atmosfera mista de ar + CO_2.

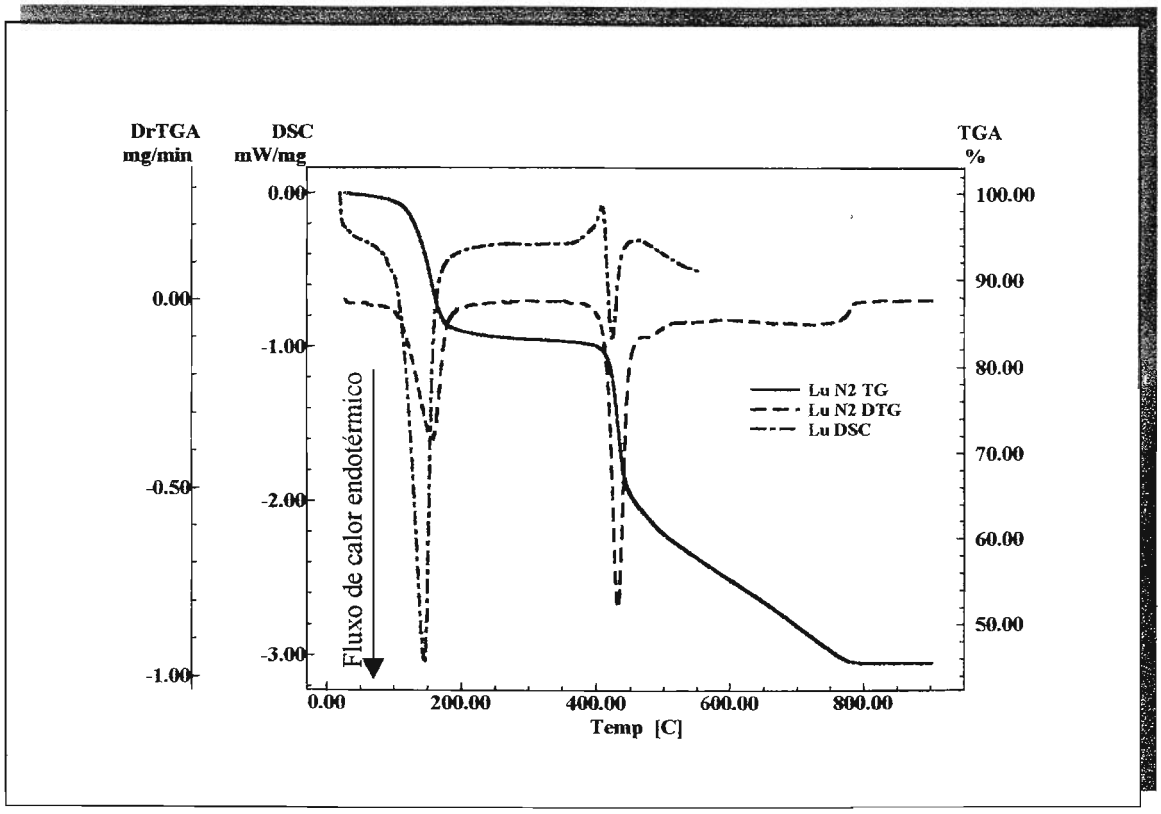


Figura 5.97 - Sobreposição das curvas TG/DTG e DSC do LuNTA.4H_2O obtidas sob atmosfera dinâmica N_2

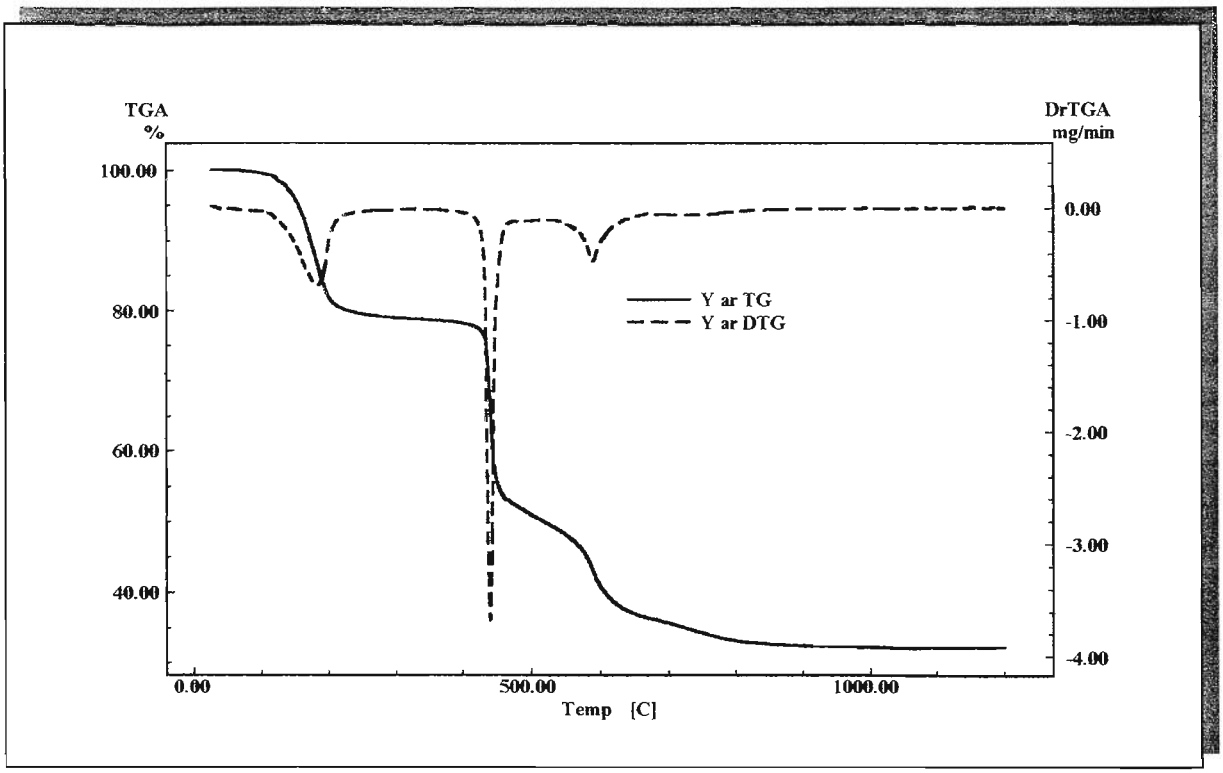


Figura 5.98 - Curva TG/DTG do YNTA.4H_2O obtidas sob atmosfera dinâmica de ar.

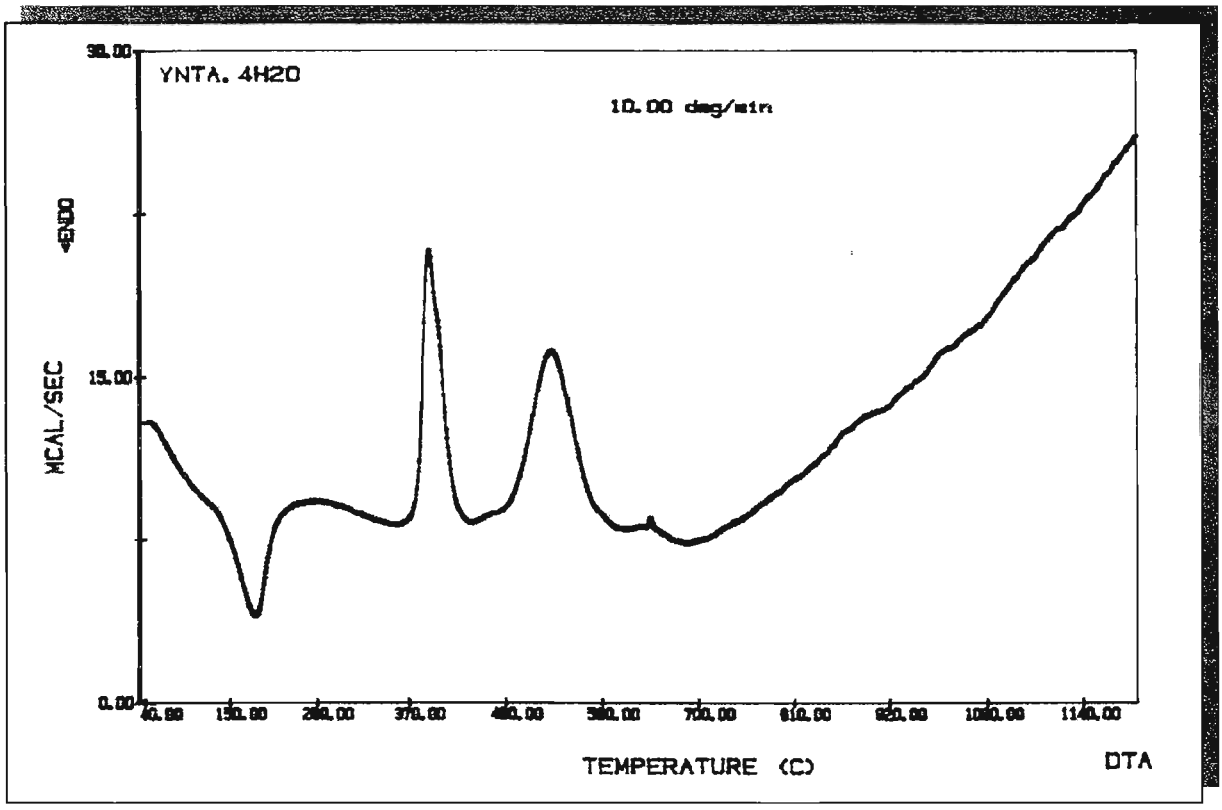


Figura 5.99 - Curva DTA do YNTA.4H_2O obtida sob atmosfera dinâmica de ar.

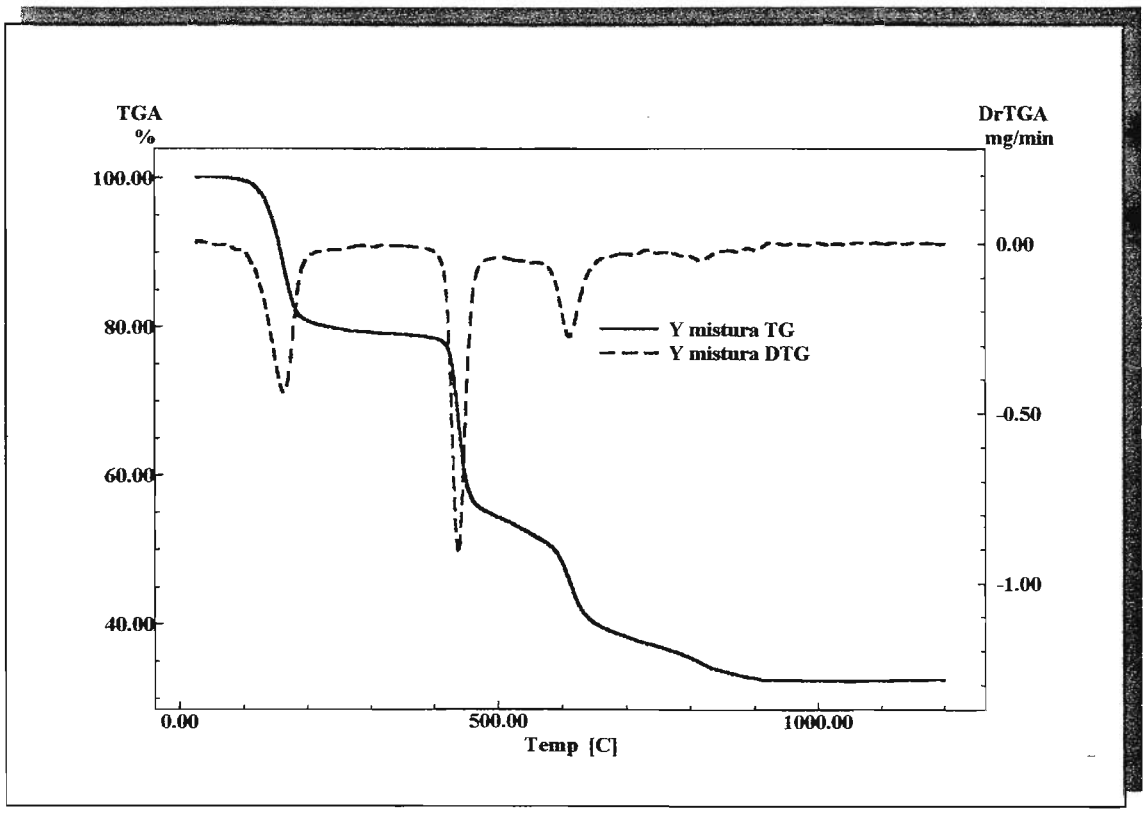


Figura 5.100 - Curva TG/DTG do YNTA.4H_2O obtidas sob atmosfera mista de ar + CO_2.

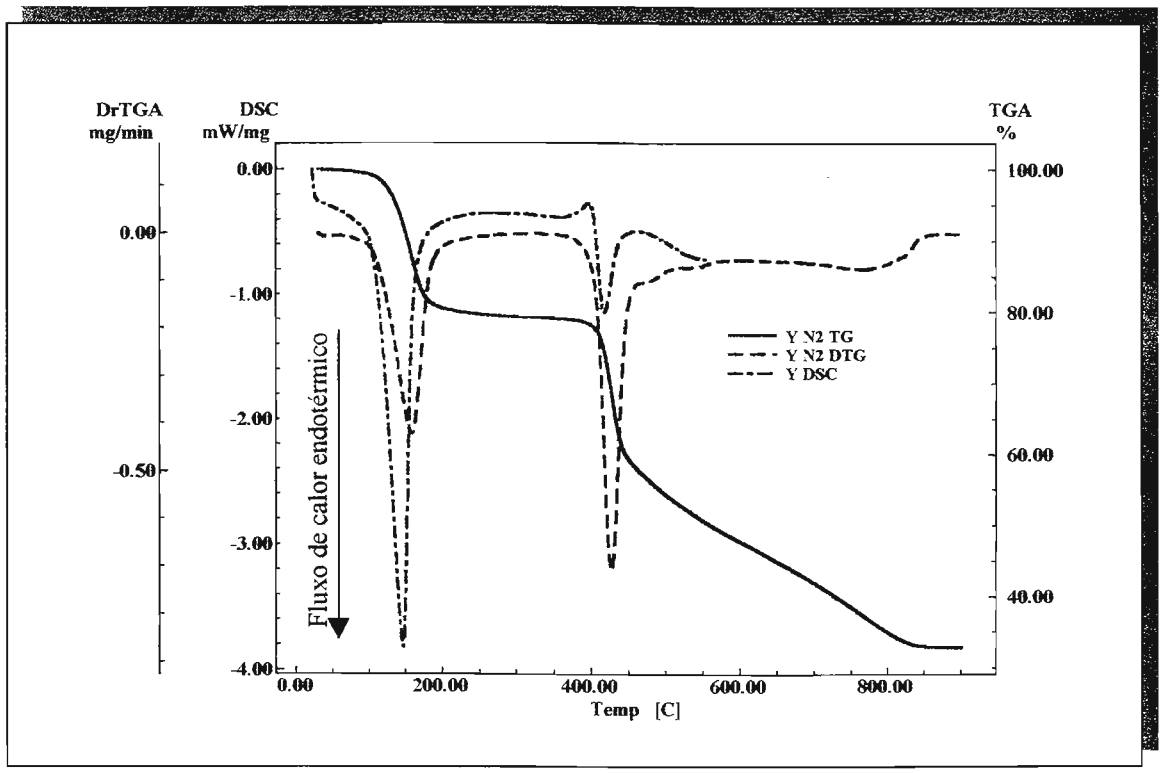


Figura 5.101 - Sobreposição das curvas TG/DTG e DSC do YNTA.4H_2O obtidas sob atmosfera dinâmica de N_2