



ENEPEX

ENCONTRO DE ENSINO,
PESQUISA E EXTENSÃO

8° ENEPE UFGD • 5° EPEX UEMS

SÍNTESE, CARACTERIZAÇÃO DOS COMPOSTOS 2-AMINOTEREFTALATOS DE LANTÂNIO (III), CÉRIO (III) E PRASEODÍMIO (III), NO ESTADO SÓLIDO.

M. F. Santos¹, E. S. Camargo², C. T. Carvalho³.

Faculdade de Ciências Exatas e Tecnologia, Universidade Federal da Grande Dourados, Rodovia Dourados-Itahum, Km 12, Cidade Universitária, Dourados, MS, CEP 79.804-970

¹Aluna de Iniciação Científica PIBIC/CNPq; ²Aluno de Iniciação Científica PIBIC/UFGD; ³Orientador PIBIC/CNPq (e-mail: claudiocarvalho@ufgd.edu.br)

Resumo

Os compostos 2-aminotereftalato lantanídeos (La, Ce e Pr) foram sintetizados e caracterizados com base nos dados de TG-DTA, a fim de estudar o seu comportamento térmico, bem como estabelecer grau de hidratação, estequiometria e pureza. A partir dos dados de espectroscopia de FT-IR dos compostos no estado sólido foi possível obter informações relativas ao modo de coordenação dos grupos carboxilato com o metal. Investigações com respeito à síntese, caracterização e estudo termoanalítico de compostos de lantanídeos com ligantes orgânicos no estado sólido tem sido muito estudado em virtude da aplicação desses compostos em todos os campos da ciência. Nos estudos com ligantes orgânicos, verificou-se a inexistência de trabalhos relacionados aos compostos metálicos dos 2-aminotereftalatos de lantanídeos La(III), Ce(III) e Pr(III). O interesse nesses tipos de compostos de lantanídeos deve-se a aplicação que esses materiais podem ter em diversos setores da indústria para a confecção de dispositivos eletrônicos e outros. Os compostos sintetizados de lantânio, cério e praseodímio foram isolados no estado sólido e caracterizados principalmente por técnicas instrumentais como termogravimetria (TG) e espectroscopia de infravermelho.

ABSTRACT

The lanthanide compounds 2-aminotereftalato (La, Ce and Pr) were synthesized and characterized based on the data of TG-DTA in order to study their thermal behavior, and to establish the degree of hydration, stoichiometry and purity. From the data of FT-IR spectroscopy of solid state compounds was possible to obtain information on the mode of coordination of carboxylate groups to the metal. Investigations with respect to the synthesis, characterization and thermal properties study of lanthanide compounds with organic ligands in the solid state has been studied through the application of these compounds in all fields of science. In studies with organic ligands, there was the absence of metal related to the 2-aminotereftalatos of lanthanides La (III), Ce (III) and Pr (III) compounds work. The interest in these types of compounds of lanthanides should be applying these materials may have on various sectors of the industry for the manufacture of electronic devices and others. The synthesized compounds of lanthanum, cerium and praseodymium solid were isolated and characterized primarily by instrumental techniques such as thermogravimetry (TG), and infrared spectroscopy.

Palavras-chave: Síntese; Análise Térmica; Caracterização.

1. INTRODUÇÃO

Os grupos dos metais conhecidos como terras raras compreendem uma série de elementos que apresentam propriedades muito semelhantes, de modo que eles foram considerados como sendo um único elemento até 1907 [1]. As terras raras correspondem aos elementos do lantânio (La, $Z = 57$) ao lutécio (Lu, $Z = 71$), entre os quais se incluem o ítrio (Y, $Z = 39$) e o escândio (Sc, $Z = 21$).

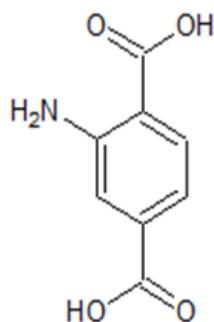
Entretanto, segundo recomendações da IUPAC, o termo lantanídeo é utilizado para designar os elementos do La ao Lu, enquanto o termo terras raras compreende os lantanídeos juntamente com o Sc e o Y [2].

Alguns íons lantanídeos apresentam a propriedade de luminescência, responsável por diversas aplicações dos íons lantanídeos, dentre elas, destaca-se a televisão em cores e lâmpadas fluorescentes tricromáticas [3].

Os compostos de lantanídeos têm várias aplicações devido às suas propriedades espectroscópicas e magnéticas. Estas características têm permitido a utilização deste material em diferentes áreas de interesse comercial, uma vez que estas propriedades podem ser intensificadas dependendo do ligante orgânico coordenado ao íon lantanídeo [4-5].

O estudo proposto para esse trabalho segue a metodologia de síntese de compostos utilizando metais de lantanídeos (La (III), Ce (III), Pr(III)) e como ligante uma molécula orgânica dicarboxilada, o 2-aminotereftalato (Figura 1).

Figura 1: Ligante 2-aminotereftalato.



O interesse nesses tipos de compostos de lantanídeos deve-se a aplicação que esses materiais podem ter em diversos setores da indústria para a confecção de dispositivos eletrônicos e outros. Os compostos sintetizados de lantânio, cério e

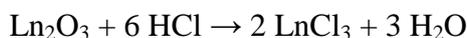
praseodímio foram isolados no estado sólido e caracterizados principalmente por técnicas instrumentais como termogravimetria (TG) e espectroscopia de infravermelho.

2. PARTE EXPERIMENTAL

2.1 Preparação dos cloretos de lantanídeos

As soluções de cloretos de lantanídeos (exceto cério) foram preparadas através da dissolução de aproximadamente 0,2 mg dos respectivos óxidos, em cerca de 2 mL de HCl fumegante utilizando um béquer de forma alta de 100 mL. Para o composto de cério a solução preparada por pesagem direta do sal, nitrato de cério.

A reação para obtenção dos respectivos cloretos metálicos está disposta abaixo:



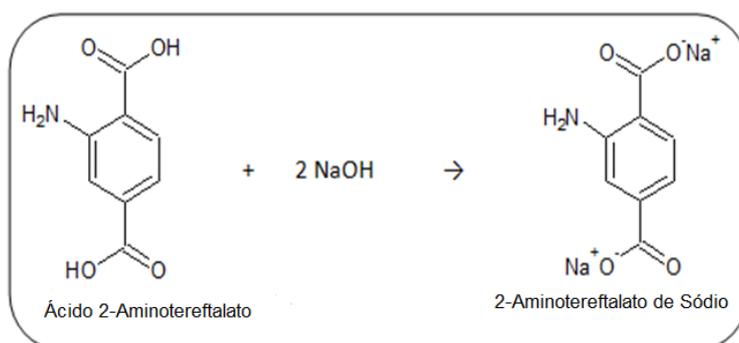
Onde Ln_2O_3 representa os óxidos de lantanídeos, exceto cério.

O excesso de HCl, foi eliminado através de aquecimento, até próximo a secura, realizando pequenas adições de água destilada, e tomando-se o cuidado de lavar as paredes do béquer. Este procedimento realizado até a eliminação do HCl em excesso.

Os resíduos remanescentes, foram diluídos em água destilada até o volume de 20 mL, e o pH da solução ajustado para 6,0 através de uma solução $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ de NaOH.

Preparação do 2-aminotereftalatos de sódio

Em um béquer, adicionou-se 2,945 g do ácido 2-aminotereftalato sob agitação adicionou 13 mL de hidróxido de sódio 5%, controlou-se o pH em 7,5 pois em pH muito baixo não é possível desprotonar o ácido e em pH alto pode formar-se hidróxido não obtendo assim o produto desejado, o sal 2-aminotereftalato de sódio.



Preparação dos 2-aminotereftalatos de lantanídeos.

Sob a solução dos sais de lantanídeos descritas no item anterior, foi adicionada lentamente (gota a gota) uma solução de aproximadamente $0,15 \text{ mol L}^{-1}$ do sal de sódio do ligante 2-aminotereftalato ($\text{pH} = 7,5$), até a precipitação quantitativa dos respectivos compostos de lantanídeos.

O precipitado obtido foi filtrado em papel filtro Whatman 44, executando-se sucessivas lavagens até obtenção de teste negativo para íons cloretos e nitratos com solução AgNO_3 em meio nítrico e difenilamina, respectivamente. Após a secagem à temperatura ambiente, os precipitados obtidos foram transferidos para frascos de vidro, e armazenados em dessecador, contendo CaCl_2 , até o momento da análise.

2.2. Análise dos compostos preparados

2.2.1. Espectroscopia de refletância total atenuada na região do infravermelho médio.

Os espectros de reflectância total atenuada (ATR) na região do infravermelho foram obtidos para as amostras no estado sólido em espectrofotômetro com transformada de Fourier, Modelo JASCO-4100.

2.2.2. Termogravimetria - análise térmica diferencial simultânea (TG-DTA)

A determinação da estequiometria, água de hidratação, comportamento térmico e, mecanismo de decomposição térmica das etapas de desidratação/decomposição foram obtidos através da associação das técnicas termoanalíticas TG-DTA.

As medidas de TG-DTA foram obtidas utilizando-se o equipamento SDT 2960 da TA instruments, capaz de operar de temperatura ambiente até $1400 \text{ }^\circ\text{C}$. Os termopares para a amostra e referência são de Pt / Pt-Rh 13% (m/m) com sensibilidade da balança $0,1 \text{ } \mu\text{g}$. O sistema foi calibrado seguindo as especificações fornecidas pelo fabricante. As curvas foram obtidas em cadinho de $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ($40 \text{ } \mu\text{L}$), com massa de amostra de aproximadamente 5 mg , razão de aquecimento de $20 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$, atmosferas de ar com vazão de 100 mL min^{-1} e intervalo de temperatura de $30\text{-}1000^\circ\text{C}$.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 Estudo dos compostos lantanídeos

Os compostos lantanídeos sintetizados foram estudados por meio de análise térmica (TG-DTA), a fim de estabelecer a estequiometria, grau de hidratação e comportamento térmico, bem como FT-IR das amostras no estado sólido para sugerir coordenação do ligante metal.

3.2 A análise térmica (TG-DTA)

Nas Figuras 2, 3 e 4 é possível observar, a perda de massa e eventos térmicos dos compostos hidratados nas curvas TG-DTA correspondente são semelhantes para os compostos de lantânio, cério e praseodímio. Como resultado, os eventos endotérmicos observados nas curvas DTA correspondentes dos compostos são fracos, provavelmente devido à lenta perda de água de hidratação. Após a perda de água de hidratação dos compostos, que é de 3 H₂O (La de Nd) e estabilidade térmica superior às seguintes temperaturas 269 ° C (Ce), 333 ° C (La e Pr).

A decomposição térmica dos compostos anidros ocorre em uma, duas, três ou quatro etapas consecutivas e/ou sobrepostas. O comportamento térmico destes compostos é altamente dependente da natureza do íon lantanídeo. A seguir, os passos de cada um destes compostos serão discutidos.

3.2.1 Compostos de lantânio e praseodímio

Nas Figuras 2 e 3, a primeira etapa de perda de massa, para o lantânio e praseodímio dos compostos anidros com picos exotérmicos nas curvas DTA correspondentes a 368 e 378 °C, respectivamente, conduz à formação de compostos intermediários instáveis (segunda etapa) entre 378 e 433 °C (TG) sem picos aparentes nas curvas DTA, enquanto a decomposição térmica correspondente a terceira etapa de perda de massa leva à formação de material carbonáceo. Portanto, estes dados sugerem que a decomposição do material orgânico nas três primeiras etapas da perda de massa ocorre a seguir como padrões similares, com base nos perfis das curvas TG.

No entanto, a quarta etapa, para o composto de lantânio (Figura 2) é diferente dos outros compostos, porque nesta etapa o dioxicarbonato de lantânio (La₂O₂CO₃) é formado em adição ao material carbonáceo [6], o que inicia a sua decomposição a 675 °C (TG) com um evento endotérmico na curva DTA entre 656 e 718 °C.

A última etapa, para o composto de praseodímio (Figura 3) refere-se apenas a decomposição do material carbonáceo com picos exotérmicos nas curvas DTA em torno de 450 °C.

Figura 2. Curvas TG-DTA do 2-aminotereftalato de lantânio

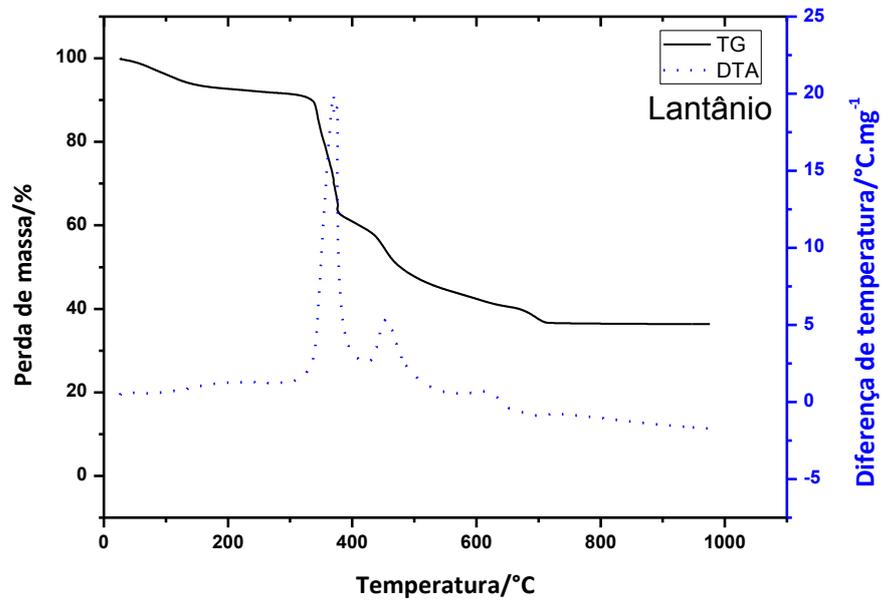
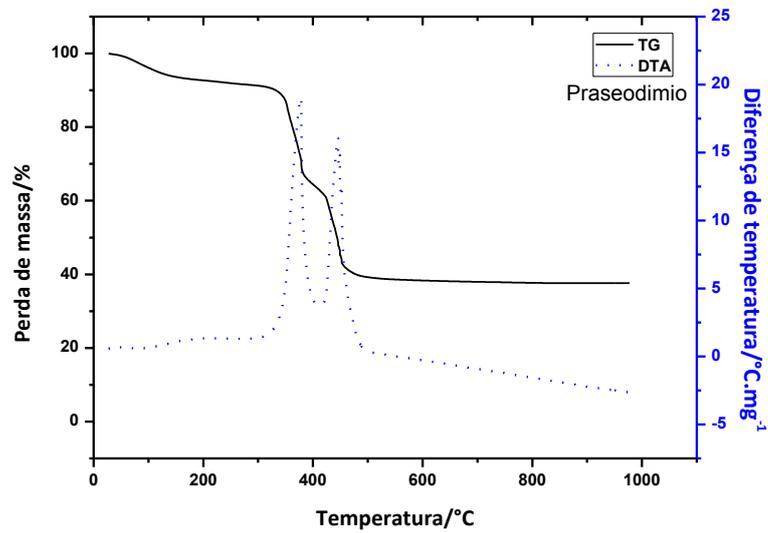


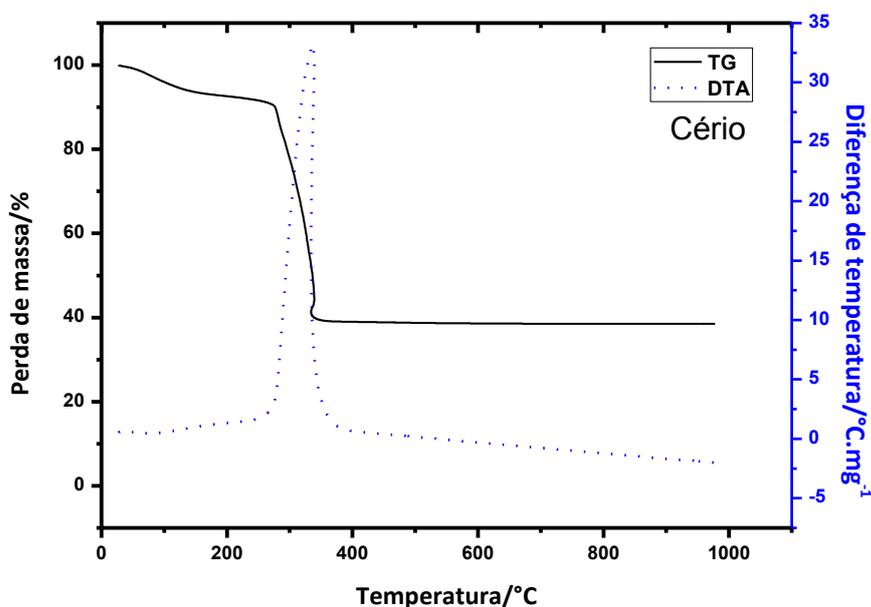
Figura 3. Curvas TG-DTA do 2-aminotereftalato de praseodímio



3.2.2 Compostos de Cério

A decomposição dos compostos de Cério ocorre a uma temperatura mais baixa dentre os outros da série dos lantanídeos [7]. Neste trabalho, a decomposição térmica do composto de cério anidro ocorre em uma única etapa entre 269 e 375 °C e com pico exotérmico intenso a 342 °C, o que pode ser atribuído à oxidação do Ce (III) a Ce (IV), em conjunto com a oxidação e/ou combustão de matéria orgânica, como observado por outros compostos de cério (Figura 4).

Figura 4. Curvas TG - DTA do 2-aminotereftalato de cério



Em resumo, os dados de análise térmica dos compostos estudados são apresentados na Tabela 1. Estes dados mostram a massa inicial usada para a análise de cada composto, bem como a porcentagem de água perdida, o ligante e os resíduos para cada composto.

Tabela 1. Dados termogravimétricos dos compostos 2-aminotereftalatos de lantanídeos, obtidos a partir das curvas de TG-DTA utilizados para calcular o grau de hidratação e estequiometria baseado no resíduo formado.

Composto	Massa inicial/mg	Perda de Água /%		Perda de Ligante /%		Resíduo Final /%		
		Calc.	TG	Calc.	TG	Calc.	TG	Oxido
$\text{La}_2(\text{AMT})_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	6.040	6.220	6.680	56.30	56.91	37.48	36.41	La_2O_3
$\text{Ce}_2(\text{AMT})_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	6.000	6.200	5.930	54.31	55.20	39.49	38.87	CeO_2
$\text{Pr}_2(\text{AMT})_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	6.070	6.190	6.000	54.82	56.38	38.99	37.62	Pr_6O_{11}

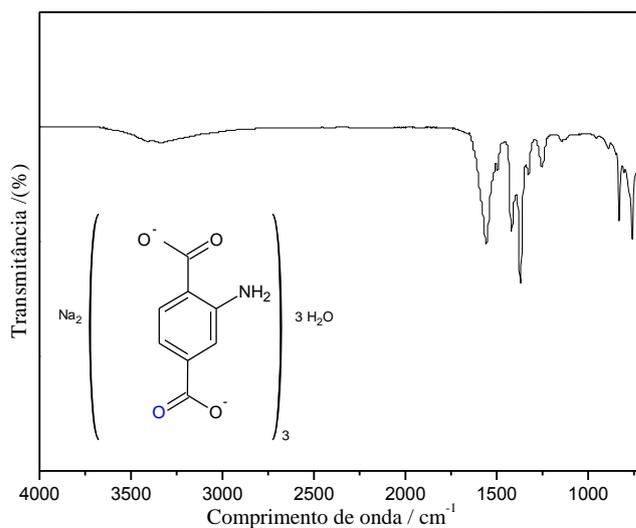
AMT: Ligante 2-aminotereftalato

3.3 Espectroscopia de refletância total atenuada na região do infravermelho

Na tentativa de sugerir um modo de coordenação possível, a análise por espectroscopia de refletância total atenuada para o 2-aminotereftalato de sódio e seus compostos com os íons metálicos de lantânio, cério e praseodímio foram considerados neste trabalho. O estudo foi realizado principalmente na região que apresenta informações do grupo carboxilato, de modo a sugerir a natureza do ligante de coordenação de metais, tomando como base a diferença de frequências assimétricas e simétricas entre o sal e os seus compostos [8].

No sal de sódio ($\text{Na}_2\text{C}_8\text{H}_5\text{NO}_4$), uma forte banda a 1557 cm^{-1} e uma banda de intensidade média localizada em 1418 cm^{-1} são atribuídas a frequência antissimétricas e simétricas dos grupos carboxilatos, respectivamente (Figura 5).

Figura 5. FT - IR do composto 2-aminotereftalado de sódio



Para os compostos de La, Ce e Pr já complexados (Figuras 6, 7 e 8), apenas a banda antissimétrica de frequências atribuída aos íons carboxilatos, são deslocados para valores mais baixos em relação às frequências correspondentes no sal de sódio, mas os valores de $\Delta\nu(\text{OCO})$ não são significativamente mais baixos do valor iônico, o que indica que a coordenação ocorre através do grupo carboxilato. Além disso, estes dados são suportados pela diferença do alongamento antissimétrico e simétrico relacionado com o sal de sódio. Estes dados permitem sugerir que os íons lantanídeos são coordenados com o grupo carboxilato de metila como quelante bidentado. Todas essas conclusões são suportadas em vários estudos realizados para os compostos lantanídeos [9-10].

Figura 6. FT- IR do composto 2-aminotereftalado de lantânio

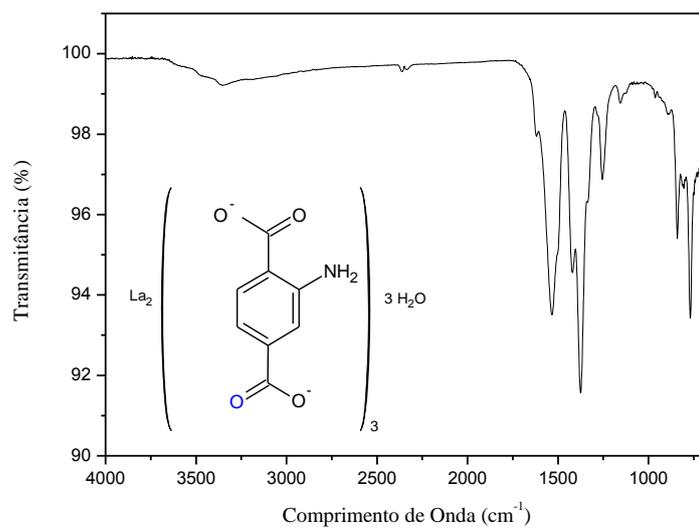


Figura 7. FT-IR do composto 2-aminotereftalado de cério

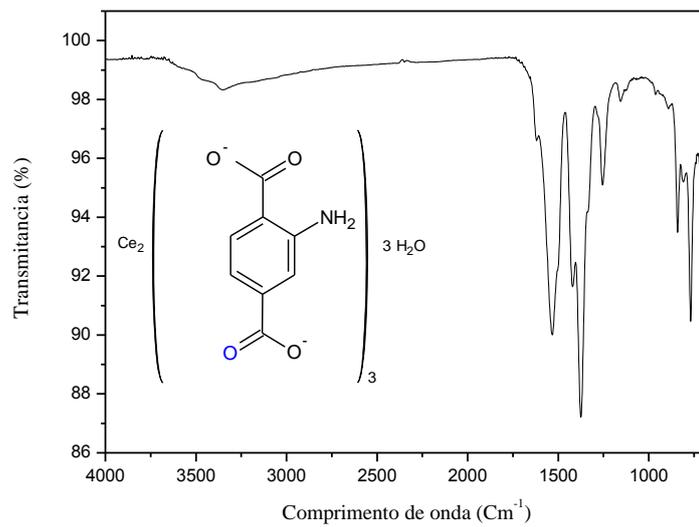


Figura 8. FT-IR do composto 2-aminotereftalato de praseodímio

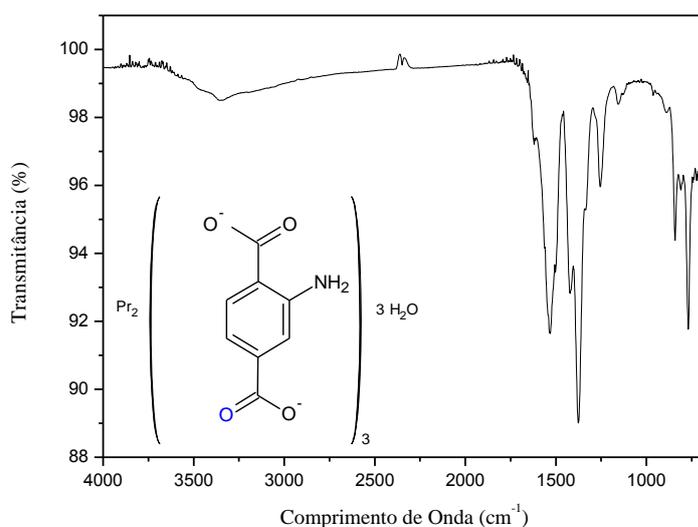


Tabela 2. Dados espectroscópicos de 2-aminotereftalato de sódio ($\text{Na}_2\text{C}_8\text{H}_7\text{NO}_4$) e para os compostos lantanídeos utilizados para sugerir a coordenação de metal-ligante.

Composto	$\nu_{\text{as}}(\text{COO}^-)/\text{cm}^{-1}$	$\nu_{\text{sim}}(\text{COO}^-)/\text{cm}^{-1}$	$\Delta\nu(\nu_{\text{as}} - \nu_{\text{sim}})/\text{cm}^{-1}$
$\text{Na}_2(\text{AMT})$	1557 _{vs}	1418 _m	139
$\text{La}_2(\text{AMT})_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	1533 _{vs}	1420 _s	113
$\text{Ce}_2(\text{AMT})_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	1532 _{vs}	1421 _s	111
$\text{Pr}_2(\text{AMT})_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	1531 _{vs}	1422 _s	109

AMT: Ligante 2-aminotereftalato

A partir do cálculo da diferença entre o estiramento assimétrico (ν_{as}) e o estiramento simétrico (ν_{sim}) do grupo carboxilato, e a comparação dos valores entre o ligante e os compostos complexados, foram possíveis determinar a forma de coordenação do ligante ao metal, sendo na forma bidentada. Todas as conclusões são suportadas em vários estudos realizados para os compostos lantanídeos [11].

4. CONCLUSÃO

Foram sintetizados os compostos 2-aminotereftalato de lantânio, cério e praseodímio, e caracterizados a partir do estudo térmico (TG-DTA) e os dados espectroscópico de FT-IR.

A termogravimetria e análise térmica diferencial simultânea (TG-DTA) forneceram informações a respeito do grau de hidratação de cada composto, além da estabilidade e comportamento térmico. A análise ocorreu em atmosfera de ar dinâmica estabelecendo que os compostos foram obtidos com $3\text{H}_2\text{O}$ (La, Ce, Pr) de hidratação, seguindo a estequiometria de $\text{M}_2(\text{AMT})_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, sendo M o metal ligante.

Já os dados de FT-IR dos compostos permitiram sugerir que a coordenação do grupo carboxilato do 2-aminotereftalato ao metal ocorre como quelante bidentado.

Agradecimentos

Os autores agradecem ao Laboratório Ivo Giolito (Massao Ionashiro) pelas medidas realizadas de TG-DTA e FT-IR e aos órgãos de fomento CNPq, pela bolsa concedida, e FUNDECT e Capes.

5. REFERÊNCIAS

- [1] CAIRES, F. J., LIMA, L. S., GOMES, D. J. C., GIGANTE, A. C., TREU-FILHO, O., IONASHIRO, M. Thermal and spectroscopic studies of solid oxamate of light trivalent lanthanides. *J. Therm. Anal. Cal.* 2013: 111: 349-55.
- [2] DAMETTO, P. R., CAIRES, F. J., AMBROZINI, B., IONASHIRO, M. Synthesis, characterization and thermal behaviour of light trivalent lanthanides folates on solid state. *J. Them. Anal. Calorim.* 2011: 105: 831-36.
- [3] NUNES, R. S., BANNACH, G., LUIZ, J.M., CAIRES, F. J., CARVALHO, C. T., IONASHIRO, M., Thermal studies on solid 1,4-bis(3-carboxy-3-oxo-prop-1-enyl) benzene of lighter trivalent lanthanides. *J. Therm. Anal. Cal.* 2011: 106: 525-29.
- [4] CARVALHO, M. A. S. F., FERNANDES, N. S., FERTONANI, F. L., IONASHIRO, M., *Thermochim. Acta*, 2003: 398: 93.
- [5] RODRIGUES, E. C., SIQUEIRA, A. B., IONASHIRO, E. Y., BANNACH, G., IONASHIRO, M., *J. Therm. Anal, Cal.*, 2005: 79: 323.
- [6] NAKAMOTO, K., "Infrared and Raman spectra of inorganic and coordination compounds, Part B. 5th Ed. New York: Wiley; 1997.
- [7] DEACON, G. B., PHILLIPS, R. J., Relationships between the carbon-oxygen stretching frequencies of carboxylato complexes and the type of carboxylate coordination. *Coord. Chem. Rev.* 1980: 33: 227-50.
- [8] CAIRES, F. J., LIMA, L. S., GOMES, D. J. C., GIGANTE, A. C., TREU-FILHO, O., IONASHIRO, M. Thermal and spectroscopic studies of solid oxamate of light trivalent lanthanides. *J. Therm. Anal. Cal.* 2013: 111: 349-55.

[9] NUNES, R. S., BANNACH, G., LUIZ, J. M., CAIRES, F. J., CARVALHO, C. T., IONASHIRO M. Thermal studies on solid 1,4-bis(3-carboxy-3-oxo-prop-1-enyl) benzene of lighter trivalent lanthanides. J. Therm. Anal. Cal. 201: 106: 525-29.

[10] PAVIA, D. L.; LAMPMAN, G. M. KRIZ, G. S.; VYVYAN, J. R.; Introdução à espectroscopia, 4^a ed., CENGAGE Learning.

[11] NAKAMOTO K. Infrared and Raman spectra of inorganic and coordination compounds, Part B, 5th ed. New York: Wiley; 1997.