

Síntese, Caracterização e Estudo Termoanalítico dos Maleatos de Lantânio (III), Cério (III), Neodímio (III) e Praseodímio (III).

Luís Henrique Bembo Filho^(IC), Elias Yuki Ionashio^(PQ)

Universidade Federal de Goiás, Campus Samambaia, Instituto de Química, CP 131, CEP
74001-970, Goiânia - Goiás

luishbembo@hotmail.com, eyionashiro@hotmail.com

PALAVRAS-CHAVE: Maleato, decomposição térmica e lantanídeos.

1 INTRODUÇÃO

O ácido maleico (forma *cis*) ou ácido butenodióico e seu isômero ácido fumárico (forma *trans*) tem sido utilizados utilizados na produção de resinas sintéticas, cola para papel, aditivos para elastômeros e na produção de polímeros. [1-3]. Um levantamento bibliográfico mostra que existe um interesse na pesquisa de compostos de coordenação do ácido fumárico e maleico na produção de polímeros sintéticos e na produção de estruturas moleculares 3D [4-5].

A Síntese de alguns compostos de maleatos e fumaratos metálicos têm sido investigados no estado sólido utilizando técnicas termoanalíticas em atmosfera estática, Difractometria de raios X pelo método do pó, Espectroscopia na região do infravermelho com transformata de Forrier. Os trabalhos publicados estudam a decomposição térmica do dos compostos: fumaratos de Níquel [6], fumaratos e succinatos de Gadolinio e Yterbio [7,8] Estudos térmicos do ácido crotônico e ácido fumárico e seus compostos de cobalto e Níquel [10].

2 OBJETIVOS

O Objetivo deste trabalho foi a síntese de alguns compostos de maleatos de lantanídeos (La, Ce, Pr e Nd) no estado sólido e a sua caracterização através das técnicas de Termogravimetria e Análise Térmica Diferencial Simultâneas (TG-DTA), Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC), Espectroscopia na região do Infravermelho com

transformata de Fourier (FTIR) e complexometria por EDTA. Os estudos térmicos foram realizados em atmosfera dinâmica de ar.

3 METODOLOGIA

O ácido maleico foi obtido da Sigma Aldrich ($C_4H_2O_2(OH)_2$) com 98% de pureza. Uma solução aquosa de concentração $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ foi preparada através da pesagem direta do composto.

Os hidroxicarbonatos de lantanídeos foram preparados a partir de seus respectivos óxidos (exceto o Cério que já se apresentou na forma de nitrato solúvel), os quais foram tratados com ácido clorídrico concentrado sob aquecimento até a dissolução dos mesmos resultando na formação de cloretos dos cloretos de lantanídeos. A solução foi aquecida até perto da secura e o resíduo resultante solubilizados em H_2O destilada e a solução novamente aquecida até perto da secura para eliminar o excesso de HCl. Foram adicionados 10,00 gramas de Uréia (CH_4N_2O) nas soluções de sais de lantanídeos e a solução foi aquecida até a precipitação total dos respectivos hidroxicarbonatos de lantanídeos. O precipitado foi filtrado em papel filtro Whatman 40 e lavado com água destilada gelada.

Os compostos de maleatos de lantanídeos foram preparados adicionando lentamente a uma solução contendo os hidroxicarbonatos de lantanídeos pequenos incrementos da solução de ácido maleico, sob aquecimento, até que 80% massa de hidróxicarbonato fosse dissolvida. A solução foi então filtrada novamente em papel filtro Whatman 40, e a solução foi então aquecida até a secura. Os compostos de maleatos de lantanídeos, foram removidos do béquer e armazenados em dessecador contendo óxido de Calcio.

Nos compostos no estado sólido, o número de águas de hidratação, teores de maleato e de íons metálicos foram determinados através curvas TG. Os teores dos íons metálicos também foram determinados através da titulação complexométrica por EDTA utilizando alaranjado de xilenol como indicador [11].

Os espectros de infravermelho do maleato de sódio assim como dos maleatos de lantanídeos foram obtidos usando um espectrômetro Nicolet iS10 FT-IR, utilizando um acessório ATR com janela de Ge.

As curvas simultâneas de TG-DTA e DSC foram obtidas em dois aparelhos termoanalíticos, o modelo SDT 2960 e DSC Q10, ambos da TA instruments. Utilizou-se atmosfera de ar sintético com fluxo de 100 ml.min^{-1} para TG-DTA e 50 ml.min^{-1} para o DSC,

razão de aquecimento de 20 °C.min⁻¹ no intervalo de temperatura de 30 à 1000 °C (TG-DTA e 30 à 300 °C (DSC), utilizando massa de aproximadamente 7,00 mg para TG-DTA e 2,00 mg para DSC. Cadinhos de α -alumina foram utilizados para TG-DTA e cadinhos de alumínio com tampa perfurada para DSC.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os resultados analíticos e temoanalíticos estão dispostos na tabela 1. A partir dos mesmos foi possível estabelecer a estequiometria de cada composto o qual esta de acordo com a fórmula Ln₂(Mal)₃.nH₂O, onde Ln representa os lantanídeos (La,Ce,Pr e Nd), Mal o ligante maleato e n= 3,5 (Pr); 4 (Nd); 4,5 (La) e 5 (Ce).

Tabela 1. Resultados analíticos dos Ln₂(Mal)₃.nH₂O

Compostos	H ₂ O (%)		Ligante (%)		Resíduo (%)			Resíduo
	Calc.	TG	Calc.	TG	Calc.	TG	EDTA	
La ₂ (Mal) ₃ .5H ₂ O	12,67	12,69	41,43	40,69	45,87	46,63	44,91	La ₂ O ₃
Ce ₂ (Mal) ₃ .5H ₂ O	12,64	12,49	39,06	39,65	48,30	47,86	47,51	CeO ₂
Pr ₂ (Mal) ₃ .4H ₂ O	10,35	9,93	40,75	40,47	48,90	49,31	48,21	Pr ₆ O ₁₁
Nd ₂ (Mal) ₃ .4H ₂ O	10,25	10,82	41,85	40,68	47,87	48,51	47,03	Nd ₂ O ₃

Ln= Lantanídeos; Mal= maleato

Os dados de espectroscopia de absorção na região do infravermelho do maleato de sódio e seus respectivos maleatos de lantanídeos estão dispostos na tabela 2. Foram analisados os comprimentos de onda entre 1700 e 1400 cm⁻¹ o qual é a região onde há maior informação sobre os sítios de coordenação do ligante.

Tabela 2. Dados espectroscópicos dos maleatos de Na, La, Ce, Pr e Nd.

Composto	v _{O-H(H₂O)}	v _{sim(COO)}	v _{assim(COO)}	$\Delta v(v_{assim} - v_{sim})$
Na ₂ (Mal)	-	1560 s	1431 m	129
La ₂ (Mal) ₃ .5H ₂ O	3361	1523 s	1430 m	93
Ce ₂ (Mal) ₃ .5H ₂ O	3371	1537 s	1423 m	114
Pr ₂ (Mal) ₃ .4H ₂ O	3394	1538 s	1434 m	104
Nd ₂ (Mal) ₃ .4H ₂ O	3346	1527 s	1432 m	95

(Mal)= maleato; m= média; s= forte; v_{OH(H₂O)}= frequência da deformação da ligação do grupo hidroxila, v_{sim(COO)} e v_{assim(COO)}= frequência do estiramento da ligação simétrica e assimétrica do grupo carboxilato.

O maleato de sódio apresenta uma banda de intensidade alta em 1560 cm^{-1} e uma banda de intensidade média em 1431 cm^{-1} que são atribuídas aos estiramentos simétrico e anti-simétrico do grupo carboxilato respectivamente [12, 13]. Para os compostos sintetizados, os estiramentos simétrico e anti-simétrico estão situados entre $1523\text{-}1538\text{ cm}^{-1}$ e $1423\text{-}1434\text{ cm}^{-1}$. A análise das frequências $\nu_{\text{sim}}(\text{COO})$ e $\nu_{\text{assim}}(\text{COO})$ dos compostos de lantanídeos mostram que o íon metálico está ligado ao grupo carboxilato através de uma ligação bidentada com uma equalização incompleta do comprimento da ligação, o que está de acordo com a literatura [14, 15].

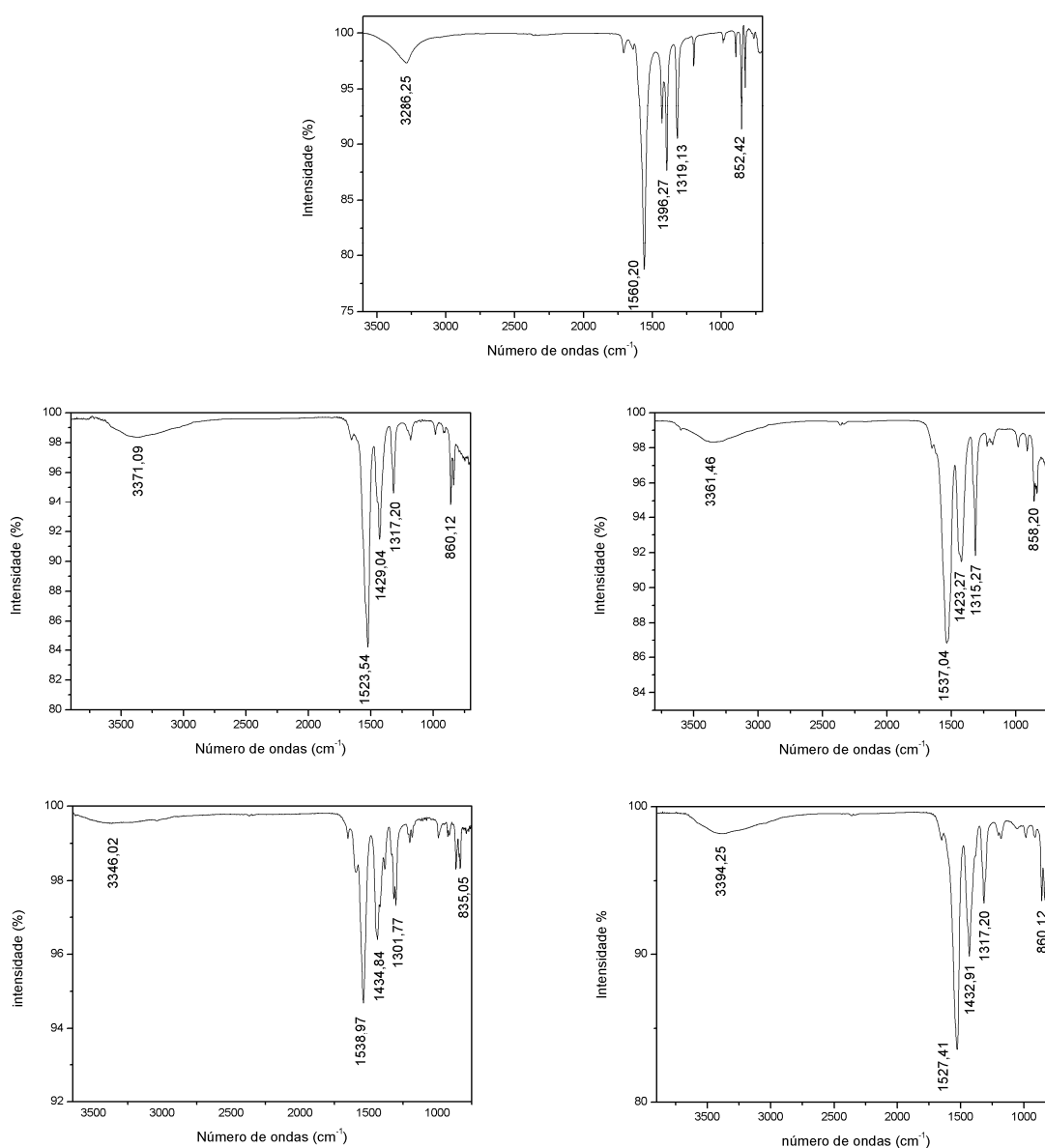


Figura 1: espectros de absorção na região do infravermelho dos compostos: (a) $\text{Na}_2(\text{Mal})$; (b) $\text{La}_2(\text{Mal})_3 \cdot 4,5\text{H}_2\text{O}$; (c) $\text{Ce}_2(\text{Mal})_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$; (d) $\text{Pr}_2(\text{Mal})_3 \cdot 3,5\text{H}_2\text{O}$ e (e) $\text{Nd}_2(\text{Mal})_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$

($Ce_2(Mal)_3 \cdot 5H_2O$), três ($La_2(Mal)_3 \cdot 5H_2O$), quatro ($Pr_2(Mal)_3 \cdot 4H_2O$) e cinco ($Nd_2(Mal)_3 \cdot 4H_2O$) com perdas consecutivas e/ou sobrepostas.

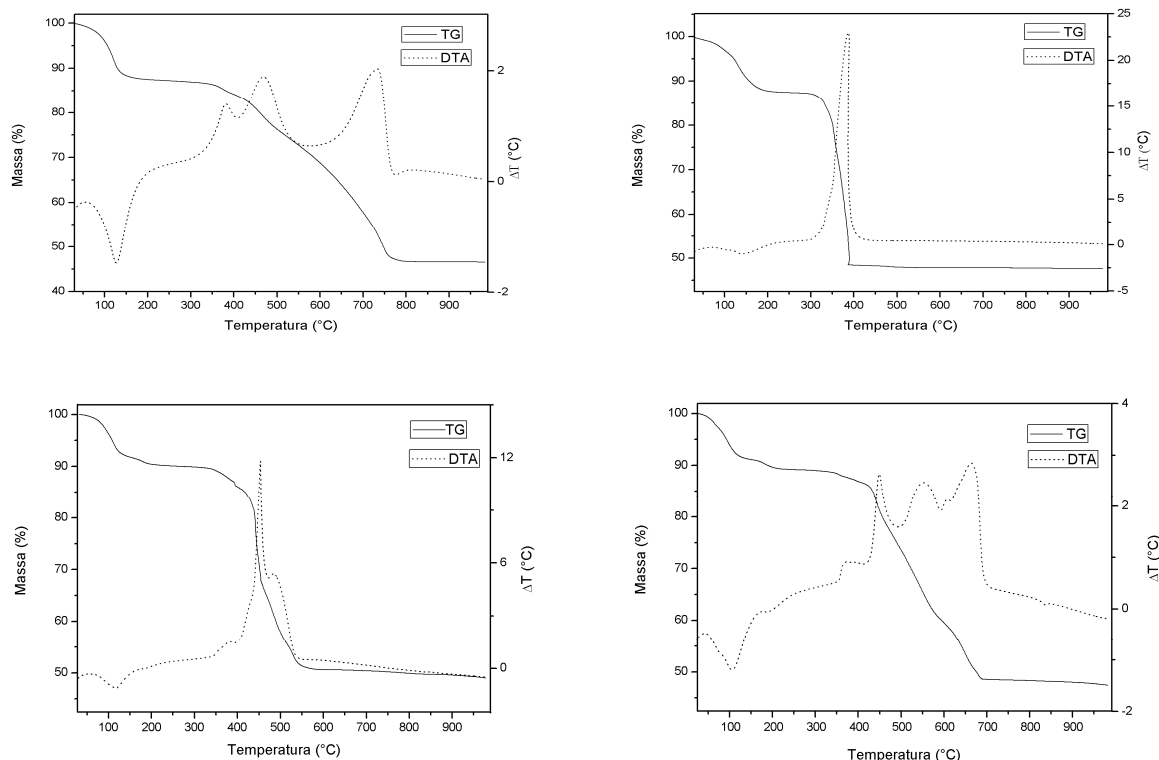


Figura 2. Curvas TG-DTA dos compostos: (a) $La_2(Mal)_3 \cdot 4,5H_2O$; (b) $Ce_2(Mal)_3 \cdot 5H_2O$; (c) $Pr_2(Mal)_3 \cdot 3,3,5H_2O$; e (e) $Nd_2(Mal)_3 \cdot 4H_2O$.

O perfil das curvas TG-DTA se apresentam diferentes uma das outras, caracterizando um comportamento característico de cada composto.

Composto de Lantânio (Figura 2a): A primeira perda de massa, atribuída a perda de 5 moléculas de H_2O (calc. 12,67 %, TG 12,69 %), ocorre no intervalo de temperatura entre 30 à 185°C, associado ao pico endotérmico em 128,02°C na curva DTA e em 131,17°C na curva DSC (Figura 3a). O composto anidro se apresenta estável até 325°C e acima desta temperatura a decomposição térmica ocorre em em três eventos sobrepostos e consecutivos (calc. 41,43 %, TG 40,69 %), no intervalo de temperatura de de 325 à 784 °C, correspondendo aos picos exotérmicos em 382, 469 e 733 °C. Esse evento foi atribuído a decomposição e oxidação da matéria orgânica. Este perfil térmico sugere que decomposição térmica da matéria orgânica ocorre em pelo menos três etapas. A oxidação completa de matéria orgânica ocorre após 780°C com a formação do resíduo de La_2O_3 (calc. 45,87%, TG 46,63%, EDTA. 44,91%).

Composto de Cério (Figura 2b): A primeira perda de massa ocorre no intervalo de temperatura entre 30 à 198°C, associado ao pico endotérmico em 145,06 °C na curva DTA e em 140,17°C na curva DSC (figura 3b), e está associado a perda de 5 moléculas de H₂O (calc. 12,64 %, TG 12,49 %). O composto desidratado se apresenta estável até 290°C e acima desta temperatura a decomposição térmica ocorre em uma etapa simples no intervalo de temperatura de 290 à 387 °C (calc. 39,06% e TG 39,65%) correspondendo ao pico exotérmico em 387°C na curva DTA. Esta etapa foi atribuída a reação de oxidação do Ce(III) para o Ce(IV), junto com a oxidação da matéria orgânica., gerando o CeO₂ como resíduo final. (Calcd. = 48,30 %, TG = 47,86 % e EDTA 47,51%). Perfis térmicos semelhantes para compostos de Cério, já foram observados para outros compostos de Cério. [16, 17].

Composto de Praseodímio (Figura 2c.) A primeira perda de massa, atribuída a a perda de 4 moléculas de H₂O (calc. 10,35 %, TG 9,93 %) ocorre no intervalo de 30 à 183 °C e corresponde ao pico endotérmico em 118 °C na curva DTA e aos picos em 74 °C e 171 °C na curva DSC (figura 3c). O Perfil dessa perda de massa na curva TG e o perfil de variação de energia na curva DSC sugere que a perda de massa de água ocorre em 2 etapas distintas, onde inicialmente há a perda de 3 moléculas de água no intervalo de temperatura de 30 à 129 °C, seguido da perda de uma molécula de H₂O no intervalo de temperatura de 129 à 183°C O composto anidro permanece estável até a temperatura de 336°C e acima dessa temperatura a decomposição térmica ocorre em três etapas consecutivas e sobrepostas no intervalo de temperatura de 336 à 549°C (calc. 40,75 %, TG 40,47 %), correspondendo aos picos exotérmicos em 382, 454 e 485°C na curva DTA. de. Esse evento é atribuído a decomposição e oxidação da matéria orgânica e a oxidação do Pr(III) à Pr₆O₁₁. O perfil da curva DTA sugere que a decomposição e oxidação da matéria orgânica ocorre em pelo menos 3 etapas distintas. A perda de massa total ocorre até a temperatura final de 549°C gerando o resíduo final de Pr₆O₁₁. (calc. 48,90%, TG 49,31%, EDTA = 48,51%).

Composto de Neodímio (Figura 2.d.): A primeira perda de massa, atribuída a a perda de 4 moléculas de H₂O (calc. 10,35 %, TG 9,93 %) ocorre no intervalo de 30 à 223 °C e corresponde ao pico endotérmico em 103 °C na curva DTA e aos picos em 97°C e 187°C na curva DSC (figura 4c). Os Perfis das curvas TG e DSC sugerem que a perda de massa de água ocorre em 2 etapas distintas, onde inicialmente há a perda de 3 moléculas de água no intervalo de temperatura de 30 à 120 °C, seguido da perda de uma molécula de H₂O no intervalo de temperatura de 120 à 223°C O composto anidro permanece estável até a temperatura de 335°C e acima dessa temperatura a decomposição térmica ocorre em quatro

etapas consecutivas e sobrepostas no intervalo de temperatura de 335 à 697°C (calc. 41,855 %, TG 40,68 %), correspondendo aos picos exotérmicos em 368, 445, 604 e 662 °C na curva DTA. de. Esse evento é atribuído a decomposição e oxidação da matéria orgânica. O perfil da curva DTA sugere que a decomposição e oxidação da matéria orgânica ocorre em pelo menos 4 etapas distintas. A perda de massa total ocorre até a temperatura final de 697°C gerando o resíduo final de Nd_2O_3 . (calc. 47,87%, TG 48,51%, EDTA = 47,0%).

Foram obtidos ainda a partir das curvas DSC (figura 3), as entalpias de desidratação molar para cada um dos compostos sintetizados. As entalpias são As entalpias de desidratação encontradas são: 250 (La), 274 (Ce), 217 (Pr) e 252 (Nd) $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$.

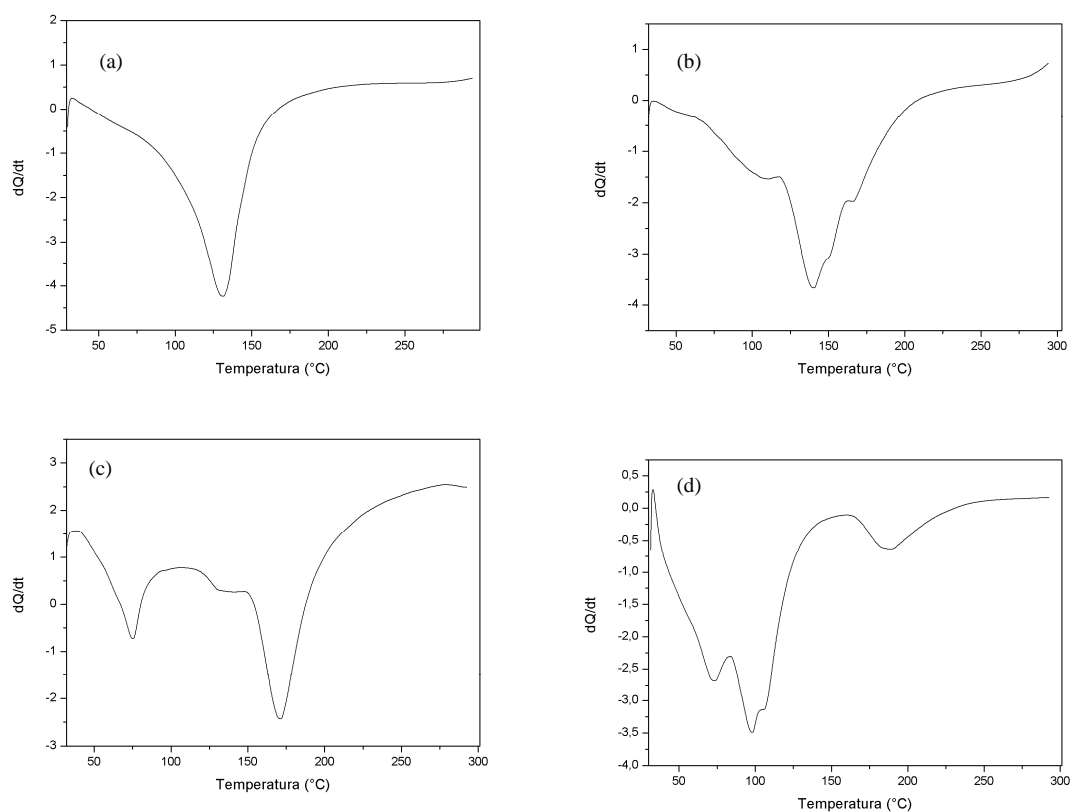


Figura 3. Curvas DSC dos compostos: (a) $\text{La}_2(\text{Mal})_3 \cdot 4,5\text{H}_2\text{O}$; (b) $\text{Ce}_2(\text{Mal})_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$; (c) $\text{Pr}_2(\text{Mal})_3 \cdot 3,5\text{H}_2\text{O}$; e (d) $\text{Nd}_2(\text{Mal})_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$

4 CONCLUSÃO

As curvas TG-DTA e a complexometria por EDTA permitiram estabelecer a estequiometria, assim como as águas de hidratação destes compostos no estado sólido.

Os espectros de absorção na região do infravermelho sugerem que a coordenação desses íons metálicos pelo ligante ocorre através da carboxila, devido o deslocamento das bandas de absorção do estiramento simétrico do carboxilato dos compostos estudados, quando comparados ao espectro obtido para o sal de sódio, sugerindo que o metal está ligado ao grupo carboxilato por uma ligação bidentada com uma equalização incompleta da distância das ligações.

As curvas TG-DTA e DSC forneceram informações sobre a estabilidade e decomposição térmica desses compostos.

4 AGRADECIMENTOS

A CAPES, CNPq por suporte financeiro e ao professor Massao Ionashiro por permitir o uso de todos os equipamentos (TG-DTA, DSC e IV) do seu laboratório (IQ-Araraquara-Unesp).

5 REFERENCIAS

1. Jansen J, Melchels Ferry PW, Grijpma DW, Feijen J. Acid monoethyl ester-functionalized poly(D, L-lactide)/N-vinyl-2-pyrrolidone resins for the preparation of tissue engineering scaffolds by stereolithography. **Biomacromolecules**. vol. 10, p. 214–220, 2009.
2. Aleksandrovic V, Djonlagic J. Synthesis and characterization of thermoplastic copolyester elastomers modified with fumárico moieties. **J Serb Chem Soc**. Vol.66, p.139–152, 2001.
3. Ohnishi M, Uno T, Kubo M, Itoh T. Synthesis and radical polymerization of dissymmetric fumarates with alkoxyethyl, bulky siloxy groups. **J Polym Sci A Polym Chem**. Vol.47, p. 420–433, 2009.
4. Zhu WH, Wang ZM, Gao S. Two 3D porous lanthanide–fumarate–oxalate frameworks exhibiting framework dynamics and luminescent change upon reversible de- and rehydration. **Inorg Chem**. Vol.46, p.1337–1342, 2007.
5. Zhu WH, Wang ZM, Gao S. A 3D porous lanthanide–fumarato framework with water hexamer occupied cavities, exhibiting a reversible dehydration and rehydration procedure. **Dalton Trans**. vol. 6, p.765–768, 2003.

6. Mac Ginn MJ, Wheeler BR, Galwey AK. Thermal decomposition of nickel fumarate. **Trans Faraday Soc.** Vol.66, p.1809–1816, 1970.
7. Sevost'yanov VP, Dvornikova LM. Thermal decomposition of gadolinium fumarate and succinate. **Izv Vyss Uchebn Zaved Khim Khim Tekhnol.** Vol.14, p.1771–1773, 1971.
8. Sevost'yanov VP, Dvornikova LM. Thermal decomposition of ytterbium fumarate and succinate. **Zhur Neorg Khim.** Vol.17, p. 2884–2887, 1972.
9. Bassi PS, Randhawa BS, Khajuria CM, Kaur S. Comparative study of the thermal analyses of some transition metal(II) maleates and fumarates. **J Therm Anal.** Vol.32, p.569–577, 1987.
10. Allan JR, Bonner JG, Bowley HJ, Gerrard DL, Hoey S. Thermal studies on fumaric acid and crotonic acid compounds of cobalt(II) and nickel(II). **Thermochim Acta.** Vol.141, p.227–233, 1989.
11. Ionashiro M, Graner CAF, Zuanon Netto J. Complexometric titration of lanthanides and yttrium. **Ecl Quim.** Vol.8, p.29–32, 1983.
12. Socrates G. **Infrared characteristic group frequencies.** 2nd ed. New York: Wiley; p. 91, 236–7, 1994.
13. Silverstein RM, Webster FX. **Spectrometric identification of organic compounds. 6th ed.** New York: Wiley; p. 92, 93, 96, 97, 1998.
14. Lewandowski W, Baranska H. Vibrational and electronic spectroscopic study of lanthanides and effect of sodium on the aromatic system of benzoic acid. **J Raman Spectrosc.** Vol.17, p.17–22, 1986.
15. Siqueira AB, Carvalho CT, Ionashiro EY, Bannach G, Rodrigues EC, Ionashiro M. Synthesis, characterization and thermal behavior of solid 2-methoxybenzoates of trivalent metals. **J Therm. Anal. Calorim.** Vol.98, p.945–951, 2008.
16. Locatelli JR, Rodrigues EC, Siqueira AB, Ionashiro E. Y., Bannach G, Ionashiro M. Synthesis, characterization and thermal behavior of solid-state compounds of yttrium and lanthanide benzoates. **J Therm Anal Calorim.** Vol.90, p.737–746, 2007.
17. Siqueira AB, Bannach G, Rodrigues EC, Carvalho CT, Ionashiro M. Solid-state 2-methoxybenzoates of light trivalent lanthanides. Synthesis, characterization and thermal behaviour. **J Therm Anal Calorim.** Vol.91, p.897–902, 2008.