

**UNIVERSIDADE FEDERAL DA GRANDE DOURADOS
FACULDADE DE CIÊNCIAS EXATAS E TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA**

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO: UMA ABORDAGEM
TERMOGRAVIMÉTRICA, ESPECTROSCÓPICA E ESTRUTURAL DE
COMPLEXOS DE LANTANÍDEOS TRIVALENTES LA(III), CE(III) E
PR(III) COM UM LIGANTE MONOCARBOXILATO**

KÁTIA VERONICA TENORIO

Dourados – MS

28 de fevereiro de 2018

**UNIVERSIDADE FEDERAL DA GRANDE DOURADOS
FACULDADE DE CIÊNCIAS EXATAS E TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA**

KÁTIA VERONICA TENORIO

**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO: UMA ABORDAGEM
TERMOGRAVIMÉTRICA, ESPECTROSCÓPICA E ESTRUTURAL DE
COMPLEXOS DE LANTANÍDEOS TRIVALENTE LA(III), CE(III) E
PR(III) COM UM LIGANTE MONOCARBOXILATO**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química, desenvolvida na Faculdade de Ciências Exatas e Tecnologia da Universidade Federal da Grande Dourados como requisito parcial para a obtenção do título de Mestre em Química.

Orientador: Prof. Dr. Cláudio Teodoro de Carvalho.

Co-orientador: Prof. Dr. Tiago André Denck Colman

Dourados – MS

28 de fevereiro de 2018

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP).

T295s Tenorio, Katia Veronica

SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO: UMA ABORDAGEM
TERMOGRAVIMÉTRICA, ESPECTROSCÓPICA E ESTRUTURAL DE
COMPLEXOS DE LANTANÍDEOS TRIVALENTES LA(III), CE(III) E
PR(III) COM UM LIGANTE MONOCARBOXILATO / Katia Veronica

Tenorio -- Dourados: UFGD, 2018.

71f. : il. ; 30 cm.

Orientador: Cláudio Teodoro de Carvalho

Co-orientador: Tiago André Denck Colman

Dissertação (Mestrado em Química) - Faculdade de Ciências Exatas e
Tecnologia, Universidade Federal da Grande Dourados.

Inclui bibliografia

1. Complexos de lantanídeos. 2. Termogravimetria. 3. Difração de raios X.
4. Método de Rietveld. 5. Fluorescência. I. Título.

Ficha catalográfica elaborada automaticamente de acordo com os dados fornecidos pelo(a) autor(a).

©Direitos reservados. Permitido a reprodução parcial desde que citada a fonte.



MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO
FUNDAÇÃO UNIVERSIDADE FEDERAL DA GRANDE DOURADOS
FACULDADE DE CIÊNCIAS EXATAS E TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

Termo de Aprovação

Após a apresentação, arguição e apreciação pela banca examinadora foi emitido o parecer APROVADO, para a dissertação intitulada: "Síntese e caracterização: uma abordagem termogravimétrica, espectroscópica e estrutural de complexos de lantanídeos trivalente La(III), Ce(III) e Pr(III) com um ligante monocarboxilato", de autoria de Kátia Veronica Tenório, apresentada ao Programa de Mestrado em Química da Universidade Federal da Grande Dourados.

Prof. Dr. Cláudio Teodoro de Carvalho (Orientador-UFGD)
Presidente da Banca Examinadora

Profa. Dra. Daiane Roman
Membro Examinador (UFGD)

Prof. Dr. Ademir dos Anjos
Membro Examinador (Unicamp)

Dourados/MS, 28 de fevereiro de 2018.

Primeiramente a Deus, por se fazer presente em todos os momentos difíceis, mas superados, graças a sua presença. A minha família, e aos meus amigos que estiveram sempre ao meu lado acreditando, motivando e resignando em favor de um sonho alheio. A estes dedico meu trabalho, sem a ajuda, confiança e compreensão de todos, este sonho não teria se realizado.

Agradecimentos

Agradeço a Deus por iluminar constantemente o meu caminhar, por estar presente em todos os momentos da minha vida e nunca deixar faltar forças para seguir em frente.

Aos meus pais, Darci Paulo Tenório e Vera Inês Tenório, pelo carinho, apoio e amor, por serem minha base, e por sempre confiarem no meu potencial.

A minha irmã, Karine Isabela Tenório, por sempre estar presente em minha vida, por me apoiar e me entender, me tranquilizar e por toda a ajuda durante o mestrado.

A família Tenório, por todo amor e carinho, apoio e orgulho que sentem por mim.

Ao meu amigo Vinicius Oliveira, “fiel escudeiro”, por todos os momentos bons e ruins, de descontração e trabalho, pelos dias infindáveis no laboratório, por toda a ajuda e pela amizade sincera.

Aos meus colegas de mestrado, pelos momentos de estudo e trabalho juntos e pelos conhecimentos compartilhados.

Ao meu orientador Prof. Dr. Cláudio Teodoro de Carvalho e ao meu co-orientador Prof. Dr. Tiago André Denck Colman, pelo apoio no desenvolvimento deste trabalho, pela paciência e pela dedicação em ensinar.

À banca examinadora, Prof. Dr. Ademir dos Anjos e Profa. Dra. Daiane Roman, por aceitarem fazer parte deste momento especial e ajudarem na melhoria da dissertação.

Ao Prof. Dr. Alexandre Cuin, pelas medidas de raios X e cálculo das estruturas por método de Rietveld.

A Universidade Federal da Grande Dourados, pela oportunidade da formação em Mestre em Química.

Aos órgãos de fomento, Capes, FUNDECT e CNPQ.

“Da próxima vez que alguém reclamar que você cometeu um erro, diga a essa pessoa que talvez isso seja uma coisa boa, porque sem imperfeição nem você nem eu existiríamos.”

(Stephen Hawking)

RESUMO

No presente estudo foram sintetizados e caracterizados três complexos de lantanídeos (La, Ce e Pr) no estado sólido, na forma de pó cristalino. O complexo de lantânio foi obtido na forma hidratada e os de cério e praseodímio na forma anidra, os quais podem ser representados simplificadamente pela fórmula geral $[\text{Ln}(\text{DMB})_3]$ com Ln representando os íons lantanídeos trivalentes e DMB o ligante monocarboxilato 3,5-dimetoxibenzoato já desprotonado. As sínteses dos complexos foram realizadas por adição estequiométrica da solução do ligante 3,5-dimetoxibenzoato de sódio, sob agitação, às soluções dos respectivos cloretos ou nitratos dos lantanídeos. Os precipitados obtidos foram lavados, isolados e secos na mesma temperatura, antes de todas as análises. Para a caracterização foram utilizadas as seguintes técnicas: difratometria de raios X em pó (DRX) e refinamento pelo método de Rietveld, espectroscopia de absorção na região do infravermelho com transformada de Fourier e reflectância total atenuada (FT-IR/ATR), técnicas termoanalíticas como termogravimetria e calorimetria exploratória diferencial simultâneas (TGA-DSC), análise dos gases desprendidos (EGA) utilizando as técnicas acopladas TGA-DSC/FT-IR. Além dessas caracterizações um estudo prévio de fluorescência também foi realizado. Com esses resultados foi possível elucidar a razão estequiométrica dos complexos como sendo 1:3 metal:ligante sendo que, as estruturas cristalinas foram obtidas na forma de uma rede polimérica nas quais o modo de coordenação obtido foi que os ligantes atuam como quelante e como ponte do ligante. A partir do estudo de fluorescência observa-se que o lantânio como apresenta fluorescência, conforme o esperado, cério atua como supressor de fluorescência e o complexo de praseodímio descoloca a emissão para a região do vermelho.

Palavras-chave: Complexos de lantanídeos; Termogravimetria; Difração de raios X; Método de Rietveld; Fluorescência.

ABSTRACT

In the present study three lanthanide complexes (La, Ce and Pr) were synthesized and characterized as crystalline powder in the solid state. The lanthanum complex was obtained in the hydrated form and the cerium and praseodymium in anhydrous form, which can be simplified by the general formula $[Ln (DMB)_3]$ with Ln representing the trivalent lanthanide ions and DMB the monocarboxylate 3,5 -dimethoxybenzoate already deprotonated. Syntheses of the complexes were performed by stoichiometric addition of the binder solution 3,5-dimethoxybenzoate under stirring to solutions of the respective lanthanide chlorides or nitrates. The precipitates obtained were washed, isolated and dried at the same temperature, prior to all analyzes. For the characterization, the following techniques were used: X-ray powder diffractometry (XRD) and refinement by the Rietveld method, absorption spectroscopy in the infrared region with Fourier transform and attenuated total reflectance (FT-IR/ATR), thermoanalytical techniques such as thermogravimetry and simultaneous differential scanning calorimetry (TGA-DSC), analysis of the evolved gases (EGA) using the coupled (TGA-DSC/FT-IR) techniques. In addition to these characterizations a previous study of fluorescence was also carried out. With these results it was possible to elucidate the stoichiometric ratio of the complexes as being 1:3 metal:ligands, whereas the crystal structures were obtained in the form of a polymer network in which the coordination mode obtained was that the binders act as chelator and as bridge of the binder. From the study of fluorescence it is observed that the lanthanum as it presents fluorescence, as expected, cerium acts as a fluorescence suppressor and the praseodymium complex dissociates the emission to the red region.

Keywords: Lanthanide Complexes, Thermogravimetry, X-Ray Diffraction, Rietveld Method, Fluorescence.

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

Assim – Assimétrico	TMA – Análise termomecânica
DMA – Análise dinâmico-mecânica	T _p – Temperatura de pico
DMB – 3,5-dimetoxibenzoato	UV-Vis – Ultravioleta-Visível
DRX – Difração de raios X	μm - Micrograma
DSC – Calorimetria exploratória diferencial	v _{assim} – Estiramento assimétrico
DTA – Análise térmica diferencial	v _{sim} – Estiramento simétrico
EGA – Análise dos gases desprendidos	Δm – Perda de massa
FT-IR/ATR – Infravermelho com transformada de Fourier e reflectância total atenuada	Δv - Variação de estiramento assimétrico menos estiramento simétrico do grupo carboxilato
H _{CC} – Interação do campo central	θ – Intervalo de temperatura
H _{CL} – Hamiltoniano do campo ligante	v – Vibração de estiramento
H _{ee} – Repulsão intereletrônica	δ – Vibração de desdobramento
H _{IL} – Hamiltoniano do íon livre	
H _{So} – Interação de acoplamento spin-órbita	
ICTAC – Confederação internacional de análise térmica	
LMCT – Transferência de carga ligante-metal	
Ln – Lantanídeos	
m – Bandas médias	
Na(DMB) – 3,5-dimetoxibenzoato de sódio	
nm – Nanômetro	
NC – Número de coordenação	
s – Bandas fortes	
sim – Simétrico	
TGA – Análise termogravimétrica	
TGA-DSC – Termogravimetria e calorimetria exploratória diferencial simultânea	

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 –	Elementos lantanídeos e suas respectivas configurações eletrônicas.....	16
Tabela 2 –	Principais técnicas de análise térmica e a propriedade física medida.....	21
Tabela 3 –	Possíveis modos de coordenação para os complexos em função da diferença de estiramentos simétrico e assimétrico entre o sal do ligante e os complexos.....	25
Tabela 4 –	Radiações características dos principais materiais utilizados em tubos de raios X.....	28
Tabela 5 –	Principais reagentes utilizados na síntese dos complexos e sua procedência.....	34
Tabela 6 –	Dados teóricos e experimentais de perdas de massa para todos os complexos estudados em atmosfera oxidante de ar.....	39
Tabela 7 –	Resultados termoanalíticos (TGA-DSC) experimentais dos complexos em atmosfera oxidante de ar e inerte de nitrogênio.....	42
Tabela 8 –	Dados espectroscópicos experimentais para os complexos [Ln(DMB) ₃] em comparação com o sal de sódio do ligante (Na(DMB)).....	48
Tabela 9 –	Frequências de estiramento assimétrico e simétrico do grupo carboxilato para os complexos 3,5-metoxibenzoatos de lantânio, cério, praseodímio e o sal do ligante 3,5-metoxibenzoato de sódio.....	50
Tabela 10 –	Dados cristalográficos obtidos a partir do refinamento pelo método de Rietveld para os complexos na forma anidra.....	51
Tabela 11 –	Distâncias e ângulos de ligações envolvendo o lantânio com os átomos de oxigênio do grupo carboxilato.....	54
Tabela 12 –	Distâncias e ângulos de ligações envolvendo o cério com os átomos de oxigênio do grupo carboxilato.....	57
Tabela 13 –	Distâncias e ângulos de ligações envolvendo o praseodímio com os átomos de oxigênio do grupo carboxilato.....	60
Tabela 14 –	Níveis de energia calculados, força do oscilador (f) e análise de transição orbital para transições selecionadas mais baixas.....	63

LISTA DE FIGURAS

- Figura 1** – Fórmula estrutural do ácido monocarboxilato 3,5-dimetoxibenzóico utilizado na síntese dos complexos de lantânio(III), cério(III) e praseodímio(III) 19
- Figura 2** – Esquema de um analisador termogravimétrico TGA-DSC NETZSCH® STA449 F3 Jupiter® com configuração do forno na posição vertical..... 21
- Figura 3** – Representação simplificada dos possíveis modos de coordenação metal-ligante para o íon carboxilato..... 24
- Figura 4** – Representação da produção de raios X em nível atômico..... 26
- Figura 5** – Relação entre a diferença de potencial entre os terminais do tubo e as intensidades de cada comprimento de onda produzidas..... 27
- Figura 6** – Diagrama simplificado ilustrando a energia absorvida por um luminóforo (esquerda), que então é transformada em luz emitida de menor energia (direita) 29
- Figura 7** – Diagrama que demonstra o desdobramento do termo $^{2S+1}L_J$ dos níveis de energia dos íons Ln^{3+} , devido à perturbação do campo ligante..... 31
- Figura 8** – Processos de transferência de energia em complexos de íons lantanídeos..... 32
- Figura 9** – Curva TGA-DSC do complexo de lantânio, em atmosfera de ar, como representativa para exemplificar os cálculos estequiométricos realizados para os complexos sintetizados..... 38
- Figura 10** – Curvas TGA-DSC para o complexo de lantânio (a) em atmosfera oxidante de ar para definição da estequiometria do complexo e (b) em atmosfera inerte de N_2 para verificação de eventos físicos..... 40
- Figura 11** – Curvas TGA-DSC para o complexo de cério em atmosfera oxidante de ar para definição da estequiometria do complexo e em atmosfera inerte de N_2 para verificação de eventos físicos..... 41
- Figura 12** – Curvas TGA-DSC para o complexo de praseodímio em atmosfera oxidante de ar para definição da estequiometria do complexo e em atmosfera inerte de N_2 para verificação de eventos físicos..... 41
- Figura 13** – Análise de termomicroscopia para o complexo $Pr(DMB)_3$ como representativo para os demais complexos, (a) na temperatura de 25, 0 °C, (b) 300,0 °C, (c) 355,2 °C e (d) 358,4 °C..... 45
- Figura 14** – Espectro FT-IR dos principais produtos gasosos da decomposição térmica do complexo 3,5-dimetoxibenzoato de praseodímio em temperaturas (TGA): (a) até 300 °C (b - c) de 300 a 400 °C (d) acima de 460 °C..... 46
- Figura 15** – Mecanismo simplificado de decomposição térmica do complexo 3,5-metoxibenzoato de praseodímio obtido em atmosfera de nitrogênio. Monitoramento realizado por TGA-DSC/FT-IR como representativo dos complexos de lantânio e cério..... 47

Figura 16 –	Espectros de absorção na região do infravermelho para o complexo (a) sal de sódio (b) lantânio (c) cério e (d) praseodímio.....	49
Figura 17 –	Representação da estrutura molecular do complexo La(DMB) ₃ . Para maior clareza foram omitidos os átomos de hidrogênio. Operador de simetria (#) x, 0.5-y, 0.5+z.....	52
Figura 18 –	Modo de coordenação do íon carboxilato com o metal lantânio no complexo [La(DMB) ₃].....	52
Figura 19 –	Representação da geometria do complexo [La(DMB) ₃]. Para maior clareza foram omitidos os átomos de hidrogênio. Operador de simetria (#) x, 0.5-y, 0.5+z.....	53
Figura 20 –	(a) Projeção do crescimento do complexo ao longo do eixo cristalográfico c (b) Empacotamento cristalino do complexo La(DMB) ₃ ao longo do eixo c.....	54
Figura 21 –	Representação da estrutura molecular do complexo Ce(DMB) ₃ . Para maior clareza foram omitidos os átomos de hidrogênio. Operador de simetria (#) x, 0.5-y, 0.5+z.....	55
Figura 22 –	Representação da geometria do complexo [Ce(DMB) ₃]. Para maior clareza foram omitidos os átomos de hidrogênio. Operador de simetria (#) x, 0.5-y, 0.5+z.....	56
Figura 23 –	(a) Projeção do crescimento do complexo ao longo do eixo cristalográfico c (b) Empacotamento cristalino do complexo Ce(DMB) ₃ ao longo do eixo c.....	57
Figura 24 –	Representação da estrutura cristalina do complexo [Pr(DMB) ₃]. Para maior clareza foram omitidos os átomos de hidrogênio. Operador de simetria (#) x, 0.5-y, 0.5+z.....	58
Figura 25 –	Representação da geometria do complexo [Pr(DMB) ₃]. Para maior clareza foram omitidos os átomos de hidrogênio. Operador de simetria (#) x, 0.5-y, 0.5+z.....	59
Figura 26 –	(a) Projeção do crescimento do complexo ao longo do eixo cristalográfico c (b) Empacotamento cristalino do complexo Pr(DMB) ₃ ao longo do eixo c.....	60
Figura 27 –	Espectros de emissão para os complexos de lantânio e cério excitado de 350 nm.....	61
Figura 28 –	(a) Gráfico de contorno da excitação vs. emissão e (b) espectros de excitação e emissão para o complexo ligando e Pr(DMBz) ₃	63
Figura 29 –	Orbitais da fronteira do complexo Pr(DMBz) ₃ calculado a partir da Teoria funcional da densidade dependente do tempo (TD-DFT).....	64

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO.....	15
2. REVISÃO DA LITERATURA.....	16
2.1. Os metais da série dos lantanídeos.....	16
2.2. Ácido 3,5-dimetoxibenzoico.....	19
2.3. Análise térmica.....	20
2.3.1. Análise termogravimétrica (TGA).....	21
2.3.2. Calorimetria explanatória diferencial (DSC).....	22
2.3.3. Análise dos gases liberados (EGA).....	23
2.4. Espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier e reflectância total atenuada (FT-IR/ATR).....	23
2.5. Difração de raios X (DRX).....	26
2.5.1. Método de Rietveld.....	28
2.6. Fluorescência.....	29
2.6.1. Sensibilização da luminescência: efeito antena.....	31
3. OBJETIVOS.....	33
3.1. Objetivo geral.....	33
3.2. Objetivos específicos.....	33
4. PARTE EXPERIMENTAL.....	34
4.1. Reagentes.....	34
4.2. Síntese dos complexos.....	34
4.3. Análise termogravimétrica (TGA-DSC)	35
4.4. Análise dos gases liberados (EGA)	35
4.5. Espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier e reflectância total atenuada (FT-IR/ATR)	36
4.6. Difractometria de raios X em pó (DRX)	36
4.7. Fluorescência.....	36
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	38
5.1. Análise termogravimétrica dos complexos (TGA-DSC)	38
5.2. Análise dos gases liberados (EGA) durante a decomposição térmica dos complexos.....	45
5.3. Estudo do modo de coordenação metal-ligante por FT-IR dos complexos 3,5-dimetoxibenzoato de lantânio, cério e praseodímio.....	47
5.4. Estudo da estrutura cristalina por difratometria de raios X em pó (DRX)..	50
5.4.1. Complexo de lantânio (III).....	51
5.4.2. Complexo de cério (III).....	55
5.4.3. Complexo de praseodímio (III).....	58
5.5. Estudo de fluorescência experimental e teórico para o complexo [Pr(DMB) ₃].....	61
6. CONCLUSÕES.....	65
7. REFERÊNCIAS.....	66

1. INTRODUÇÃO

O estudo de complexos de lantanídeos com ácidos orgânicos tem atraído um grande interesse nos últimos anos, especialmente por algumas propriedades que estes metais podem fornecer aos seus complexos, como fluorescência, magnetismo, aplicações para catálise, armazenamento de energia, entre outras [1].

Os lantanídeos são um grupo de metais localizados na tabela periódica entre o lantânio (57La) ao Lutécio (71Lu), apresentam mais frequentemente estado de oxidação (+3). Para esses elementos ocorre a contração lantanídica devido ao efeito eletrostático e ao aumento da carga nuclear. Segundo a teoria de Pearson, são classificados como ácidos duros possibilitando a coordenação com átomos doadores de elétrons, em geral apresentam altos número de coordenação que variam entre 8 e 9.

Os ácidos carboxílicos aromáticos possuem alta afinidade para complexação com íons lantanídeos. A diversidade dos possíveis complexos com ácidos carboxílicos e lantanídeos deve-se, em parte, a versatilidade dos regimes de coordenação dos ácidos carboxílicos [2].

Complexos utilizando ligantes que possuem o grupo carboxilato, em sua estrutura têm sido descritos na literatura com diversos metais. Porém é difícil encontrar estudos de estrutura cristalina envolvendo esse tipo de ligante devido à dificuldade em obter cristais, a menos que no processo de síntese seja adicionado um co-ligante, geralmente nitrogenado [3-6]. Para exemplificar, pode ser citado o estudo de ZHENG e colaboradores [4]. Os pesquisadores adicionaram um co-ligante, o 1,10-fenantrolina na síntese dos 3,5-dimetoxibenzoatos de lantanídeos, os quais através dessa metodologia conseguiram obter complexos cristalinos e isomorfos. Esse material foi caracterizado por meio das técnicas FT-IR, TGA-DSC, DRX, EGA, estudos cinéticos e luminescência. Outro estudo que colabora com os dados mencionados foi o de FERENC e colaboradores [6], que descreveram a síntese e caracterização de complexos obtidos a partir de lantanídeos com o ligante 3,5-dimetoxibenzoato. Nesse estudo, também, não foi descrita a estrutura cristalina dos complexos que foram obtidos na forma de pó.

Assim, nesse estudo, uma alternativa utilizada para elucidação da estrutura cristalina nesses complexos obtidos na forma de pó foi, inicialmente, determinar a razão estequiométrica por TGA-DSC e, por conseguinte difratometria de raios X no pó e refinamento pelo método de Rietveld. Outros estudos, complementares, também foram utilizados para a caracterização desses materiais, como dados de FT-IR para sugerir o modo

de coordenação metal-ligante, bem como estudos de fluorescência sobre o processo de transferência entre o ligante carboxilato e o metal.

2. REVISÃO DA LITERATURA

2.1. Os metais da série dos lantanídeos

Os catorze elementos do bloco f mais o lantânio, elemento do bloco d, são conhecidos como lantanídeos (Ln), estes possuem configuração eletrônica [Xe] mais n elétrons na subcamada 4f, onde n varia de 1 a 14 como mostrados na Tabela 1 [7,8].

Tabela 1 – Elementos lantanídeos e suas respectivas configurações eletrônicas.

Elemento	Configuração Eletrônica	Configuração Eletrônica de Ln ³⁺
La (57)	[Xe] 5d ¹ 6s ²	[Xe]
Ce (58)	[Xe] 4f ¹ 5d ¹ 6s ²	[Xe] 4f ¹
Pr (59)	[Xe] 4f ³ 6s ²	[Xe] 4f ²
Nd (60)	[Xe] 4f ⁴ 6s ²	[Xe] 4f ³
Pm (61)	[Xe] 4f ⁵ 6s ²	[Xe] 4f ⁴
Sm (62)	[Xe] 4f ⁶ 6s ²	[Xe] 4f ⁵
Eu (63)	[Xe] 4f ⁷ 6s ²	[Xe] 4f ⁶
Gd (64)	[Xe] 4f ⁷ 5d ¹ 6s ²	[Xe] 4f ⁷
Tb (65)	[Xe] 4f ⁹ 6s ²	[Xe] 4f ⁸
Dy (66)	[Xe] 4f ¹⁰ 6s ²	[Xe] 4f ⁹
Ho (67)	[Xe] 4f ¹¹ 6s ²	[Xe] 4f ¹⁰
Er (68)	[Xe] 4f ¹² 6s ²	[Xe] 4f ¹¹
Tm (69)	[Xe] 4f ¹³ 6s ²	[Xe] 4f ¹²
Yb (70)	[Xe] 4f ¹⁴ 6s ²	[Xe] 4f ¹³
Lu (71)	[Xe] 4f ¹⁴ 5d ¹ 6s ²	[Xe] 4f ¹⁴

Fonte: Adaptado de PIKULA; et al., 2012. [1]

São classificados como ácidos duros, segundo a teoria de Pearson, devido a sua baixa polarizabilidade e por isso, coordenam-se preferencialmente com bases duras, especialmente àquelas contendo oxigênio e nitrogênio como átomos doadores. Entretanto, ligam-se fracamente a bases moles que contém o enxofre ou o fósforo como átomo doador, especialmente quando estes se encontram carregados negativamente [9,10].

Com o aumento no número atômico ocorre à diminuição dos raios atômicos e iônicos, fenômeno conhecido como contração lantanídica. Isso ocorre principalmente devido a associação entre o efeito eletrostático e o aumento da carga nuclear efetiva (os elétrons que passam maior tempo próximo ao núcleo protegem a carga nuclear efetiva), isso provoca certa blindagem resultando no aumento da carga nuclear sentida pelos elétrons da camada de valência [11].

Todos os lantanídeos são geralmente íons trivalentes e possuem tamanhos semelhantes, logo, um elemento é extremamente semelhante aos dos demais, e por isso já foram considerados como sendo apenas um elemento até 1907, sendo assim, suas propriedades químicas também são muito semelhantes. Complexos formados pelo Lu^{+3} são os mais estáveis devido ao seu menor tamanho. No entanto, o La^{+3} e Ce^{+3} são os maiores íons, de modo que esses formam hidróxidos mais básicos. As diferenças entre os átomos da série aparecem nas propriedades físicas como, por exemplo, as estruturas cristalinas formadas e as propriedades magnéticas provenientes do desemparelhamento de elétrons da camada $4f$ [7,12].

Com relação ao arranjo espacial, os íons lantanídeos (Ln^{3+}) são diferentes dos outros íons metálicos trivalentes. Devido à natureza essencialmente eletrostática da ligação, a química de coordenação dos íons lantanídeos trivalentes apresenta ausência de direcionalidade nas interações metal-ligante, fazendo com que os seus números de coordenação e a geometria de seus complexos sejam determinados principalmente: pelo tamanho do íon central, pelas características dos ligantes (propriedades conformacionais, número, tamanho e natureza dos grupos doadores), pela interação entre grupos doadores, pela competição entre grupos doadores e moléculas de solvente. Como os íons Ln^{3+} são maiores, há um aumento do número de coordenação, que pode variar de 6 a 12 tanto no estado sólido quanto em solução, sendo os números de coordenação 8 e 9 os mais comuns [10,13].

As ligações ocorrem pelos orbitais mais externos ($5d$ e $6s$), dessa forma o orbital $4f$ fica blindado e conseqüentemente incompleto. Mesmo sem participação efetiva nas ligações covalentes, o orbital $4f$ faz interações com o campo ligante, ocasionando distorções na simetria em torno do íon metálico [11].

A maioria dos lantanídeos são fracamente coloridos. A cor decorre da absorção de luz visível, de um determinado comprimento de onda e a energia da luz absorvida corresponde à energia necessária para promover um elétron do estado fundamental para um estado de maior energia. No caso dos complexos dos elementos de lantanídeos, o acoplamento spin-órbita é mais importante que a energia de estabilização de campo cristalino. Todos os lantanídeos têm

bandas de absorção na região do visível ou do ultravioleta, com exceção do lutécio, que tem um nível f totalmente preenchido. Os orbitais f são orbitais internos e situam-se na região mais interna do átomo, dessa forma estão bem protegidos das influências das vizinhanças; tais como a natureza e o número de ligantes, por isso, a posição da banda de absorção não varia com o tipo de ligante coordenado. A vibração dos ligantes modifica bastante a energia do campo cristalino, mas o efeito sobre o nível f é pequeno, provocando o desdobramento dos diferentes estados espectroscópicos em apenas cerca de 100 cm^{-1} . Por isso, as bandas de absorção são geralmente muito finas, favorecendo o uso na calibração do comprimento de onda de instrumentos. Os espectros de seus complexos geralmente mostram bandas de absorção mais características e estreitas do que as bandas encontradas em metais do subnível d . Estes espectros estão associados à transição eletrônica $f-f$ fracas [13].

Todos os complexos de lantanídeos, com exceção do La^{3+} , por não ter elétrons no orbital f , e o Lu^{3+} , por apresentar o orbital f completo com 14 elétrons, apresentam luminescência, sendo que o Eu^{3+} com 6 elétrons no orbital f e o Tb^{3+} com 8 elétrons apresentam emissões particularmente fortes. Isso é devido, em parte, à existência de um grande número de estados excitados aumentando a probabilidade de cruzamentos intersistemas e a ocupação de estados excitados com diferentes multiplicidades a partir do estado fundamental. Em parte, a luminescência também deriva da fraca interação do elétron excitado com seu ambiente, levando a um tempo de vida não-radioativa bastante longo do estado excitado [14].

Os íons lantanídeos absorvem radiação em bandas definidas e muito estreitas (transições $f-f$). De acordo com as regras de seleção para o espectro atômico, as transições $f-f$ dos íons lantanídeos isolados são proibidas. Esta regra diz que em uma molécula centrossimétrica ou íon, as únicas transições permitidas são aquelas acompanhadas da troca de paridade, como por exemplo, a transição $f-d$. Os números quânticos secundários p e f são ímpares e s e d são pares. Assim, por exemplo, quando a simetria do íon é removida com um campo externo anti-simétrico e/ou com a mistura de algum estado de paridade oposta, as transições passam a ser permitidas, como as $f-f$, por exemplo. A blindagem dos elétrons do orbital $4f$ também nos mostra que o espectro de absorção dos íons lantanídeos é fracamente perturbado depois da complexação desses íons com ligantes orgânicos [15,16].

Os dicetonatos e carboxilatos são as classes de ligantes orgânicos mais empregados na química de complexos de coordenação de íons lantanídeos. Estes ligantes formam complexos com elevadas estabilidades termodinâmicas e cinéticas, isto se deve, principalmente, ao forte caráter iônico das ligações entre o íon Ln^{3+} com esses ligantes. No entanto, outros fatores

como número e natureza dos átomos doadores influenciam na estabilidade desses complexos além de apresentarem os principais requisitos para a obtenção de complexos altamente luminescentes de íons Ln^{3+} . Uma das principais características desses ligantes é a alta absorção de radiação na região espectral UV-Vis e a localização de estados excitados de tripleto com energias próximas aquelas dos principais estados emissores de alguns lantanídeos. Além disso, alterações de grupos substituintes na estrutura base desses ligantes promovem variações significativas nas energias dos estados excitados, permitindo sintonizar o estado tripleto do ligante com um nível excitado apropriado dos íons lantanídeos para maximizar o processo de transferência de energia intramolecular metal-ligante [17].

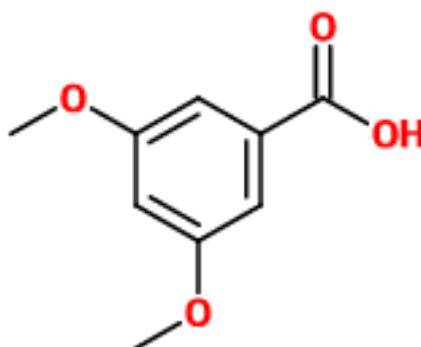
As estruturas mais complexas são obtidas quando os ligantes apresentam dois ou mais grupos funcionais na estrutura. Neste caso, os ligantes carboxilatos atuam preferencialmente como ligante em ponte, obtendo-se então polímeros de coordenação [18].

Hoje em dia, o universo das aplicações dos lantanídeos é muito abrangente, sendo utilizados como catalisadores, por exemplo, no tratamento de emissões automotivas e no craqueamento do petróleo, na fabricação de lasers, como materiais luminescentes, na fabricação de lâmpadas fluorescentes, como sondas espectroscópicas no estudo de biomoléculas e suas funções, entre outras [10].

2.2. Ácido 3,5-dimetoxibenzóico

O ligante monocarboxilato ácido 3,5-dimetoxibenzóico ($\text{C}_9\text{H}_{10}\text{O}_4$), ilustrado na Figura 1, é um ácido orgânico com peso molecular $182,17 \text{ g mol}^{-1}$, cujo ponto de fusão é de $186 \text{ }^\circ\text{C}$.

Figura 1 – Fórmula estrutural do ácido monocarboxilato 3,5-dimetoxibenzóico utilizado na síntese dos complexos de lantânio(III), cério(III) e praseodímio(III).



Fonte: Própria autora, 2018.

Como é possível observar na Figura 1, a estrutura do ligante é composta por dois grupos metoxi ($-\text{OCH}_3$) e um grupo carboxilato ($-\text{COO}^-$) responsável pela complexação com o metal em meio aquoso [18].

O ácido 3,5-dimetoxibenzóico pode ser classificado como uma base dura pela teoria de Pearson, pois possui dois potenciais sítios doadores: os oxigênios dos grupos metóxi e do grupo carboxilato. Complexos utilizando o ácido 3,5-dimetoxibenzóico como ligante foram caracterizados no estado sólido ou em solução. O 3,5-dimetoxibenzoato de Cu (II) foi isolado no estado sólido e sua estabilidade térmica foi estudada, enquanto os de Ag(I), Zn(II) e Pb(II) foram investigados apenas em solução [6, 18].

FERENC e colaboradores [6] caracterizaram complexos obtidos a partir da complexação do ácido 3,5-dimetoxibenzóico com metais lantanídeos (La ao Lu) por TGA-DSC, FT-IR e DRX em pó, sendo que definiram a estequiometria dos complexos como sendo 1:3, sugerindo um modo de coordenação a partir da avaliação dos estiramentos simétrico e assimétricos e a partir da análise de DRX observaram que os complexos apresentam cristalinidade, embora não fizeram refinamentos para definir a estrutura.

2.3. Análise térmica

A definição aceita de Análise Térmica pela Confederação Internacional de Análise Térmica (ICTAC) é: “um grupo de técnicas na qual uma propriedade física de uma substância e/ou o produto de suas reações é medido como função da temperatura enquanto a substância é sujeita a um programa controlado de temperatura”. Uma técnica para que seja considerada termoanalítica tem que satisfazer três critérios [19]:

- Uma propriedade física tem que ser medida;
- A medida tem que ser expressa (diretamente ou indiretamente) como uma função da temperatura;
- A medida tem que ser fornecida sobre um programa controlado de temperatura.

Na tabela 2 são mostradas as principais técnicas de análise térmica física associada a cada uma delas.

Tabela 2 – Principais técnicas de análise térmica e a propriedade física medida.

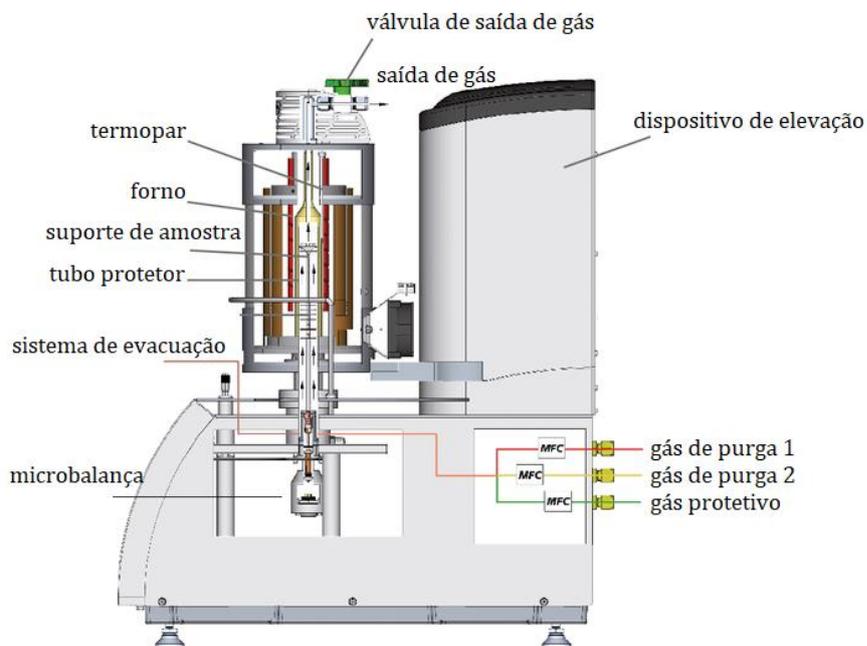
TÉCNICA	ABREVIATURA	PROPRIEDADE	USOS
Análise Termogravimétrica	TGA	Massa	Decomposição Desidratação Oxidação
Análise Térmica Diferencial	DTA	Temperatura	Mudança de fases Reações
Calorimetria Exploratória Diferencial	DSC	Entalpia	Capacidade de calor Mudança de fase Reações
Análise Termomecânica	TMA	Deformações	Mudanças mecânicas Expansão
Análise Dinâmico-Mecânica	DMA	Propriedades Mecânicas	Mudança de fase Cura de polímeros
Análise de gás envolvido	EGA	Gases	Decomposição Catálise Reação de superfície
Termoptometria	-	Ótica	Mudança de fase Reações de superfície Mudanças de coloração

Fonte: (ROUQUEROL, 2007) [20]

2.3.1. Análise termogravimétrica (TGA)

Análise termogravimétrica é uma técnica onde massa da amostra é medida em função da temperatura. Isto é feito com auxílio de termobalanças, instrumentos que permitem a aferição contínua da massa de uma amostra em função da temperatura ou tempo, quando esta amostra é exposta a uma variação de temperatura controlada [19,20].

Figura 2 – Esquema de um analisador termogravimétrico TGA-DSC NETZSCH® STA449 F3 Jupiter® com configuração do forno na posição vertical.



Fonte: Catálogo NETZSCH® [21]

2.3.2. Calorimetria explanatória diferencial (DSC)

A Calorimetria exploratória diferencial (DSC) é uma técnica na qual a diferença na razão do fluxo de calor entre uma amostra e um material de referência é medida em função da temperatura ou tempo. Nesta técnica a propriedade física medida é a diferença de energia fornecida à substância e a um material de referência termicamente inerte, à medida que ambos são aquecidos ou resfriados de maneira controlada em um calorímetro. A curva DSC é um gráfico que relaciona $dQ/dT \times T$ ou $dH/dT \times T$. Esta técnica possibilita avaliar o efeito do calor associados com as alterações físicas ou químicas da amostra, tais como: transições de fase (fusão, ebulição, sublimação, solidificação, mudanças de estruturas cristalinas); reações de desidratação; dissociação; decomposição; oxidação; redução. Geralmente transições de fase, desidratações, reduções e certas reações de decomposição são identificadas por eventos endotérmicos, enquanto cristalizações, oxidações, algumas reações de decomposição por eventos exotérmicos [19].

2.3.3. Análise dos gases liberados (EGA)

Através dessa técnica o é possível monitorar os gases que são liberados pela decomposição térmica da amostra, possibilitando, em alguns casos, propor os mecanismos de decomposição. As técnicas mais conhecidas e utilizadas na detecção dos voláteis são a espectroscopia de absorção na região do infravermelho (FT-IR), espectrometria de massas (MS) e a cromatografia gasosa (CG), as quais podem ser acopladas ao sistema TGA de maneira online [20].

Para a análise EGA utiliza-se o gás de purga do próprio equipamento de termogravimetria para deslocar os gases liberados durante a decomposição térmica no equipamento TGA para um dos equipamentos de FT-IR, MS, CG ou bem como uma combinação desses equipamentos. Para que estes gases não se condensem no percurso entre os equipamentos de TG e FT-IR, utiliza-se uma linha de transferência aquecida [19].

2.4. Espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier e reflectância total atenuada (FT-IR/ATR)

No espectro eletromagnético, a região do infravermelho está localizada entre as regiões do visível e de micro-ondas, $12900 - 10 \text{ cm}^{-1}$. A faixa de maior aplicação está situada entre $4000 - 400 \text{ cm}^{-1}$, correspondente ao infravermelho médio [22].

A espectroscopia de absorção na região do infravermelho é uma das técnicas mais utilizadas na identificação das funções químicas. Através dos diferentes modos vibracionais gerados por grupos funcionais ao absorverem radiação na região do infravermelho em comprimentos de onda característicos é possível determinar o grupo funcional existente no complexo [22].

Na química de coordenação esta técnica tem sido de grande importância, pois através dela é possível identificar as vibrações características do ligante e/ou ânions que geralmente ocorrem na região de média frequência ($4000 - 600 \text{ cm}^{-1}$) e as vibrações características da coordenação metal-ligante que aparecem na região de baixa frequência (inferior a 600 cm^{-1}). Nessa região, obtêm-se informações sobre a estrutura da esfera de coordenação e a natureza da ligação metal-ligante, enquanto que na região de média frequência, as informações relacionadas ao efeito de coordenação na estrutura eletrônica do ligante [12].

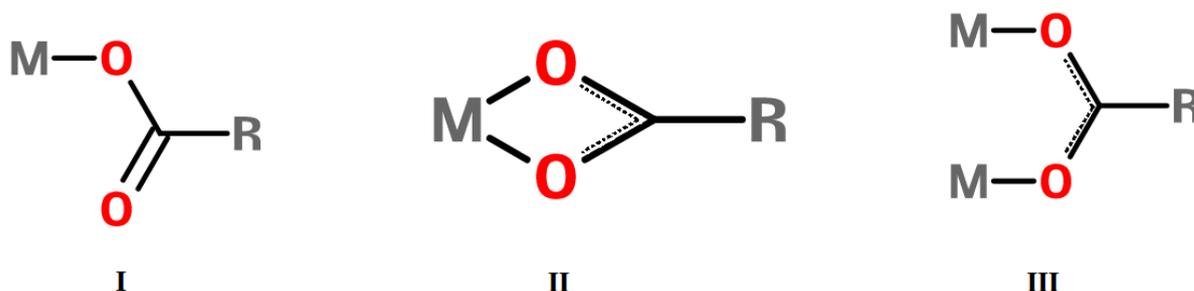
A observação no espectro vibracional de um complexo permite verificar que as vibrações dos átomos envolvidos na complexação sofrem alterações em frequência e

intensidade, permitindo, dessa forma, avaliar o tipo de interação ocorrida. Portanto, é importante o conhecimento dos espectros vibracionais dos ligantes antes da complexação para que as comparações possam ser estabelecidas [22].

Um bom exemplo da utilização dessa técnica para estudo do efeito de complexação metal-ligante é quando se emprega ligantes que possuem grupo carboxilato (COO^-) em sua estrutura. A coordenação desse grupo ao metal origina duas bandas intensas e largas, sendo a mais intensa, proveniente do estiramento assimétrico (ν_{assim}), observada entre 1650 e 1550 cm^{-1} , e a outra banda menos intensa atribuída ao estiramento simétrico (ν_{sim}), que é observada geralmente em torno de 1400 cm^{-1} [12].

A partir da comparação destas bandas originadas do íon carboxilato complexado ao metal, pode-se prever o tipo de coordenação metal-ligante. Esta coordenação ao metal pode ocorrer basicamente de três maneiras, como mostrado na Figura 3 [23].

Figura 3 – Representação simplificada dos possíveis modos de coordenação metal-ligante para o íon carboxilato.



Fonte: Própria autora, 2018.

O modo de coordenação I é característica de complexos unidentados, já o modo II está relacionado a complexos quelantes – bidentados e o modo III a complexos em ponte.

Estudos dos espectros de infravermelho obtidos para vários acetatos e trifluoroacetatos, além de estruturas por difração de raios X, Deacon e Phillips [24], concluíram que: considerando-se o valor de $\Delta\nu$ como a diferença entre a frequência de estiramento assimétrico e simétrico do grupo carboxilato [$\nu_{\text{assim}}(\text{COO}^-) - \nu_{\text{sim}}(\text{COO}^-)$], para a estrutura I, os valores de Δ são muito maiores do que o observado em complexos iônicos do mesmo ligante. Para complexos envolvendo a estrutura II o valor de Δ é bastante inferior àqueles referentes aos complexos de natureza iônica e para a estrutura III esses valores são muito maiores em relação aos complexos bidentados e próximos aos valores iônicos. Ver Tabela 3.

Tabela 3 – Possíveis modos de coordenação para os complexos em função da diferença de estiramentos simétrico e assimétrico entre o sal do ligante e os complexos.

$\Delta\nu = \nu_{\text{assim}}(\text{COO}^-) - \nu_{\text{sim}}(\text{COO}^-)$	
$\Delta\nu_{\text{complexo}} \gg \Delta\nu_{\text{sal de sódio do ligante}}$	Modo de coordenação I
$\Delta\nu_{\text{complexo}} \ll \Delta\nu_{\text{sal de sódio do ligante}}$	Modo de coordenação II
$\Delta\nu_{\text{complexo}} \approx \Delta\nu_{\text{sal de sódio do ligante}}$	Modo de coordenação III

Fonte: (DEACON e PHILLIPS, 1980) [25]

Outras informações relevantes que podem ser obtidas para a caracterização de diversos tipos de materiais são as vibrações de deformação axial de C=O de cetonas, aldeídos, ácidos e ésteres carboxílicos, lactonas, halogenetos de acila, anidridos de ácidos carboxílicos, amidas e lactamas. Esses grupos mostram uma banda intensa entre 1870 e 1540 cm^{-1} que tem origem na deformação axial da ligação C=O. Esta banda não varia muito de posição, sendo muito intensa e relativamente livre de interferências, por isso é uma das bandas de reconhecimento mais fácil do espectro de infravermelho [22-24].

A posição da banda de deformação axial do grupo C=O, dentro da faixa acima citada, pode ser atribuída nos espectros de FT-IR relacionando-se os seguintes fatores: estado físico da amostra; efeitos eletrônicos e de massa dos grupos vizinhos; conjugação; ligações de hidrogênio (intermoleculares e intramoleculares) e; tensões de anel. A consideração destes fatores permite a obtenção de informações importantes sobre o ambiente do grupo C=O [21].

As bandas mais importantes e que dão mais informações sobre a estrutura dos complexos aromáticos são encontradas na região de baixas frequências, entre 900 e 675 cm^{-1} . Estas bandas intensas provêm da deformação angular fora do plano das ligações C-H do anel. As bandas de deformação angular no plano aparecem na região entre 1300 e 1000 cm^{-1} . Pode-se observar, ainda, as vibrações de esqueleto entre 1600 – 1585 cm^{-1} e entre 1500 – 1400 cm^{-1} , as quais estão intrinsecamente ligadas a deformações axiais nas ligações carbono-carbono do anel. As bandas de esqueleto aparecem frequentemente como dubletos, dependendo da natureza dos substituintes do anel. Enquanto as bandas de deformação axial de C-H de aromáticos ocorrem entre 3100 e 3000 cm^{-1} [22].

Entre 2000 e 1650 cm^{-1} aparecem bandas fracas de combinação e de harmônicas. O aspecto das bandas nesta região é característico do modo de substituição do anel. As deformações em fase fora do plano dos átomos de hidrogênio adjacentes dos anéis aromáticos são fortemente acopladas entre si. Por esta razão, as posições das absorções correspondentes

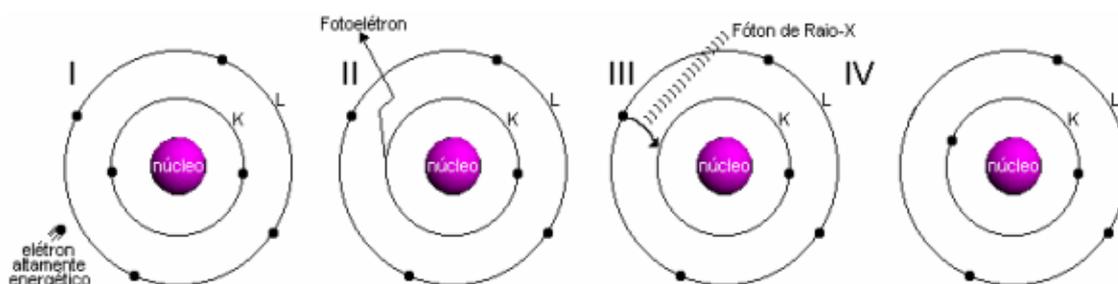
são características do número de átomos de hidrogênio adjacentes no anel. Essas bandas são frequentemente intensas e aparecem entre 900 e 675 cm^{-1} [22].

2.5. Difração de raios X (DRX)

A técnica consiste na incidência da radiação em uma amostra e na detecção dos fótons difratados, que constituem o feixe difratado. Em um material onde os átomos estão arranados no espaço de maneira periódica, característica das estruturas cristalinas, o fenômeno da difração de raios X ocorre nas direções de espalhamento que satisfazem a Lei de Bragg [25]. A Lei de Bragg diz que quando ondas incidentes são refletidas por planos paralelos de átomos do cristal, há o surgimento de uma interferência construtiva desde que a diferença de caminho óptico seja um múltiplo inteiro do comprimento de onda do raio incidente [26].

Os raios X são gerados quando uma partícula de alta energia cinética é rapidamente desacelerada. O método mais utilizado para produzir raios X é fazendo com que um elétron de alta energia (gerado no cátodo do tubo catódico) colida com um alvo metálico (ânodo). Na Figura 4, analisamos o fenômeno a nível atômico. Quando esse elétron atinge o alvo (I), um elétron da camada K de um átomo do material é liberado na forma de fotoelétron (II), fazendo com que haja uma vacância nessa camada. Para ocupar o espaço deixado por esse elétron, outro elétron de uma camada mais externa passa à camada K (III), liberando energia na forma de um fóton de raios X (IV). A energia desse fóton corresponde à diferença de energia entre as duas camadas [27].

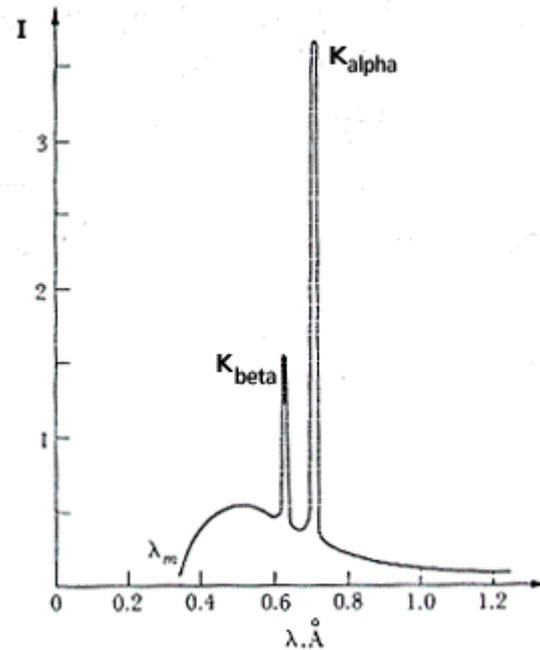
Figura 4 – Representação da produção de raios X em nível atômico.



Fonte: (BLEICHER e SASAKI, 2000) [27]

Durante os primeiros estudos sobre a geração de raios X, foi percebido que ao aumentar a diferença de potencial entre os terminais, aumenta-se a intensidade e a faixa de comprimentos de onda produzidos pelo tubo, como mostra a Figura 5.

Figura 5 – Relação entre a diferença de potencial entre os terminais do tubo e as intensidades de cada comprimento de onda produzidas.



Fonte: (BLEICHER e SASAKI, 2000) [27]

Analisando o espectro, nota-se que para voltagens mais altas, produzem-se certos comprimentos de onda em intensidades bem mais altas que as demais. Esses efeitos são chamados de radiação característica do alvo. Enquanto, os demais comprimentos de onda são chamados de radiação branca, pois assim como a luz branca e o ruído branco, essa é formada por vários comprimentos de onda. Usa-se também o termo *bremsstrahlung* (do alemão “radiação de frenamento”). Quanto mais se aumenta a diferença de potencial (cada curva mostrada ao lado representa o espectro para uma determinada voltagem), mais a radiação característica se destaca em relação à radiação contínua, possibilitando a utilização de um comprimento de onda pré-determinado [22].

Como a energia para cada nível varia com o elemento atômico (alvo), cada tipo de alvo produz radiações características em diferentes comprimentos de onda. A Tabela 4 mostra os comprimentos de onda para os materiais mais utilizados em tubos de raios X.

Tabela 4 – Radiações características dos principais materiais utilizados em tubos de raios X.

Elemento	$K\alpha_1$ (Å)	$K\beta_1$ (Å)
Cu	1,54056	1,39221
Mo	0,70930	0,63228
Cr	2,28970	2,08487

Fonte: (SILVERSTEIN e WEBSTER, 2000) [22]

2.5.1. Método de Rietveld

O método de Rietveld tem como característica fundamental o ajuste de um difratograma a um padrão difratométrico permitindo assim extrair informações da estrutura cristalina e informações analíticas dos materiais. O padrão difratométrico de um material cristalino pode ser entendido como um conjunto de picos individuais cujas características dos picos: altura, posição, largura, forma e área são dependentes do tipo de átomo e de sua posição no agrupamento atômico repetitivo que forma um cristal.

O modelo estrutural adaptado por Rietveld inclui vários tipos de parâmetros, entre os quais: parâmetros da estrutura cristalina, parâmetros do perfil das reflexões, parâmetros globais e parâmetros da intensidade [25].

Os parâmetros da estrutura cristalina incluem: as coordenadas (x,y,z) da posição dos átomos na célula unitária; os deslocamentos atômicos; a densidade ocupacional das posições atômicas; as dimensões (a,b,c) da célula unitária e os ângulos (α , β e γ) entre os vetores; tensões e deformações; textura; tamanhos de cristalitos; discordância e defeitos planares [28].

Os parâmetros globais incluem: função da radiação de fundo e parâmetros de correção que incluem o zero da escala 2θ , deslocamento da amostra e absorção. Os parâmetros de intensidade incluem o fator de escala que ajusta a altura de todas as reflexões do padrão difratométrico às do difratograma. Esses parâmetros permitem calcular, através de um algoritmo, um padrão difratométrico adequado à fase que se pretende estudar, o qual é comparado com o difratograma observado; a diferença entre ambos é então minimizada fazendo variar os parâmetros no modelo estabelecido, utilizando um processo de minimização baseado no princípio dos mínimos quadrados. Esta operação é denominada de refinamento estrutural [25].

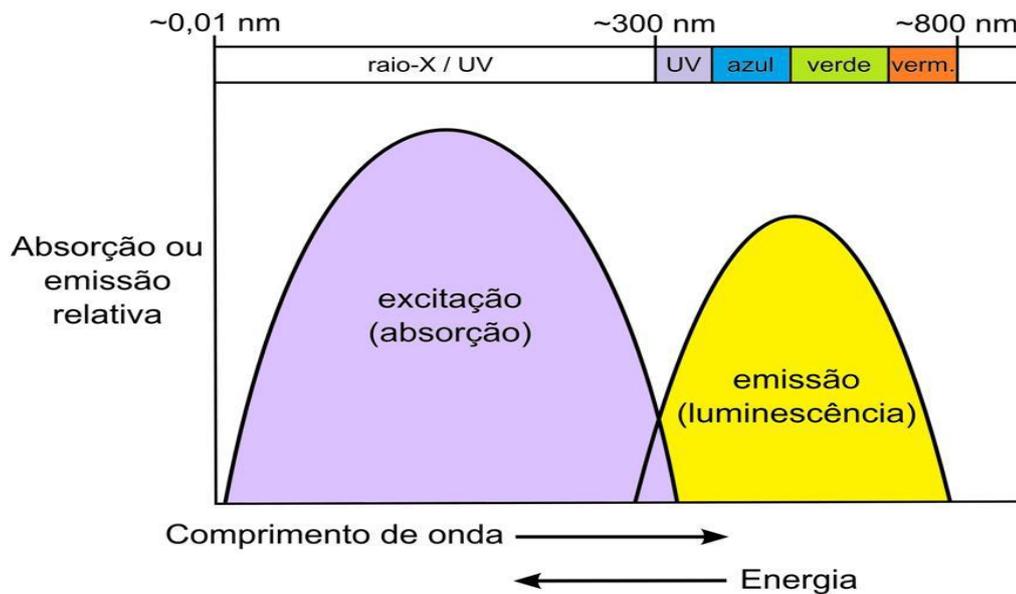
Desta forma, o método de Rietveld é um método iterativo que envolve o refinamento de um difratograma a partir do ajuste do padrão difratométrico, registrado na forma

digitalizada, de uma amostra experimental simples ou com várias fases. O método pode utilizar um ajuste empírico a partir da forma do pico ou um ajuste a partir de parâmetros fundamentais que são características experimentais. No ajuste empírico, o método utiliza para modelar a forma do pico funções tais como: de Gauss, Lorentziana, Voigt, Pseudo-Voigt e Pearson VII. No ajuste por parâmetros fundamentais de difração de raios X, o método de Rietveld considera: o comprimento e a largura das fendas de incidência e divergência; o comprimento e a largura da fonte; as fendas Soller; o comprimento e a largura da fenda do detector, bem como o raio primário e secundário do goniômetro [28].

2.6. Fluorescência

Os materiais fotoluminescentes são frequentemente chamados de fósforos ou luminóforos como mostrado no esquema simplificado na Figura 6. Os requisitos para um luminóforo eficiente são: absorção eficiente de luz em uma região espectral adequada; estabilidade química do estado eletrônico excitado populado depois da absorção de luz; alta eficiência de conversão para o estado excitado luminescente; tempo de vida longo da luminescência do estado excitado e alta eficiência luminescente [29].

Figura 6 – Diagrama simplificado ilustrando a energia absorvida por um luminóforo (esquerda), que então é transformada em luz emitida de menor energia (direita).



Fonte: (YAN; WANG; SONG, 2007) [31]

Para que os complexos apresentem bandas de absorção intensas e emissão de radiação é necessário que o ligante orgânico absorva energia e a transfira para os níveis de energia excitados do centro metálico. Neste processo, denominado de *efeito antena*, a eficiência da transferência de energia ligante-metal é dependente da energia do estado tripleto excitado do ligante, que deve ser próxima do nível emissor do íon lantanídeo [10].

Nos complexos de íons lantanídeos, além das transições eletrônicas intraconfiguracionais $4f^N \leftrightarrow 4f^N$, observadas nos espectros de absorção na região do visível, também podem ser observadas transições interconfiguracionais $4f^N \rightarrow 4f^{N-1} 5d^1$ e transições de transferência de carga ligante-metal (LMCT), que aparecem nos espectros como bandas largas. Estas são observadas em baixa energia, quando o ligante possui baixo potencial de oxidação e o íon metálico alta afinidade eletrônica. Desta forma, alguns complexos de carboxilatos aromáticos que contém grupos doadores de elétrons, podem gerar estados de transferência de carga de baixa energia em complexos dos íons Ln^{3+} [30].

A estrutura eletrônica dos níveis de energia do íon Ln^{3+} pode ser representada pelos autoestados do Hamiltoniano:

$$H_{\text{IL}} = H_{\text{CC}} + H_{\text{ee}} + H_{\text{So}}$$

onde, H_{CC} corresponde à interação do campo central; H_{ee} à repulsão intereletrônica e H_{So} à interação de acoplamento spin-órbita [10].

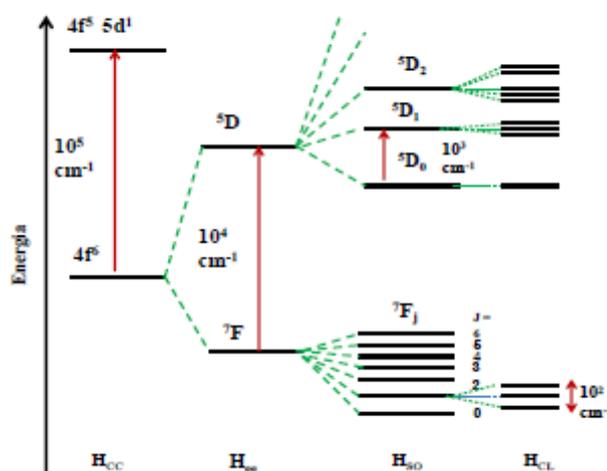
Quando o íon livre encontra-se em um ambiente químico, os elétrons 4f podem sofrer interações associadas às perturbações do campo ligante. Assim, o Hamiltoniano total passa a ser definido pela soma do Hamiltoniano do íon livre (H_{IL}) e do Hamiltoniano do campo ligante (H_{CL}).

$$H_{\text{T}} = H_{\text{IL}} + H_{\text{CL}}$$

Logo, a estrutura de níveis de energia em complexos de íons Ln^{3+} depende do grupo pontual e os estados de energia gerados são representados pelas representações irredutíveis associadas à simetria à qual o íon está inserido (Figura 7) [31].

Uma vez que os níveis de energia de um íon Ln^{3+} podem ser observados mediante o desdobramento do termo ${}^{2S+1}L_J$, os componentes de energia são descritos conforme apresentados na Figura 7: campo central ($\sim 10^5 \text{ cm}^{-1}$) > repulsões intereletrônica ($\sim 10^4 \text{ cm}^{-1}$) > acoplamento spin-órbita ($\sim 10^3 \text{ cm}^{-1}$) > efeito do campo ligante ($\sim 10^2 \text{ cm}^{-1}$) [31].

Figura 7 – Diagrama que demonstra o desdobramento do termo $^{2S+1}L_J$ dos níveis de energia dos íons Ln^{3+} , devido à perturbação do campo ligante.



Fonte: (VASCONCELOS, 2014) [10]

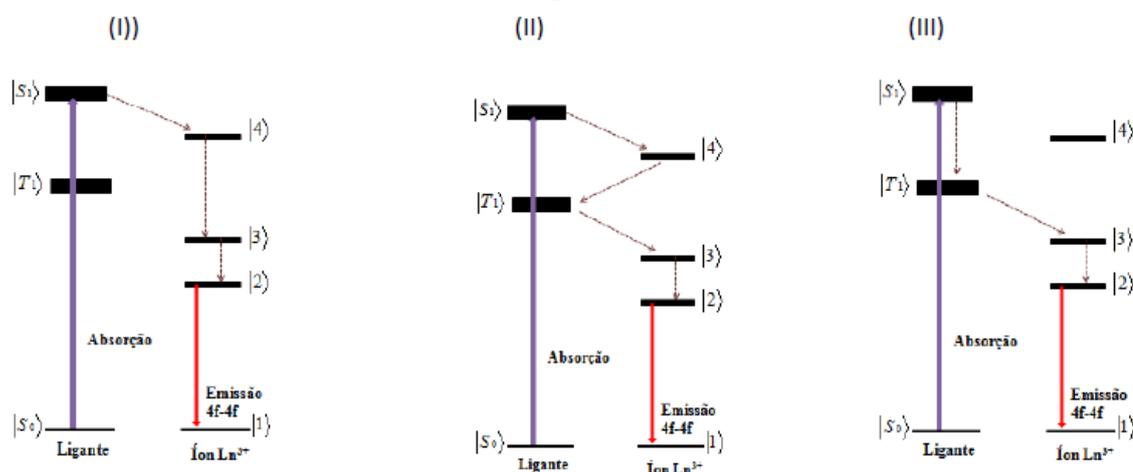
A fraca interação do campo ligante nos complexos dos íons Ln^{3+} causa pequenas misturas dos termos de paridades opostas. Sendo assim, as transições intraconfiguracionais $4f-4f$, que são proibidas pela regra de Laporte, pelo mecanismo de dipolo elétrico, são fracamente relaxadas, apresentando baixos valores de absorvidades molares ($\epsilon < 1 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) [32-34].

2.6.1. Sensibilização da luminescência: efeito antena

Luminescência intensa em complexos de coordenação com íons lantanídeos trivalentes pode ser obtida mediante o efeito antena, que foi observado pela primeira vez por Weissman em 1942 [35]. Alguns cromóforos orgânicos atuam como eficientes “antenas”, tais como β -dicetonatos, carboxilatos, iminas, amidas entre outros. Este processo envolve a absorção eficiente de energia pelos ligantes, transferência de energia intramolecular e emissão pelo íon metálico. Dessa forma, é através da transferência de energia ligante-metal que a luminescência desses íons pode ser sensibilizada [36, 37].

Considerando a absorção de energia por parte dos ligantes, transferência desta para os níveis excitados do íon Ln^{3+} e emissão de energia de forma radiativa, os mecanismos propostos visam esclarecer as etapas intermediárias deste processo de transferência de energia [37]. Logo, são considerados três principais processos, os quais estão ilustrados na Figura 8 [36].

Figura 8 – Processos de transferência de energia em complexos de íons lantanídeos.



Fonte: (BRITO; MALTA; FELINTO; TEOTONIO, 2009) [36]

No processo (I), o estado doador excitado S_1 do ligante transfere energia não radiativa para o estado excitado de alta energia $|4\rangle$, do íon Ln^{3+} , que decai não radiativamente, povoando o estado emissor $|2\rangle$, que então decai radiativamente para o estado fundamental.

No processo (II), o estado doador excitado S_1 do ligante transfere energia não radiativa ao estado $|4\rangle$, que retrotransfere energia ao estado de menor energia do ligante T_1 , que então transfere energia para os estados $|3\rangle$ ou $|2\rangle$ do íon Ln^{3+} e decaem radiativamente para o estado fundamental.

Por último, no processo (III) o estado excitado S_1 do ligante decai não radiativamente para um estado de menor energia T_1 , que então transfere energia para os estados $|3\rangle$ ou $|2\rangle$ do íon Ln^{3+} , e posteriormente decai para o estado fundamental.

3. OBJETIVOS

3.1. Objetivo geral

O objetivo deste trabalho foi sintetizar e caracterizar os complexos 3,5-dimetoxibenzoatos de lantanídeos trivalentes (La, Ce e Pr) no estado sólido.

3.2. Objetivos específicos

Determinar a estequiometria dos compostos sintetizados, estudar a estabilidade e o comportamento térmico a partir da técnica de termogravimetria (TGA-DSC); identificar os produtos voláteis eliminados durante a decomposição térmica a partir da técnica de termogravimetria simultânea a calorimetria exploratória diferencial acoplado a infravermelho com transformada de Fourier (TGA-DSC/FT-IR); prever o modo de coordenação entre metal e ligante a partir da técnica de espectroscopia de absorção no infravermelho com transformada de Fourier e reflectância total atenuada (FT-IR/ATR); elucidar as estruturas cristalinas dos complexos por difratometria de raios X em pó (DRX) e refinamento pelo método de Rietveld, bem como estudar a fluorescência dos complexos.

4. PARTE EXPERIMENTAL

4.1. Reagentes

Os principais reagentes utilizados, bem como as respectivas procedências, são listados na Tabela 5. Todos os reagentes utilizados foram de grau analítico.

Tabela 5 – Principais reagentes utilizados na síntese dos complexos e sua procedência.

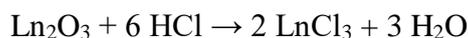
Reagentes	Procedência
Ácido 3,5-dimetoxibenzóico, 97%	Sigma-Aldrich
Ácido clorídrico, 37%	Sigma-Aldrich
Hidróxido de sódio, 99%	MERCK
Óxido de lantânio (La ₂ O ₃), 99%	ProQuímios
Nitrato de cério (Ce(NO ₃) ₃ ·6H ₂ O), 99,9%	Sigma-Aldrich
Óxido de praseodímio (Pr ₆ O ₁₁), 99,9%	Sigma-Aldrich

Fonte: Própria autora, 2018.

4.2. Síntese dos complexos

As soluções de cloretos de lantanídeos foram preparadas através da dissolução de aproximadamente 0,500 g de seus respectivos óxidos, exceto para o cério que se encontrava na forma de nitrato, em cerca de 2 mL de HCl concentrado fumegante utilizando-se de um béquer de forma alta de 250 mL e chapa de aquecimento em capela.

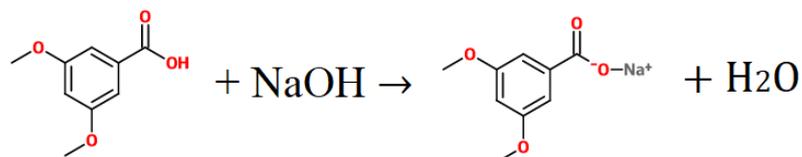
Abaixo se observa a reação geral para abertura dos óxidos metálicos dos lantanídeos, onde Ln representa os metais lantânio e praseodímio:



O excesso de HCl foi eliminado através de aquecimento da solução em chapa aquecedora até próximo a secura, com adição de pequenas porções de água destilada pelas paredes do béquer. Este procedimento foi realizado até a eliminação do HCl presente no meio, verificação realizada com um papel tornassol vermelho umedecido com NH₄OH.

Após evaporação completa do excesso de HCl adicionou-se aproximadamente 20 mL de água destilada e o pH ajustado entre 5-6, com uma solução de NaOH 5%.

A solução do ligante a partir do ácido 3,5-dimetoxibenzoico ((CH₃O)₂C₆H₃CO₂H) 97% (Sigma-Aldrich) foi preparada na concentração de 0,100 mol L⁻¹ com NaOH e pH ajustado para 8,0, conforme reação abaixo:



O complexo foi obtido a partir do gotejamento lento da solução do ligante sobre a solução do sal do metal com agitação constante. Após precipitação completa do complexo, o precipitado foi lavado com água destilada até remoção completa de impurezas como íons cloreto e sódio. Posteriormente, o precipitado foi seco em estufa a 60°C por 12 horas e armazenado em dessecador até o momento da análise.

4.3. Análise termogravimétrica (TGA-DSC)

As curvas TGA-DSC foram realizadas na Universidade Federal da Grande Dourados em analisador termogravimétrico Netzsch STA449 F3 Jupiter®. Este sistema é constituído de um comparador de massa vertical com capacidade máxima de 20,00 mg, com forno de carvão de silício capaz de operar no intervalo de temperatura de 30 a 1550 °C e um sistema de termopares controlados pelo software Proteus®. Para a análise das amostras foram utilizadas massas próximas a 10,0 mg e cadinhos de α -alumina com fluxo de gás de purga (ar ou N₂) de 50 mL min⁻¹ e razão de aquecimento de 10 °C min⁻¹.

4.4. Análise dos gases liberados (EGA)

O monitoramento dos gases despreendidos (EGA) foi realizado no Laboratório de análise térmica Ivo Giolito, localizado no instituto de Química de Araraquara – UNESP pelo Prof. Dr. Massao Ionashiro através do sistema acoplado TGA/FT-IR, o qual é constituído por um analisador termogravimétrico TG-DSC da Mettler e um espectrômetro de infravermelho, iS10 da Nicolet dotado com acessório ATR, janela de germânio e detector DTGS. A linha de transferência de 120 cm entre o TGA e a célula de FT-IR constituída de aço inoxidável com diâmetro interno de 2 mm. Ambas, a linha e a célula foram mantidas aquecidas a 225 e 250

°C, respectivamente. Todos os espectros de FT-IR das amostras foram registrados entre 4000 – 700 cm^{-1} .

4.5. Espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier e reflectância total atenuada (FT-IR/ATR)

Os espectros na região do infravermelho foram realizados na Universidade Federal da Grande Dourados em espectrofotômetro de FT-IR com transformada de Fourier, modelo Nicolet iS10 FT-IR com acessório de reflectância total atenuada (ATR). As medidas foram realizadas com resolução de 4 cm^{-1} e os espectros registrados entre 3500-600 cm^{-1} utilizando janela de germânio com detector DTGS.

4.6. Difractometria de raios X em pó (DRX)

O arranjo estrutural dos complexos foram verificadas por análise de difratometria de raios X e refinamento por método de Rietveld realizada no Núcleo de Espectroscopia e Estrutura Molecular (NEEM) na Universidade Federal de Juiz de Fora (UFJF) pelo Prof. Dr. Alexandre Cuin, empregando-se o Difractômetro Bruker AXS D8 *Da Vinci*. As análises foram realizadas utilizando-se tubo de cobre, submetidos a 40 kV, corrente de 20 mA, $\lambda\text{CuK}\alpha=1,5406 \text{ \AA}$. As amostras foram colocadas em suporte de vidro e expostas à radiação sob ângulos de $5^\circ \leq 2\theta \leq 105^\circ$ com passos de $0,02^\circ$.

Os parâmetros ópticos foram ajustados, fendas de soller de feixe primário ($2,94^\circ$), fenda de divergência fixa ($0,3^\circ$) e fenda de recepção 8.0 mm.

4.7. Fluorescência

Para os estudos de fluorescência, realizados no Laboratório de Óptica e Fotônica (LOF) localizado na Faculdade de Ciências Exatas e Tecnologias (FACET) – UFGD, utilizando-se de um espectrofluorímetro Varian Cary Eclipse aplicando uma varredura de excitação na faixa de 200 nm a 600 nm a intervalos de 10 nm. Uma lâmpada de xenônio com dois monocromadores foi utilizada como fonte de excitação, uma das quais foi destinada a selecionar o comprimento de onda de excitação e a outra para selecionar o comprimento de onda emitido pela amostra, com detecção de fluorescência por um tubo fotomultiplicador.

Para as análises foram preparadas soluções com concentração de $1,00 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ de cada complexo em dimetilformamida e analisados a uma temperatura de $25 \text{ }^\circ\text{C}$.

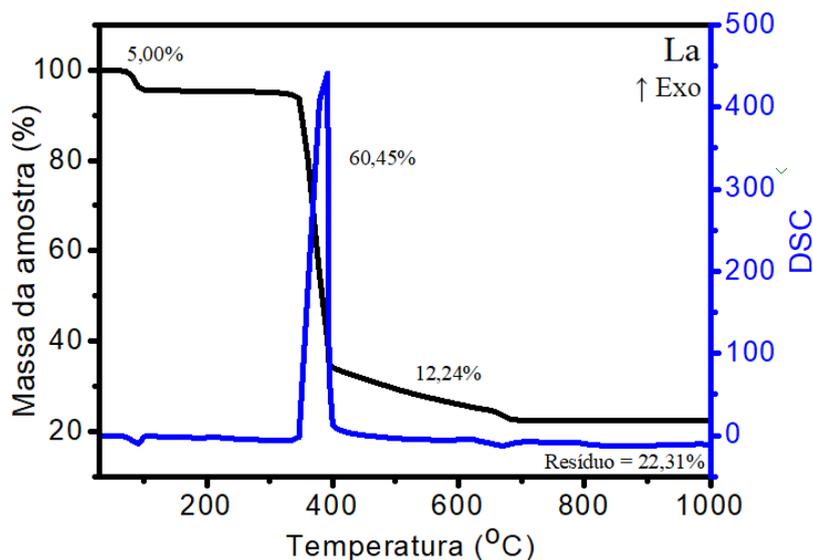
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1. Análise termogravimétrica dos complexos (TGA-DSC)

As curvas TGA-DSC podem fornecer informações indispensáveis para a caracterização de certos materiais, como por exemplo, a estequiometria de um complexo, desde que o produto final da decomposição térmica seja um resíduo de estequiometria conhecida e estável. Além disso, os dados dessas curvas podem também fornecer outras informações importantes relacionadas às propriedades físico-químicas do material.

Nesse trabalho está ilustrado de maneira simplificada os cálculos utilizados a partir de dados das curvas TGA-DSC (Figura 9) para o complexo de lantânio, como representativo para os complexos de cério e praseodímio.

Figura 9 – Curva TGA-DSC do complexo de lantânio, em atmosfera de ar, como representativa para exemplificar os cálculos estequiométricos realizados para os complexos sintetizados.



Fonte: Própria autora, 2018.

Para as equações apresentadas abaixo, levou-se em consideração para o cálculo da fórmula mínima o balanceamento para um mol de água, ligante e átomo referente à decomposição térmica do complexo, como segue: $[\text{La}(\text{DMB})_3] \cdot 2\text{H}_2\text{O} + \text{aquecimento (30-1000 } ^\circ\text{C)} \rightarrow \frac{1}{2} \text{La}_2\text{O}_3 + \text{voláteis (água + ligante)}$

No numerador das equações devemos considerar as porcentagens de perda de água de hidratação, ligante e formação de resíduo estável em etapas específicas das curvas TGA-DSC, como mostrado na Figura 9.

Dados teóricos do complexo:

$$\text{La}_2\text{O}_3 = 325,82 \text{ g mol}^{-1};$$

$$*\text{DMB} = 181,18 \text{ g mol}^{-1};$$

$$\text{H}_2\text{O} = 18,02 \text{ g mol}^{-1};$$

$$*\text{DMB} = 3,5\text{-dimetoxibenzato}$$

Apresentação da fórmula mínima:

$$\text{Água: } \frac{5,00\%}{18,02} = \frac{0,277}{0,137} = 2,02 \approx 2$$

$$\text{Ligante: } \frac{72,69\%}{181,18} = \frac{0,401}{0,137} = 2,93 \approx 3$$

$$\text{Metal: } \frac{22,31\%}{162,91} = \frac{0,137}{0,137} = 1$$

Razão estequiométrica determinada para o composto de lantânio: $\text{La}(\text{DMB})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

Na Tabela 6 são apresentados os dados de perdas de massa calculados e obtidos nas curvas TGA em atmosfera de ar para os demais complexos. A partir desses dados foi calculada a razão estequiométrica, conforme descrita na seção acima. Além disso, os dados experimentais (TGA) foram comparados com os teóricos e de acordo com cada erro calculado (Tabela 6) uma porcentagem de pureza foi estimada para cada complexo.

Tabela 6 – Dados teóricos e experimentais de perdas de massa para todos os complexos estudados em atmosfera oxidante de ar.

Complexos	Resíduo (%)		Perda de Massa (%)		Erro relativo (%)	Pureza (%)
	Calculado	TG	Calculado	TG		
$[\text{La}(\text{DMB})_3] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	22,67	22,31	77,33	77,69	0,36	99,78
$[\text{Ce}(\text{DMB})_3]$	25,18	24,63	74,82	75,37	0,55	99,27
$[\text{Pr}(\text{DMB})_3]$	25,49	25,26	74,51	74,74	0,23	99,69

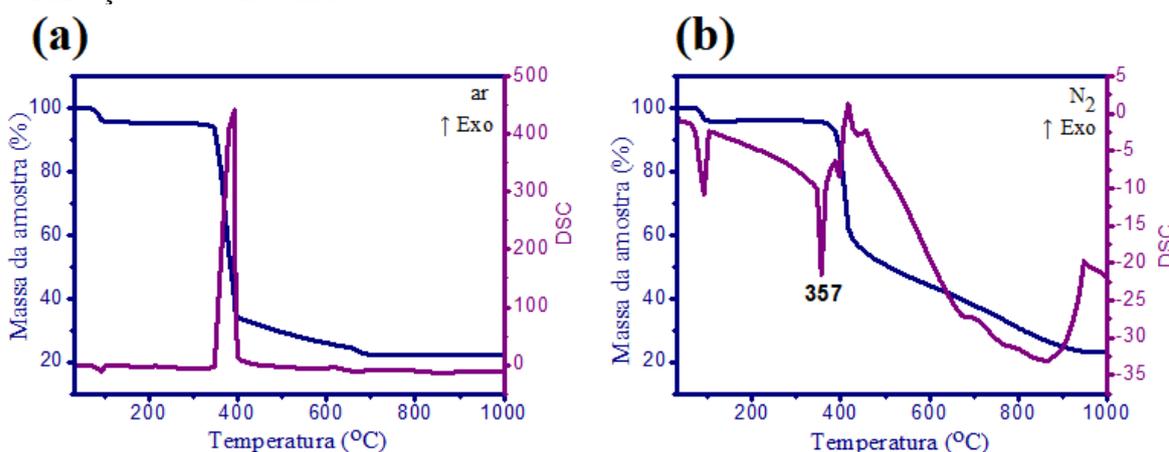
DMB = 3,5-dimetoxibenzoato; calculado = valores calculados teoricamente, TGA = valores obtidos experimentalmente, Erro relativo = referente a diferença do valor teórico do experimental.

Fonte: Própria autora, 2018.

A partir dos dados obtidos das curvas TGA-DSC (em atmosfera de ar) e valores teóricos tabelados (Tabela 6), determinou-se que a razão estequiométrica para todos os complexos obedecem a seguinte proporção metal-ligante de 1:3. Em adição cabe ressaltar, que somente para o complexo de lantânio estão coordenadas ao metal duas moléculas de água de hidratação. O fundamento teórico plausível para explicar a obtenção desse complexo na forma hidratada se deve, provavelmente, a inexistência de orbitais *f* em sua última camada. Desse modo, a contração lantanídica afeta em menor extensão o íon lantânio, que por sua vez deixa a esfera de coordenação mais “livre”, para que ocorra a coordenação dessas duas moléculas de água de hidratação [6].

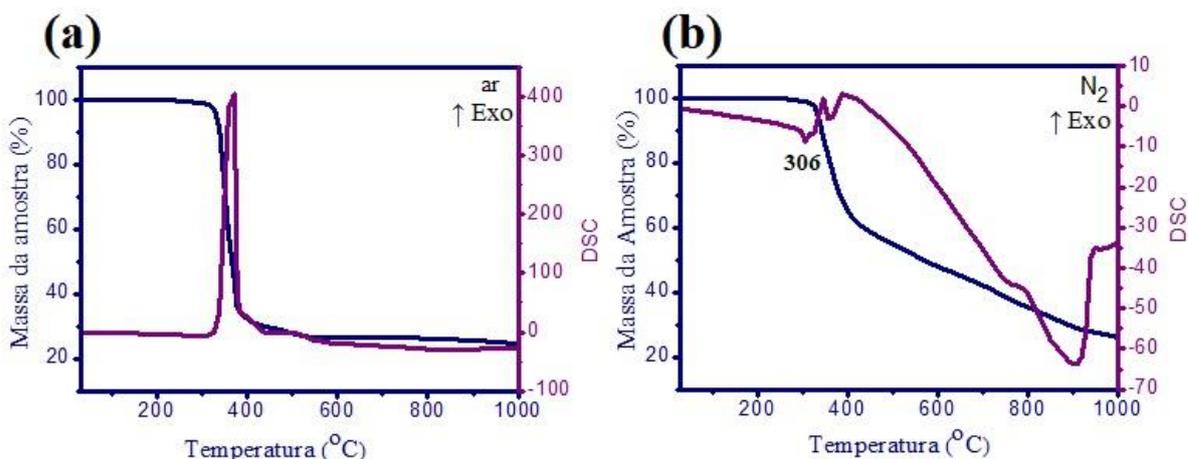
Além disso, análises TGA-DSC em atmosferas de ar e N₂ (Figuras 10-12) foram realizadas para os complexos de lantânio, cério e praseodímio. Nessas curvas é possível atribuir eventos térmicos que ocorrem simultaneamente nas curvas TG-DSC e relacioná-los às propriedades físico-químicas em função da atmosfera utilizada.

Figura 10 – Curvas TGA-DSC para o complexo de lantânio (a) em atmosfera oxidante de ar para definição da estequiometria do complexo e (b) em atmosfera inerte de N₂ para verificação de eventos físicos.



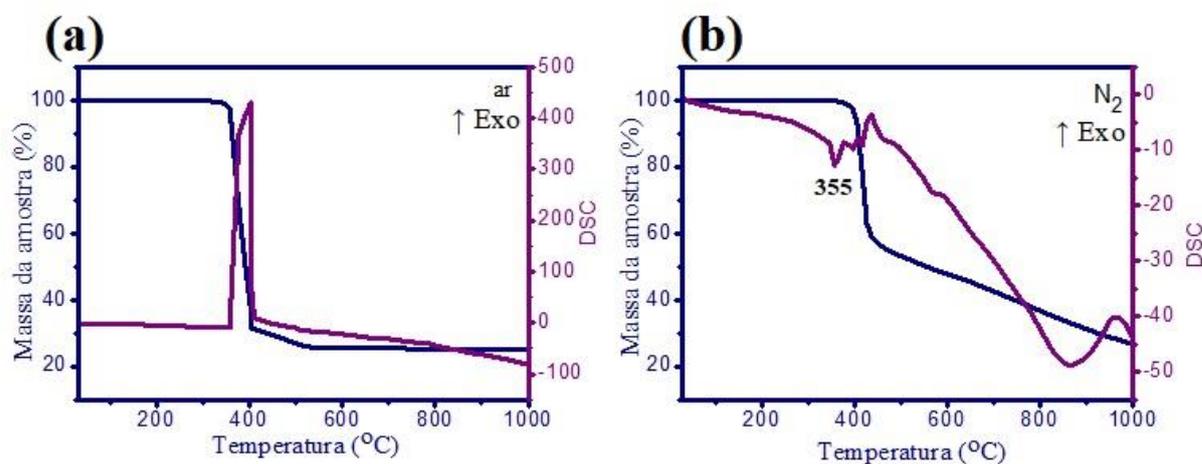
Fonte: Própria autora, 2018.

Figura 11 – Curvas TGA-DSC para o complexo de cério em atmosfera oxidante de ar para definição da estequiometria do complexo e em atmosfera inerte de N₂ para verificação de eventos físicos.



Fonte: Própria autora, 2018.

Figura 12 – Curvas TGA-DSC para o complexo de praseodímio em atmosfera oxidante de ar para definição da estequiometria do complexo e em atmosfera inerte de N₂ para verificação de eventos físicos.



Fonte: Própria autora, 2018.

Os dados de decomposição térmica relacionados às curvas TGA com as DSC dos complexos, também, estão sumarizadas na Tabela 7. Na tabela estão relacionados os eventos térmicos como: etapas de perdas de massa em intervalos determinados de temperatura, temperaturas dos picos observadas na DSC, bem como o resíduo final formado em cada atmosfera empregada, seja oxidante ou inerte.

Tabela 7 – Resultados termoanalíticos (TGA-DSC) experimentais dos complexos em atmosfera oxidante de ar e inerte de nitrogênio.

Complexos		1ª Etapa		2ª Etapa		3ª Etapa		Resíduo		Óxidos
		ar	N ₂	ar	N ₂	ar	N ₂	ar	N ₂	
La(DMB)₃.2H₂O	θ °C	64-100	65-100	326-401	360-425	401-700	425-1000	22,31	23,30	La ₂ O ₃
	Δm (%)	5,00	4,02	60,45	39,93	12,24	32,75			
	Tp (°C)	71↓	74↓	346↑	357↓↓, 397↓, 423↑	679↓				
Ce(DMB)₃	θ °C	315-385	310-400	385-550	400-1000			24,63	25,99	CeO ₂
	Δm (%)	64,87	62,10	10,50	11,91					
	Tp (°C)	368↑	306↓↓, 345↑, 391↑	-	900↓					
Pr(DMB)₃	θ °C	326-404	366-436	404-565	436-1000			25,26	26,86	Pr ₆ O ₁₁
	Δm (%)	68,72	58,96	6,02	14,18					
	Tp (°C)	402↑	355↓↓, 396↓, 416↓	-	864↓					

Intervalo de temperatura (θ), perda de massa (Δm) observadas nas curvas TGA, temperatura de pico (Tp) observadas nas curvas DSC, ↑ evento exotérmico, ↓ evento endotérmico e ↓↓ evento exotérmico e fusão. DMB = 3,5-dimetoxibenzoato.

Fonte: Própria autora, 2018.

A partir dos dados obtidos nas curvas TGA-DSC em ambas as atmosferas (Figuras 10 a 12), bem como pelos dados mostrados nas Tabelas 6 e 7, foi possível fazer uma análise mais precisa do material estudado, conforme segue abaixo.

Especificamente para o complexo de lantânio, em atmosfera de ar é possível observar uma perda de massa que inicia em 64 °C, a qual está associada a um pico endotérmico na DSC. Esse evento pode ser atribuído à desidratação que ocorre em uma única etapa e através de um processo lento. Após essa etapa de perda de massa, o complexo na forma anidra é termicamente estável em uma ampla faixa de temperatura.

Portanto, a partir deste ponto em diante a descrição dos eventos térmicos para todos os complexos podem ser resumidas na forma anidra. Desse modo, examinando-se as curvas TGA-DSC em atmosfera de ar é possível afirmar que os complexos na sua forma anidra são termicamente estáveis até em torno de 326 °C (La), 315 °C (Ce) e de 326 °C (Pr). Acima das temperaturas mencionadas, inicia-se a decomposição térmica do ligante que ocorre, basicamente, em duas etapas consecutivas e rápidas de perdas de massa. Nesses processos, um dado experimental que chama atenção, é o fato da decomposição térmica do ligante para o complexo de cério ocorrer em uma extensão de temperatura singularmente menor aos dos demais complexos, ou seja, em um processo rápido. Com base nesses dados experimentais, pode-se sugerir que o resultado mostrado está intrinsicamente ligado a mudança do estado de oxidação do metal cério de 3+ para 4+ durante a decomposição térmica. Esse processo, o qual é exotérmico ajuda a elevar a temperatura no interior da amostra e concomitantemente contribuindo para que a decomposição térmica da matéria orgânica ocorra em uma temperatura mais baixa e através de um processo rápido, quando comparada aos demais íons de lantanídeo com o mesmo ligante. Esses dados podem ser observados em vários outros trabalhos [12].

A última etapa de perda de massa, que compreende 401 a 700 °C (La), 385 a 550 °C (Ce) e 404 a 565 °C (Pr), estão relacionadas a decomposição térmica de uma mistura de material carbonizado. Esses eventos térmicos podem ser evidenciados como processos exotérmicos na curva DSC, exceto para o complexo de lantânio. Nessa etapa para o complexo de lantânio há formação de uma mistura de dioxicarbonatos ($\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3$), esse processo pode ser evidenciado pelo pico endotérmico em 679 °C, além do mais, teste qualitativo realizado com solução de HCl diluído no resíduo obtido nessa etapa indicou claramente a presença de carbonato. Essa afirmação foi baseada no desprendimento de bolhas observadas no momento do teste e que podem ser atribuídas, teoricamente, à decomposição do carbonato (CO_3) em CO_2 .

Em relação ao resíduo final formado para cada complexo, levou-se em consideração para o cálculo de estequiometria os respectivos óxidos La_2O_3 ; CeO_2 e Pr_6O_{11} .

Análise TGA-DSC (Figuras 10 a 12), em atmosfera inerte de nitrogênio, para os complexos mostra um perfil diferente das curvas apresentadas em atmosfera de ar. Essa diferença em atmosfera de ar é devido à interação do oxigênio com os voláteis liberados facilitando a combustão da matéria orgânica. Em atmosfera de nitrogênio ocorre somente a transferência de energia (calor) para a substância e ao mesmo tempo evita o contanto com a atmosfera externa ao forno (ar). Desse modo, para a determinação da estequiometria utilizou-se atmosfera oxidante (ar) que garante uma degradação total da matéria orgânica e a formação de um resíduo final livre de material carbonáceo.

Contempladas as devidas explicações, um dado experimental que pode ser ressaltado nas curvas TGA-DSC são as perdas de massa relacionadas às águas de hidratação. Nesse caso, pode-se observar que independente da atmosfera o perfil da perda de massa será sempre semelhante em ambas às atmosferas. Essa observação ratifica a explicação de interação da atmosfera versus os produtos voláteis, uma vez que para a perda da água de hidratação é necessário somente à absorção de energia. Em relação aos demais eventos térmicos de decomposição da matéria orgânica (ligante) as diferenças no perfil das curvas (ar e N_2) são notáveis, em ar é possível observar pico exotérmico intenso, enquanto em N_2 pico endotérmico de baixa intensidade.

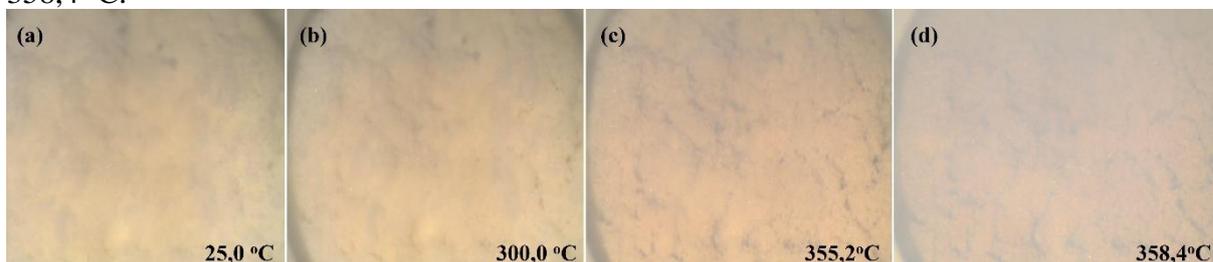
Outro resultado interessante observado nas curvas, em atmosfera inerte, é o surgimento de um pico endotérmico na DSC sem perda de massa na TGA. Esse evento, classificado como evento físico pode ser devido a mudança de fase cristalina ou fusão.

Para identificar o tipo de fenômeno físico ocorrido na amostra, realizou-se uma análise de DSC com microscópio integrado. Através das imagens obtidas foi possível atribuir que essa mudança física que ocorre na amostra antes do início da decomposição pode ser atribuída a fusão, conforme mostrado na Figura 13.

Em resumo, a partir dos dados TGA-DSC em ambas as atmosferas foi possível observar eventos físicos e químicos como: comportamento térmico, razão estequiométrica dos complexos, fusão, estabilidade térmica, etapas de decomposição, temperatura de formação dos resíduos. No entanto, os produtos de decomposição liberados em cada etapa só podem ser identificados com o auxílio de um espectrofotômetro de FT-IR acoplado ao sistema TGA-DSC. Especificamente, para essa análise a atmosfera de nitrogênio se mostrou mais eficiente que a atmosfera de ar, uma vez que em ar a fragmentação da matéria orgânica leva a uma

excessiva produção de monóxido de carbono (CO) e dióxido de carbono (CO₂), de modo que esses voláteis em excesso mascaram os fragmentos orgânicos.

Figura 13 – Análise de termomicroscopia para o complexo Pr(DMB)₃ como representativo para os demais complexos, (a) na temperatura de 25,0 °C, (b) 300,0 °C, (c) 355,2 °C e (d) 358,4 °C.



Fonte: Própria autora, 2018.

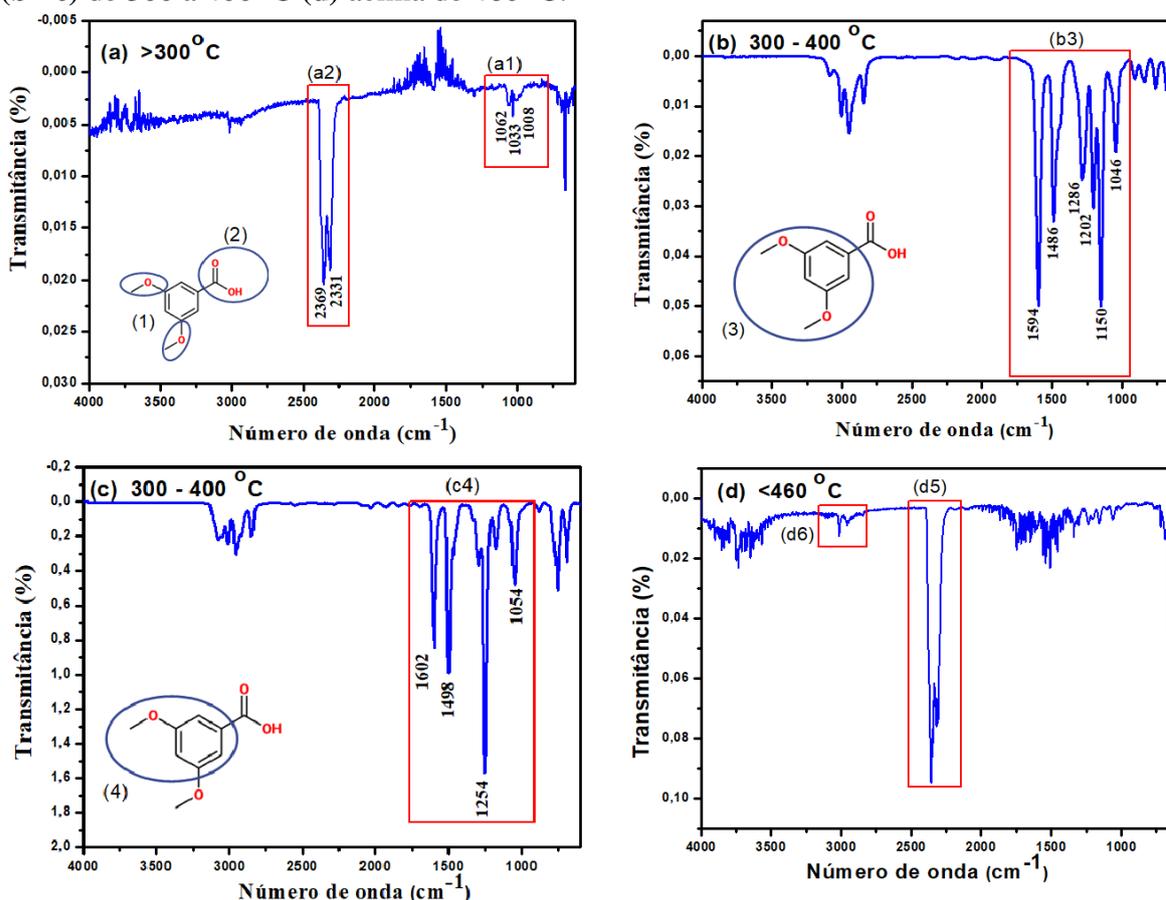
5.2. Análise dos gases liberados (EGA) durante a decomposição térmica dos complexos

O monitoramento dos produtos gasosos provenientes da decomposição dos complexos 3,5-metoxibenzoato de lantânio, cério e praseodímio foi realizado em atmosfera de ar e nitrogênio e produziram os mesmos voláteis. No entanto, complementando a seção anterior, em atmosfera de nitrogênio a fragmentação produz mais voláteis orgânicos e secundariamente uma menor quantidade de CO e CO₂, por isso, foi escolhida para avaliar o provável mecanismo de decomposição dos complexos.

Espectros de FT-IR em dos principais produtos gasosos da decomposição térmica do complexo 3,5-dimetoxibenzoato de praseodímio obtidos pelo sistema acoplado TGA-DSC/FT-IR são mostrados na Figura 14(a-d). Os espectros de FT-IR do complexo de praseodímio foram plotados como representativos, pois todos os complexos apresentaram os mesmos produtos voláteis na decomposição térmica.

O monitoramento dos produtos gasosos foi realizado continuamente entre 30-1000 °C. Os espectros de FT-IR experimentais obtidos, além de comparados com dados da literatura [22-24, 38], foram também avaliados e comparados através de um *software* OMNIC® com uma ampla biblioteca espectral de produtos gasosos. Os principais produtos de degradação (Figura 14) identificados foram: (a1) metanol (CH₃OH), (a2) dióxido de carbono (CO₂), (b3) 1,3-dimetoxibenzeno (C₈H₁₀O₂), (c4) metoxibenzeno (C₇H₈O) (d5) dióxido de carbono (CO₂) e (d6) metano (CH₄).

Figura 14 – Espectro FT-IR dos principais produtos gasosos da decomposição térmica do complexo 3,5-dimetoxibenzoato de praseodímio em temperaturas (TGA): (a) até 300 °C (b - c) de 300 a 400 °C (d) acima de 460 °C.

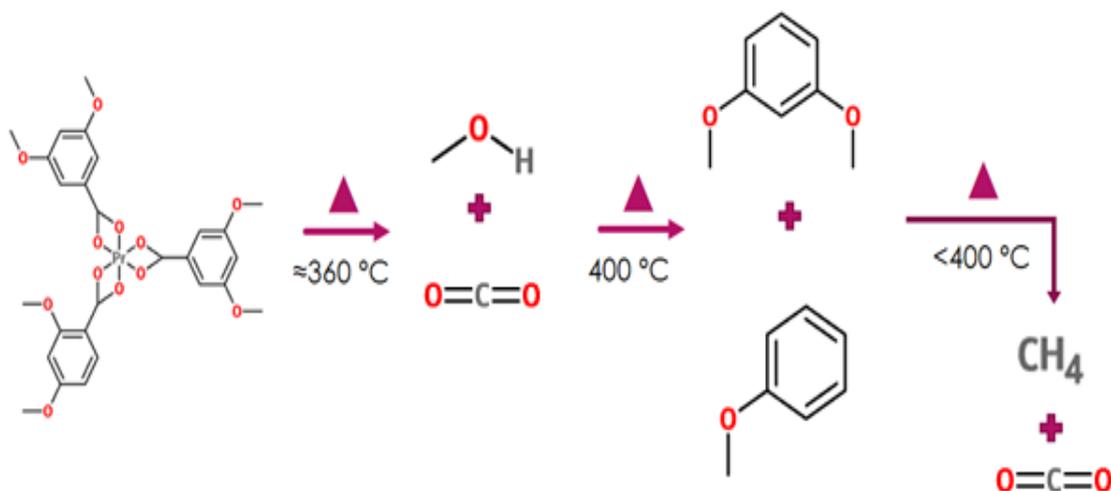


Fonte: Própria autora, 2018.

Os espectros obtidos em temperaturas menores que 300 °C mostram bandas características de (a1) metanol (1008, 1033 e 1062 cm^{-1}) e (a2) CO_2 (2369 e 2331 cm^{-1}), estas devidas as quebras da molécula do ligante marcadas como (1) para metanol e (2) para CO_2 identificadas na Figura 14(a). Em 400 °C as bandas são atribuídas a 1,3-dimetoxibenzeno (1046, 1150, 1202, 1286, 1486 e 1594 cm^{-1}), Figura 14(b), estas devidas a quebras da estrutura identificadas como (3) e metoxibenzeno (1054, 1254, 1498 e 1602 cm^{-1}) Figura 14(c), estas devidas a quebras da estrutura identificadas como (4). Acima de 460 °C observa-se a formação de metano (2995 e 3018 cm^{-1}) e CO_2 (2294 e 2371 cm^{-1}), Figura 14(d), devido a fragmentação do anel benzênico.

A partir destes dados foi possível sugerir um mecanismo de decomposição, o qual está demonstrado na Figura 15.

Figura 15 – Mecanismo simplificado de decomposição térmica do complexo 3,5-metoxibenzoato de praseodímio obtido em atmosfera de nitrogênio. Monitoramento realizado por TGA-DSC/FT-IR como representativo dos complexos de lantânio e cério.



Fonte: Própria autora, 2018.

5.3. Estudo do modo de coordenação metal-ligante por FT-IR dos complexos 3,5-dimetoxibenzoato de lantânio, cério e praseodímio

De acordo com Deacon e Phillips (1980) em seus estudos sobre a coordenação de ligantes carboxilatos aos metais, as principais bandas nos espectros de FT-IR que devem ser consideradas para sugerir o modo de coordenação metal-ligante, são as bandas correspondentes ao grupo carboxilato (COO^-), especificamente, as denominadas de simétrica e assimétrica que aparecem entre 1300 a 1700 cm^{-1} . Tomando, então, como referência esse estudo, é possível verificar que a banda assimétrica e simétrica para o grupo carboxilato se localiza sempre dentro de intervalos bem definidos, entre 1500 e 1600 cm^{-1} e 1300 e 1400 cm^{-1} respectivamente [24].

Para os complexos 3,5-metoxibenzoato de metais de lantanídeos sintetizados e caracterizados nesse trabalho, os espectros de FT-IR, bem como os dados obtidos, são apresentados na Tabela 8 e Figura 16.

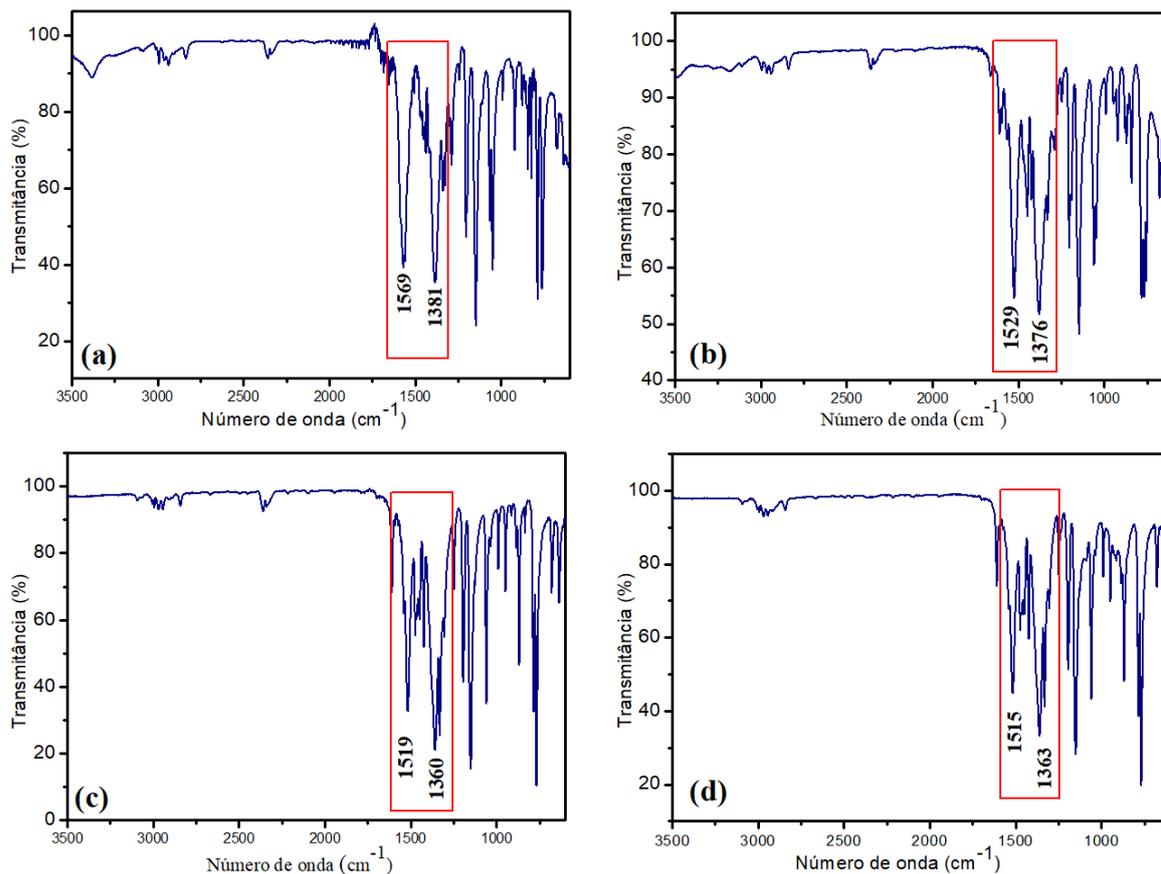
Tabela 8 – Dados espectroscópicos experimentais para os complexos [Ln(DMB)₃] em comparação com o sal de sódio do ligante (Na(DMB)).

	Número de onda (cm ⁻¹)			
	Na(DMB)	[La(DMB) ₃]	[Ce(DMB) ₃]	[Pr(DMB) ₃]
δ C–H (anel)	764s	774s	772s	770s
ν C–O–CH ₃ (anel – grupo CH ₃)	1150s, 1206 m	1144s, 1202m	1149s, 1196m	1152s, 1194m
ν C=C (anel)	1569s	1609w	1603w	1610w
ν_{sim} COO ⁻	1381s	1376s	1360s	1363s
δ C–H (grupo CH ₃)	1440m	1424m	1429m	1422m
ν_{assim} COO ⁻	1569s	1529s	1519s	1515m
ν_{sim} C–H ₃ (grupo CH ₃)	2836w	2840w	2844w	2842w
ν_{assim} C–H (grupo CH ₃)	2936w, 2962w, 2993w	2945w, 2961w, 2998w	2945w, 2961w, 2998w	2944w, 2969w, 2992w
ν C–H (anel)	3086w, 3101w	3103	3098w	3093w

ν : vibração de estiramento; δ : vibração de desdobramento; assim: assimétrico; sim: simétrico; w: bandas fracas; m: bandas médias; s: bandas fortes; DMB: 3,5-dimetoxibenzoato e Ln = La(III), Ce(III) e Pr(III).

Fonte: Própria autora, 2018.

Figura 16 – Espectros de absorção na região do infravermelho para (a) sal de sódio do ligante (b) complexo de lantânio (c) complexo de cério e (d) complexo de praseodímio.



Fonte: Própria autora, 2018.

A partir desses resultados, seguindo a metodologia de Deacon e Phillips foram calculadas as diferenças entre os valores de estiramento assimétrico e simétrico $\Delta\nu = (\nu_{\text{sim}} - \text{COO}^- - \nu_{\text{assim}} - \text{COO}^-)$ para os complexos. Desse modo, os valores de $\Delta\nu$ obtidos para os complexos foram comparados aos valores de $\Delta\nu$ de estiramento simétrico e assimétrico do sal do ligante, o 3,5-metoxibenzoato de sódio.

Na Tabela 9, é possível observar que os complexos apresentam valores de $\Delta\nu$ menores que o sal 3,5-metoxibenzoato de sódio (iônico), deste modo, sugere-se que os complexos estudados, estão coordenados através de uma estrutura quelante bidentada, conforme dados apresentados na Tabela 3, parte experimental desse trabalho.

Tabela 9 – Frequências de estiramento assimétrico e simétrico do grupo carboxilato para os complexos 3,5-metoxibenzoatos de lantânio, cério, praseodímio (III) e o sal do ligante 3,5-metoxibenzoato de sódio.

Complexos	Número de onda (cm ⁻¹)		
	v _{sim} COO ⁻	v _{assim} COO ⁻	Δ (v _{assim} -COO ⁻ – v _{sim} -COO ⁻)
Na(DMB)	1381	1569	188
La(DMB) ₃ ·2H ₂ O	1376	1529	153
Ce(DMB) ₃	1360	1519	159
Pr(DMB) ₃	1363	1515	152

v: vibração de estiramento; assim: assimétrico; sim: simétrico; DMB: 3,5-dimetoxibenzoato, -COO⁻: grupo carboxilato

Fonte: Própria autora, 2018.

5.4. Estudo das estruturas cristalinas por difratometria de raios X em pó (DRX)

As estruturas mostradas nas Figuras 17 a 23 para os complexos foram determinadas utilizando o método de Rietveld a partir dos dados obtidos pelo método de difratometria de raios X em pó. Para efeito de comparação de todos os complexos na sua forma anidra, o complexo de lantânio(III) foi desidratado através de secagem por 30 minutos a 100 °C. Desse modo, o refinamento das estruturas por Rietveld, a partir dos dados de difração de raios X no pó, pode ser comparado para todos os complexos na sua forma anidra.

As representações das estruturas cristalinas refinadas foram obtidas utilizando o programa Diamond [39] e os dados cristalográficos obtidos estão reunidos e apresentados na Tabela 10.

Tabela 10 – Dados cristalográficos obtidos a partir do refinamento pelo método de Rietveld para os complexos [Ln(DMB)₃] na forma anidra.

	Complexos		
	[La(DMB) ₃]	[Ce(DMB) ₃]	[Pr(DMB) ₃]
Fórmula empírica	C ₂₇ H ₂₇ O ₁₂ La	C ₂₇ H ₂₇ O ₁₂ Ce	C ₂₇ H ₂₇ O ₁₂ Pr
Peso molecular (g mol ⁻¹)	718,49	683,36	684,44
Radiação λ (Å)	Cu Kα= 1,54056	Cu Kα= 1,54056	Cu Kα= 1,54056
Sistema cristalino	Monoclínico	Monoclínico	Monoclínico
Grupo espacial	P2 ₁ /c	P2 ₁ /c	P2 ₁ /c
Parâmetros de cela			
a (Å)	14,779(7)	14,826(0)	14,782(7)
b (Å)	24,279(1)	24,348(2)	24,38(2)
c (Å)	7,817(1)	7,764(2)	7,723(8)
α (°)	90	90	90
β (°)	98,076(1)	97,89(0)	97,76(8)
γ (°)	90	90	90
V (Å³)	2777,26	2776,25	2757,77
Z	4	4	4
D_{calc} (g cm⁻³)	1,631(9)	1,635(4)	1,640(6)
Operador de simetria	x, 0,5-y, -0,5+z	x, 0,5-y, -0,5+z	x, 0,5-y, 0,5+z

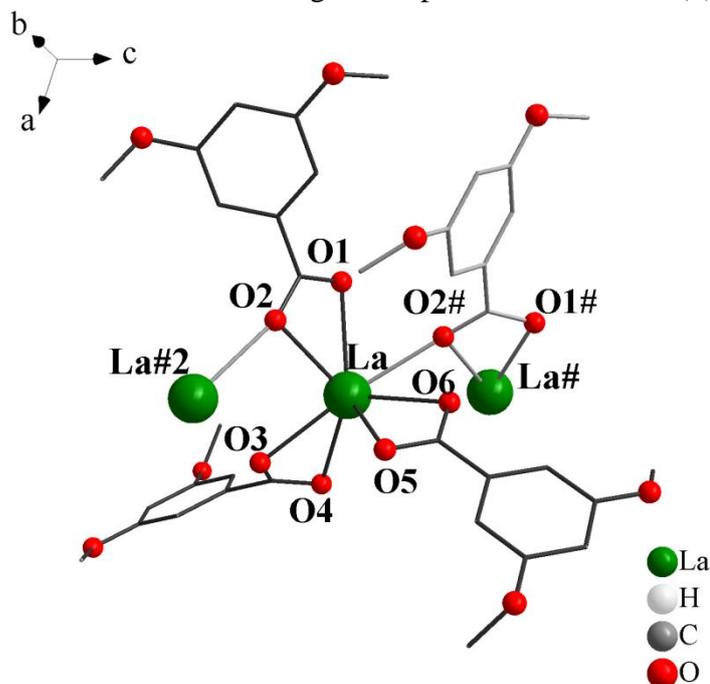
DMB: 3,5-dimetoxibenzoato; *a*, *b* e *c*: comprimento das arestas da cela; α, β, γ: ângulo α, β e γ: ângulos entre as arestas da cela; V: volume da cela; Z: número de moléculas dentro da cela; D_{calc}: densidade calculada, Ln = metal e DMZ = 3,5-dimetoxibenzoato

Fonte: Própria autora, 2018.

5.4.1. Complexo de lantânio (III)

A partir da análise de difração de raios x no pó e refinamento pelo método de Rietveld, é possível afirmar, com base nesses dados, que o complexo [La(DMB)₃], Figura 17, se cristaliza em um sistema monoclinico que pertence ao grupo espacial P2₁/c (número do grupo espacial 14). Este grupo espacial apresenta uma simetria de Laue 2/m [40].

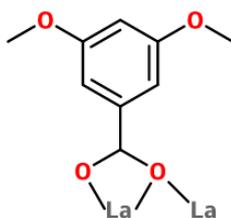
Figura 17 – Representação da estrutura cristalina do complexo $[\text{La}(\text{DMB})_3]$. Para maior clareza foram omitidos os átomos de hidrogênio. Operador de simetria (#) $x, 0.5-y, -0.5+z$.



Fonte: Própria autora, 2018.

Conforme apresentado na Figura 17, observa-se que no complexo de La(III) os ligantes atuam de duas formas; uma na forma bidentada com o sítio de ligação no grupo carboxilato formando um quelato e outra em forma de ponte através do oxigênio (O2#). Dados desse último, gerados pelo operador de simetria (#) $x, 0.5-y, 0.5+z$, conforme mostrado na Figura 17. A interação de um oxigênio do grupo carboxilato com dois metais, como mostrado na Figura 18, é comumente encontrada em complexos que possuem esses ligantes [41]. Essa tendência do carboxilato, em formar duas ou mais ligações pode ser evidenciada como uma explicação para a obtenção de estruturas poliméricas.

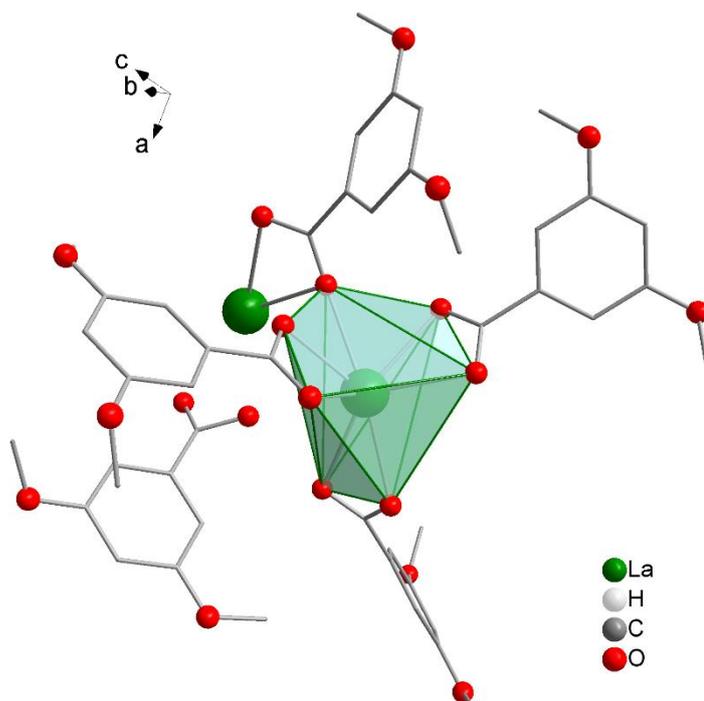
Figura 18 – Modo de coordenação do íon carboxilato com o metal lantânio no complexo $[\text{La}(\text{DMB})_3]$.



Fonte: Própria autora, 2018.

Em relação ao número de coordenação do complexo, observou-se que o complexo [La(DMB)₃] possui um NC igual a 7, conferindo, desta maneira, uma geometria octaédrica monoencapuzada distorcida, como é possível visualizar na Figura 19.

Figura 19 – Representação da geometria do complexo [La(DMB)₃]. Para maior clareza foram omitidos os átomos de hidrogênio. Operador de simetria (#) $x, 0.5-y, 0.5+z$.



Fonte: Própria autora, 2018.

As distâncias e ângulos de ligação envolvendo o lantânio com os átomos de oxigênio do grupo carboxilato são, encontram-se na Tabela 11 e são: La-O(1) 2,703 Å, La-O(2) 2,651 Å, La-O(3) 2,652 Å, La-O(4) 2,692 Å, La-O(5) 2,728 Å, La-O(6) 2,613 e La-O(2#) 2,651 Å. Estes valores estão de acordo com os encontrados na literatura para complexos de lantânio com ligantes carboxilatos, os quais podem variar de 2,471(2) a 2,942 (3) Å, tanto para as ligações quelantes quanto para ligações em ponte [42].

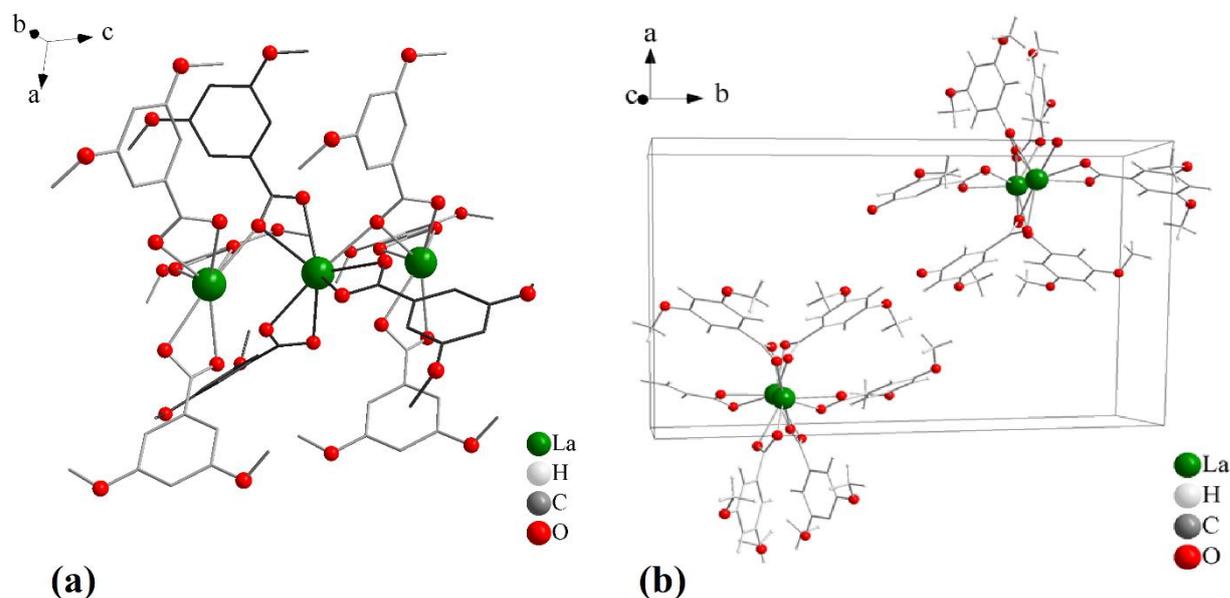
Tabela 11 – Distâncias e ângulos de ligações envolvendo o lantânio com os átomos de oxigênio do grupo carboxilato.

Distâncias de ligação (Å)		Ângulos de ligação (°)	
La–O(1)	2,703(3)	O(1)–La–O(2)	47,70(1)
La–O(2)	2,651(6)	O(2)–La–O(3)	88,03(12)
La–O(3)	2,652(6)	O(3)–La–O(4)	41,60(6)
La–O(4)	2,692(4)	O(4)–La–O(5)	99,46(1)
La–O(5)	2,728(1)	O(5)–La–O(6)	47,77(1)
La–O(6)	2,613(5)	O(6)–La–O(#2)	40,48(7)
La–O(#2)	2,651(6)	O(#2)–La–O(1)	61,74(1)

Fonte: Própria autora, 2018.

Para o complexo de lantânio o empacotamento cristalino pode ser visualizado através da representação gráfica apresentada na Figura 19, ou melhor, definindo a disposição de como essa rede polimérica está disposta dentro da célula monoclinica. Assim, analisando a rede ao longo do eixo cartesiano c é possível observar que o crescimento ocorre de maneira unidimensional ao longo desse eixo.

Figura 20 – (a) Projeção do crescimento do complexo ao longo do eixo cristalográfico c (b) Empacotamento cristalino do complexo $[La(DMB)_3]$ ao longo do eixo c .

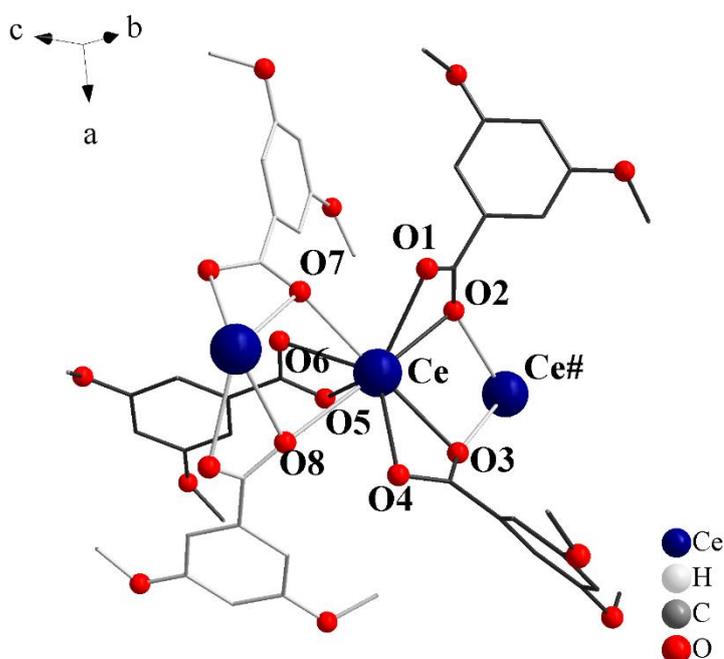


Fonte: Própria autora, 2018.

5.4.2. Complexo de cério (III)

Para o complexo de cério, a análise de difração de raios x em pó e refinamento pelo método de Rietveld, mostrou que o complexo $[\text{Ce}(\text{DMB})_3]$, similar ao complexo de lantânio, tem uma estrutura cristalina que está ordenada dentro de um sistema monoclinico e que também pertence ao grupo espacial $P2_1/c$ (grupo espacial de número 14) e com simetria de Laue em $2/m$ [40].

Figura 21 – Representação da estrutura cristalina do complexo $\text{Ce}(\text{DMB})_3$. Para maior clareza foram omitidos os átomos de hidrogênio. Operador de simetria (#) $x, 0.5-y, 0.5+z$.

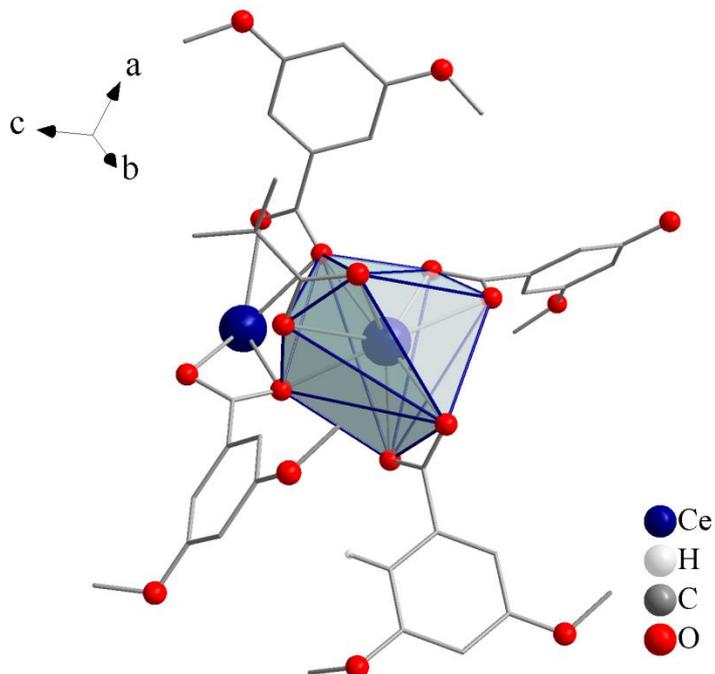


Fonte: Própria autora, 2018.

Na Figura 21 está representada a estrutura cristalina para o complexo $[\text{Ce}(\text{DMB})_3]$, observa-se que os ligantes carboxilatos estão coordenados ao íon cério como disposto na Figura 19, semelhante a estrutura do complexo de lantânio. No entanto, para o complexo de cério os dois ligantes carboxilatos fazem ligações em ponte com o íon cério.

O número de coordenação do complexo $[\text{Ce}(\text{DMB})_3]$ é igual a 8, conferindo então uma geometria antiprismática quadrada, como é possível visualizar na Figura 22.

Figura 22 – Representação da geometria do complexo $[\text{Ce}(\text{DMB})_3]$. Para maior clareza foram omitidos os átomos de hidrogênio. Operador de simetria (#) $x, 0.5-y, 0.5+z$.



Fonte: Própria autora, 2018.

Para o complexo $[\text{Ce}(\text{DMB})_3]$, as distâncias e os ângulos de ligação entre o átomo de cério com os átomos de oxigênio, do grupo carboxilato do ligante, apresentadas na Tabela 12, são Ce-O(1) 2,733 Å, Ce-O(2) 2,633 Å, Ce-O(3) 2,650 Å, Ce-O(4) 2,682 Å, Ce-O(5) 2,704 Å, Ce-O(6) 2,655, Ce-O(2#) 2,632 Å e Ce-O(3#) 2,823 Å. Estes valores também foram relacionados com os encontrados na literatura, os quais podem variar dependendo da estrutura do complexo entre 2,471 a 2,880 Å, tanto para as ligações quelantes como para ligações em ponte [43, 44].

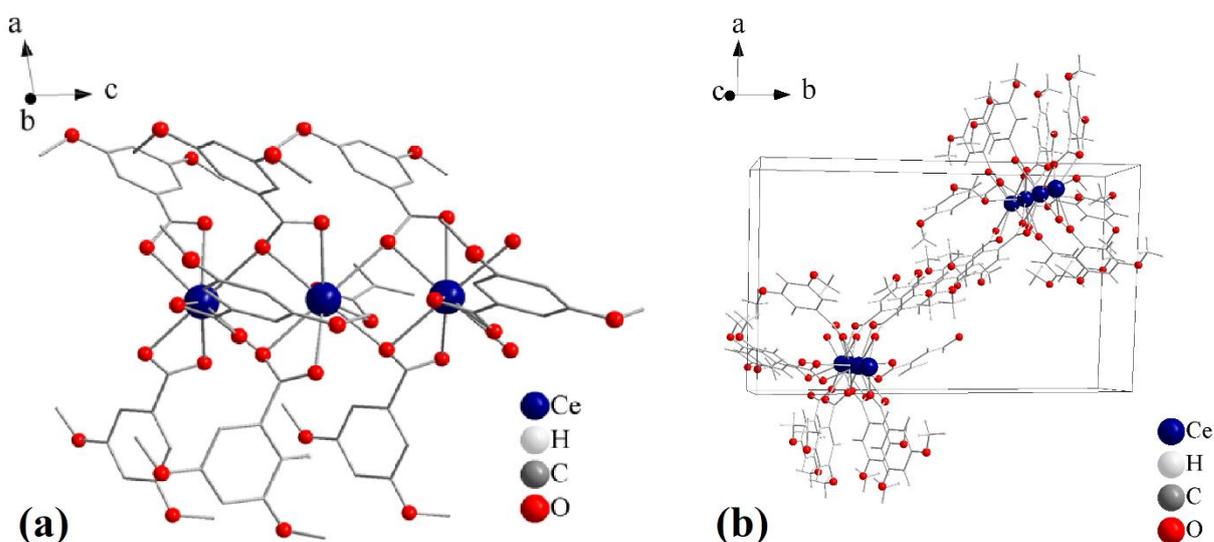
Tabela 12 – Distâncias e ângulos de ligações envolvendo o cério com os átomos de oxigênio do grupo carboxilato.

Distâncias de ligação (Å)		Ângulos de ligação (°)	
Ce–O(1)	2,732(2)	O(1)–Ce–O(2)	47,58(1)
Ce–O(2)	2,633(3)	O(2)–Ce–O(3)	84,04(1)
Ce–O(3)	2,650(2)	O(3)–Ce–O(4)	44,65(2)
Ce–O(4)	2,689(4)	O(4)–Ce–O(5)	106,74(1)
Ce–O(5)	2,704(1)	O(5)–Ce–O(6)	47,77(1)
Ce–O(6)	2,655(2)	O(6)–Ce–O(#2)	42,16(3)
Ce–O(#2)	2,632(3)	O(#2)–Ce–O(1)	67,30(2)
Ce–O(#3)	2,823(3)	O(#3)–Ce–O(4)	58,02(3)

Fonte: Própria autora, 2018.

O empacotamento cristalino para o complexo de cério está apresentado na Figura 22. Como pode ser observado, esse complexo também apresenta crescimento unidimensional ao longo do eixo cristalográfico *c*.

Figura 23 – (a) Projeção do crescimento do complexo ao longo do eixo cristalográfico *c* (b) empacotamento cristalino do complexo Ce(DMB)₃ ao longo do eixo *c*

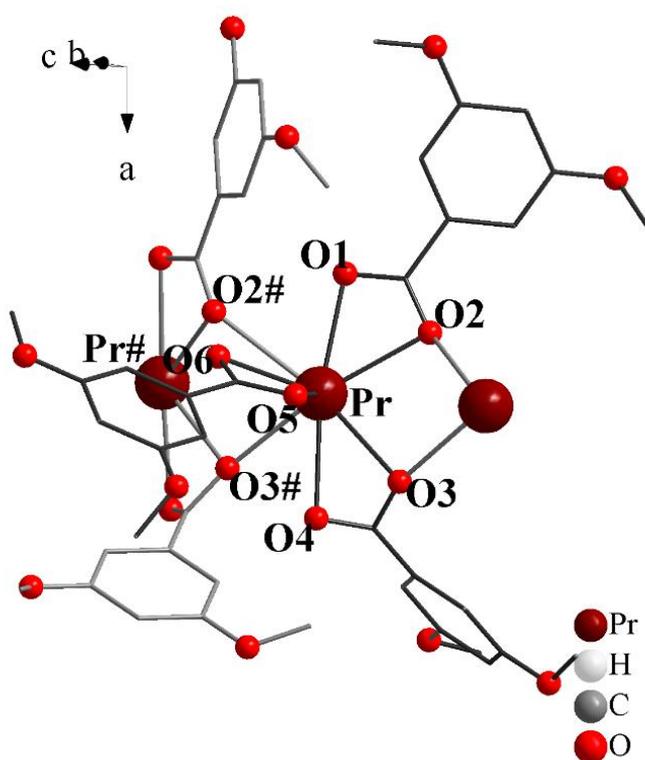


Fonte: Própria autora, 2018.

5.4.3. Complexo de praseodímio (III)

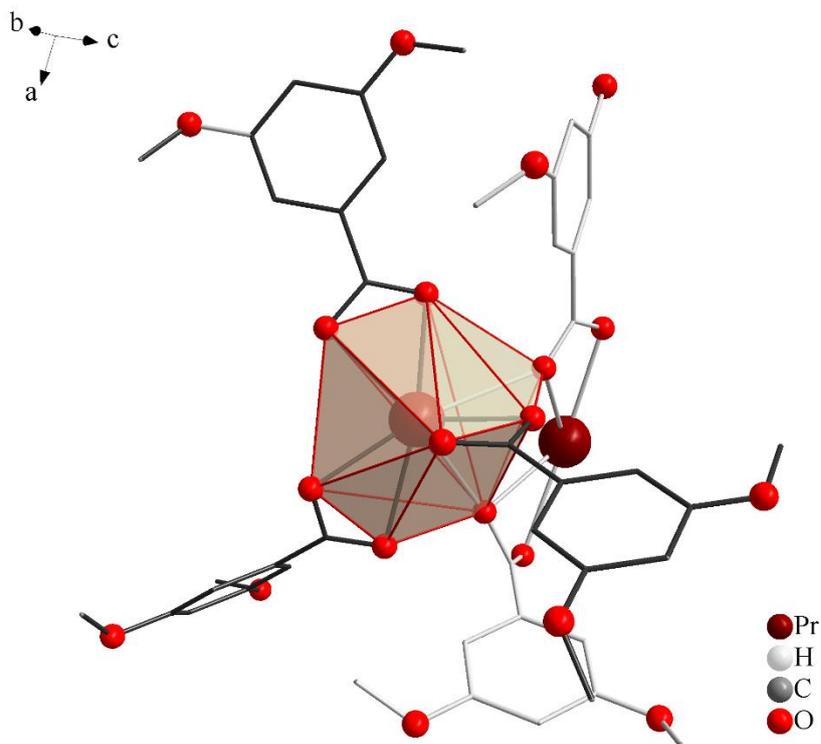
O complexo de praseodímio, como os demais complexos estudados apresenta uma estrutura cristalina pertencente ao sistema monoclinico com grupo espacial $P2_1/c$ (número do grupo espacial 14) e simetria de Laue $2/m$ [40]. Observando as Figuras 24 e 25 para o complexo $\text{Pr}(\text{DMB})_3$, verifica-se que o modo de coordenação, o número de coordenação e a geometria do complexo é semelhante a determinada para o complexo de cério. Portanto a partir desses dados, podemos afirmar que os complexos $[\text{Ce}(\text{DMB})_3]$ e $[\text{Pr}(\text{DMB})_3]$ são isomórficos entre si.

Figura 24 – Representação da estrutura cristalina do complexo $[\text{Pr}(\text{DMB})_3]$. Para maior clareza foram omitidos os átomos de hidrogênio. Operador de simetria (#) $x, 0.5-y, 0.5+z$.



Fonte: Própria autora, 2018.

Figura 25 – Representação da geometria do complexo $[\text{Pr}(\text{DMB})_3]$. Para maior clareza foram omitidos os átomos de hidrogênio. Operador de simetria (#) $x, 0.5-y, 0.5+z$.



Fonte: Própria autora, 2018.

As distâncias e ângulos de ligação envolvendo o átomo de praseodímio com os átomos de oxigênio, estão apresentados na Tabela 13 e são Pr-O(1) 2,635 Å, Pr-O(2) 2,601 Å, Pr-O(3) 2,769 Å, Pr-O(4) 2,587 Å, Pr-O(5) 2,671 Å, Pr-O(6) 2,622, Pr-O(2#) 2,640 Å e Pr-O(3#) 2,612 Å. Cabe ressaltar, que estes valores estão de acordo com comprimentos de ligação reportados na literatura para complexos quelantes e em ponte, os quais apresentam distâncias metal e oxigênio do grupo carboxilato na faixa de 2,391(5) a 2,885(5) Å [44-46].

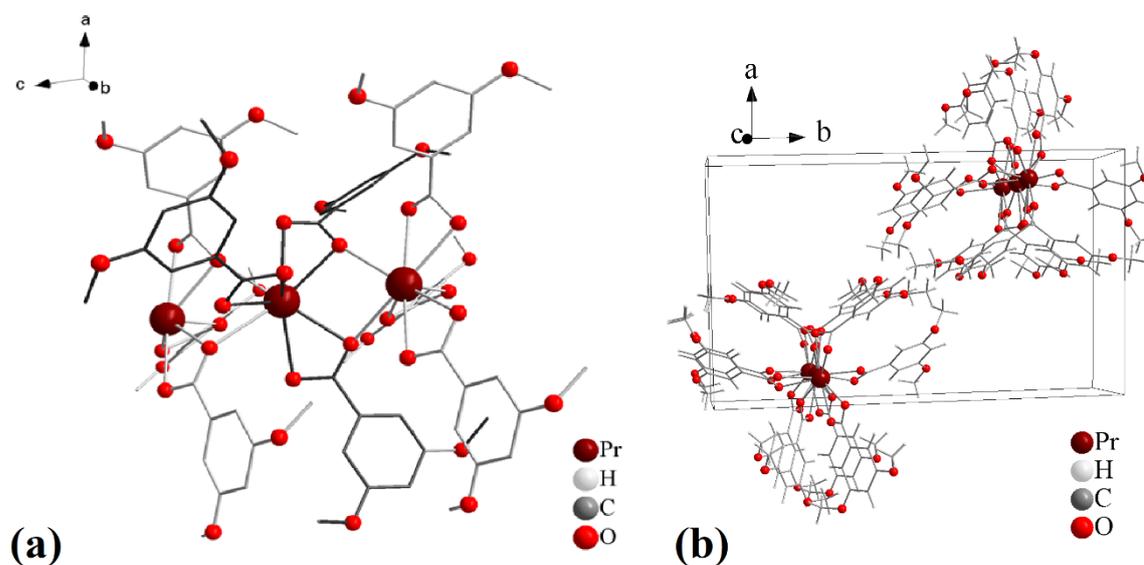
Tabela 13 – Distâncias e ângulos de ligações envolvendo o praseodímio com os átomos de oxigênio do grupo carboxilato.

Distâncias de ligação (Å)		Ângulos de ligação (°)	
Pr–O(1)	2,732(2)	O(1)–Pr–O(2)	47,58(1)
Pr–O(2)	2,633(3)	O(2)–Pr–O(3)	84,04(1)
Pr–O(3)	2,650(2)	O(3)–Pr–O(4)	44,65(2)
Pr–O(4)	2,689(4)	O(4)–Pr–O(5)	106,74(1)
Pr–O(5)	2,704(1)	O(5)–Pr–O(6)	47,77(1)
Pr–O(6)	2,655(2)	O(6)–Pr–O(#2)	42,16(3)
Pr–O(#2)	2,632(3)	O(#2)–Pr–O(1)	67,30(2)
Pr–O(#3)	2,823(3)	O(#3)–Pr–O(4)	58,02(3)

Fonte: Própria autora, 2018.

Analisando o empacotamento cristalino do complexo, pode-se observar que ocorre o crescimento unidimensional ao longo do eixo cristalográfico *c*, conforme pode ser visto na Figura 26.

Figura 26 – (a) Projeção do crescimento do complexo ao longo do eixo cristalográfico *c* (b) Empacotamento cristalino do complexo Pr(DMB)₃ ao longo do eixo *c*.



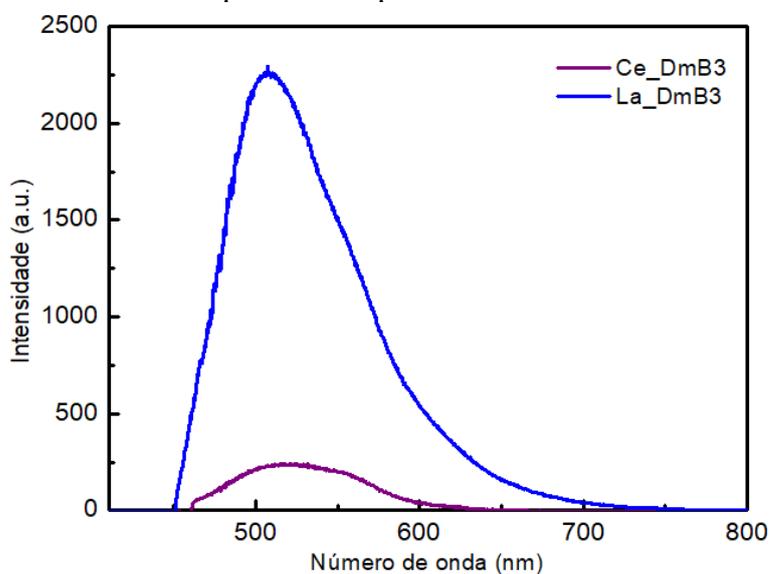
Fonte: Própria autora, 2018.

5.5. Estudo de fluorescência experimental e teórico para o complexo [Pr(DMB)₃]

Na Figura 27, encontram-se os dados de fluorescência para os complexos de lantânio e cério. No entanto, é importante salientar que o metal lantânio não apresenta fluorescência, pois ele não possui orbitais *f*. Assim, para o complexo de lantânio à fluorescência, seguramente, está relacionada ao ligante 3,5-metoxibenzoato.

Para o complexo de cério, apresentado na Figura 27, observa-se que a fluorescência é menor quando comparada ao complexo de lantânio, provavelmente, o metal Ce(III) está agindo como um supressor de fluorescência no complexo. Para o complexo de praseodímio, um estudo mais detalhado é apresentado a seguir.

Figura 27 – Espectros de emissão para os complexos de lantânio e cério excitado de 350 nm.



Fonte: Própria autora, 2018.

Para o complexo de praseodímio um estudo, baseados em dados experimentais e teóricos foi realizado. Esses dados são apresentados pelas Figuras 28(a, b), 29 e Tabela 14.

Na Figura 28(a) observa-se um gráfico de contorno de excitação versus emissão e na Figura 28(b) um gráfico de intensidade versus comprimento de onda para o complexo Pr(DMB)₃. A excitação foi realizada de 200 a 600 nm, e a emissão foi observada entre 270 e 542 nm. Os resultados mostram uma ampla faixa de emissão com pico centrado em 350 nm para o ligante, enquanto a emissão do complexo é deslocada para o vermelho (360 nm) em comparação com a emissão do ligante, Figura 28(b). Essa alteração observada na banda pode

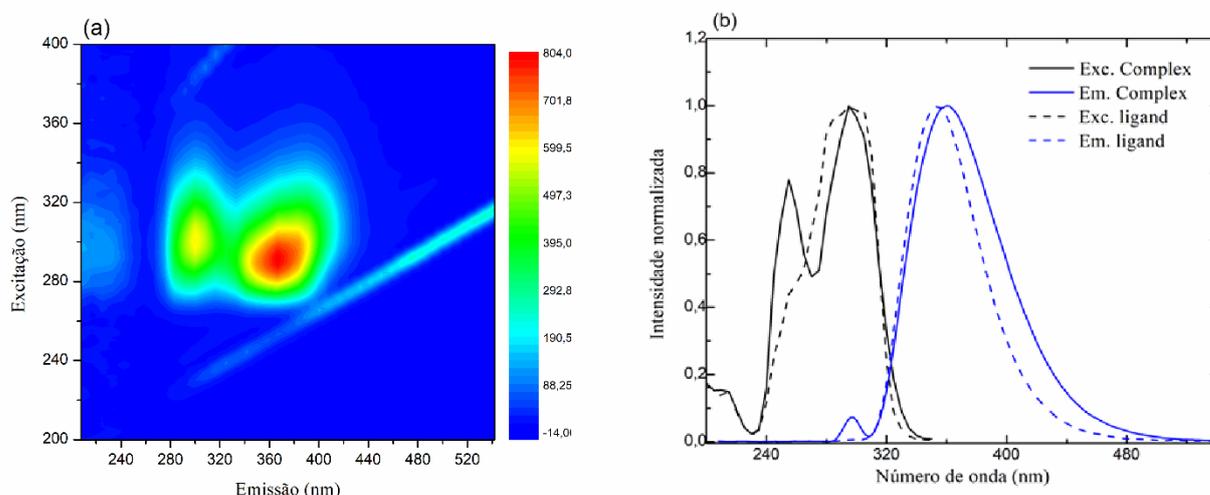
ser associada à transferência de carga no sistema metal-ligante e/ou redistribuição entre os orbitais $4f$ do metal. Nesse sentido, a vantagem de estudar sistemas que contêm íons lantanídeos (Ln) é que os elétrons do nível $4f$ recebem forte blindagem dos elétrons dos níveis $5s$ e $5p$ externos. Assim, o íon Ln dentro do sistema não é significativamente afetado pela variação do ambiente químico, o que nos permite atribuir transições eletrônicas aos íons Ln com base na literatura. No entanto, de acordo com as regras de seleção, as transições $f-f$ puras são proibidas. A teoria de Judd-Ofelt considera que as transições são originárias da sobreposição dos estados de configuração $4f$ e $5d$ [47].

No sistema $\text{Pr}(\text{DMB})_3$ podemos ter o espectro de absorção/excitação pelos estados de sobreposição de íons $4f^2 \rightarrow 4f5d$ $\text{Pr}(\text{III})$, que transportam energia não-radiativa para o estado $^1\text{S}_0$. A partir deste estado, as transições se deterioram radicalmente para o $^1\text{S}_0$ vazio $\rightarrow ^1\text{I}_6$, $^1\text{S}_0 \rightarrow ^1\text{D}_2$, $^1\text{S}_0 \rightarrow ^1\text{G}_4$ com emissões UV em 400, 336 e 274nm, respectivamente [48]. Tendo em conta os desvios do cálculo teórico, este sistema pode ser bem representado pelos orbitais moleculares de fronteira (FMO) na Figura 29, neste caso devido à contribuição HOMO \rightarrow LUMO+9 (84%), conforme mostrado na Tabela 14, indicando a forte probabilidade de a alta densidade eletrônica em LUMO+9 ser devida ao estado $4f5d$ preenchido, enquanto uma probabilidade menor é verificada para transferências do HOMO \rightarrow LUMO (+1, +2, +3 e +4), ou seja, através da transferência dos orbitais $f-f$ do metal \rightarrow ligante.

Em outra extensão, avaliamos a transferência de energia do ligante para o metal através da contribuição da mistura metal-ligante FMO com a vizinhança HOMO/LUMO. Nesse caso, representados pelos HOMO1 \rightarrow LUMO (53%) e HOMO2 \rightarrow Órbitos LUMO (60%), essas duas contribuições podem seguir um único caminho porque o grupo metoxi ($-\text{OCH}_3$) do anel aromático, localizado nas posições meta, pode atuar como doador através da deslocalização de elétrons, aumentando a densidade eletrônica no anel. Portanto, os espectros de emissão podem ser principalmente originados em transições $\pi^* - \pi$ do ligante (bandas amplas) ou transferência de energia do ligante \rightarrow metal. De forma muito simplificada, a absorção de energia pelo estado singlete fundamental (S_0) do ligante orgânico excita os elétrons levando-os a deslocar para o estado singlete (S_1), que por transferência de energia radiativa pode retornar ao estado S_0 (ligando Fluorescência) ou por transferência de energia não radiativa para o seu estado de tripleto (T_1). A partir deste ponto, a transferência de energia não radiativa pode seguir o caminho $\text{T}_1 \rightarrow$ orbital $4f^2$ do $\text{Pr}(\text{III})$ e por decomposição radiativa entre os estados $4f^2$ ($^1\text{S}_0 \rightarrow ^3\text{P}_2 \dots \rightarrow ^3\text{H}_4$) produz emissões visíveis, como a transição $^1\text{S}_0 \rightarrow ^1\text{I}_6$, por exemplo [49]. Finalmente, a partir desses dados, pode-se sugerir que a contribuição no

visível (mudança para o vermelho no complexo) também é provável devido à transferência de energia do ligante \rightarrow metal de acordo com HOMO1 \rightarrow LUMO (53%) e HOMO2 \rightarrow LUMO (60%) orbitais (Figura 29 e Tabela 14).

Figura 28 – (a) Gráfico de contorno da excitação vs. emissão e (b) espectros de excitação e emissão para o complexo ligando e [Pr(DMBz)₃].



Fonte: Própria autora, 2018.

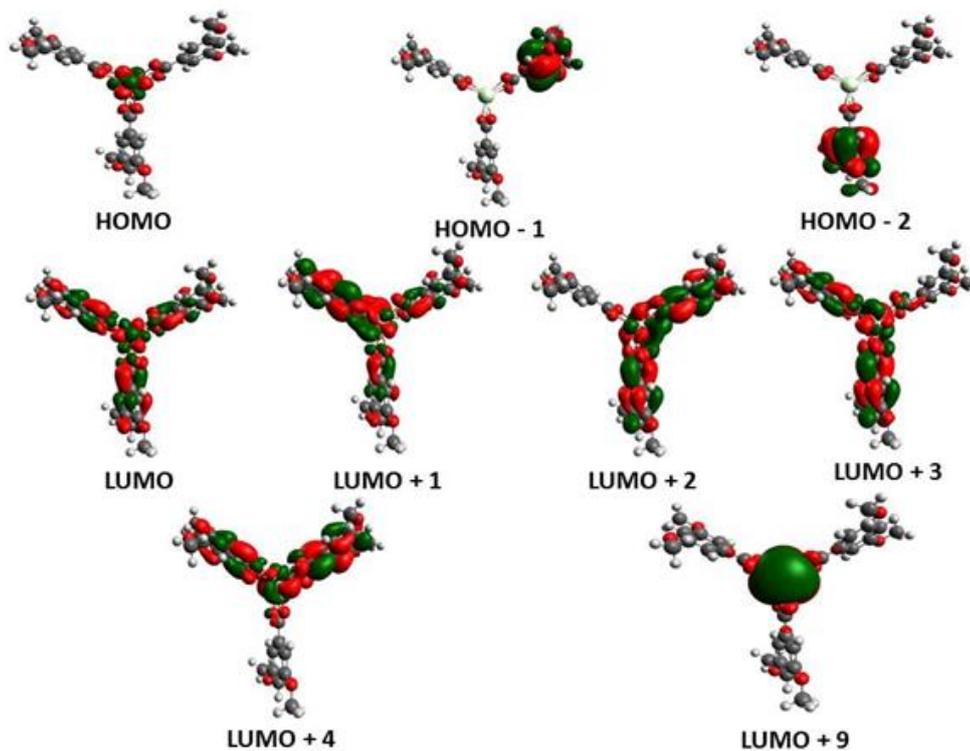
Tabela 14 – Níveis de energia calculados, força do oscilador (f) e análise de transição orbital para transições selecionadas mais baixas.

Estado	λ (nm)	f	Maiores contribuições
S1	365.7	0.0195	H \rightarrow L+1 (42%); H \rightarrow L+3 (37%)
S2	364.9	0.0196	H \rightarrow L+2 (93.8%); H \rightarrow L+4 (39%)
S3	334.0	0.0000	H \rightarrow L (29%)
S4	328.7	0.0030	H \rightarrow L+9 (53%)
S5	311.4	0.0194	H-1 \rightarrow L (53%)
S6	311.1	0.0234	H-2 \rightarrow L (60%)

H: HOMO; L: LUMO; λ_{\max} : comprimento de onda máximo

Fonte: Própria autora, 2018.

Figura 29 – Orbitais da fronteira do complexo $\text{Pr}(\text{DMBz})_3$ calculado a partir da Teoria funcional da densidade dependente do tempo (TD-DFT).



Fonte: Própria autora, 2018.

6. CONCLUSÕES

Complexos de lantânio (III), cério (III) e praseodímio (III) utilizando um ligante monocarboxilato, o 3,5-metoxibenzoato, foram sintetizados em meio aquoso e caracterizados no estado sólido por técnicas termoanalíticas e espectroscópicas.

Baseado nos dados termoanalíticos das curvas TG-DSC foi possível definir a razão estequiométrica dos complexos sintetizados como sendo: $\text{Ln}(\text{DMB})_3$, onde Ln representa os lantanídeos e DMB o ligante 3,5-dimetoxibenzoato. Entre os complexos sintetizados e caracterizados, somente o de lantânio foi obtido na forma hidratada. Uma provável explicação pode ser atribuída ao efeito de contração lantanídica menor para o lantânio, o que deixaria a esfera de coordenação mais disponível. Outras informações da TG-DSC, também foram relevantes para o estudo desses materiais, incluindo a estabilidade térmica, temperaturas de decomposição, bem como a temperatura de formação do resíduo final usado no cálculo da estequiometria. Além disso, a combinação da técnica termoanalítica TG-DSC com a espectroscópica FT-IR permitiu monitorar os principais produtos voláteis relacionados à decomposição térmica e através dos produtos liberados o provável mecanismo de decomposição térmica.

Por dados espectroscópicos de FT-IR pode se sugerir que o ligante monocarboxilato 3,5-dimetoxibenzoato se coordena aos íons lantanídeos na forma quelante. Enquanto que pelos difratogramas de raios X, utilizando o refinamento de Rietveld, foi possível estabelecer que o ligante monocarboxilato além de coordenar ao metal na forma quelante se coordena também em ponte. O resultado dessa mistura de coordenações gerou estruturas poliméricas e praticamente isomórficas para os complexos, definidas como $[\text{Ln}(\text{DMBz})_3]_n$. As estruturas se cristalinas desses complexos estão arranjas dentro de um sistema monoclinico de grupo espacial $P2_1/c$.

Em resumo, podemos concluir que ligantes monocarboxilatos também podem gerar estruturas poliméricas com íons lantanídeos como o mostrado nesse estudo. Nesse sentido, é possível que certas propriedades, como as de fluorescência sejam alteradas em função do tipo de coordenação e/ou estrutura cristalina dependendo das condições experimentais da síntese empregada. Contudo, esse estudo foi limitado à síntese, elucidação da estequiometria e estrutura cristalina dos complexos obtidos a forma de pó. Portanto é importante salientar que essas perspectivas poderão ser exploradas nos próximos trabalhos envolvendo ligantes monocarboxilatos.

7. REFERÊNCIAS

- [1] PIKULA, A. A., SELIVERSTOV, A. M., KOLOKOLOV, F. A. Synthesis and luminescence of complexes of europium(III) and terbium(III) with pyridinedicarboxylic acids. **Russian Journal of General Chemistry**, 83(4), 771-772, 2012.
- [2] ZHOU, X., WONG, W. T., HAU, S. C. K., TANNER, P. A. Structural variations of praseodymium(III) benzoate derivative complexes with dimethylformamide. **Polyhedron**, 88, 138-148, 2015.
- [3] SIENKIEWICZ-GROMIUK, J., RUSINEK, I., KURACH, L., RZACZYŃKA, Z. Thermal and spectroscopic (IR, XPS) properties of lanthanide(III) benzene-1,3,5-triacetate complexes. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, 126, 327-342, 2016.
- [4] ZHENG, J., REN, N., ZHANG, J., ZHANG, D., YAN, L., WANG, S. Crystal structures, luminescence, and thermodynamic properties of lanthanide complexes with 3,5-dimethoxybenzoic acid and 1,10-phenanthroline. **The Journal of Chemical Thermodynamics**, 57, 169-177, 2013.
- [5] STALIN, T., RAJENDIRAN, N. A study on the spectroscopy and photophysics of 4-hydroxy-3-methoxybenzoic acid in different solvents, pH and β -cyclodextrin. **Journal of Molecular Structure**, 794, 35-45, 2006.
- [6] FERENC, W., WALKÓW-DZIEWULSKA, A., CHRUCIEL, J. Spectral and thermal behaviours of rare earth element complexes with 3,5-dimethoxybenzoic acid. **Journal of the Serbian Chemical Society**, 68(10), 751-763, 2003.
- [7] LEE, J. D. **Química Inorgânica não tão Concisa**. 5ª Ed., São Paulo: Editora Edgard Blücher Ltda, 2000.
- [8] DE SOUZA, A. P. T. **Novos ligantes ácidos selenínicos, anidrido selenínico e β -disselenóxido para síntese de complexos de lantanídeos: um estudo experimental e teórico**. Recife – PE, Programa de Pós-Graduação em Química – UFPE, 2009. Tese de Doutorado, 168 p.

- [9] FREITAS, C. H. **Partição de complexos de lantanídeos entre as fases de um reservatório de petróleo.** Belo Horizonte – MG, Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia das Radiações, Minerais e Materiais – CDTN, 2007. Dissertação de Mestrado, 88 p.
- [10] VASCONCELOS, E. S. **Complexos de íons lantanídeos com carboxilatos aromáticos: dependência das propriedades fotoluminescentes com a natureza e a posição de substituintes elétron-doadores.** João Pessoa – PB, Programa de Pós-Graduação em Química – UFPB, 2014. Dissertação de Mestrado, 173 p.
- [11] COLMAN, T. A. D. **Síntese, caracterização e estudo termoanalítico dos nicotinos de lantanídeos (III) e de ítrio (III), no estado sólido.** Araraquara – SP, Programa de Pós-Graduação em Química – UNESP, 2016. Tese de Doutorado, 107 p.
- [12] DE CARVALHO, C. T. **Síntese, caracterização e estudo do comportamento térmico dos 2-metoxicinamalpiruvatos de lantanídeos (iii), (exceto promécio), e de ítrio (iii), no estado sólido.** Araraquara – SP, Programa de Pós-Graduação em Química – UNESP, 2010. Tese de Doutorado, 90 p.
- [13] NOVA, S. P. V. **Novos macrociclos de lantanídeos: marcadores fotônicos projetados para aplicações biotecnológicas.** Recife – PE, Programa de Pós-Graduação em Química – UFPE, 2003. Tese de Doutorado, 203 p.
- [14] SHRIVER, D. F.; ATKINS, P. W. **Química Inorgânica.** 4ª Ed., Porto Alegre – RS: Bookman, 2008.
- [15] QUIRINO, W. G. **Produção e caracterização de dispositivos orgânicos eletroluminescentes (OLEDs) baseados em complexos β -dicetonatos de Terras-Raras.** Rio de Janeiro – RJ, Programa de Pós-Graduação em Física – PUC-Rio, 2007. Tese de Doutorado, 260 p.
- [16] TEIXEIRA, L. S. **Estudos das propriedades ópticas dos complexos európio tetraciclina e suas aplicações na detecção de lipoproteínas.** São Paulo – SP, Programa

- de Pós-Graduação em Ciências de Tecnologia Nuclear – IPEN, 2010. Dissertação de Mestrado. 81p.
- [17] DA COSTA, I. F. **Complexos de íons lantanídeos com edta covalentemente ligados à superfície da quitosana: preparação e sensibilização da luminescência por ligantes β -dicetonatos**. João Pessoa – PB, Programa de Pós-Graduação em Química – UFPB, 2014. Dissertação de Mestrado. 162p.
- [18] NETTO, A. V. G., FREM, R. C. G., MAURO, A. E. A química supramolecular de complexos pirazólicos. **Química Nova**, 31, 1208-1217, 2008.
- [19] IONASHIRO M.; CAIRES F. J.; GOMES D. J. C. **Giolito: fundamentos da termogravimetria e análise térmica diferencial/calorimetria exploratória diferencial**. 2ª ed. São Paulo: Giz, 2014. 192 p.
- [20] ROUQUEROL, J. Developments in nomenclature. In: GALLAGHER, P.; BROWN, M. (Ed.). **Handbook of thermal analysis & calorimetry**. Amsterdam: Elsevier, 2007. v. 5, p. 21-62.
- [21] Catálogo da NETZSCH®.
Disponível em: (https://dcyd0ggl1hia3.cloudfront.net/media/thermal-analysis/brochures/STA_449_F3_Jupiter_en_web.pdf?1464617783&Policy=eyJTdGF0ZW11bnQiOlt7IIJlc291cmNIIjoiaHR0cHM6XC9cL2RjeWQwZ2dsMWhpYTMuY2xvdWRmcm9udC5uZXRcL21lZGhhXC90aGVybWFsLWFuYWx5c2lzXC9icm9jaHVyZXNcL1NUQV80NDlfRjNfSnVwaXRlc19lb193ZWlucGRmPzE0NjQ2MTc3ODMiLCJDb25kaXRpb24iOlsiRGF0ZUxlc3NUaGFuIjpb7IkFXUzpFcG9jaFRpbWUiOjE1MTU2Mjc1MzF9fX1dfQ__&Signature=FUAOOt1PjRY-j2~AGP9OKAfVzo2mI8RhdBnYq2N-YfwhADCCxpG~jIWF~bo2DEXOxlL5Akbkj0HUI6a16VyXMbtZbFeOjvDBeKdfTrd0ic9MXPqKDI0JdFCBahtoczWS6pY2PRa7e8QF4vpjYU9N9hp61NHRRBgzcrGRV71Ltg_&Key-Pair-Id=APKAIBNUHYIJDHQEJVRQ).
- [22] SILVERSTEIN, R. M.; WEBSTER, F. X. **Identificação espectroscópica de compostos orgânicos**. 6ª ed. Rio de Janeiro: Livros Técnicos e Científicos, 2000.

- [23] NAKAMOTO, K. Infrared and Raman spectra of inorganic and coordination compounds. 4 th ed. New York: Wiley, 1986.
- [24] DEACON, G. B.; PHILLIPS, R. J. Relationships between the carbon-oxygen stretching frequencies of carboxylato complexes and the type of carboxylate coordination. *Coordination Chemistry Review*, v. 33, p. 227-250, 1980.
- [25] GUARNIERI, A. A. **Utilização do Método de Rietveld no Estudo Estrutural dos Compostos $K_2Mo_xW_{(1-x)}O_4$** . Belo Horizonte – MG, Programa de Pós-Graduação em Física – UFMG, 2005. Tese de Doutorado. 100 p.
- [26] GUINIER, A. **X-ray diffraction in crystals, imperfect crystals, and amorphous bodies**. San Francisco: Courier Corporation, 1994. 378 p.
- [27] AZÁROFF, L. V. **Elements of X-Ray Crystallography**. New York – US: McGraw-Hill Inc., 1968
- [28] POST, J. E., VEBLEN, D. R. Crystal structure determinations of synthetic sodium, magnesium, and potassium birnessite using TEM and the Rietveld method. **American Mineralogist**, 75, 477-489, 1990.
- [29] LIMA, F.F.; ANDRADE, C.T. Síntese e caracterização de copolímeros do tipo aba para encapsulação de hemoglobina bovina. **Química Nova**, 35(5), 956-961, 2012.
- [30] SONG, Y., YAN, B. A novel unexpected luminescent quarternary coordination polymer $\{Sm_3(C_8H_4O_4)_4(C_{12}N_2H_8)_2(NO_3)\}_n$ with three high asymmetrical central Sm fragments by hydrothermal assembly. **Inorganica Chimica Acta**, 358, 191-195, 2005.
- [31] WYBOURNE, B. G., **Spectroscopic Properties of Rare Earths**. New York: John Wiley & Sons, 1965.
- [32] SABBATINI, N., GUARDIGLI, M., MANET, I., UNGARO, R., CASNATI, A., ZIESSEL, R., ULRICH, G., ASFARI, Z., LEHN, J. M. Lanthanide complexes of encapsulating ligands: Luminescent devices at the molecular level. **Pure and Applied Chemistry**, 67, 135-140, 1995.

- [33] BINNEMANS, K. Lanthanide-Based Luminescent Hybrid Materials. **Chemical Reviews**, 109(9), 4283-4374, 2009.
- [34] SIGOLI, F. A., BRITO, H. F., JAFELICCI, M., DAVOLOS, M. R., Luminescence of Eu (III) β -diketone complex supported on functionalized macroporous silica matrix. **International Journal of Inorganic Materials**, 3, 755-762, 2001.
- [35] WEISSMAN, S. I. Intramolecular Energy Transfer The Fluorescence of Complexes of Europium. **The Journal of Chemical Physics**, 10, 214-217, 1942.
- [36] BRITO, H. F.; MALTA, O. L.; FELINTO, M. C. F. C.; TEOTONIO, E. E. S. **The Chemistry of Metal Enolates. Parte 1**. Hoboken: John Wiley & Sons Ltd, p. 143, 2009.
- [37] WHAN, R. E., CROSBY, G. A. Luminescence studies of rare earth complexes: Benzoylacetate and dibenzoylmethide chelates. **Journal of Molecular Spectroscopy**, 8, 315-327, 1962.
- [38] PAVIA, G. L., KRIZ, G. S., VYVYAN, J. R. **Introdução à espectroscopia**. 4^a ed. São Paulo: Cengage Learning, 2010.
- [39] Brandenbrug, K.; Berndt, M.; J. Appl. Cryst. 1999(32) 1028. (DIAMOND: Visual Crystal Structure).
- [40] Hahn, T. **International Tables for Crystallography: Brief Teaching Edition of Volume A - Space Group Symmetry**. 3rd Edition, International Union Of Crystallography, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, 1993.
- [41] JANICKI, R., MONDY, A., STARYNOWICZ, P. Review: Carboxylates of rare earth elements. **Coordination Chemistry Reviews**, 340, 98-133, 2017.
- [42] LI, X., ZOU, Y-Q., SONG, H-B. Tetra- μ -2-fluorobenzoato-bis-[aqua(4,4'-bipyridine)(2-fluoro-benzoato)lanthanum(III)]. **Acta Crystallographica Section C: Structural Chemistry**, 60, m110-m111, 2004.

- [43] ALBERTSSON, J., ELDING, I. Rare earth carboxylates. 26. The geometry of the mononuclear Tris(oxydiacetato)cerate(III) complex in the solid state. **Acta Chemica Scandinava A**, 31, 21-30, 1977.
- [44] OUCHI, A., SUZUKI, Y., OHKI, Y., KOIZUMI, Y. Structure of rare earth carboxylate in dimeric and polymeric form. **Coordination Chemistry Reviews**, 92, 29-43, 1988.
- [45] QIU, Y., DENG, H., YANG, S., MOU, J., DAIGUEBONNE, C., KERBELLEC, N., GUILLOU, O., BATTEN, S. R. Syntheses, crystal structures, and gas storage studies in new three-dimensional 5-aminoisophthalate praseodymium polymeric complexes. **Inorganic Chemistry**, 48, 3976-3981, 2009.
- [46] ZHAO, B., YI, L., DAI, Y., CHEN, X., CHENG, P., LIAO, D., YAN, S., JIANG, Z. Systematic Investigation of the Hydrothermal Syntheses of Pr(III)-PDA (PDA= Pyridine-2,6-dicarboxylate Anion) Metal-Organic Frameworks. **Inorganic Chemistry**, 44, 911-920, 2005.
- [47] DI BARTOLO, B., FORTE, O. **Advances in Spectroscopy for Lasers and Sensing**, The Netherlands: Springer, 403-433, 2006.
- [48] OSKAM, K. D., HOUTEPEN, A. J., MEIJERINK, A. Site selective 4f5d spectroscopy of CaF₂: Pr³⁺. **Journal of Luminescence**, 97, 107-114, 2002.
- [49] YAN, B., WANG, W., SONG, Y. Photophysical properties of praseodymium complexes with aromatic carboxylic acids: Double light conversion both in ultraviolet and visible region. **Spectrochimica Acta**, 66, 1115-1121, 2007.