



**UNIVERSIDADE FEDERAL DA GRANDE DOURADOS**  
**Faculdade de Ciências Exatas e Tecnologia**  
**Química - Bacharelado**

**JENIFFER MEYER MOREIRA**

**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO: UMA ABORDAGEM**  
**TERMOGRAVIMÉTRICA, ESPECTROSCÓPICA E ESTRUTURAL DE**  
**COMPLEXOS DE LANTANÍDEOS TRIVALENTES Ce(III), Pr(III) E Nd(III) COM**  
**O LIGANTE 5-AMINOISOFTALATO**

**Dourados – MS**

**2018**

**JENIFFER MEYER MOREIRA**

**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO: UMA ABORDAGEM  
TERMOGRAVIMÉTRICA, ESPECTROSCÓPICA E ESTRUTURAL DE  
COMPLEXOS DE LANTANÍDEOS TRIVALENTES Ce(III), Pr(III) E Nd(III) COM  
O LIGANTE 5-AMINOISÓFTALATO**

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado à Banca Examinadora da Universidade Federal da Grande Dourados, como pré-requisito para obtenção do título de Bacharel em Química, sob a orientação do Prof. Dr. Cláudio Teodoro de Carvalho.

**Dourados – MS**

**2018**

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP).

M838s Moreira, Jeniffer Meyer

SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO: UMA ABORDAGEM TERMOGRAVIMÉTRICA, ESPECTROSCÓPICA E ESTRUTURAL DE COMPLEXOS DE LANTANÍDEOS TRIVALENTES Ce(III), Pr(III) E Nd(III) COM O LIGANTE 5-AMINOISOFTALATO [recurso eletrônico] / Jeniffer Meyer Moreira. -- 2018.

Arquivo em formato pdf.

Orientador: Cláudio Teodoro de Carvalho.

TCC (Graduação em Química)-Universidade Federal da Grande Dourados, 2018.

Disponível no Repositório Institucional da UFGD em:

<https://portal.ufgd.edu.br/setor/biblioteca/repositorio>

1. Lantanídeos. 2. Análise térmica. 3. Espectroscopia. 4. Microscopia. 5. Difração de raios X. I. Carvalho, Cláudio Teodoro De. II. 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.

*“O sucesso nasce do querer, da determinação e persistência em se chegar a um objetivo. Mesmo não atingindo o alvo, quem busca e vence obstáculos, no mínimo fará coisas admiráveis.”*

José de Alencar

A Deus e a minha família, por todo o  
suporte, apoio, força, confiança,  
carinho e amor nesta trajetória.

## **AGRADECIMENTOS**

Agradeço em primeiro momento a Deus por ter me guiado e me dado forças e saúde sempre.

À minha mãe Dornali Meyer, por sempre ter me cuidado e me incentivado em todos os momentos.

Às minhas irmãs, Katleen e Geisemara por sempre estarem ao meu lado.

Ao meu pai, Josias Moreira, que apesar de não estar presente fisicamente ele sempre permaneceu vivo dentro de mim.

Ao meu namorado, Rodrigo Ramos, pela paciência, carinho e amor que sempre teve.

Ao meu orientador prof. Dr. Cláudio Teodoro de Carvalho pelo suporte, apoio, paciência e confiança que teve em todo momento.

Ao prof. Dr. Luiz Fernando Gorup pela ajuda nas caracterizações e todos os conhecimentos compartilhados nos últimos meses.

A todos os demais professores da UFGD, que ensinam com muito carinho e sempre estão muito dispostos a ensinar.

Não poderia deixar para trás, as amizades que aqui conquistei. Foram muitas ao longo dessa trajetória, e pretendo levar para vida toda.

À Universidade Federal da Grande Dourados, pela oportunidade da formação em bacharel em química e aos órgãos de fomento, Capes, FINEP, FUNDECT e CNPQ.

## RESUMO

Compostos de íons lantanídeos com ligantes orgânicos tem despertado grande interesse de pesquisadores em diversas áreas da ciência e tecnologia, pois podem ser indispensáveis para diversas aplicações como na ressonância magnética de imagem, sensores luminescentes, lasers em fibra óptica e amplificadores, materiais eletroluminescentes e materiais moleculares magnéticos, entre outros. Nesse sentido, o objetivo deste trabalho foi preparar compostos 5-aminoisoftalato (AIF) com íons lantanídeos (Ce(III), Pr(III) e Nd(III)) e caracterizá-los. O estudo proposto seguiu uma metodologia clássica de síntese de compostos utilizando os metais da série dos lantanídeos e com ligante obtido a partir do ácido 5-aminoisoftálico (HAIF). Preparou-se uma solução de sal de sódio ( $\text{Na}_2\text{AIF}$ ) e a misturou por meio de gotejamento lento e com agitação às respectivas soluções de sal metálico ( $\text{LnCl}_3$ ) que foram preparadas a partir do óxido metálico por tratamento com ácido clorídrico concentrado, exceto para cério, que já foi adquirido na forma de sal ( $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ ). As impurezas presentes no precipitado foram removidas por lavagem com água destilada até teste negativo para os íons cloreto e nitrato. O precipitado foi seco em estufa a  $60^\circ\text{C}$  durante 24 horas e depois armazenado em dessecador até o momento das análises. Os complexos isolados no estado sólido foram caracterizados por técnicas instrumentais como análise termogravimétrica e calorimetria exploratória diferencial simultâneas (TG-DSC) pela qual foi possível determinar o número de moléculas de água de hidratação e a razão estequiométrica (metal:ligante) na ordem de  $\text{Ln}_2(\text{AIF})_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ , onde  $n=13$  (Ce e Pr) e  $n=12$  (Nd). Por meio dos dados de espectroscopia na região do infravermelho médio (FTIR/ATR), sugeriu-se o modo de coordenação dos grupos carboxilatos do ligante ao centro metálico, como coordenação quelante bidentado. Através da técnica de microscopia eletrônica de varredura (MEV) foi possível analisar a superfície do material na forma de pó. Ademais, por dados de raios x pelo método do pó, pôde estabelecer que os complexos obtidos são isomórficos e policristalinos.

**PALAVRAS-CHAVE:** Lantanídeos; Análise térmica; Espectroscopia; Microscopia; Difração de raios X

## ABSTRACT

Compounds of lanthanide ions with organic ligand have attracted great interest from researchers in various fields of science and technology, as they may be indispensable for several applications such as magnetic resonance imaging, luminescent sensors, fiber optic lasers and amplifiers, electroluminescent materials and molecular materials magnetic, among others. In this sense, the objective of this work was to prepare 5-aminoisophthalate (AIF) compounds with lanthanide ions (Ce (III), Pr (III) and Nd (III)) and characterize them. The proposed study has followed a classical methodology for the synthesis of these compounds using the metals of the lanthanide series and with a ligand derived from the 5-aminoisophthalic acid (HAIF). A sodium salt solution ( $\text{Na}_2\text{AIF}$ ) was prepared and mixed by slow dripping and stirring to the respective metal salt solutions ( $\text{LnCl}_3$ ) which were prepared from metal oxide by treatment with concentrated hydrochloric acid except for cerium, which had already been purchased as a salt ( $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ ). The impurities present in the precipitate were removed by washing with distilled water until negative test for the chloride and nitrate ions. The precipitate was oven dried at  $60^\circ\text{C}$  for 24 hours and then stored in a desiccator until analysis. The isolated solid state complexes were characterized by instrumental techniques such as thermogravimetric analysis and simultaneous differential scanning calorimetry (TG-DSC), by which it was possible to determine the number of hydration water molecules and the stoichiometric ratio (metal: binder) in the order of  $\text{Ln}_2(\text{IFA})_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ , where  $n = 13$  (Ce and Pr) and  $n = 12$  (Nd). From spectroscopy data in the medium infrared region (FTIR/ATR), the coordination mode of the carboxylate groups of the ligand to the metal center was suggested as bidentate chelating coordination. From scanning electron microscopy (SEM) technique, it was possible to analyze the surface of the material in powder form. In addition, from x-ray data by powder method, it was possible to establish that the complexes obtained are isomorphic and polycrystalline.

**Keywords:** Lanthanides; Thermal analysis; Spectroscopy; Microscopy; X Ray Diffraction

## LISTA DE FIGURAS

<b>Figura 1</b> - Fórmula estrutural do ácido 5-aminoisoftálico .....	19
<b>Figura 2</b> - Modos vibracionais simétricos e assimétricos de moléculas poliatômicas.....	22
<b>Figura 3</b> - Possíveis modos de coordenação do íon carboxilato ao metal.....	24
<b>Figura 4</b> - Desenho esquemático para comparação entre microscópio óptico e microscópio eletrônico de varredura.....	26
<b>Figura 5</b> - Desenho esquemático dos componentes básicos do MEV.....	27
<b>Figura 6</b> - Solubilização do ácido 5-aminoisoftálico em hidróxido de sódio 0,100mol.L <sup>-1</sup> .....	32
<b>Figura 7 (a)</b> - Curvas TG-DSC para o complexo de cério, em atmosfera de ar, como representativa dos cálculos estequiométricos realizados para os demais complexos sintetizados.....	35
<b>Figura 7 (b)</b> - Curvas TG-DSC para o complexo de praseodímio.....	38
<b>Figura 7 (c)</b> - Curvas TG-DSC para o complexo de neodímio.....	39
<b>Figura 8 (a)</b> - Espectro de absorção na região do infravermelho para o 5-aminoisoftalato de sódio.....	40
<b>Figura 8 (b)</b> - Espectro de absorção na região do infravermelho para o 5-aminoisoftalato de cério (III).....	41
<b>Figura 8 (c)</b> - Espectro de absorção na região do infravermelho para o 5-aminoisoftalato de praseodímio (III).....	41
<b>Figura 8 (d)</b> - Espectro de absorção na região do infravermelho para o 5-aminoisoftalato de neodímio (III).....	42
<b>Figura 9 (a-d)</b> - Análise morfológica das partículas formadas de Ce <sub>2</sub> (AlF) <sub>3</sub> .13H <sub>2</sub> O. a-c) Imagens de MEV da amostra Ce <sub>2</sub> (AlF) <sub>3</sub> .13H <sub>2</sub> O em diferentes ampliações; d) Histograma com o tamanho médio das micropartículas mostrada na imagem (c).....	44
<b>Figura 10 (a-c)</b> - Análise morfológica das partículas formadas de Ce <sub>2</sub> (AlF) <sub>3</sub> .13H <sub>2</sub> O com orifício central. a-c) Imagens de MEV da amostra Ce <sub>2</sub> (AlF) <sub>3</sub> .13H <sub>2</sub> O em diferentes ampliações.....	45

<b>Figura 11 (a-c)</b> – a) Imagens de MEV e mapeamento em 2D por EDX dos elementos b) cério e c) carbono.....	45
<b>Figura 12 (a-d)</b> – Análise morfológica das partículas formadas de $\text{Pr}_2(\text{AlF})_3 \cdot 13\text{H}_2\text{O}$ . a-c) Imagens de MEV da amostra $\text{Pr}_2(\text{AlF})_3 \cdot 13\text{H}_2\text{O}$ em diferentes magnificações; d) Histograma com o tamanho médio das micropartículas mostrada na imagem (c).....	46
<b>Figura 13 (a-d)</b> – Análise morfológica das partículas formadas de $\text{Nd}_2(\text{AlF})_3 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ . a-c) Imagens de MEV da amostra $\text{Nd}_2(\text{AlF})_3 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ em diferentes magnificações; d) Histograma com o tamanho médio das micropartículas mostrada na imagem (c).....	47
<b>Figura 14 (a-b)</b> - Análise morfológica das partículas formadas de $\text{Na}_2(\text{AlF})$ . a-b) Imagens de MEV da amostra $\text{Na}_2(\text{AlF})$ em diferentes magnificações.....	48
<b>Figura 15 (a-d)</b> - Difratomogramas de raios x a) $\text{Ce}_2(\text{AlF})_3 \cdot 13\text{H}_2\text{O}$ ; b) $\text{Pr}_2(\text{AlF})_3 \cdot 13\text{H}_2\text{O}$ ; c) $\text{Nd}_2(\text{AlF})_3 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ ; d) $\text{Na}_2(\text{AlF})$ .....	49

## LISTA DE TABELAS

<b>Tabela 1</b> – Elementos lantanídeos e suas respectivas configurações eletrônicas e raio iônico.....	17
<b>Tabela 2</b> – Possíveis modos de coordenação para os complexos.....	24
<b>Tabela 3</b> – Principais reagentes e procedência.....	30
<b>Tabela 4</b> – Dados teóricos e experimentais de perdas de massa para todos os complexos estudados em atmosfera oxidante de ar.....	37
<b>Tabela 5</b> – Dados espectroscópicos experimentais para os complexos $[Ln_2(AlF)_3 \cdot n H_2O]$ em comparação com o sal de sódio do ligante $[Na_2(AlF)]$ .....	40
<b>Tabela 6</b> – Frequências de estiramento assimétrico e simétrico do grupo carboxilato e diferença de estiramento.....	43
<b>Tabela 7</b> - Valores de domínio de coerência cristalográfica (tamanho de cristalito) calculados pela equação de Sherrer e tamanho das partículas calculadas a partir das imagens de MEV.....	49

## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

AIF – 5-aminoisofalato;

DRX - Difractometria de Raios X;

DTA – Análise térmica diferencial;

EDX – Espectroscopia por Dispersão de Energia de Raios X (EDX);

FT-IR/ATR – Espectroscopia de Infravermelho com transformada de Fourier e reflectância total atenuada;

Ln – Lantanídeos;

m – Bandas médias;

µm – Micrograma;

MEV – Microscopia eletrônica de varredura;

NP – Nanopartícula;

nm – Nanômetro;

s – Bandas fortes;

sim – Simétrico;

TG – Análise termogravimétrica;

TG-DSC – Termogravimetria e calorimetria exploratória diferencial simultânea;

$\Delta\nu$  - Diferença entre o estiramento assimétrico e estiramento simétrico do grupo carboxilato;

$\nu_{\text{assim}}$  – Estiramento assimétrico;

$\nu_{\text{sim}}$  – Estiramento simétrico;

$\nu$  – Vibração de estiramento;

$\delta$  – Vibração de desdobramento;

## SUMÁRIO

<b>1. INTRODUÇÃO</b> .....	15
<b>2. OBJETIVOS</b> .....	16
2.1 Objetivo geral .....	16
2.2 Objetivo específico .....	16
<b>3. REVISÃO DA LITERATURA</b> .....	17
3.1 Os metais lantanídeos .....	17
3.2. Ácido 5-aminoisoftálico .....	19
3.3 Análise Térmica.....	20
3.3.1 Termogravimetria (TG) .....	20
3.3.2 Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC) .....	21
3.4 Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier e Reflectância Total Atenuada (FT-IR/ATR) .....	21
3.5 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Espectroscopia por Dispersão de Energia de Raios X (EDX).....	25
3.6 Difractometria de Raios X pelo método do pó (DRX).....	28
<b>4. METODOLOGIA EXPERIMENTAL</b> .....	30
4.1 Reagentes .....	30
4.2 Síntese dos complexos .....	30
4.2.1 Preparo das soluções dos cloretos de praseodímio e neodímio e nitrato de cério .....	31
4.2.2 Preparo do 5-aminoisofalato de sódio .....	31
4.2.3 Síntese via sal .....	32
4.3 Análise dos compostos preparados.....	32
4.3.1 Análise termogravimétrica (TG-DSC) .....	32
4.3.2 Espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier e reflectância total atenuada (FT-IR/ATR) .....	33
4.3.3 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Espectroscopia por Dispersão de Energia de Raios X (EDX) .....	33
4.3.4 Difractometria de Raios X pelo método do pó (DRX).....	34
<b>5. RESULTADOS E DISCUSSÃO</b> .....	35
5.1 Análise termogravimétrica dos complexos (TG-DSC) .....	35

<b>5.2 Espectroscopia de Infravermelho para estudo dos complexos.....</b>	<b>39</b>
<b>5.3 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Espectroscopia por Dispersão de Energia de Raios X (EDX).....</b>	<b>43</b>
<b>5.4 Difractometria de Raios X pelo método do pó (DRX).....</b>	<b>48</b>
<b>6. CONCLUSÕES.....</b>	<b>50</b>
<b>7. PERSPECTIVAS FUTURAS .....</b>	<b>52</b>
<b>8. REFERÊNCIAS .....</b>	<b>53</b>

## 1. INTRODUÇÃO

A química dos lantanídeos (Ln) é atualmente uma área que vem sendo muito estudada e pesquisada devido a suas estruturas eletrônicas, que tendem a possuir propriedades incomuns á outros metais, como por exemplo, fluorescência, magnetismo, aplicações para catálise, armazenamento de energia, entre outras. [1]

Os metais lantanídeos estão localizados na tabela periódica entre lantânio e lutécio, apresentando frequentemente o estado de oxidação (3+). Para esses elementos ocorre um fenômeno conhecido como contração lantanídica, devido ao efeito eletrostático associado ao aumento do número atômico. De acordo com a Teoria de Pearson, esses elementos são classificados como ácidos duros, por conta da baixa polarizabilidade e conseqüentemente a preferência em coordenar-se com bases duras, especialmente àquelas contendo oxigênio e nitrogênio como átomos doadores, possibilitando ainda o elevado número de coordenação, sendo eles em torno de 7, 8 e 9 mais comumente.

Os ácidos carboxílicos aromáticos possuem alta afinidade para complexação com íons lantanídeos. Existem alguns artigos e trabalhos em geral publicados com a síntese e caracterização desses compostos de lantanídeos com ligantes monocarboxilados, porém a proposta deste trabalho é trazer estudos de complexos formados com ligante dicarboxílico, devido a diversidade e versatilidade dos modos de coordenação dos ácidos carboxílicos. [2]

Sendo assim, este trabalho tem como objetivo sintetizar os complexos de lantanídeos (Ce, Pr e Nd) com o ligante 5-aminoisofalato no estado sólido, e caracterizar os compostos formados por TG-DSC, espectroscopia de absorção na região do infravermelho com transformada de Fourier (FT-IR/ATR), microscopia eletrônica de varredura (MEV) e difração de raios X pelo método do pó (DRX).

## **2. OBJETIVOS**

### **2.1 Objetivo geral**

Sintetizar e caracterizar compostos 5-aminoisofalato de cério (III), praseodímio (III) e neodímio (III).

### **2.2 Objetivo específico**

- Sintetizar compostos 5-aminoisofalato (AIF) com íons lantanídeos Ce, Pr e Nd (III);
- Estabelecer estequiometria, estudar a estabilidade e o comportamento térmico a partir de técnica termogravimétrica (TG-DSC);
- Sugerir o modo de coordenação metal-ligante a partir da técnica espectroscopia de absorção na região do infravermelho médio (FT-IR/ATR);
- Analisar características microestruturais dos complexos por microscopia eletrônica de varredura (MEV);
- Avaliar a cristalinidade dos compostos por difratometria de raios X pelo método do pó.

### 3. REVISÃO DA LITERATURA

#### 3.1 Os metais lantanídeos

Os lantanídeos são uma família de metais altamente eletropositivos no período 6 que está entre os blocos s e d, englobam desde o lantânio (57La) ao lutécio (71Lu), sendo esses quimicamente semelhantes. Algumas vezes eles são chamados de terras raras, mas este nome já se tornou impróprio, pois eles não são particularmente raros, exceto o promécio que não possui isótopos estáveis. Seus íons mais estáveis apresentam-se como íons trivalentes ( $\text{Ln}^{3+}$ ) e esses metais marcam o surgimento dos orbitais f nas configurações do estado fundamental dos elementos, sendo ela:  $[\text{Xe}] 4f^n$  ( $n = 0$  a 14), tendo os orbitais 4f progressivamente preenchidos do  $\text{La}^{3+}$  ( $4f^0$ ) ao  $\text{Lu}^{3+}$  ( $4f^{14}$ ) como mostrado na Tabela 1 abaixo. [3]

**Tabela 1** – Elementos lantanídeos e suas respectivas configurações eletrônicas e raio iônico.

Elemento	Configuração Eletrônica	Configuração Eletrônica de $\text{Ln}^{3+}$	Raio iônico (pm)
La (57)	$[\text{Xe}] 5d^1 6s^2$	$[\text{Xe}]$	116,0
Ce (58)	$[\text{Xe}] 4f^1 5d^1 6s^2$	$[\text{Xe}] 4f^1$	114,3
Pr (59)	$[\text{Xe}] 4f^3 6s^2$	$[\text{Xe}] 4f^2$	112,6
Nd (60)	$[\text{Xe}] 4f^4 6s^2$	$[\text{Xe}] 4f^3$	110,9
Pm (61)	$[\text{Xe}] 4f^5 6s^2$	$[\text{Xe}] 4f^4$	109,3
Sm (62)	$[\text{Xe}] 4f^6 6s^2$	$[\text{Xe}] 4f^5$	107,9
Eu (63)	$[\text{Xe}] 4f^7 6s^2$	$[\text{Xe}] 4f^6$	106,617
Gd (64)	$[\text{Xe}] 4f^7 5d^1 6s^2$	$[\text{Xe}] 4f^7$	105,3

Tb (65)	[Xe] 4f <sup>9</sup> 6s <sup>2</sup>	[Xe] 4f <sup>9</sup>	104,0
Dy (66)	[Xe] 4f <sup>10</sup> 6s <sup>2</sup>	[Xe] 4f <sup>10</sup>	102,7
Ho (67)	[Xe] 4f <sup>11</sup> 6s <sup>2</sup>	[Xe] 4f <sup>10</sup>	101,5
Er (68)	[Xe] 4f <sup>12</sup> 6s <sup>2</sup>	[Xe] 4f <sup>11</sup>	100,4
Tm (69)	[Xe] 4f <sup>13</sup> 6s <sup>2</sup>	[Xe] 4f <sup>12</sup>	99,4
Yb (70)	[Xe] 4f <sup>14</sup> 6s <sup>2</sup>	[Xe] 4f <sup>13</sup>	98,5
Lu (71)	[Xe] 4f <sup>14</sup> 5d <sup>1</sup> 6s <sup>2</sup>	[Xe] 4f <sup>14</sup>	97,7

**Fonte:** Adaptado de PIKULA; et al., 2012. [4]

Como se pode observar na Tabela 1, os metais lantanídeos sofrem um fenômeno chamado de contração lantanídica, sendo este efeito associado ao aumento do número atômico com a diminuição dos raios iônicos e atômicos, devido ao aumento da carga nuclear blindada imperfeitamente pelos elétrons 4f. [5]

A dureza, os pontos de fusão e os pontos de ebulição dos elementos aumentam do Ce ao Lu. Isso decorre do aumento da atração entre os átomos à medida que seus tamanhos diminuem. [6]

Alguns lantanídeos podem apresentar ainda estados de oxidação +2 e +4, como é o caso do Ce<sup>+4</sup>, Tb<sup>+4</sup>, Eu<sup>+2</sup> e Yb<sup>+2</sup> e essa estabilidade é devida a possível formação das configurações f<sup>0</sup>, f<sup>7</sup> e f<sup>14</sup> desses elementos. Existe também o estado de oxidação Pr<sup>+4</sup>, que é formado pelo aquecimento dos óxidos e sais de Pr<sup>+3</sup> ao ar. O óxido Pr<sub>6</sub>O<sub>11</sub> é um caso especial, apresentando uma mistura de Pr<sup>+3</sup> e Pr<sup>+4</sup>. Isso demonstra que a química dos lantanídeos é predominantemente iônica e determinada principalmente pelo tamanho de seus cátions trivalentes. []

Os íons Ln<sup>+3</sup> formam complexos que são favorecidos pela elevada carga. Entretanto, os íons são relativamente grandes (1,03 Å – 0,86 Å) quando comparados com os íons de elementos de transição (Cr<sup>+3</sup>=0,615 Å, Fe<sup>+3</sup>=0,55 Å (spin baixo)), e conseqüentemente não tendem a formar complexos com tanta facilidade. [6]

Os lantanídeos apresentam várias aplicações, devido às suas propriedades ímpares, principalmente espectroscópicas e magnéticas. Podemos destacar a utilização dos lantanídeos na área industrial, como por exemplo, na indústria de vidros, ímãs permanentes, materiais luminescentes, fabricação de lasers, catálise, catalisadores automotivos entre outras. [8]

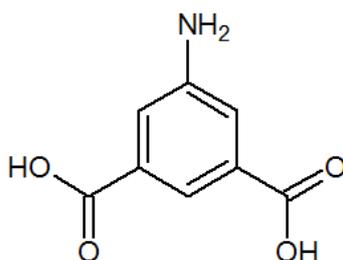
Além disso, os lantanídeos são de grande importância para a área biológica/biomédica, que vem sendo muito estudada nos últimos anos, devido à sua grande relevância como marcadores em imunologia, assim como na detecção de funções celulares para elucidação estrutural e funcional de enzimas e proteínas, e a atuação como agentes de contraste em ressonância magnética nuclear RMN. [8]

### 3.2. Ácido 5-aminoisoftálico

O 5-aminoisoftálico é um ácido orgânico, de fórmula molecular ( $C_8H_7NO_4$ ), e massa molecular de  $181,15 \text{ g.mol}^{-1}$  cujo ponto de fusão é acima de  $300^\circ\text{C}$ .

Como é possível observar na Figura 1, a estrutura do ligante na forma ácida é composta por dois grupos carboxílicos ( $-\text{COOH}$ ) e um grupo amina ( $-\text{NH}_2$ ).

**Figura 1 – Fórmula estrutural do ácido 5-aminoisoftálico.**



**Fonte:** própria autora, 2018.

O ácido 5-aminoisoftálico de acordo com a Teoria de Pearson, pode ser classificado como uma base dura, por conta da presença de átomos doadores: os oxigênios do grupo carboxílico e o nitrogênio do grupamento amina, sendo estes potenciais sítios de coordenação ao metal.

Há vários estudos que relatam a formação de complexos utilizando o ácido 5-aminoisoftálico como ligante com metais de transição. Um deles utiliza os íons metálicos  $\text{Co(II)}$ ,  $\text{Zn(II)}$ ,  $\text{Ni(II)}$  e  $\text{Cd(II)}$  formando estruturas de rede porosa

utilizados na degradação de compostos fenólicos, sendo este estudo de grande importância, pois compostos fenólicos têm alto impacto no meio ambiente. [9]

A vantagem de estudo utilizando o ligante monocíclico é a estabilidade de sua estrutura, capacidade e diversidade de coordenação e a aromaticidade. [9]

YANG e colaboradores [10] sintetizaram polímeros com este mesmo ligante com metais Co(II) e Mn(II) e estudaram a interação com o DNA humano.

### **3.3 Análise Térmica**

Há muito tempo que o homem busca o conhecimento das alterações que ocorrem quando um material é aquecido, as alterações na massa que o aquecimento pode provocar neles, a fim de estabelecer a faixa de temperatura que ocorre a decomposição. Graças à tecnologia aliada à ciência é que essas observações se tornaram corriqueiras e de grande valia para diversas indústrias para verificação do comportamento térmico do material ou controle de qualidade.

A análise térmica compreende um grupo de técnicas termoanalíticas, onde são medidas em função da temperatura propriedades físicas de uma substância e/ou de seus produtos de reação em um programa controlado de temperatura.

As técnicas termoanalíticas são diferenciadas uma das outras pela propriedade física medida. Dentre as técnicas destacam-se: Termogravimetria (TG), Termogravimetria Derivada (DTG), Análise Térmica Diferencial (DTA), Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC), Detecção de gás despreendido (EGA), Análise Termomecânica (TMA), etc. Estas técnicas permitem obter informações com respeito à variação de massa, estabilidade térmica; água livre e; água ligada; pureza, ponto de fusão, ponto de ebulição, calores de transição, calores específicos, diagramas de fase, cinética da reação, estudos de catalisadores, transições vítreas, e muitos outros. [11]

#### **3.3.1 Termogravimetria (TG)**

A termogravimetria é uma técnica na qual a massa de uma amostra é medida em função da temperatura, enquanto a amostra é submetida a uma programação controlada de temperatura. [11]

O instrumento utilizado nessa técnica é chamado de termobalança, que permite a pesagem contínua de uma amostra em função da temperatura. Ela é composta por uma balança registradora, forno, suporte de amostra e sensor de temperatura (termopar), programador da temperatura do forno, sistema registrador e controle de atmosfera do forno.

A curva obtida nos mostra a variação de massa (perda ou ganho), no eixo das ordenadas, em função da temperatura (T) e/ou tempo (t) no eixo das abcissas, podendo nos dar informações sobre a estabilidade térmica da amostra, grau de hidratação, decomposição e estabilidade dos compostos intermediários e sobre a composição do resíduo.

### **3.3.2 Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)**

A calorimetria exploratória diferencial (DSC) é uma técnica que mede-se a diferença de energia fornecida à substância e a um material referência termicamente inerte, em função da temperatura ou tempo. [12]

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. [11]

### **3.4 Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier e Reflectância Total Atenuada (FT-IR/ATR)**

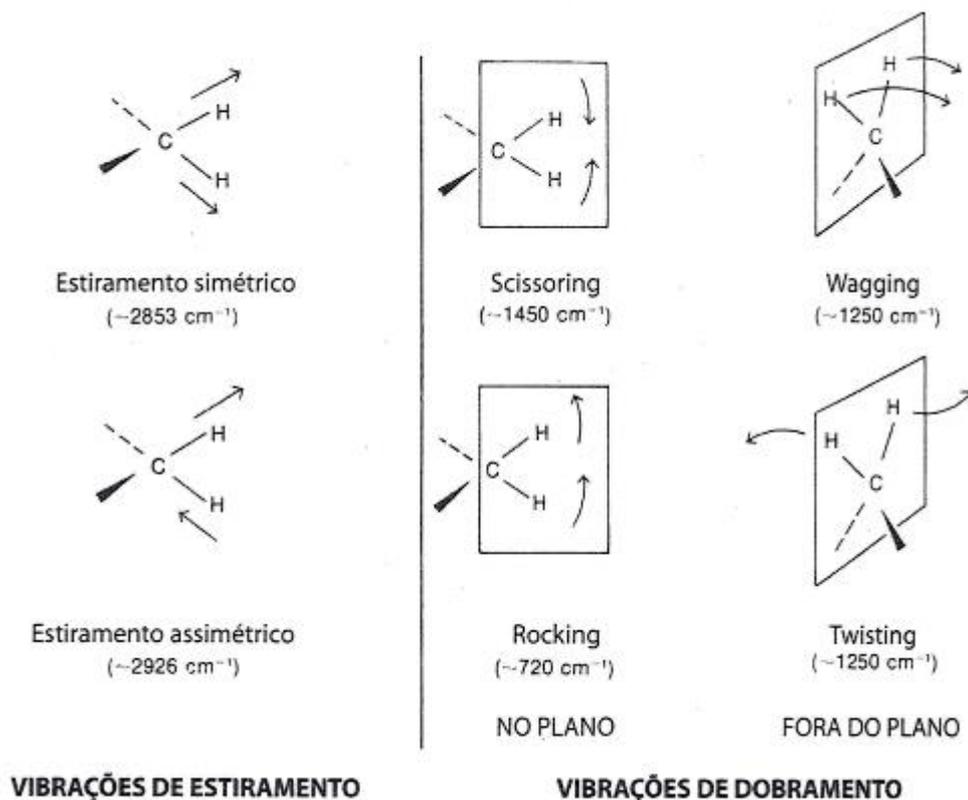
A espectroscopia de absorção na região do infravermelho (FT-IR) é uma das técnicas instrumentais mais importantes, pois ela é utilizada desde trabalhos de rotina, como controle de qualidade, até a elucidação da estrutura molecular razoavelmente complexa, atuando na identificação das funções químicas

através dos diferentes modos vibracionais gerados por grupos funcionais ao absorverem radiação na região do infravermelho em comprimentos de onda característicos.

A região do infravermelho está localizada entre as regiões do visível e das microondas. A faixa de maior aplicação para determinação de grupos funcionais está situada entre 4000 e 400  $\text{cm}^{-1}$ , correspondente ao infravermelho médio [13].

As vibrações moleculares podem ser de estiramento (deformação axial) ou de deformação angular (fora ou dentro do plano cartesiano), podendo também ser classificadas como simétricas ou assimétricas. A radiação infravermelha absorvida é convertida em um modo vibracional característico de cada molécula. Os tipos de vibrações são apresentados na Figura 2.

**Figura 2 – Modos vibracionais simétricos e assimétricos de moléculas poliatômicas.**



**Fonte:** SILVERSTEIN, R. M.; WEBSTER, F. X., 2000. [13]

A espectrometria de infravermelho com transformada de Fourier (FT-IR, do inglês, Fourier Transform Infrared Spectrometry) é uma variação da técnica de espectrometria no infravermelho composta por radiações contendo todos os comprimentos de onda de interesse separados por dois feixes, sendo que um deles percorre uma distância fixa, e o outro, uma distância variável (espelho móvel).

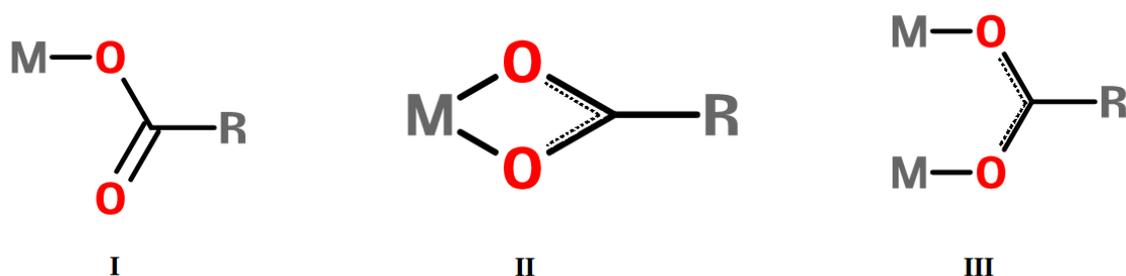
Com a variação das distâncias percorridas pelos dois feixes, obtém-se uma sequência de interferências construtivas e destrutivas e, conseqüentemente, variações na intensidade de radiação recebida pelo detector (interferograma). A transformação de Fourier converte o sinal recebido para uma forma mais familiar de um interferograma no domínio de frequências. Dessa forma garante a otimização das funções de um FT-IR, permitindo maior sensibilidade e velocidade de análise. [14]

Para os compostos estudados neste trabalho, torna-se relevante abordar aspectos básicos sobre o comportamento do grupo carboxilato ( $-\text{COO}-$ ) e do grupo amina ( $-\text{NH}_3$ ) quando esses interagem com a radiação na região do infravermelho. Pois isto permitirá sugerir a maneira pela qual o ligante aminoisofalato se coordena ao íon metálico.

A coordenação do grupo carboxilato ao metal origina duas bandas intensas e largas, sendo a mais intensa, proveniente do estiramento assimétrico ( $\nu_{\text{assim}}$ ), observada entre  $1650$  e  $1550 \text{ cm}^{-1}$ , e a outra banda menos intensa atribuída ao estiramento simétrico ( $\nu_{\text{sim}}$ ), que é observada geralmente em torno de  $1400 \text{ cm}^{-1}$ . [15]

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. [16]

**Figura 3 – Possíveis modos de coordenação do íon carboxilato ao metal.**



**Fonte:** NAKAMOTO, K., 1986. [16]

A estrutura I é característica de complexos unidentados, a estrutura II está relacionada a complexos quelantes – bidentados e a estrutura III a complexos bidentado em ponte.

Estudos dos espectros de infravermelho obtidos para vários acetatos e trifluoroacetatos, além de estruturas por difração de raios X, Deacon e Phillips [18], concluíram que: considerando-se o valor de  $\Delta\nu$  como a diferença entre a frequência de estiramento assimétrico e simétrico do grupo carboxilato [ $\nu_{\text{assim}}(\text{COO}^-) - \nu_{\text{sim}}(\text{COO}^-)$ ], pode-se deduzir o modo de coordenação presente quando comparado à  $\Delta\nu$  do sal de sódio do mesmo ligante (composto iônico) como mostrado na Tabela 2.

**Tabela 2 – Possíveis modos de coordenação para 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. [18]

Em relação ao grupo amina ( $-\text{NH}_3$ ), o estiramento N-H ocorre na faixa de 3500 a 3300  $\text{cm}^{-1}$ . Sendo que aminas primárias possuem duas bandas. Aminas secundárias possuem uma banda e aminas terciárias não possuem estiramento

N-H. O dobramento N-H em aminas primárias resulta em uma banda larga na faixa de 1650 a 1560  $\text{cm}^{-1}$ . Aminas secundárias absorvem próximo de 1500  $\text{cm}^{-1}$ . Em alguns casos, pode-se observar uma absorção de dobramento fora do plano próximo a 800  $\text{cm}^{-1}$ . E por fim, o estiramento C-N ocorre na faixa de 1350 a 1000  $\text{cm}^{-1}$ . [13]

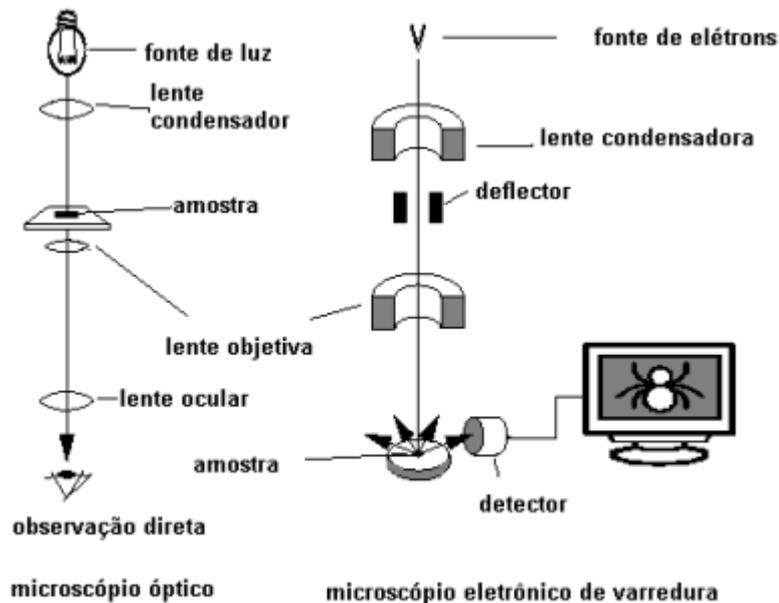
Sob coordenação, a ligação N-H é enfraquecida e as frequências de alongamento de  $\text{NH}_3$  são diminuídas. Quanto mais forte a ligação M-N, mais fraca a ligação N-H e menor são as frequências de alongamento de  $\text{NH}_3$  se as condições forem iguais. Assim, as frequências de estiramento de  $\text{NH}_3$  podem ser usadas como uma medida aproximada da força de ligação M-N. [17]

### **3.5 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Espectroscopia por Dispersão de Energia de Raios X (EDX)**

O MEV é um tipo de microscópio eletrônico capaz de produzir imagens de alta resolução da superfície de uma amostra, gerando imagens com aparência tridimensionais devido à profundidade de campo, sendo este um dos instrumentos mais versáteis disponíveis para a observação e análise das características microestruturais de materiais sólidos.

Um microscópio eletrônico de varredura utiliza um feixe de elétrons no lugar de fótons utilizados em microscópio ópticos convencionais, permitindo a melhora na resolução da imagem, relacionado com a fonte de luz branca. Na Figura 4 segue um desenho esquemático da comparação entre eles. [19]

**Figura 4 – Desenho esquemático para comparação entre microscópio óptico e microscópio eletrônico de varredura.**



**Fonte:** Dedavid,Gomes,Machado, 2007. [19]

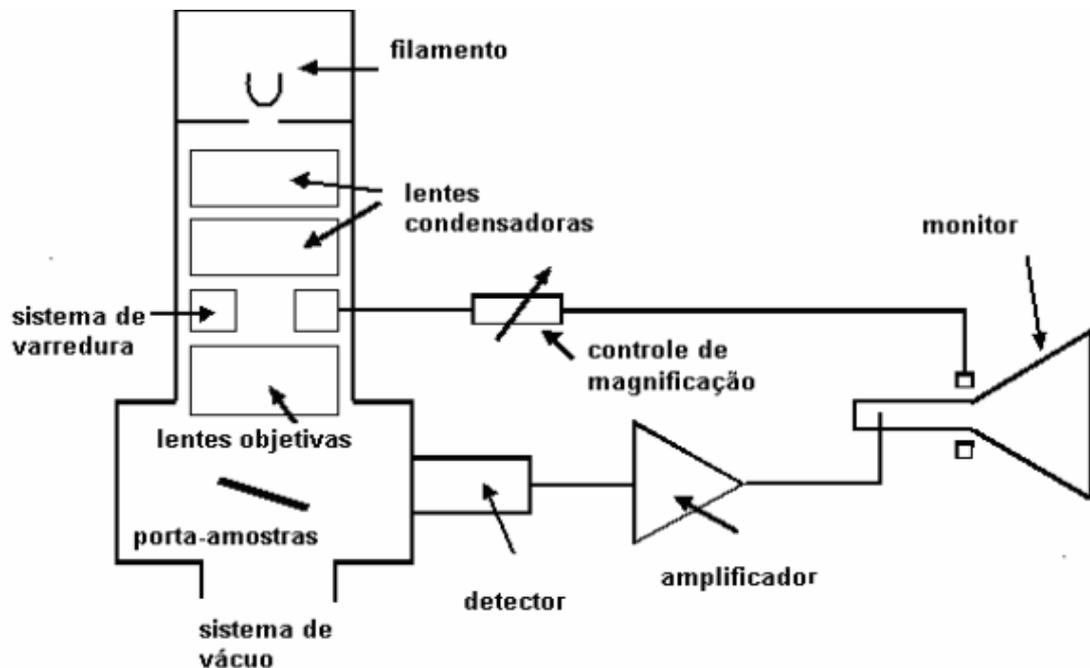
O feixe de elétrons utilizado na microscopia eletrônica de varredura é gerado a partir de um filamento ou cristal de modo a explorar a superfície da amostra ponto a ponto, por linhas sucessivas e transmitir o sinal do detector a uma tela catódica cuja varredura é sincronizada com o feixe incidente. O sinal de imagem gerado é resultante da interação do feixe incidente com a superfície da amostra. O sinal obtido pelo detector é utilizado para modular o brilho do monitor, permitindo a observação. [19]

A imagem formada a partir do sinal captado pode apresentar diferentes características, devido às diferentes interações entre o feixe e o material. Dentre os sinais emitidos, os mais utilizados para obtenção da imagem são originários dos elétrons secundários e/ou dos elétrons retroespalhados. [19]

A detecção dos elétrons secundários permite maior resolução da imagem e a observação de variações de relevo da superfície analisada, e os elétrons retroespalhados possibilitam a característica de composição da amostra, identificada pelo contraste na imagem. [20]

O MEV convencional é composto por uma coluna óptico-eletrônica adaptada a uma câmara com porta-amostra aterrado, sistema eletrônico, detectores e sistema de vácuo, conforme mostrado na Figura 5.

**Figura 5 – Desenho esquemático dos componentes básicos do MEV.**



**Fonte:** Dedavid,Gomes,Machado, 2007. [19]

A Espectroscopia por Dispersão de Energia de Raios X (EDX) é uma técnica usada em conjunto com a Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e não é uma técnica que estuda a superfície do material. Um feixe de elétrons bombardeia a amostra. A energia do feixe de elétrons é tipicamente no intervalo de 10-20 KeV.

Quando o feixe de elétrons incide sobre o material, os elétrons das camadas dos átomos são removidos. Os átomos dos níveis logo acima ocupam a posição do elétron removido, nesse processo o elétron libera a energia quantizada referente a diferença de nível de energia entre as posições dos elétrons. Um detector instalado na câmara de vácuo do MEV mede a energia associada a emissão desse elétron. Como os elétrons de um determinado átomo possuem energias distintas, é possível, no ponto de incidência do feixe, determinar quais os elementos químicos estão presentes naquele local e identificar a composição

química na área observada. As imagens em 2D são construídas pela análise da energia liberada da emissão dos átomos. Os raios X gerados pelos átomos atingem o detector que o transformam em sinal elétrico e o software gera a imagem de mapeamento em 2D de cada elemento químico. Nas imagens, atribui-se falsas cores aos elementos, a fim de distingui-los.

### 3.6 Difractometria de Raios X pelo método do pó (DRX)

A difração de raios X (DRX) é uma técnica usada para identificar fases cristalinas presentes em materiais. A identificação é realizada comparando o difratograma experimental com difratograma de um banco de dados com milhares de estruturas cristalina, o banco de dados Inorganic Crystal Structure Database (ICSD) é um dos mais utilizados para identificar minerais, cerâmicas e complexos. Se a posição e intensidades dos picos de difração coincidirem a fase cristalina são iguais. Também é possível medir propriedades estruturais (estado de tensão, tamanho de grão, epitaxia, composição de fase, orientação preferida e defeitos estruturais) dessas fases. O tamanho de grão também chamado de domínio de coerência cristalográfica pode ser obtido pela Lei de Bragg. A técnica também pode ser utilizada para a determinação de espessura de filmes finos e de multicamadas, arranjo atômico em materiais amorfos e em interfaces. [21]

Essa técnica é não destrutiva, não há contato direto com a amostra. Esse fato faz com que a técnica seja ideal para estudos *in situ*, sendo mais sensível com substâncias que contenham átomos de alto número atômico em sua composição, já que a intensidade refratada destas substâncias é muito maior do que de substâncias com átomos de baixo valor de número atômico. [21]

O tipo de radiação necessária para funcionar o equipamento de análise DRX é produzida a partir do bombardeamento de um ânodo (geralmente constituído de cobre) por elétrons oriundos de um cátodo, que gera radiações eletromagnéticas com comprimentos de onda ( $\lambda$ ) curtos, entre aproximadamente 0,02 Å e 100 Å.

O movimento ondulatório da radiação pode dar origem a uma difração, que ocorre quando uma onda é “deformada” ao se chocar com obstáculos de dimensões próximas ao seu comprimento de onda. [22]

O fenômeno da difração de raios X características das estruturas cristalinas, é descrita pela Lei de Bragg, que é dada por: [23]

$$2d \operatorname{sen}\Theta = n \lambda$$

Onde:

$d$ = distância entre os planos de rede;

$\Theta$ = ângulo de difração e complementar do ângulo de incidência;

$n$ = número inteiro chamado de ordem de difração;

$\lambda$  = comprimento de onda do raio incidente.

Segundo a Lei de Bragg as ondas incidentes são refletidas por planos paralelos de átomos do cristal, assim raios refletidos a partir dos sucessivos planos produzem interferência construtiva desde que a diferença de caminho óptico seja um múltiplo inteiro do comprimento de onda do raio incidente. [24]

Com a utilização de um equipamento que satisfaça a equação de Bragg é gerado um gráfico chamado difratogramas de raios X, onde é possível avaliar o grau de cristalinidade do material e inferir sobre suas propriedades.

## 4. METODOLOGIA EXPERIMENTAL

### 4.1 Reagentes

Os principais reagentes utilizados, bem como as respectivas procedências, são listados na Tabela 3.

**Tabela 3** – Principais reagentes e procedência.

Reagentes	Procedência
Ácido 5-aminoisoftálico , 94%	Sigma-Aldrich
Ácido clorídrico, 37%	Vetec
Hidróxido de sódio, 99%	MERCK
Óxido de praseodímio ( $\text{Pr}_6\text{O}_{11}$ ), 99,9%	Sigma-Aldrich
Óxido de neodímio ( $\text{Nd}_2\text{O}_3$ ), 99,9%	Sigma-Aldrich
Nitrato de cério ( $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ), 99,9%	Sigma-Aldrich

**Fonte:** Própria autora, 2018.

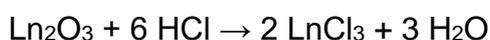
### 4.2 Síntese dos complexos

Os compostos 5-aminoisoftalato de cério, praseodímio e neodímio (III) foram sintetizados através da reação utilizando solução de 5-aminoisoftalato de sódio e solução do sal do respectivo metal, sendo utilizado nitrato de cério e cloretos de praseodímio e neodímio.

#### 4.2.1 Preparo das soluções dos cloretos de praseodímio e neodímio e nitrato de cério

As soluções dos cloretos metálicos foram preparadas a partir da pesagem em balança analítica de seus respectivos óxidos de lantanídeo ( $\text{Ln}_x\text{O}_y$ ) em quantidade suficiente, (exceto para cério que já se encontrava na forma de nitrato) para produzir 5-aminoisoftalatos de lantanídeos através da reação com ácido clorídrico concentrado.

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



As soluções dos cloretos metálicos ( $\text{LnCl}_{3(\text{aq})}$ ) obtidas foram evaporadas até próximo à secura, os resíduos redissolvidos em água destilada e novamente evaporados a fim de eliminar o excesso de ácido clorídrico. Para identificar presença de ácido clorídrico nos vapores de água liberados no processo, foi utilizado um papel de tornassol vermelho umedecido com solução de hidróxido de amônio. A reação entre o hidróxido de amônio e ácido clorídrico produz cloreto de amônio facilmente identificado por alterar a cor do papel.

Após evaporação completa do excesso de HCl adicionou-se aproximadamente 20 mL de água destilada e o pH ajustado entre 5,0 e 6,0, com uma solução de NaOH 5%.

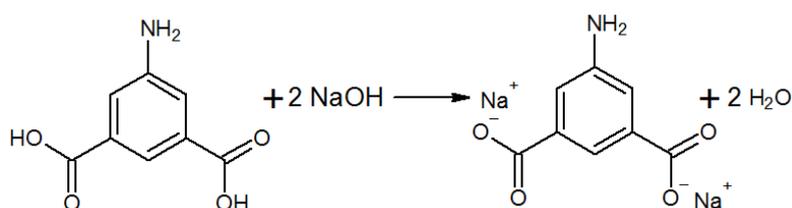
As soluções aquosas de nitrato de cério (III) foram preparadas por pesagem direta do seu sal e posterior dissolução em água e ajuste de pH.

#### 4.2.2 Preparo do 5-aminoisoftalato de sódio

Foi pesado uma quantidade suficiente do ácido 5-aminoisoftálico para a síntese de 1,0 g de composto de 5-aminoisoftalato de cada lantanídeo. Uma suspensão aquosa de ácido 5-aminoisoftálico foi preparada e adicionada sob

agitação solução de hidróxido de sódio 0,100mol.L<sup>-1</sup>, até solubilização completa, com ajuste de pH entre 7,0 e 8,0, conforme reação apresentada na Figura 6.

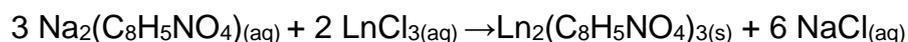
**Figura 6 – Solubilização do ácido 5-aminoisoftálico em hidróxido de sódio 0,100mol.L<sup>-1</sup>.**



**Fonte:** Própria autora, 2018

#### 4.2.3 Síntese via sal

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, o precipitado foi lavado com água destilada por diversas vezes até remoção completa de impurezas como íons cloreto, nitrato e sódio. Posteriormente, o precipitado foi seco em estufa a 60°C por 24 horas e armazenado em dessecador até o momento da análise. A equação que representa a síntese via sal dos compostos 5-aminoisoftalato de lantanídeos é apresentada abaixo.



### 4.3 Análise dos compostos preparados

#### 4.3.1 Análise termogravimétrica (TG-DSC)

As curvas TG-DSC simultâneas 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 800 °C e um sistema de termopares controlados pelo software Proteus®. Para a análise das amostras foram utilizadas massas próximas a 5,0 mg e cadinhos de  $\alpha$ -alumina com fluxo de gás de purga (ar) de 50 mL min<sup>-1</sup> e razão de aquecimento de 20 °C min<sup>-1</sup>.

#### **4.3.2 Espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier e reflectância total atenuada (FT-IR/ATR)**

Os espectros de absorção na região do infravermelho foram realizados na Universidade Federal da Grande Dourados em espectrofotômetro de FT-IR com transformada de Fourier, modelo Jasco 4100 FT-IR com acessório de reflectância total atenuada (ATR). As medidas foram realizadas com resolução de 4 cm<sup>-1</sup> e os espectros registrados entre 4000-400 cm<sup>-1</sup> utilizando janela de germânio com detector DTGS.

#### **4.3.3 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Espectroscopia por Dispersão de Energia de Raios X (EDX)**

A morfologia das partículas foi analisada por microscopia eletrônica de varredura realizadas na Universidade Federal de São Carlos. Para esse efeito, utilizou-se um microscópio Zeiss Supra 35VP com canhão de emissão de elétrons por efeito de campo (FEG-SEM), trabalhando a 10 a 25 keV. Para preparar as amostras, adicionou-se com uma micropipeta, uma gota da suspensão das NP sobre o substrato de silício, as amostras foram secadas em estufa a 40°C por 12 horas. Este procedimento permitiu uma melhor visualização dos detalhes morfológicos das partículas.

Realizaram ainda análises de EDX (energy dispersive x-ray detector, EDX ou EDS) com mapeamento em 2D para os compostos de cério. Este acessório foi essencial no estudo de caracterização microscópica das micropartículas compostos por elementos metálicos (cério) e orgânico do ligante (carbono). As imagens em 2D são construídas pela análise da energia liberada

da emissão C  $K_{\alpha}$  e Ce  $K_{\alpha}$ . Nas imagens, atribui-se falsas cores, o vermelho para o carbono e o azul para o cério.

#### **4.3.4 Difratomia de Raios X pelo método do pó (DRX)**

Os compostos sintetizadas foram caracterizadas por difração de raios X na Universidade Federal de São Carlos, em um difratômetro Rigaku, modelo DMax 2500PC, com radiação  $CuK_{\alpha}$  ( $\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$ ), operando com voltagem de 40 kV, corrente de 40 mA, fenda divergente 1,0 mm, fenda de coleta 0,2 mm, velocidade de varredura de  $0,2 \text{ min}^{-1}$  em  $2\theta$  e acumulação para leitura a cada 0,02 segundos, operando na faixa de  $2\theta$  de 10 à 100 graus. As amostras na forma de pó foram depositadas sobre o substrato de sílica e sofreu uma leve pressão com uma lâmina de microscópio de modo a formar uma superfície lisa.

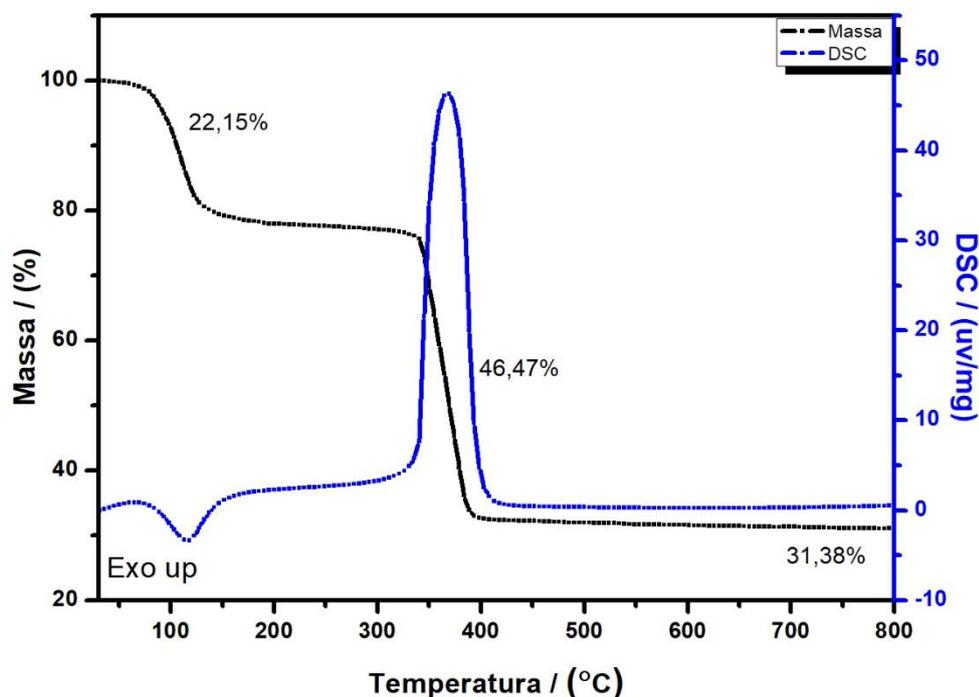
## 5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 5.1 Análise termogravimétrica dos complexos (TG-DSC)

As curvas TG-DSC podem fornecer informações indispensáveis para a caracterização de certos materiais, como por exemplo, a estequiometria de um complexo, grau de hidratação, propriedade físico-químicas, desde que o produto final da decomposição térmica seja um resíduo de estequiometria conhecida e estável.

Nesse trabalho está ilustrado de maneira simplificada os cálculos utilizados a partir de dados das curvas TG-DSC (Figura 7) para o complexo de cério, como representativo para os complexos de praseodímio e neodímio afim de se encontrar a estequiometria do complexo.

**Figura 7 (a) – Curvas TG-DSC para o complexo de cério, em atmosfera de ar, como representativa dos cálculos estequiométricos realizados para os demais complexos sintetizados.**



Fonte: Própria autora, 2018

A equação abaixo nos mostra como ocorre o processo de decomposição térmica do complexo. Os cálculos foram realizados através da fórmula mínima,

onde utilizou-se o balanceamento para um mol de água, ligante e átomo metálico.



Dados teóricos do complexo:

$$\text{CeO}_2 = 172,118 \text{ g mol}^{-1};$$

$$*\text{AIF} = 181,15 \text{ g mol}^{-1};$$

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

\*AIF = 5-aminoisoftalato.

Fórmula mínima:

$$\text{Água: } \frac{22,15\%}{18,02} = \frac{1,229}{0,182} = 6,75 \times 2 \approx 13$$

$$\text{Ligante: } \frac{46,47\%}{181,15} = \frac{0,256}{0,182} = 1,40 \times 2 \approx 3$$

$$\text{Metal: } \frac{31,38}{172,118} = \frac{0,182}{0,182} = 1 \times 2 = 2$$

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 TG-DSC, como mostrado na Figura 4. Esses valores são divididos pelo menor termo obtido.

Os valores obtidos são multiplicados por 2 de modo a obter-se números inteiros e assim a razão estequiométrica para o composto de cério é:  $[\text{Ce}_2(\text{AIF})_3.13\text{H}_2\text{O}]$ . Na Tabela 4 os dados experimentais (TG) foram comparados com os valores teóricos obtendo-se um erro calculado, e a porcentagem de pureza foi estimada para cada complexo através da perda de massa do ligante.

**Tabela 4 – Dados teóricos e experimentais de perdas de massa para todos os complexos estudados em atmosfera oxidante de ar.**

Complexos	Resíduo (%)		Perda de Massa (%) H <sub>2</sub> O + AIF		Erro relativo (%)	Pureza (%)	Resíduo
	Calculado	TG	Calculado	TG			
[Ce <sub>2</sub> (AIF) <sub>3</sub> ].13H <sub>2</sub> O	32,72	31,38	67,27	68,62	1,35	≅95,90	CeO <sub>2</sub>
[Pr <sub>2</sub> (AIF) <sub>3</sub> ].13 H <sub>2</sub> O	32,32	30,81	67,68	69,19	1,51	≅97,16	Pr <sub>6</sub> O <sub>11</sub>
[Nd <sub>2</sub> (AIF) <sub>3</sub> ].12 H <sub>2</sub> O	32,29	33,82	67,71	66,18	1,53	≅96,06	Nd <sub>2</sub> O <sub>3</sub>

AIF = 5- aminoisofalato; calculado = valores calculados teoricamente, TG = valores obtidos experimentalmente, Erro relativo = referente à diferença do valor teórico do experimental.

**Fonte:** Própria autora, 2018.

A partir dos dados obtidos das curvas TG-DSC (em atmosfera de ar), determinou-se que a razão estequiométrica para todos os complexos obedecem a seguinte proporção metal-ligante de 2:3 com n moléculas de água de hidratação, sendo n=13 para complexo de cério e praseodímio e n=12 para o complexo de neodímio.

As curvas TG-DSC para os complexos cério, praseodímio e neodímio são mostradas na Figura 7 (a-c). Observa-se perdas de massas em três etapas e eventos térmicos correspondentes a essas perdas. A primeira perda de massa inicia-se em aproximadamente 60°C, a qual está associada a um pico endotérmico na DSC, podendo este evento 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, até em torno de 290°C (Ce), 355°C (Pr) e 360°C (Nd).

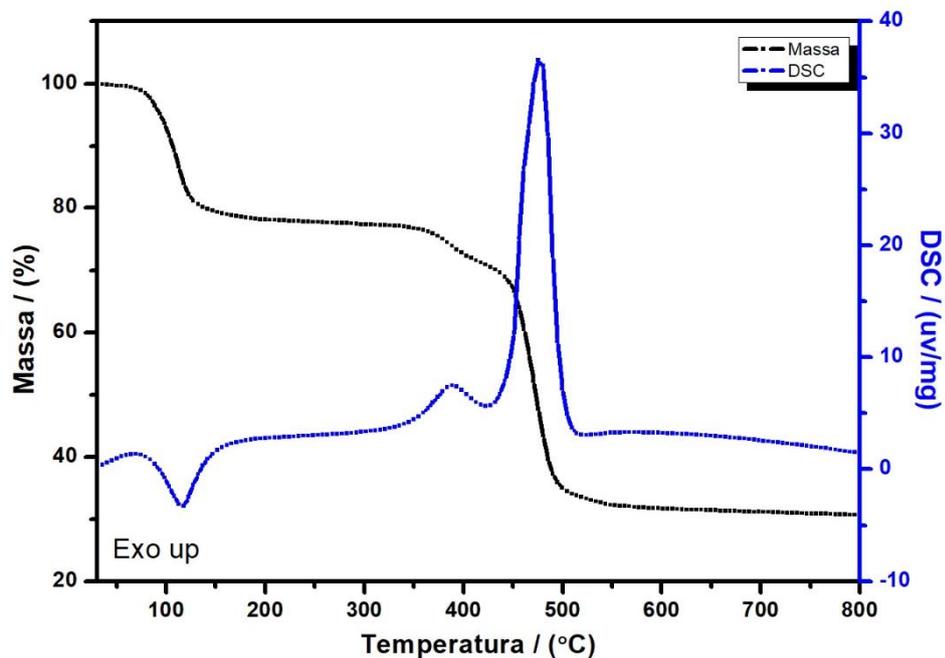
Para o complexo de cério, após 290°C ocorre uma peculiaridade na decomposição térmica do ligante. Pois na faixa de temperatura em que ocorre a decomposição do ligante, ocorre simultaneamente a oxidação do metal, passando de cério (+3) para cério (+4). Esse processo de oxidação é um processo exotérmico, fazendo com que a temperatura no interior da amostra se

some à temperatura do forno, dessa forma a extensão de temperatura de decomposição do ligante é singularmente menor do que a dos demais compostos e a decomposição é mais rápida. Esses dados podem ser observados em vários outros trabalhos. [5,15,21,25]

A última etapa de perda de massa, que compreende 489 a 574°C para o composto de neodímio, refere-se à decomposição térmica de uma mistura de material carbonizado. Esse evento térmico pode ser evidenciado com o pico exotérmico na curva DSC que é atribuído à oxidação de resíduos carbonáceos e a decomposição térmica do derivado de carbonato e, conseqüentemente, levando a formação do óxido. As curvas TG-DSC do composto de praseodímio não mostram a formação do resíduo carbonáceo.

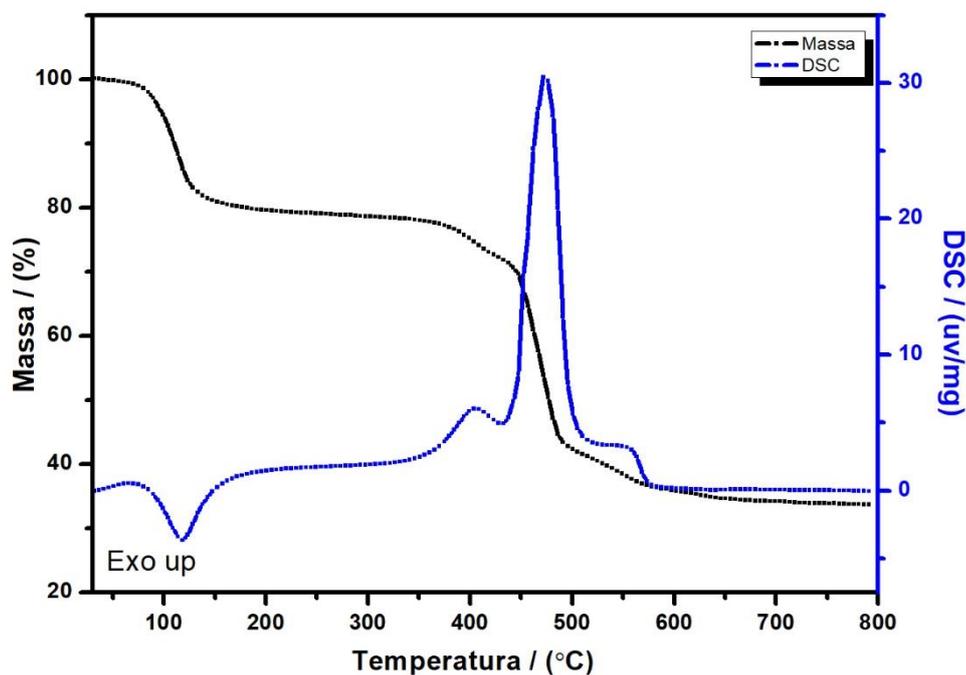
Em relação ao resíduo final formado para cada complexo, levou-se em consideração para o cálculo de estequiometria os respectivos óxidos  $CeO_2$ ,  $Pr_6O_{11}$  e  $Nd_2O_3$ .

**Figura 7 (b) – Curvas TG-DSC para o complexo de praseodímio.**



Fonte: Própria autora, 2018

Figura 7 (c) – Curvas TG-DSC para o complexo de neodímio.



Fonte: Própria autora, 2018

## 5.2 Espectroscopia de Infravermelho para estudo dos complexos

A espectroscopia no infravermelho foi utilizada como uma técnica analítica qualitativa para identificação dos principais grupos funcionais orgânicos do sal de sódio do ligante e dos complexos obtidos, que se encontram nas Figuras 8 (a-d) e são apresentados na Tabela 5.

Espera-se que os íons metálicos de lantanídeos tenham preferência em coordenar-se ao átomo de oxigênio do grupo carboxilato. Em adição, o grupo amina tem a potencial capacidade de interação de hidrogênio com moléculas de solvente, dificilmente interagindo com o íon metálico. Essas características são cruciais para que ocorra a formação de estruturas porosas. [26]

Todas as considerações elaboradas a seguir, referentes à atribuição de frequências associadas a grupos orgânicos, estão baseadas em informações contidas nas referências. [13,18]

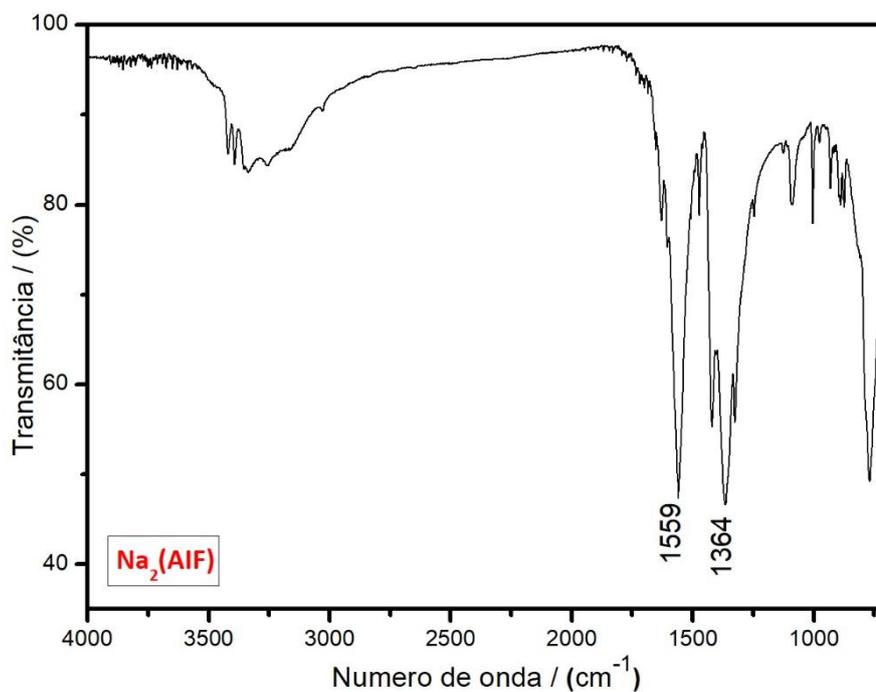
**Tabela 5 – Dados de espectroscopia no infravermelho para os complexos  $[\text{Ln}_2(\text{AIF})_3 \cdot n \text{H}_2\text{O}]$  em comparação ao sal de sódio do ligante  $[\text{Na}_2(\text{AIF})]$**

	Número de onda ( $\text{cm}^{-1}$ )			
	$\text{Na}_2(\text{AIF})$	$[\text{Ce}_2(\text{AIF})_3] \cdot 13\text{H}_2\text{O}$	$[\text{Pr}_2(\text{AIF})_3] \cdot 13\text{H}_2\text{O}$	$[\text{Nd}_2(\text{AIF})_3] \cdot 12\text{H}_2\text{O}$
$\delta \text{ C-H (anel)}$	771F	747F	741F	747F
$\nu \text{ C-N}$	1325m	1366m	1358m	1366m
$\nu_{\text{sim}} \text{ COO}^-$	1364F	1395F	1396F	1395F
$\nu \text{ C=C (anel)}$	1449m	1442m	1447m	1441m
$\nu_{\text{assim}} \text{ COO}^-$	1559F	1521F	1521F	1521F
$\nu_{\text{sim}} \text{ N-H}$	3386f	3351f	3344f	3335f
$\nu_{\text{assim}} \text{ N-H}$	3417f	3432f	3442f	3437f

v: vibração de estiramento;  $\delta$ : vibração de dobramento; assim: assimétrico; sim: simétrico; f: bandas fracas; m: bandas médias; F: bandas fortes; AIF: 5-aminoisofalato; Ln = Ce, Pr e Nd.

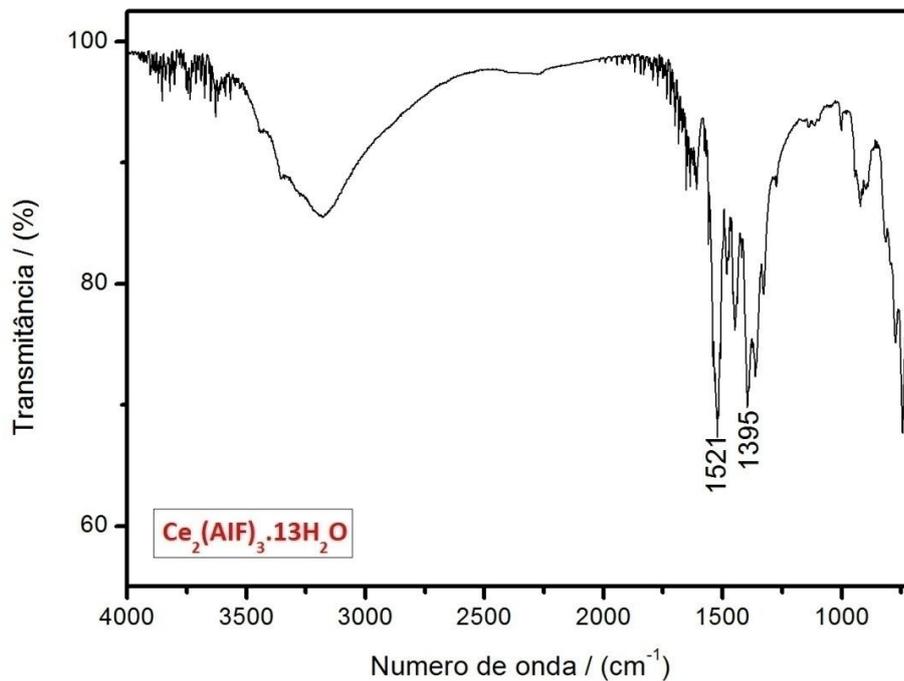
Fonte: Própria autora, 2018.

**Figura 8 (a) – Espectro de absorção na região do infravermelho para o 5-aminoisofalato de sódio.**



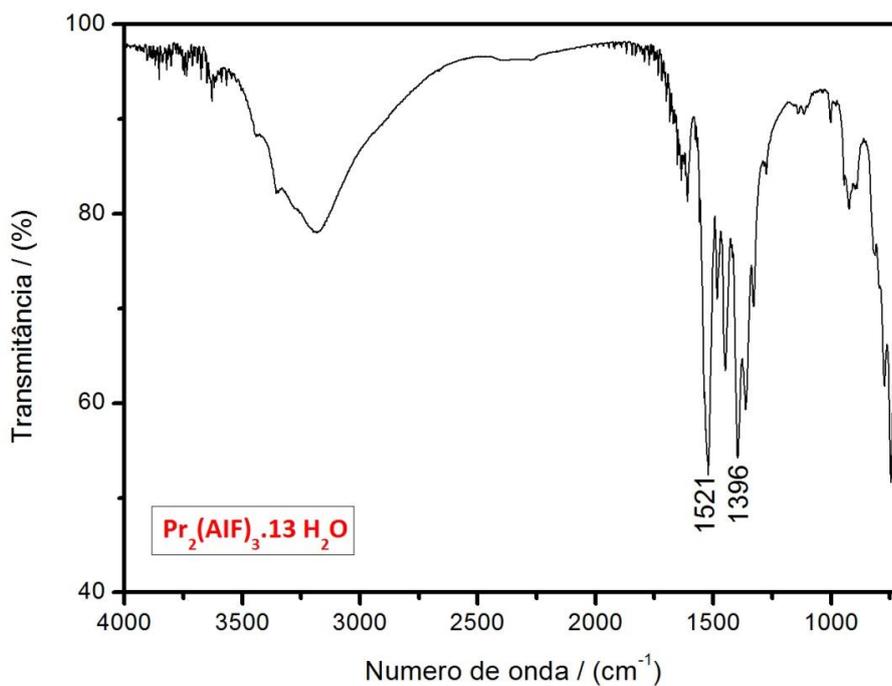
Fonte: Própria autora, 2018.

**Figura 8 (b) – Espectro de absorção na região do infravermelho para o 5-aminoisoftalato de cério (III).**



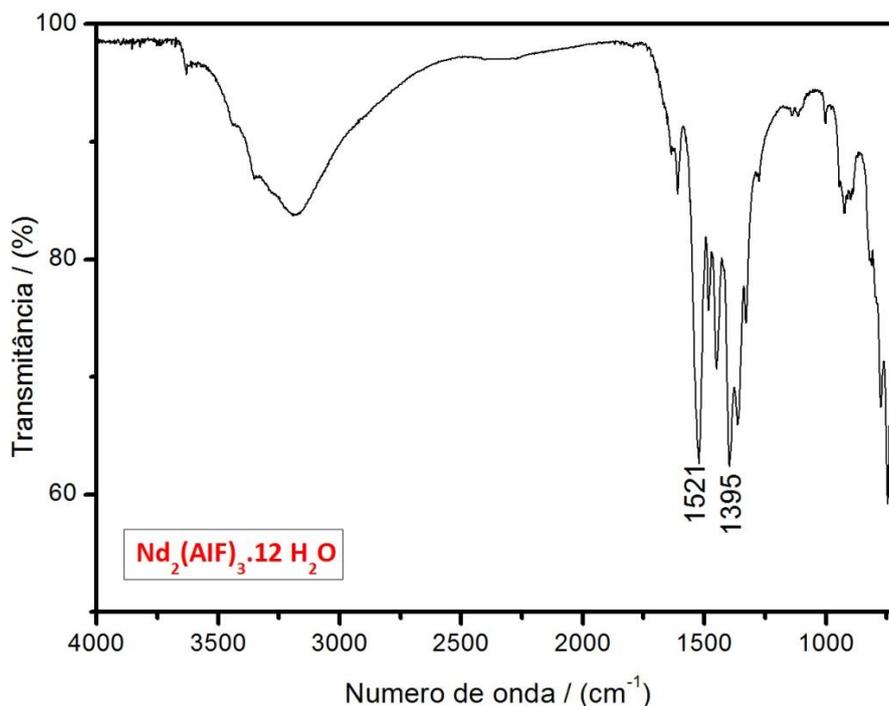
**Fonte:** Própria autora, 2018.

**Figura 8 (c) – Espectro de absorção na região do infravermelho para o 5-aminoisoftalato de praseodímio (III).**



**Fonte:** Própria autora, 2018.

**Figura 8 (d) – Espectro de absorção na região do infravermelho para o 5-aminoisoftalato de neodímio (III).**



**Fonte:** Própria autora, 2018.

Os espectros de absorção na região do infravermelho dos 5-aminoisoftalatos de lantanídeos permitem elucidar algumas características estruturais e o tipo de interação entre o ligante e os íons metálicos.

Através das duas bandas referentes ao estiramento N-H, pode-se inferir que provavelmente não ocorra coordenação do átomo de nitrogênio pelo metal, pois a presença de duas bandas é um indicativo de aminas primárias.[13] Sendo assim, outra possível coordenação é pelo oxigênio do grupo carboxilato presente no ligante, que de acordo com Deacon e Phillips (1980) [18] em seus estudos, as principais bandas nos espectros de FT-IR que devem ser consideradas para sugerir o modo de coordenação são as bandas correspondentes ao estiramento assimétrico e simétrico do grupo carboxilato ( $\text{COO}^-$ ), que estão localizadas entre 1600 e 1300  $\text{cm}^{-1}$ .

Seguindo-se a metodologia de Deacon e Phillips [17], foram calculadas como apresentados na Tabela 6, as diferenças entre os valores de estiramento assimétrico e simétrico  $\Delta\nu = (\nu_{\text{sim}} - \text{COO}^- - \nu_{\text{assim}} - \text{COO}^-)$ , podendo esses

valores serem comparados aos valores de  $\Delta\nu$  do sal de sódio do ligante, o qual é genuinamente iônico, com os 5-aminoisoftalato dos lantanídeos.

**Tabela 6 – Frequências de estiramento assimétrico e simétrico do grupo carboxilato e diferença de estiramento.**

Complexos	Número de onda (cm <sup>-1</sup> )		
	$\nu_{\text{sim}}\text{COO}^-$	$\nu_{\text{assim}}\text{COO}^-$	$\Delta (\nu_{\text{assim}}\text{COO}^- - \nu_{\text{sim}}\text{COO}^-)$
<b>Na<sub>2</sub>(AIF)</b>	1364	1559	195
<b>Ce<sub>2</sub>(AIF)<sub>3</sub>·13H<sub>2</sub>O</b>	1395	1521	126
<b>Pr<sub>2</sub>(AIF)<sub>3</sub>·13H<sub>2</sub>O</b>	1396	1521	125
<b>Nd<sub>2</sub>(AIF)<sub>3</sub>·12H<sub>2</sub>O</b>	1395	1521	126

v: vibração de estiramento; assim: assimétrico; sim: simétrico; AIF: 5-aminoisoftalato, COO: grupo carboxilato.

**Fonte:** Própria autora, 2018.

Observa-se na Tabela 6 que os valores de  $\Delta\nu$  obtidos para os complexos sintetizados apresentam homogeneidade dentro de toda a série, sugerindo que o ligante está coordenado ao metal de forma similar para todos os compostos.

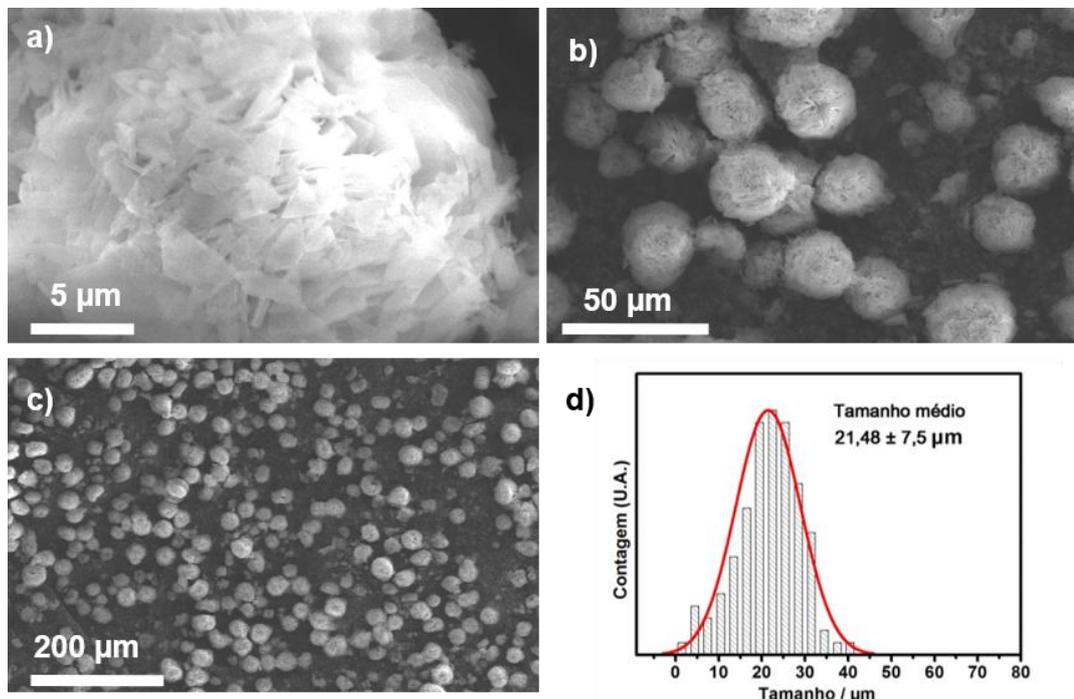
Os valores de  $\Delta\nu$  dos complexos são menores que os valores encontrados para o composto iônico do mesmo ligante, deste modo, sugere-se que os complexos sintetizados estejam coordenados através de uma estrutura quelante bidentada, conforme dados mostrados na Tabela 2 na revisão da literatura. [18]

### **5.3 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Espectroscopia por Dispersão de Energia de Raios X (EDX)**

Na Figura 9 são apresentadas três imagens de MEV das partículas formadas a partir de íons Ce<sup>3+</sup> e o ligante 5-aminoisoftalato em diferentes ampliações de uma mesma região. Observa-se que a estrutura formada apresenta homogeneidade e estão distribuídos de forma e tamanho

semelhantes. Na imagem da Figura 9 (c) podemos observar que formaram estruturas esféricas com tamanho médio  $21,48\mu\text{m}$  com estreita distribuição de tamanho, conforme pode ser visto no gráfico apresentado na Figura 9 (d). Com uma maior magnificação (Figura 9 (a)), observa-se que as esferas são compostas de placas nanométricas de cerca de  $1,50\ \mu\text{m}$  ordenadas formando lamelas. Além disso observa-se ainda, o empilhamento das placas dando o formato arredondado à partícula micrométrica.

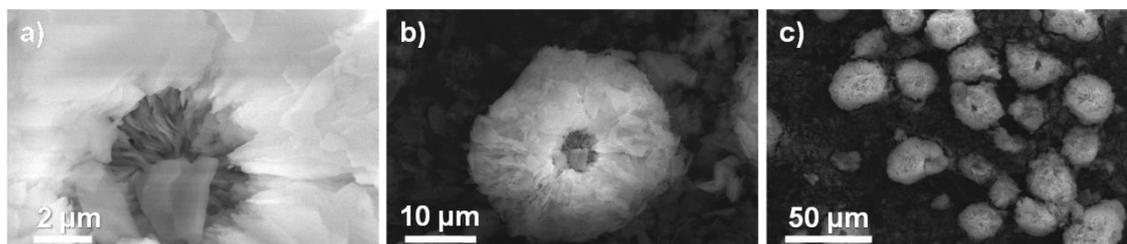
**Figura 9 (a-d) - Análise morfológica das partículas formadas de  $\text{Ce}_2(\text{AlF})_3 \cdot 13\text{H}_2\text{O}$ . a-c) Imagens de MEV da amostra  $\text{Ce}_2(\text{AlF})_3 \cdot 13\text{H}_2\text{O}$  em diferentes magnificações; d) Histograma com o tamanho médio das micropartículas mostrada na imagem (c).**



**Fonte:** Própria autora, 2018

Em algumas formações percebe-se que há um orifício no centro das partículas esféricas, lembrando o formato de uma “rosca” conforme mostram as imagens mostradas na Figura 10. Esses orifícios possuem cerca de  $1,8\ \mu\text{m}$ . A possível explicação para tal fenômeno é que no momento em que as placas se ordenaram foram se curvando, fazendo com que formasse um vazio ao centro, que depois de completo impossibilitou o seu preenchimento por outra placa.

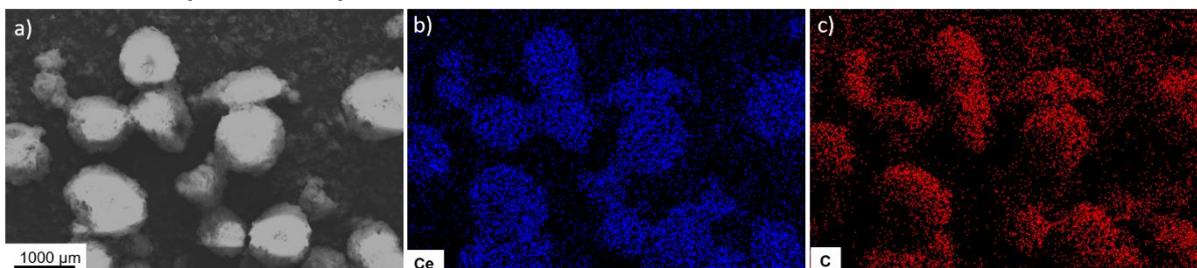
**Figura 10 (a-c) – Análise morfológica das partículas formadas de  $\text{Ce}_2(\text{AlF})_3 \cdot 13\text{H}_2\text{O}$  com orifício central. a-c) Imagens de MEV da amostra  $\text{Ce}_2(\text{AlF})_3 \cdot 13\text{H}_2\text{O}$  em diferentes magnificações.**



**Fonte:** Própria autora, 2018

Por meio do mapeamento de composição química obtido por EDX das nanopartículas formadas pelo complexo  $\text{Ce}_2(\text{AlF})_3 \cdot 13\text{H}_2\text{O}$  foi possível observar a distribuição dos átomos de cério e carbono nas partículas micrométricas. A partir da análise das imagens do mapeamento 2D observamos que os átomos de cério e carbono estão distribuídos de forma uniforme nas micropartículas. O mapeamento 2D é construído analisando-se a energia liberada da emissão de cério e carbono. Portanto é possível observamos claramente os pontos em destaque na cor azul, os quais representam os átomos de cério (Figura 11 (b)), de modo que os pontos vermelhos representam os átomos de carbono do ligante (Figura 11 (c)), coincidentes com a imagem de MEV na Figura 11(a). Esse resultado corrobora com dos dados de DRX, pois a distribuição uniforme é um indicativo que houve formação do complexo  $\text{Ce}_2(\text{AlF})_3 \cdot 13\text{H}_2\text{O}$ .

**Figura 11 (a-c) – a) Imagens de MEV e mapeamento em 2D por EDX dos elementos b) cério e c) carbono.**

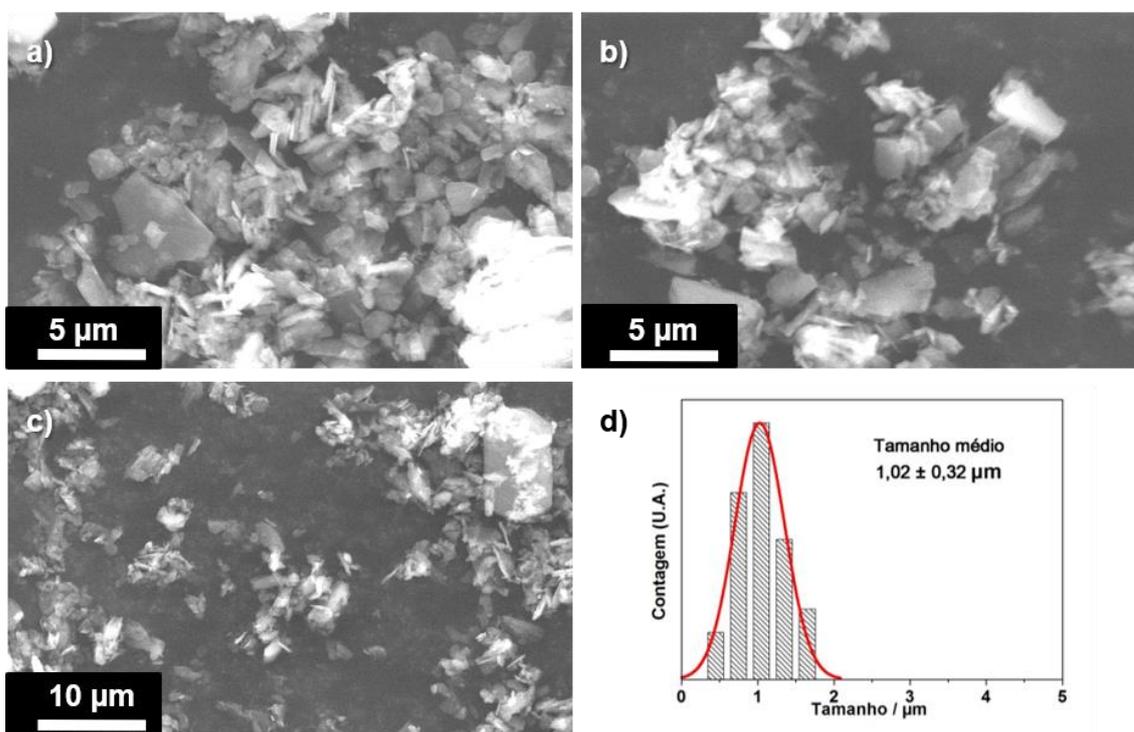


F

**Fonte:** Própria autora, 2018.

Na Figura 12 são apresentadas as micrografias das partículas formadas a partir do íon  $\text{Pr}^{3+}$  e do ligante 5-aminoisftalato em três magnificações diferentes. Observa-se que as partículas formadas apresentam baixa homogeneidade no tamanho, apresentando placas com tamanho médio de  $1,02 \pm 0,32 \mu\text{m}$ . Entretanto podemos a ocorrência uma homogeneidade de forma, pois as partículas possuem formato de placas com espessura aproximada de  $0,45 \mu\text{m}$ . Por apresentar placas com tamanho variado não observamos a organização das partículas em estruturas esféricas como visto no complexo de cério. As características morfológicas das partículas nos induzem a pressupor que se ajustando aos paramentos experimentais de síntese podemos favorecer a formação de micropartículas esféricas pela intercalação de placas manométricas, desde que as placas formadas apresentem tamanho homogêneo.

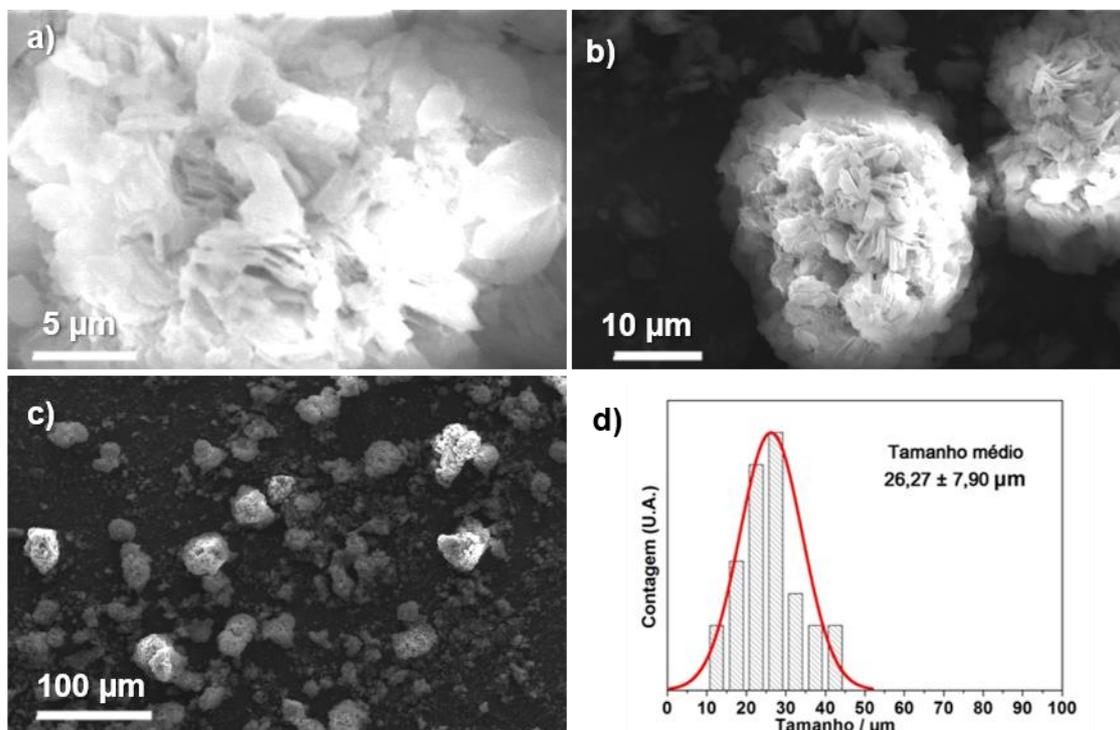
**Figura 12 (a-d) – Análise morfológica das partículas formadas de  $\text{Pr}_2(\text{AIF})_3 \cdot 13\text{H}_2\text{O}$ . a-c) Imagens de MEV da amostra  $\text{Pr}_2(\text{AIF})_3 \cdot 13\text{H}_2\text{O}$  em diferentes magnificações; d) Histograma com o tamanho médio das micropartículas mostrada na imagem (c).**



**Fonte:** Própria autora, 2018

O complexo de neodímio se mostrou similar ao complexo de cério em relação à formação de estruturas esféricas, com tamanho médio de  $26,27 \pm 7,90 \mu\text{m}$ , porém observou-se também a distribuição modal de outras partículas com tamanho aproximado de  $2\mu\text{m}$  devido provavelmente a falta de tempo de maturação para se arranjar na forma de esferas.

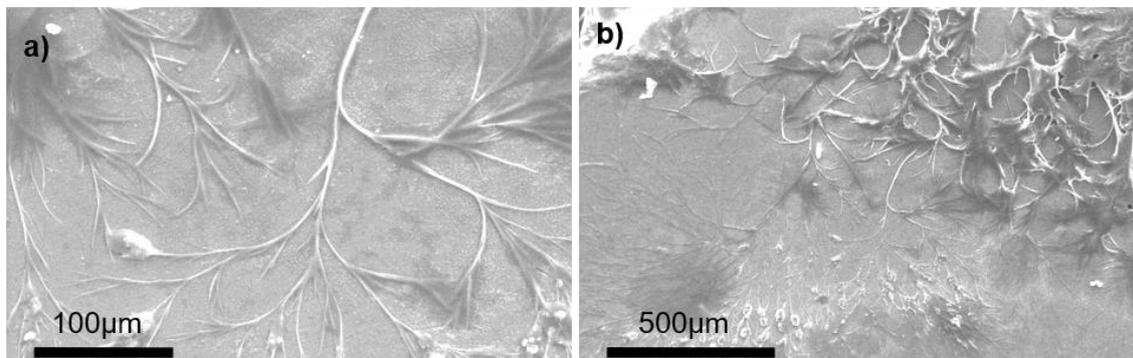
**Figura 13 (a-d) – Análise morfológica das partículas formadas de  $\text{Nd}_2(\text{AlF})_3 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ . a-c) Imagens de MEV da amostra  $\text{Nd}_2(\text{AlF})_3 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$  em diferentes magnificações; d) Histograma com o tamanho médio das micropartículas mostrada na imagem (c).**



**Fonte:** Própria autora, 2018

Para fins de comparação, foram obtidas imagens de microscopia do sal de sódio do ligante (Figura 14), que nos mostra que a característica de formação de nanopartículas na forma de placa e posterior microestrutura na forma esférica não são propriamente do ligante, e sim da interação entre o metal-ligante, que forma um complexo insolúvel em água. A estrutura obtida do sal de sódio do ligante é condizente com a estrutura esperada de um sal solúvel, onde são formadas estruturas na forma de cristais facetados ou estruturas ramificadas como galhos.

**Figura 14 (a-b) – Análise morfológica das partículas formadas de  $\text{Na}_2(\text{AIF})$ . a-b) Imagens de MEV da amostra  $\text{Na}_2(\text{AIF})$  em diferentes magnificações.**



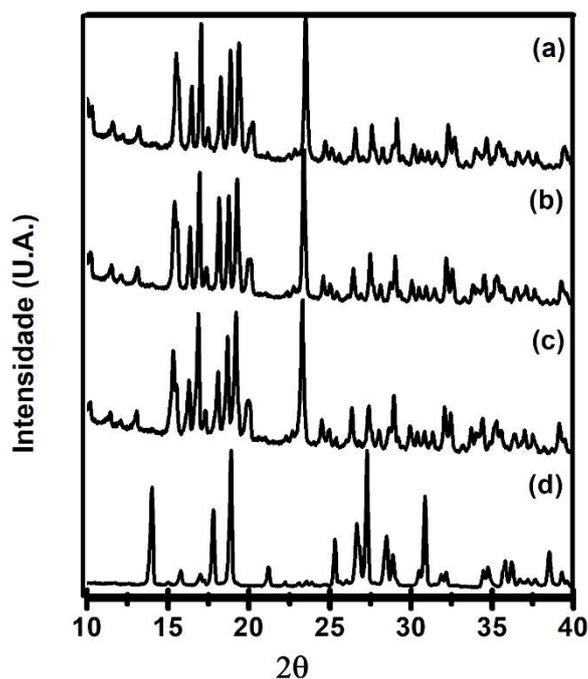
**Fonte:** Própria autora, 2018

#### **5.4 Difractometria de Raios X pelo método do pó (DRX)**

Os difratogramas de raios X obtidos pelo método do pó dos compostos de Ce, Pr e Nd são mostrados na Figura 15, incluindo o do sal de sódio do ligante. As curvas mostram que os três compostos sintetizados foram obtidos no estado cristalino.

Nota-se que as posições são próximas e intensidade são idênticas dos picos presentes no difratograma dos complexos sintetizados ( $\text{Ce}_2(\text{AIF})_3 \cdot 13\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Pr}_2(\text{AIF})_3 \cdot 13\text{H}_2\text{O}$  e  $\text{Nd}_2(\text{AIF})_3 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ ) sugerindo que esses compostos possuem a mesma estrutura cristalina, ou seja, isomórfico. O difratograma do sal do ligante é mostrado a fim de comparação, podemos observar que o padrão de difração distingue do padrão de difração dos complexos, isso é um indicativo que a estrutura gerada na síntese entre o ligante e os metais Ce, Pr e Nd se difere do sal de sódio do ligante. A formação dos complexos é comprovada pelos resultados de EDX, TG-DSC e FT-IR.

Figura 15 – Difratoogramas de raios x a)  $\text{Ce}_2(\text{AIF})_3 \cdot 13\text{H}_2\text{O}$ ; b)  $\text{Pr}_2(\text{AIF})_3 \cdot 13\text{H}_2\text{O}$ ; c)  $\text{Nd}_2(\text{AIF})_3 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ ; d)  $\text{Na}_2(\text{AIF})$ .



Fonte: Própria autora, 2018

Ao analisarmos os dados plotados na Tabela 7 podemos concluir que as partículas observadas no MEV são policristalinas, porque o tamanho do cristalito, também chamado de domínio de coerência cristalográfica, calculados pela Lei de Scherrer é menor que o tamanho das partículas analisadas pela microscopia eletrônica de varredura (MEV). As partículas seriam consideradas monocristalinas se o tamanho do cristalito e o tamanho da partícula fossem iguais.

Tabela 7- Valores de domínio de coerência cristalográfica (tamanho de cristalito) calculados pela equação de Sherrer e tamanho das partículas calculadas a partir das imagens de MEV.

Complexo	Tamanho de cristalito por Scherrer	Tamanho de partículas por MEV
$\text{Ce}_2(\text{AIF})_3$	44,7 nm	21,48 $\mu\text{m}$
$\text{Pr}_2(\text{AIF})_3$	45,8 nm	1,02 $\mu\text{m}$
$\text{Nd}_2(\text{AIF})_3$	47,2 nm	26,27 $\mu\text{m}$

AIF = 5- aminoisofalato

Fonte: Própria autora, 2018.

## 6. CONCLUSÕES

Os 5-aminoisofalatos de cério, praseodímio e neodímio (III) foram sintetizados, e caracterizados por termogravimetria e calorimetria exploratória diferencial simultânea (TG-DSC), e espectroscopia de absorção na região do infravermelho com transformada de Fourier (FT-IR/ATR). Outros estudos também foram feitos, como microscopia eletrônica de varredura (MEV) e difração de raios X pelo método do pó (DRX).

Através das curvas TG foi possível obter a fórmula mínima dos compostos sintetizados:  $\text{Ln}_2(\text{AIF})_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ , onde Ln= Ce, Pr e Nd; AIF= 5-aminoisofalato; n= número de moléculas de água, sendo 13 moléculas nos complexos de cério e praseodímio, e 12 para o complexo de neodímio.

As curvas TG-DSC simultâneas forneceram informações sobre o comportamento térmico desses compostos. Mostrando que a decomposição ocorre basicamente em três etapas, sendo a primeira característica da desidratação, que ocorre em cerca de 60 °C, a qual está associada a um pico endotérmico na DSC. Após essa etapa de perda de massa, os complexos na forma anidra são termicamente estáveis em uma ampla faixa de temperatura, até em torno de 290°C (Ce), 355°C (Pr) e 360°C (Nd), depois dessa faixa há a decomposição térmica do ligante, seguida da formação dos resíduos estáveis  $\text{CeO}_2$ ,  $\text{Pr}_6\text{O}_{11}$  e  $\text{Nd}_2\text{O}_3$  respectivamente.

Com relação à ligação metal-ligante, os dados da espectroscopia de absorção na região do infravermelho sugerir que o 5-aminoisofalato se comporta como um ligante quelante bidentado, coordenando-se de forma similar aos íons metálicos através dos oxigênios do grupo carboxilato, visto a grande similaridade entre os espectros.

Através das imagens de microscopia obtidas foi possível identificar e determinar o tamanho das partículas, bem como atribuir peculiaridades em cada uma delas em relação a estrutura.

Os difratogramas de raios X pelo método do pó mostraram que todos os compostos foram obtidos na forma cristalina. Apresentando posições próximas

e intensidade idênticas, as quais podem ser consideradas estruturas isomórficas.

Apesar das caracterizações realizadas, até o momento ainda não foi possível obter o arranjo estrutural dos complexos formados, devido à complexidade de coordenação.

## **7. PERSPECTIVAS FUTURAS**

Como perspectivas futuras pretende-se caracterizar as amostras para encontrar fluorescência e porosidade dos complexos e obter o arranjo estrutural, e através das informações obtidas até aqui, encontrar uma aplicação viável para os materiais, como adsorção de gases e/ou substâncias.

Pretende-se também realizar a publicação em revista científica, após a obtenção dos demais resultados.

## 8. REFERÊNCIAS

[1] Luz, L.; MONTEIRO, E. **Síntese e caracterização de complexos de terras raras a base do ligante curcumina e estudo de suas possíveis aplicações.** Rio de Janeiro – RJ, Projeto de Pesquisa de Iniciação Científica – Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro.

[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] SHRIVER, D. F., ATKINS, P. W., *Química Inorgânica*, 3ª Ed. Bookman: Porto Alegre, 2003.

[4] 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.

[5] COLMAN, T. A. D. **Síntese, caracterização e estudo termoanalítico dos nicotínatos 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.

[6] LEE, J. D. **Química Inorgânica não tão Concisa.** 5ª Ed., São Paulo: Editora Edgard Blücher Ltda, 2000.

[7] ABRÃO, A. **Química e tecnologia das terras-raras.** Rio de Janeiro, CETEM/CNPq, 1994.

[8] MARTINS, T. S. ; ISOLANI, P. C. **Terras raras: aplicações industriais e biológicas.** *Quim. Nova*, v. 28, n. 1, p. 111-117, 2005.

[9] WANG, Y.; ZHANG, L.; ZHANG, R.; JIN, Y.; WANG, Y.; XING, Y., BAI, F.; SUN, L. **Porous Metal-Organic Frameworks with 5-Aminoisophthalic Acid as Platforms for Functional Applications about High Photodegradation Efficiency of Phenol.** *Crystal Growth & Design*, 17, 6531-6540, 2017.

[10] YANG, Y.; YAN, L.; LUO, X.; QIN, R.; DUAN, W. **Three coordination polymers of 5-aminoisophthalic acid with similar benzimidazole derivate ligands: synthesis, structure and DNA-binding studies.** *Supramolecular Chemistry*. Vol. 24, No.11, 810-818, 2012.

[11] IONASHIRO M.; CAIRES F. J.; GOMES D. J. C. **Giolito: fundamentos da termogravimetria e análise térmica diferencial/calorimetria exploratória diferencial.** 2. ed. São Paulo: Giz, 2014. 192 p.

[12] IONASHIRO M.; GIOLITO I. **Nomenclatura, padrões e apresentação dos resultados em análise térmica.** São Paulo. 15 p.

[13] SILVERSTEIN, R. M.; WEBSTER, F. X. **Identificação espectroscópicos orgânicos.** 6. ed. Rio de Janeiro: Livros Técnicos e Científicos, 2000

[14] SALA, O. **Fundamentos da Espectroscopia Raman e no Infravermelho.** 2ª ed. Ed UNESP. São Paulo. Brasil. 2008.

[15] DE CARVALHO, C. T. **Síntese, caracterização e estudo do comportamento térmico dos 2-metoxicinamaldeídos 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.

[16] 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.

[17] NAKAMOTO, K. **Infrared and Raman spectra of inorganic and coordination compounds.** 4 th ed. New York: Wiley, 1986.

[18] 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.

[19] DEDAVID, B. A.; GOMES, C. I.; MACHADO, G. **Microscopia eletrônica de varredura. Aplicações e preparação de amostras: materiais poliméricos, metálicos e semicondutores.** Porto Alegre – RS; EDIPUCRS, 2007.

[20] DA COSTA, F. R. T. **Microscopia Eletrônica de Varredura: potencialidades e aplicações**. 51p. Trabalho de Conclusão de Curso (Química Industrial) – UFMA, São Luís – MA, 2016

[21] DE CAMPOS, F. X. **Síntese, caracterização e estudo do comportamento térmico dos mefenamatos de lantanídeos e ítrio no estado sólido**. Araraquara – SP, Programa de Pós-Graduação em Química – UNESP, 2017. Tese de Doutorado, 74 p.

[22] CULLITY, B. D.; STOCK, S. R. **Elements of X-ray diffraction**. 3rd ed. Upper Saddle River: Prentice Hall, 2001. 664 p.

[23] WASEDA, Y.; MATSUBARA, E.; SHINODA, K. **X-ray diffraction crystallography: introduction, example and solved problems**. New York: Springer, 2011.

[24] GUINIER, A. **X-ray diffraction in crystals, imperfect crystals, and amorphous bodies**. San Francisco: Courier Corporation, 1994. 378 p.

[25] CAIRES, F. J. **Síntese, caracterização e estudo do comportamento térmico dos oxamatos de lantanídeos (III) e de ítrio (III), no estado sólido**. Araraquara – SP, Programa de Pós-Graduação em Química – UNESP, 2014. Tese de Doutorado, 102 p.

[26] QIU, Y.; DENG, H.; YANG, S.; MOU, J.; DAIGUEBONNE, C.; KERBELLEC, N.; GUILLOU, O.; BATTEN, S.R. **Syntheses, Crystal Structure, and Gas Storage Studies in New Three-Dimensional 5-Aminoisophthalate Praseodymium Polymeric Complexes**. Inorganic Chemistry, 48, 3976-3981, 2009.