

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO  
INSTITUTO DE QUÍMICA  
Departamento de Química Fundamental

TERMODECOMPOSIÇÃO DOS  
GLICOHEPTONATOS DE LANTANÍDEOS (III)  
E DE ÍTRIO (III)

USP/SBD Conjunto Químicas  
Recebido em : 13 OUT. 89,  
Enviado em : 13 OUT. 89,  
Responsável : Rosângela

IVO GIOLITO

Tese de Livre-Docência

PROGRAMA  
DE PÓS-GRADUAÇÃO  
EM QUÍMICA  
0025.6-SP-USP/CQ-BY  
330830/E

SÃO PAULO  
1987

## SUMÁRIO

	Pág.
RESUMO .....	vii
ABSTRACT .....	viii
1. INTRODUÇÃO E OBJETIVOS .....	1
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA .....	3
3. PARTE EXPERIMENTAL .....	5
3.1 - Matérias primas .....	5
3.2 - Preparação dos cloretos de lantanídeo III e Ítrio III .....	66
3.3 - Preparação dos hidróxidos de lantanídeos III e de Ítrio (III) .....	6
3.4 - Preparação do ácido gliconeptônico .....	7
3.5 - Preparação dos gliconeptonatos de lantanídeos (III) e Ítrio (III) .....	77
3.6 - Análise dos gliconeptonatos de lantanídeos(III) e de Ítrio (III) .....	9
3.6.1 - Determinação dos íons lantanídeos(III) e Ítrio (III) por via titulométrica ...	9
3.6.2 - Determinação dos íons lantanídeos(III) e Ítrio (III) por via gravimétrica ...	10
3.6.3 - Determinação dos teores de carbono e hidrogênio nos gliconeptonatos de lan- tanídeos (III) e de Ítrio (III) .....	10

BIBLIOTECA  
 Instituto de Química  
 Universidade de São Paulo

3.6.4 - Curvas termogravimétricas (TG) dos gliconeptonatos de lantanídeos (III) e de ítrio (III) .....	11
3.6.5 - Curvas de calorimetria exploratória diferencial (DSC) dos gliconeptonatos de lantanídeos (III) e de ítrio (III) .....	15
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO .....	18
4.1 - Introdução .....	18
4.2 - Análises dos gliconeptonatos de lantanídeos (III) e de ítrio (III) .....	18
4.3 - Curvas TG dos gliconeptonatos de lantanídeos (III) e de ítrio (III) e da D-gliconeptona 1-4 lactona .....	23
4.4 - Curvas DSC dos gliconeptonatos de lantanídeos (III) e de ítrio (III) e da D-gliconeptona 1-4 lactona .....	37
4.5 - Considerações finais e sugestões para estudos posteriores .....	60
5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....	60

## R E S U M O

Os glicohexonatos de lantanídeos (III) e de ítrio (III) bem como a D-glicohexona 1-4 lactona foram estudados com o auxílio de métodos analíticos usuais, análise elementar de carbono e hidrogênio, termogravimetria e calorimetria exploratória diferencial.

Esses compostos foram preparados a partir da reação entre os hidróxidos de lantanídeos (III) e de ítrio (III) e solução aquosa de ácido glicohexônico obtido por hidrólise da delta lactona desse ácido. Após reação estequiométrica os compostos foram precipitados pela adição de etanol absoluto, lavados com o mesmo solvente e secos em dessecador.

Os resultados analíticos obtidos por complexometria, gravimetria, microanálise, bem como por cálculo termogravimétrico permitiram supor que esses compostos obedecem à fórmula geral:  $\text{Ln}(\text{C}_7\text{H}_{13}\text{O}_8)_3$ .

As curvas TG dos glicohexonatos de lantanídeos do grupo cério, apresentam perfis típicos com diferenças suficientes para permitir fácil caracterização de cada um deles. O mesmo não ocorre com as curvas TG dos glicohexonatos de lantanídeos do grupo ítrio pelo fato de serem muito semelhantes entre si.

A curva TG do glicohexafluorato de ítrio (III) apresentou grande semelhança com a correspondente curva TG do composto de érbio (III).

As curvas TG também evidenciaram que todos esses compostos tem como produto final da termodecomposição o óxido de lantanídeo correspondente. Esse comportamento foi utilizado como base de um método gravimétrico direto, que consiste em aquecer as amostras a 1000°C até peso constante.

As curvas DSC mostraram picos endotérmicos e exotérmicos que, em função de sua forma, altura e posição (temperatura), permitem a fácil e rápida identificação de cada composto, especialmente se curvas DSC e TG forem examinadas simultaneamente.

## A B S T R A C T

The lanthanides (III) and yttrium (III) gluconates as well the D-glucoheptono 1-4 lactone were studied using common analytical methods, elemental microanalysis of carbon and hydrogen, thermogravimetry and differential scanning calorimetry.

These compounds were prepared from the reaction between the lanthanides (III) and yttrium (III) hydroxides and glucoheptonic acid aqueous solution obtained by means of the delta lactone hydrolysis of this acid. After stoichiometric reaction the compounds were precipitated by the addition of absolute ethanol, washed with the same solvent and dried in desiccator.

The analytical results obtained by means of complexometry, gravimetry, microanalysis as well as by thermogravimetric calculations permitted to conclude that these compounds obey the following general formula:  
$$\text{Ln}(\text{C}_7\text{H}_{13}\text{O}_8)_3$$

The TG curves of the lanthanides glucoheptonates of the ceric group present thermal profiles with enough differences permitting an easy characterization of each compound. The same does not occur with the TG curves of the lanthanides (III) glucoheptonates of the yttric group because they are too similar.

The yttrium (III) glucoheptonate TG curve showed a great similarity with the erbium (III) compound TG curve.

The TG curves also showed that all these compounds have the corresponding lanthanide oxide as final product of their thermodecomposition. This fact was used as the fundamental of a direct gravimetric method, by heating the samples at 1000°C until constant weight.

The DSC curves showed endothermic and exothermic peaks by their shape, height and position (temperature) permit an easy and rapid identification of each compound specially if DSC and TG curves were examined simultaneously.

## 1. INTRODUÇÃO E OBJETIVOS

É bem conhecida a capacidade que têm os compostos polihidroxilados, em especial o ácido glicônico e o ácido glicoheptônicos, de formar complexos com cátions polivalentes de inúmeros metais.

O glicoheptonato de sódio, em meio alcalino, tem uma das maiores capacidades sequestrantes conhecidas até o momento, inclusive maior que a do ácido glicônico, embora seu uso, na prática, seja menos difundido.

Em 1969, RATAJCZAK <sup>1</sup> apresentou extensa revisão sobre os métodos de preparação do ácido glicoheptônico e de um grande número de aplicações práticas, tais como: tratamento de águas; - lavagem de vazilhames e equipamentos usados nas indústrias de: laticínios, cerveja, alimentos e vinícola; no polimento de ferro e aço; no preparo de superfície de peças de alumínio para anodização; na indústria textil nos banhos para mercerização; na formulação de detergentes para evitar precipitação de sais de ferro, cálcio e metais alcalinos; em tintas solúveis como antifloculante e antireflexivo; em fórmulas de fixadores usados em revelação fotográfica e dezenas de outras aplicações já apresentadas e comentadas por DIAS <sup>2</sup> na introdução de sua Tese de Doutorado.

DIAS <sup>2</sup> também já demonstrou que apesar dessa grande potencialidade, o número de trabalhos versando sobre o síntese e propriedades químicas do ácido glicoheptôni-



co e de sais complexos é pequeno, e, além disso menor, se comparado com o número de trabalhos relacionados com o ácido glicônico e seus compostos. No período de 1915 até dezembro de 1983, por exemplo, foram publicados 162 trabalhos sobre o ácido glicohéptônico e alguns derivados, sendo que destes apenas 27 continham informações, resumidas, sobre síntese e algumas propriedades químicas desses compostos. Já a bibliografia sobre o ácido glicônico é bem maior. Até 1963, haviam sido publicados 140 trabalhos, sendo 69 sobre química fundamental desses compostos e 71 relacionados com suas aplicações tecnológicas.

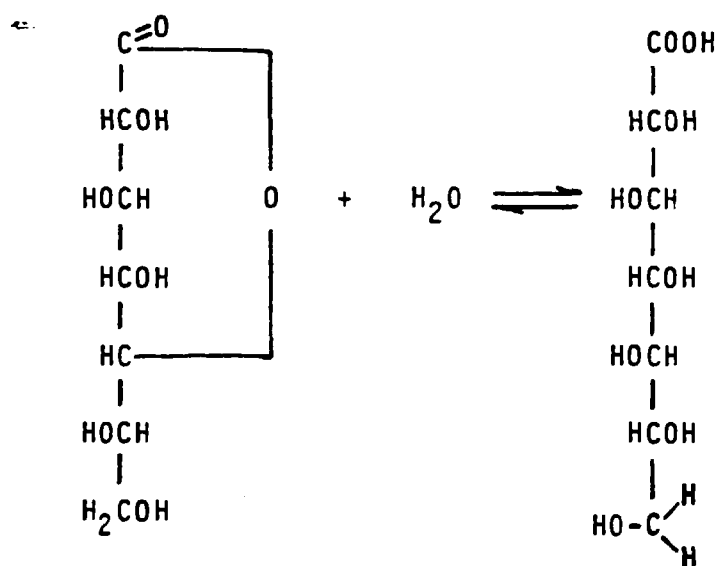
Deve-se também mencionar o trabalho de BIANCALANA <sup>3</sup> que estudou por, via polarográfica, complexos dos ânions gliconato e glicohéptonato com vários cátions metálicos: Zn(II), Cd(II), Co(III) e UO<sub>2</sub>(II). Verifica-se, portanto, que ainda persiste uma lacuna na bibliografia relacionada com o ácido glicohéptônico, e, principalmente, com os compostos que esse ácido é capaz de formar com íons de lantanídeos (III) e ítrio (III).

Esses fatos originaram a idéia de realizar um estudo termoanalítico dos glicohéptonados de lantanídeos (III) e ítrio(III), objetivando obter dados relativos às propriedades térmicas desses compostos e às reações de decomposição que ocorrem quando esses compostos são aquecidos a uma razão constante.

Nesse estudo serão utilizados, além das técnicas analíticas usuais por via úmida, outros métodos, tais como: microanálise, termogravimetria e calorimetria exploratória diferencial.

## 2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Em estado sólido, o ácido glicoheptônico sempre se apresenta sob forma da lactona correspondente, a glicoheptona 1-4lactona. Em solução aquosa a lactona sofre hidrólise formando-se o ácido glicoheptônico e estabelecendo-se o seguinte equilíbrio:



Glicoheptona 1-4lactona

ácido glicoheptônico

Esse equilíbrio de hidrólise interliga-se, subsequentemente, com o equilíbrio de dissociação do ácido glicoheptônico.

DIAS <sup>2</sup> apresentou extenso relato dos métodos de preparação do ácido glicoheptônico desde a primeira, síntese descrita por KILIANI em 1886 <sup>4</sup>. Apresentou, também, em ordem cronológica, numerosos artigos relacionados com a prepa-

ração, propriedades e aplicações de derivados do ácido glicohéptônico.

Dessa revisão convém destacar duas patentes relacionadas com a preparação dos glicohéptonatos de lantânio e de cério:

Uma da I.G. Farbehindustrie <sup>5</sup>, de 1933, que descreve a obtenção de sais do ânion glicohéptonato tratando-se o ácido glicohéptônico com hidróxido ou um sal de lantânio, antimônio, arsênio, ouro e chumbo e, a seguir, neutralizando-se o meio pela adição de carbonato de cálcio.

Na outra patente, também de 1933, SCHMIDT e JUNG <sup>6</sup>, através de um trabalho realizado nos laboratórios da Winthrop Chemical Co., fizeram reagir ácido glicohéptônico com óxido ou hidróxido de lantânio, cério, arsênio, cobre, vanádio, estanho, molibidênio, cobalto e tungstênio e, após adição de NaOH, obtiveram os correspondentes glicohéptonatos.

Não foram encontradas, até o momento, referências sobre a preparação dos demais glicohéptonatos de lantanídeos(III) e ítrio(III), nem, tampouco, referências sobre estudos termoanalíticos desses compostos.

## 3. PARTE EXPERIMENTAL

## 3.1 - MATÉRIAS PRIMAS

A Tabela I apresenta a relação dos reagentes utilizados na síntese e análise dos glicohexptonatos de lantanídeos (III) e de ítrio (III).

TABELA I. Reagentes utilizados nas sínteses dos glicohexptanatos de lantanídeos (III) e de ítrio (III)

R e a g e n t e	Procedência
Óxidos de lantanídeos(III) e de ítrio(III)	Sigma
Ácido clorídrico concentrado	Merck
Hidróxido de amônio concentrado	Carlo Erba
Nitrato de prata	Carlo Erba
D-glicohexptona-1-4-lactona	Sigma
Etanol absoluto	Merck
EDTA dissódico	Merck
Ácido acético concentrado	Carlo Erba
Hidróxido de sódio	Merck
Alaranjado de Xilenol	Sigma

### 3.2 - PREPARAÇÃO DOS CLORETOS DE LANTANÍDEOS (IV) E DE ÍTRIO (III)

Na preparação dos cloretos de lantanídeos (III) e de ítrio (III) partiu-se de tomadas de cerca de 1 g dos óxidos correspondentes que foram tratadas com 3 a 5 mL de ácido clorídrico concentrado em cápsula de vitrosil, evaporando-se a mistura a banho-maria. Os resíduos foram retomados com 3 a 5 mL de água destilada e as soluções evaporadas quase até secura. Essa operação foi repetida até eliminação total do ácido clorídrico em excesso. Finalmente, os resíduos foram dissolvidos na própria cápsula, resultando soluções com pH próximo de 5,5.

### 3.3 - PREPARAÇÃO DOS HIDRÓXIDOS DE LANTANÍDEOS (III) E DE ÍTRIO (III)

Verteu-se as soluções dos cloretos de lantanídeos(III) e de ítrio(III) em tubos de centrífuga de 50 mL. A seguir, foi adicionado a cada tubo, com agitação, cerca de 5 mL de solução de amônia 5N. Após centrifugação, aspirou-se o mais possível o sobrenadante com o auxílio de uma trompa de vácuo. Os hidróxidos foram lavados com solução de amônia concentrada, diluída a 1:20. Após a adição de cada porção de líquido de lavagem a suspensão foi centrifugada e, em seguida, o líquido sobrenadante, límpido, foi aspirado o mais possível com o auxílio de uma trompa de vácuo. Essa operação de lavagem foi repetida, até o líquido sobrenadante não dar reação positiva para íon cloreto, ao se adi

cionar gotas de solução 1N de ácido nítrico e gotas de solução 0,1N de nitrato de prata.

### 3.4 - PREPARAÇÃO DO ÁCIDO GLICOHEPTÔNICO

O ácido glicoheptônico foi obtido a partir da hidrólise, a quente, da D glicoheptona 1-4 lactona e procedendo-se uma diluição final a 10% m/v.

Note-se que o ácido glicoheptônico só existe em solução aquosa. Caso a solução aquosa seja evaporada até a secura, mesmo que a evaporação ocorra a pressão reduzida, ou a pressão e temperatura ambientes, o resíduo será constituído pela lactona, que cristaliza sob forma de agulhas incolores. Em lactonização, ao se formar o estado sólido, é evidenciada pela reação praticamente neutra da solução obtida ao se redissolver, em água, os cristais obtidos por evaporação da solução do ácido.

### 3.5 - PREPARAÇÃO DOS GLICOHEPTONATOS DE LANTANÍDEOS (III) E ÍTRIO (III)

As suspensões dos respectivos hidróxidos de lantanídeos(III) e ítrio(III) adicionou-se, lentamente, a solução de ácido glicoheptônico previamente preparada, a quente, em banho-maria, até dissolução quase total dos hidróxidos, acrescentando-se, a seguir, algumas gotas em excesso.

As soluções obtidas foram evaporadas até seus volumes reduzirem-se à metade e centrifugadas; os so-

sobrenadantes límpidos foram transferidos para bequeres de 150 mL.

Como se tensionasse, em seguida, precipitar os glicohettonatos de lantanídeos (III) e de ítrio (III) existentes nessas soluções pelo acréscimo de solventes orgânicos missíveis em água, foram feitos testes preliminares com etanol absoluto, acetona e dioxano. Através desses testes, verificou-se que esses tres solventes apresentavam, praticamente, a mesma eficiência. Optou-se pelo uso do etanol absoluto.

A cada solução adicionou-se, com agitação, cerca de 50 mL de etanol absoluto. Após a precipitação dos sais, o sobrenadante foi retirado por aspiração com trompa de vácuo. Os sais foram novamente dissolvidos na menor quantidade possível de água destilada e reprecipitados pela adição de mais 50 mL de etanol absoluto. Em seguida, pelo mesmo processo de decantação, procedeu-se à lavagem dos compostos com quatro porções de 30 mL de etanol absoluto, a fim de garantir a eliminação total de eventual excesso de ácido glicohettonico, pois já se havia verificado, previamente, ser esse ácido solúvel em metanol e etanol.

Os precipitados, após a última decantação do líquido de lavagem, foram secos em banho-maria, transferidos para pesa-filtros e mantidos em dessecador sobre sílica gel ativada. Após certo tempo, os compostos foram triturados em gral de agata, recolocados no pesa-filtros e, mantidos em dessecador sobre cloreto de cálcio anidro até atingirem peso constante.

Todos os glicohexonatos preparados apresentaram aspecto microcristalino e cores semelhantes às dos correspondentes íons de lantanídeos(III) e ítrio (III) hidratados.

### 3.6 - ANÁLISE DOS GLICOHEPTONATOS DE LANTANÍDEOS (III) E DE ÍTRIO (III)

#### 3.6.1 - Determinação dos íons lantanídeos (III) e ítrio (III) por via titulométrica

Os íons lantanídeos III e ítrio III foram determinados por via complexométrica empregando-se o método descrito por LYLE e RAHMAN <sup>7</sup> que utiliza solução padrão de EDTA e solução de laranja de xilenol como indicador metalocromico.

De cada composto, foram feitas tomadas de ensaio de 200,0 mg que foram transferidas, quantitativamente, para balões volumétricos de 100,0 mL com o auxílio de água destilada. Após completar-se o volume à marca, foram feitas três alíquotas de 25,00 às quais adicionou-se 25 mL de tampão ácido acético-acetato pH -6, três gotas de solução aquosa de laranja de xilenol a 0,5% e titulou-se até viragem com solução padrão 0,0100 M de EDTA dissódico.



### 3.6.2 - Determinação dos íons lantanídeos (III) e ítrio (III) por via gravimétrica

DIAS <sup>2</sup> já havia verificado, através das curvas TG, que os resíduos finais de calcinação dos glicohexatonatos de Cr(III), Mn(II), Fe(III), Fe(II), Co(II), Ni(II), Cu(II) e Zn(II), eram óxidos com composição definida, de acordo, também, com as clássicas observações de DUVAL <sup>8</sup>.

Em pequenos cadinhos de platina foram feitas tomadas de ensaio variando entre 30,00-35,00 mg, por meio de uma balança semi-micro analítica Sartorius de um só prato.

Essas amostras foram, a seguir, calcinadas em mufla a 1000°C até peso constante. A partir da massa do resíduo após calcinação, constituído pelo óxido correspondente, em geral, com estequiometria  $Ln_2O_3$  (fazendo exceção: Ce( $Ce_2O_3$ ), Pr( $Pr_6O_{11}$ ) e Tb( $Tb_4O_7$ )), calculou-se a porcentagem de óxido de lantanídeo presente nas amostras.

Essas análises gravimétricas foram realizadas a fim de permitirem comparações com os dados termogravimétricos.

### 3.6.3 - Determinação dos teores de carbono e hidrogênio nos glicohexatonatos de lantanídeos(III) e de ítrio (III)

As determinações de carbono e hidrogênio, em todos os compostos sintetizados e na D-glicohexatona 1-4 lactona, foram feitas por microanálise com o objetivo de se es-

tabelecer uma provável fórmula mínima de cada composto.

Essas determinações de carbono e hidrogênio foram efetuadas pelo Laboratório de Microanálise do Instituto de Química da Universidade de São Paulo com o auxílio de um Elemental Analyser, modelo 240 da Perkin-Elmer Corporation.

#### 3.6.4 - Curvas termogravimétricas (TG) dos glicohexanoatos de lantânio (III) e de ítrio (III)

As curvas TG dos compostos em estudo foram obtidas em uma termobalança Deltatherm D-400-16, da Technical Equipment Corporation, equipada com uma balança elétrica Cahn, modelo RH e com forno dotado de elemento aquecedor de platina, operável até 1600°C, existente no Laboratório de Análise Térmica do Instituto de Química da USP.

A programação e medição da temperatura e o registro das curvas é feito conectando-se este módulo D-4000-16 ao módulo Deltatherm D-2000-16.

O sistema TG-DTA formado por esses dois módulos utiliza, para controle e medição da temperatura, termopares de platina, platina-ródio 13%.

As curvas TG foram obtidas ao ar à pressão ambiente. A massa das amostras situou-se ao redor de 9 miligramas e foram aquecidas em pequeno cadinho de platina suspenso por fio de platina. A razão de aquecimento utilizada foi da ordem de 6,0°C por minuto e o deslocamento do papel foi de 2,50 cm por 50°C.

A medida que esse sistema termoanalisador foi sendo utilizado, tornou-se necessário realizar numerosas modificações e adaptações, sempre com o objetivo de melhorar a exatidão e reprodutibilidade dos resultados, ou superar problemas relacionados com reposição de peças.

Essas modificações no sistema termoanalisador Deltatherm já foram descritas de maneira detalhada por IONASHIRO <sup>9</sup>, AGOSTINI <sup>10</sup> e DIAS <sup>2</sup>. Por esse motivo, nesta oportunidade, será feito apenas um resumo das modificações já realizadas, sendo que outras estão planejadas e em vias de execução.

As duas primeiras modificações e adaptações consistiram, primeiro em substituir o tubo protetor de quartzo, com o qual o aparelho veio equipado e que só permitia operar o instrumento até 1050<sup>0</sup>C, por um tubo de porcelana Herauss, com 23,0 mm de diâmetro externo e parede com 2,0 mm de espessura, empregado em fornos industriais para proteger os pares termoelétricos e, segundo, na construção, por estampagem, de pequenos cadinhos de platina para serem utilizados como suporte da amostra e dos contrapesos (IONASHIRO <sup>9</sup>).

Outra modificação importante, que eliminou uma ligeira deriva do traço TG que começava a temperaturas superiores a 700<sup>0</sup>C, foi instalar um ventilador que permitiu evitar que o calor dissipado pelo forno aquecesse o motor de torque da balança Cahn. Com isso, conseguiu-se eliminar um desvio aparente de +0,7 mg a 1200<sup>0</sup>C, empregando-se fundo de escala de 10 mg (uma polegada de deslocamento do traço

por miligrama). Em virtude de defeitos erráticos contínuos, devidos a maus contatos, foi também necessário substituir todos os terminais, cerca de duzentos, da fiação, fixados apenas por pressão, por terminais soldados. As junções de trabalho dos termopares de platina, platina-ródio 13%, bem como suas conexões com fios de cobre, tiveram que ser revisadas e muitas delas refeitas e chaves conectadoras trocadas, a fim de superar defeitos observados na medição e registro da temperatura. (AGOSTINI<sup>10</sup>).

Outro importante conjunto de modificações consistiu em modificar o registrador com 4 canais e 3 marcadores de eventos, substituindo-se um sistema de sincronização baseado em uma bobina captora de pulsos, por um sistema optoeletrônico de disparo de pulsos, constituído por um fototransistor (TIL 78) e um diodo emissor (TL 32), separados por uma polia dotada de um pequeno orifício, que, ao passar, periodicamente, entre o diodo emissor e o fototransistor, provoca um pulso de tensão da ordem de 2,5 volts que dispara outros circuitos do registrador; para se proceder a essa modificação empregou-se duas polias e uma correia sincronizadora "Power Grip" da Uniroyal, cujos diâmetros e distância entre eixos foram adequadamente calculadas. O sistema original de deslocamento do papel (que constitui o eixo do tempo do registrador), bastante precário, também precisou ser alterado. A movimentação do papel é feita através de um motor passo a passo (4/45 rpm, 0-40 Hz,  $\pm 8$  volts). A posição desse motor precisou ser modificada e no acoplamento do eixo do motor com o eixo que impulsiona o papel, empregou-se duas polias iguais e uma cor-

reia sincronizadora Uniroyal. Com essas duas modificações o desempenho do registrador melhorou consideravelmente, dispensando os demorados e cuidadosos ajustes dos estiletos da corrente que antes eram necessários.

Outra modificação relacionou-se com o termômetro digital Newport Laboratories Incorporated, modelo 260 RC. O transformador de força desse termômetro foi originalmente montado na placa de circuito impresso correspondente à circuitaria analógica. Por esse motivo, componentes da placa de circuito impresso digital situada sobre o transformador eram submetidos a superaquecimento que provocava uma interrupção na medição de temperatura quando a temperatura ambiente era igual ou superior a 25°C. Esse comportamento errático refletia-se, também, na saída BCD do termômetro, provocando outras falhas de funcionamento do sistema termoanalisador. Para sanar esse problema o transformador de força foi retirado da placa de circuito impresso e fixado externamente à caixa. Com isso, o funcionamento do termômetro normalizou-se, sem que tenha sido necessária a substituição de componentes.

Finalmente, foi preciso projetar e construir novas fontes estabilizadas para a alimentação dos motores passo a passo do programador de temperatura e do movimento do papel ( $\pm 8$  volts, corrente contínua), dos circuitos integrados (portas) da placa de movimentação do papel e do programador ( $\pm 8$  volts corrente contínua) e, também, uma tensão de referência de  $\pm 5$  volts, corrente contínua utilizada no circuito que permite variar a razão de aquecimento, continua-

mente, de 0,2 a 20°C por minuto. Após a instalação dessas fontes o instrumento voltou a operar normalmente (DIAS<sup>2</sup>).

### 3.6.5 - Curvas de calorimetria exploratória diferencial (DSC) dos glicohettonatos de lantanídeos (III) e de ítrio (III)

As curvas DSC dos glicohettonatos de lantanídeos (III) e de ítrio (III) foram obtidas através do Analisador Térmico Du Pont, modelo 990, equipado com uma célula DSC, existente no Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, Divisão de Engenharia Química, já descrito detalhadamente por DANTAS<sup>11</sup>.

Nesta célula DSC Du Pont um disco de constantan é utilizado como fonte de calor para a amostra e referência e que também atua como elemento de um termopar cromel-constantan. Dois termopares diferenciais de cromel-constantan são formados pelas soldas de dois fios, termoeletricamente complementares ao material do disco, às bases dos locais em que são colocados os recipientes da amostra e referência. Se as condutividades térmicas das amostras e da referência permanecerem inalteradas, a temperatura diferencial entre ambas será diretamente proporcional ao fluxo diferencial de calor. A temperatura da amostra é medida através de um termopar de cromel-alumel. Trata-se, portanto, de um sistema que permite medições de calorimetria exploratória diferencial com fluxo de calor. As variações registradas são  $\Delta Q$  (mcal) em ordenadas e temperatura da amostra (ou tempo, pois

a amostra e referência podem ser aquecidas ou resfriadas de acordo com um programa linear de temperatura) no eixo das abcissas.

Essa célula DSC com fluxo de calor da Du Pont apresenta as seguintes características:

- Intervalo de temperatura: da ambiente até  $700^{\circ}$  empregando-se atmosfera inerte, ou até  $600^{\circ}\text{C}$  empregando-se atmosfera oxidante;
- Seletor de razão de aquecimento: escala fixa (0,5, 1, 2, 5, 10, 20, 50 e  $100^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ ) e escalas variáveis A e B (0 a  $100^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ ) e C (0 a  $10^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ );
- Quantidade da amostra: 0,5 a 100 mg;
- Precisão da medição de temperatura:  $\pm 1^{\circ}\text{C}$ ;
- Sensibilidade calorimétrica:  $0,01 (\text{mcal}\cdot\text{seg}^{-1}\cdot\text{pol}^{-1})$ ;
- Prato suporte da amostra: alumínio ou ouro, aberto ou recravado;
- Termopar diferencial: cromel-constantan;
- Termopar da amostra: cromel-alumel;
- Termopar de controle: platinel II-platina.

As curvas DSC foram obtidas nas seguintes condições:

- Massas das amostras: oscilou entre 1,30-2,90 mg;

- Atmosfera: ar seco, dinâmica ( $100 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ );
- Prato suporte da amostra: alumínio com tampa recravada;
- Referência: prato suporte de alumínio vazio, com tampa recravada;
- Razão de aquecimento:  $10,0^{\circ}\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ ;
- Sensibilidade do eixo de ordenadas:  $2,0 \text{ mcal} \cdot \text{seg}^{-1} \cdot \text{pol}^{-1}$   
(no caso da curva DSC da lactona:  $1,0 \text{ mcal} \cdot \text{seg}^{-1} \cdot \text{pol}^{-1}$  e  
do composto de cêrio III:  $5,0 \text{ mcal} \cdot \text{seg}^{-1} \cdot \text{pol}^{-1}$ );
- Sensibilidade do eixo de abcissas:  $100^{\circ}\text{C} \cdot \text{pol}^{-1}$ .



## 4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 4.1 - INTRODUÇÃO

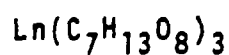
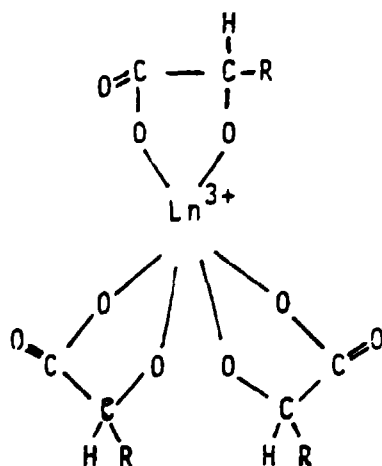
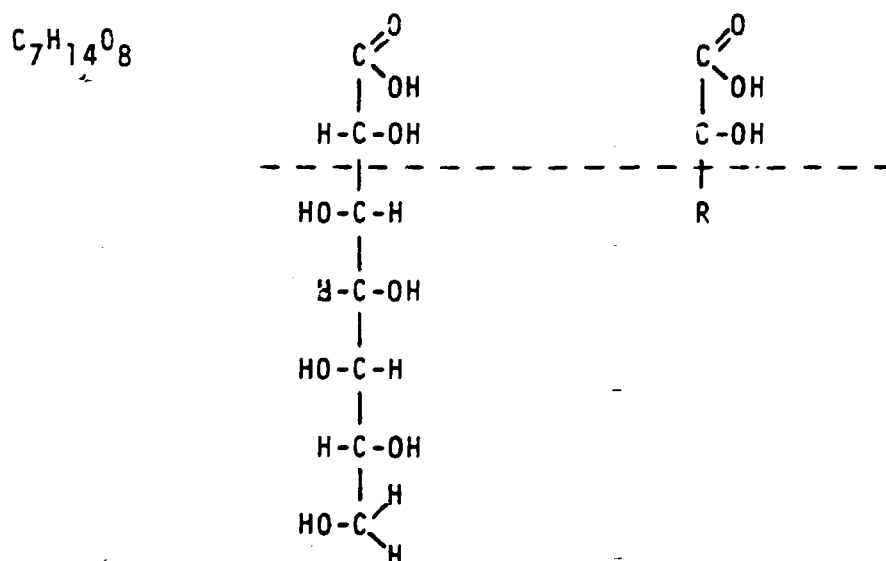
Os resultados obtidos no presente trabalho serão apresentados e discutidos de maneira global em relação à toda a série de compostos preparados, iniciando-se com os resultados analíticos. A seguir, será feita uma discussão das curvas TG e DSC dos glicoheptonatos de lantanídeos (III) e de ítrio (III), bem como da D-glicoheptona 1-4 lactona. Serão também feitas comparações com as curvas TG e de análise térmica diferencial (DTA) dos glicoheptonatos de íons de alguns metais de transição (Cr(III), Mn(II), Fe(II), Fe(III), Co(II), Ni(II), Cu(II) e Zn(II) já estudados por DIAS <sup>2</sup>.

Finalmente, serão feitas considerações gerais sobre o presente trabalho, objetivando uma análise crítica dos resultados, obtidos e da literatura disponível e apresentadas sugestões para futuros trabalhos.

### 4.2 - ANÁLISES DOS GLICOHEPTONATOS DE LANTANÍDEOS(III) E DE ÍTRIO(III)

Nas Tabelas 4.1, 4.2 e 4.3 às páginas 20, 21 e 22, encontram-se os resultados obtidos através de titulações complexométricas, determinações gravimétricas e por microanálise dos glicoheptonatos de lantanídeos (III) e de ítrio (III).

Os cálculos realizados com os dados das tabelas 4.2 e 4.3 permitiram supor que os compostos formados entre os hidróxidos de lantanídeos e o ácido glicoheptônico e precipitados pela adição de etanol absoluto, são sais neutros com fórmula geral  $\text{Ln}(\text{C}_7\text{H}_{13}\text{O}_8)_3$ . As três moléculas de ácido glicoheptônico, provavelmente encontram-se distribuídas ao redor do íon lantanídeo III ou ítrio III, de acordo com o esquema abaixo:



Os dados obtidos através das titulações complexométricas (Tabela 4.1) foram sistematicamente mais baixos que os valores teóricos esperados. Provavelmente, esses resultados baixos, especialmente no caso dos lantanídeos do grupo cérico e os iniciais do grupo ítrico, deveu-se a interferências por parte do ânion glicohexonato, que provocaram viragens prematuras.

TABELA 4.1 - Resultados das titulações complexométricas com EDTA para determinar o teor de lantanídeos nos compostos em estudo

Glicohexonato de	% $\text{Ln}_2\text{O}_3$ obtida <sup>(a)</sup>
La	12,78
Ce	14,25
Pr	16,97
Nd	15,74
Sm	17,74
Eu	15,17
Gd	17,06
Tb	17,71
Dy	16,40
Ho	19,24
Er	21,38
Tm	21,24
Yb	21,98
Lu	22,06
Y	14,86

(a): Exceções à estequiometria  $\text{Ln}_2\text{O}_3$ :  
 Ce:  $\text{CeO}_2$ ; Pr:  $\text{Pr}_6\text{O}_{11}$ ; Tb:  $\text{Tb}_4\text{O}_7$

TABELA 4.2 - Resultado das análises gravimétricas para determinar a porcentagem de resíduo (óxido) após calcinação a 1000°C dos compostos em estudo.

Glicohettonato de	% de Resíduo, ( $\text{Ln}_2\text{O}_3^{(a)}$ ) após calcinação
La	18,72
Ce	20,40
Pr	19,93
Nd	20,07
Sm	21,22
Eu	21,29
Gd	22,36
Tb	21,39
Dy	22,04
Ho	21,75
Er	22,17
Tm	22,65
Yb	23,17
Lu	23,25
Y	14,72

(a) - Exceções à estequiometria  $\text{Ln}_2\text{O}_3$ :

Ce:  $\text{CeO}_2$ ; Pr:  $\text{Pr}_6\text{O}_{11}$ ; Tb:  $\text{Tb}_4\text{O}_7$

TABELA 4.3 - Resultado das microanálises para determinar o teor de carbono e hidrogênio nos compostos em estudo e na D-glicoheptona 1-4 lactona

Glicoheptonato de	% C obtida	% H obtida
La	30,79	4,97
Ce	29,84	4,66
Pr	31,02	4,71
Nd	29,95	4,79
Sm	29,84	4,92
Eu	29,97	4,96
Gd	29,83	4,62
Tb	31,11	5,08
Dy	30,78	4,98
Ho	29,79	5,01
Er	29,66	4,96
Tm	29,47	4,98
Yb	29,45	4,75
Lu	28,89	4,52
Y	31,94	5,07
1-4 LACTONA	38,09	5,88

#### 4.3 - CURVAS TG DOS GLICOHEPTONATOS DE LANTANÍDEOS(III) E DE ÍTRIO(III) E DA D-GLICOHEPTONA 1-4 LACTONA

As curvas TG dos glicoheptonatos de lantanídeos(III) e de ítrio(III) e da D-glicoheptona 1-4 lactona foram reduzidas a 60% do tamanho original em máquina Xerox e encontram-se nas Figuras 4.1 a 4.9 às páginas 24 a 32.

As curvas TG dos glicoheptonatos de lantanídeos (III) e de ítrio (III) são, em geral, semelhantes entre si, apresentando, entre 50 e 450<sup>o</sup>C, perda de massa contínua através de 4 ou 5 inflexões sucessivas.

Essa perda contínua de massa é provavelmente devida à termodecomposição do ânion glicoheptonato que, de início, deve perder apenas água a partir das hidroxilas presentes e, a medida que a temperatura vai aumentando, passam a ocorrer perdas simultâneas de água e dióxido de carbono. Experimentos realizados em uma mufla, na qual a temperatura da amostra pôde ser exatamente medida, já descrita por AGOSTINI<sup>12</sup>, evidenciaram que os glicoheptonatos em estudo apresentavam escurecimento a temperaturas vizinhas de 170<sup>o</sup>C.

A curva TG do glicoheptonato de cério(III) distingue-se das demais por apresentar uma grande perda de massa, muito rápida e vertical, entre 305-316<sup>o</sup>C, seguida de nivelamento abrupto. Esse comportamento durante a termodecomposição é característico dos compostos que contenham cério(III) devido a rápida reação de oxidação do cério(III) a cério(IV) que ocorre ao redor da temperatura de 300<sup>o</sup>C<sup>9, 10, 12</sup>.

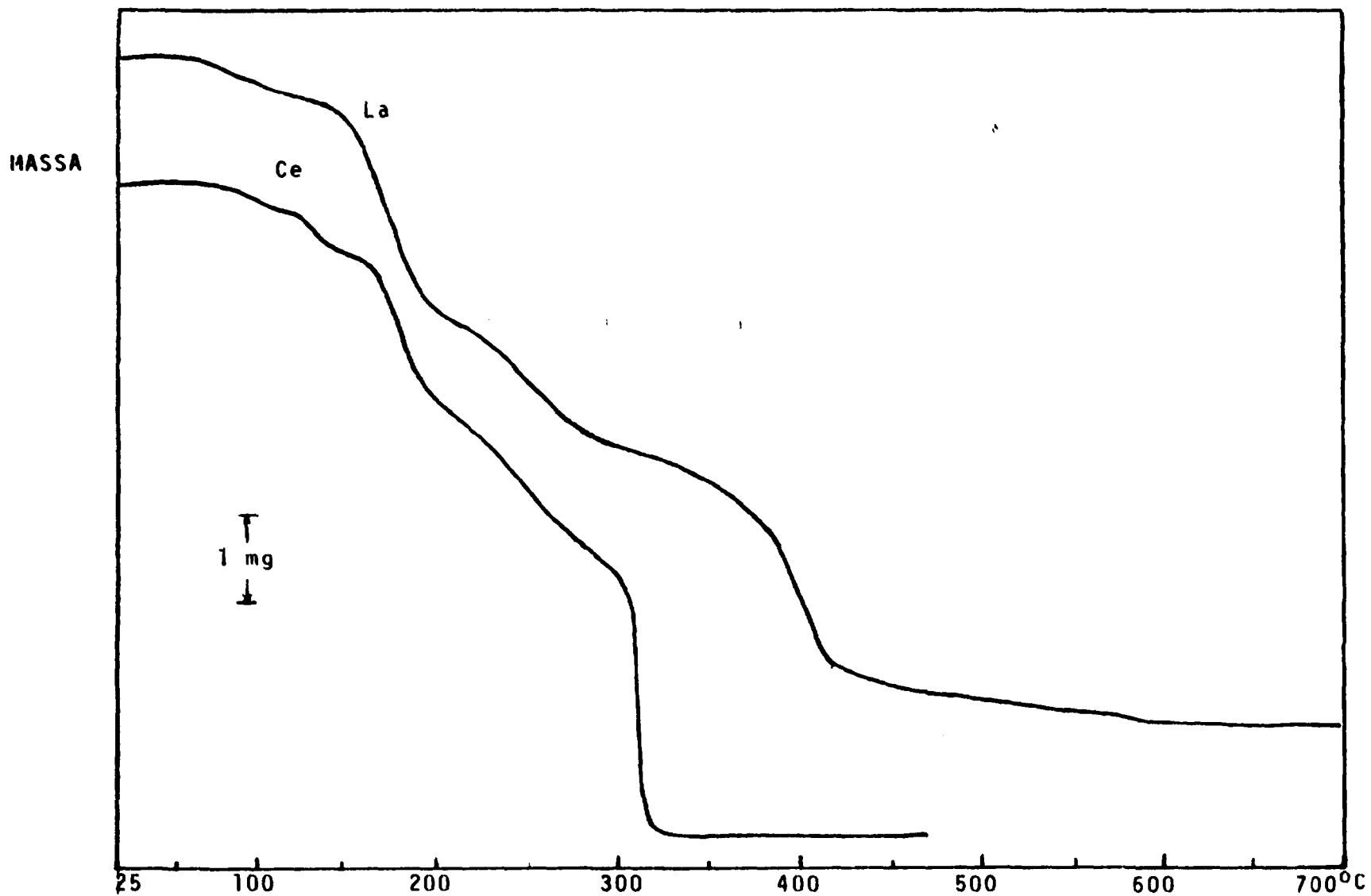


FIGURA 4.1 - Curvas termogravimétricas dos glicohexonatos de lantânio(III) (8,50 mg) e cêrio(III) (8,56 mg); razão de aquecimento:  $6,25^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ ; atmosfera estática: ar

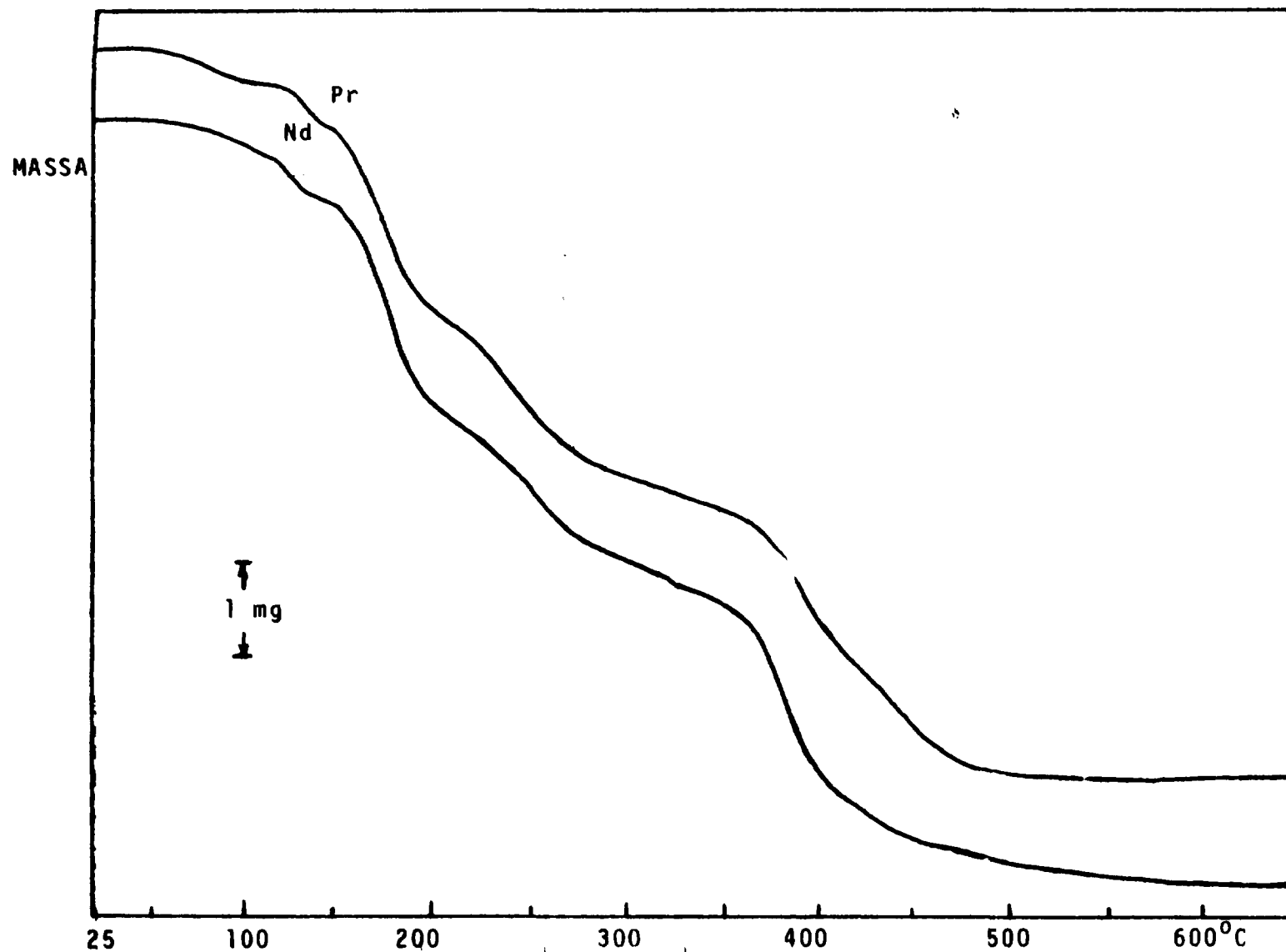


FIGURA 4.2 - Curvas termogrâficas dos glicohexonatos de praseodímio(9,18 mg)e neodímio (9,14mg); razão de aquecimento:  $6,25^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ ; atmosfera estática: ar



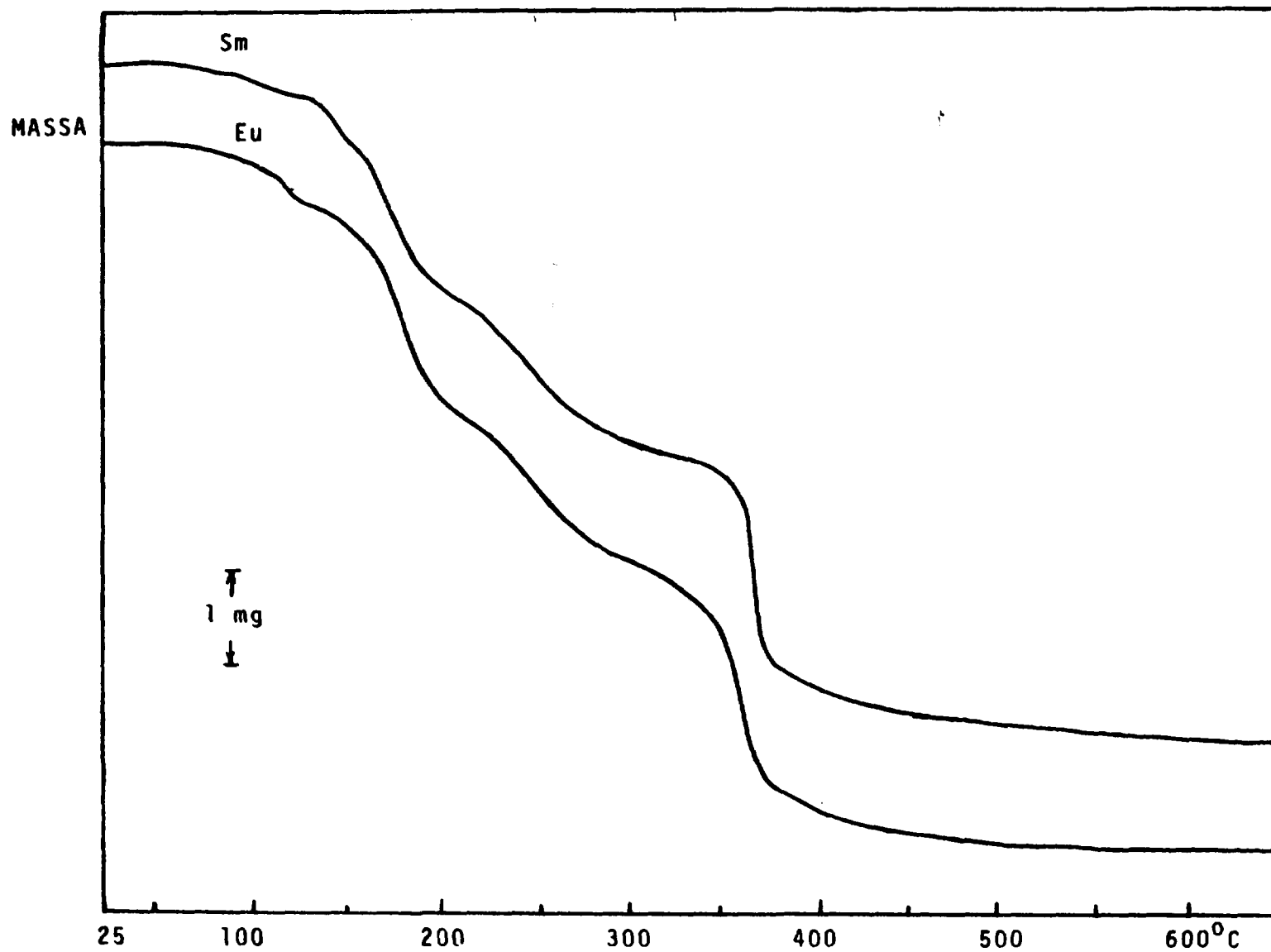


FIGURA 4.3 - Curvas termogravimétricas dos glicoheptonatos de samário (9,10 mg) e európio (9,04 mg); razão de aquecimento:  $6,25^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ ; atmosfera estática: ar

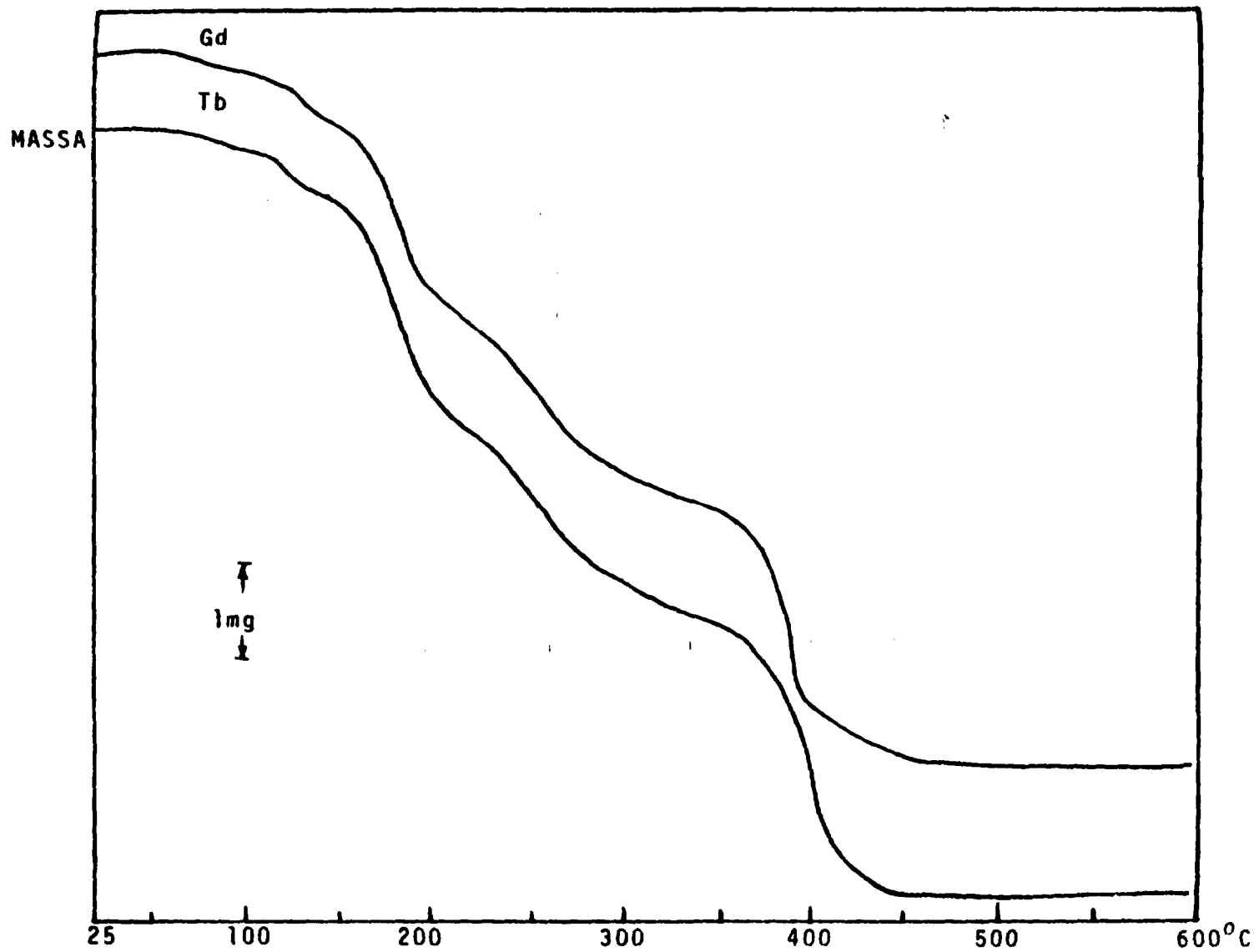


FIGURA 4.4 • Curvas termogravimétricas dos glicohexonatos de gadolínio(9,16 mg) e tório(9,34mg); razão de aquecimento:6,25°C.min<sup>-1</sup>; atmosfera estatica:ar

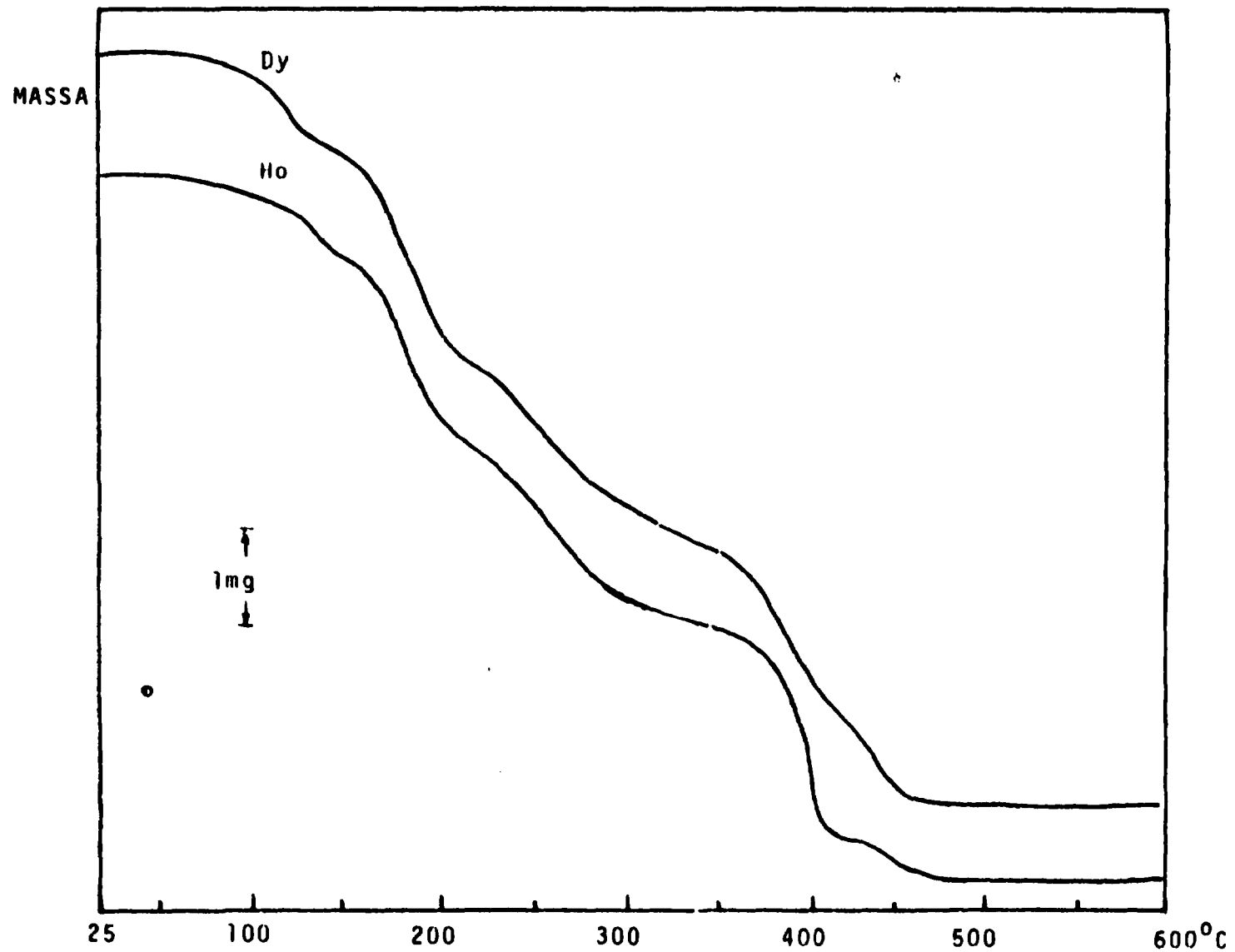


FIGURA 4.5 - Curvas termogravimétricas dos glicohettonatos de disprósio (9,14mg) e hólmio (9,04 mg); razão de aquecimento:  $6,25^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ ; atmosfera estática: ar

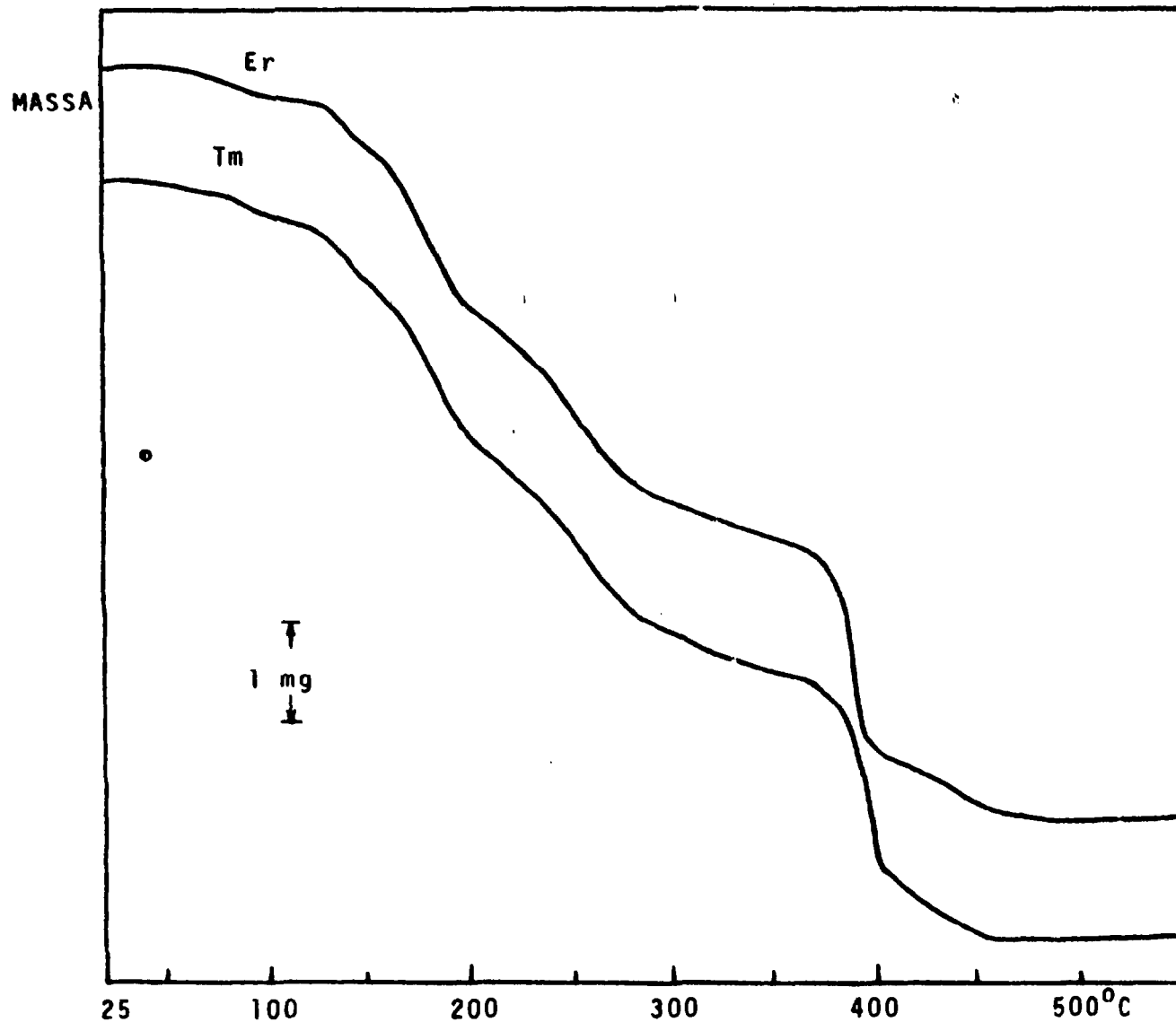


FIGURA 4.6 - Curvas termogravimétricas dos glicohexonatos de érbio (9,10 mg) e túlio (9,08mg); razão de aquecimento:  $6,25^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ ; atmosfera estática: ar

BIBLIOTECA  
 Instituto de Química  
 Universidade de São Paulo

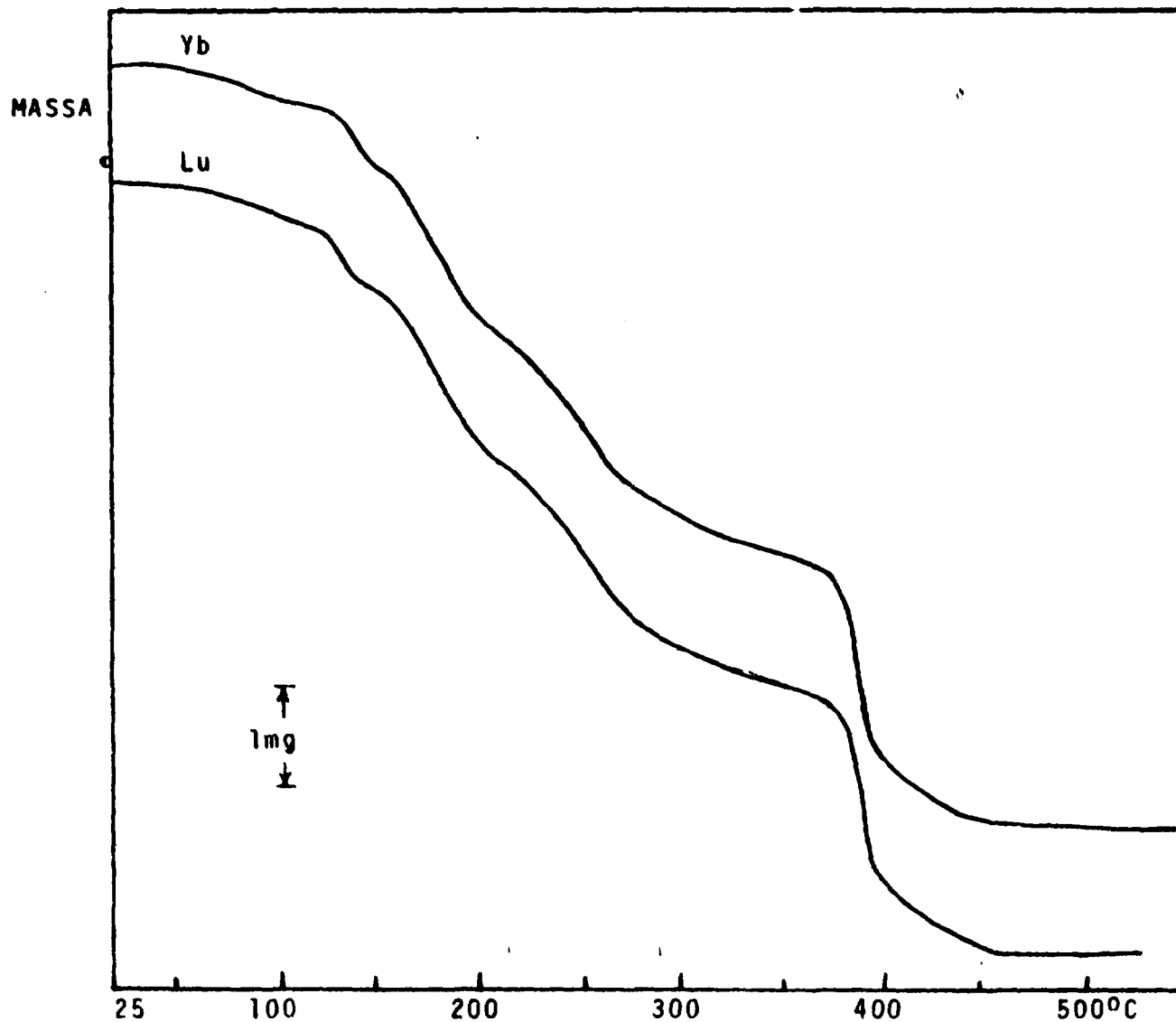


FIGURA 4.7 - Curvas termogravimétricas dos glicohexonatos de itêrbio(9,12mg) e lutêcio(9,20mg); razão de aquecimento:  $6,25^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ ; atmosfera estática: ar

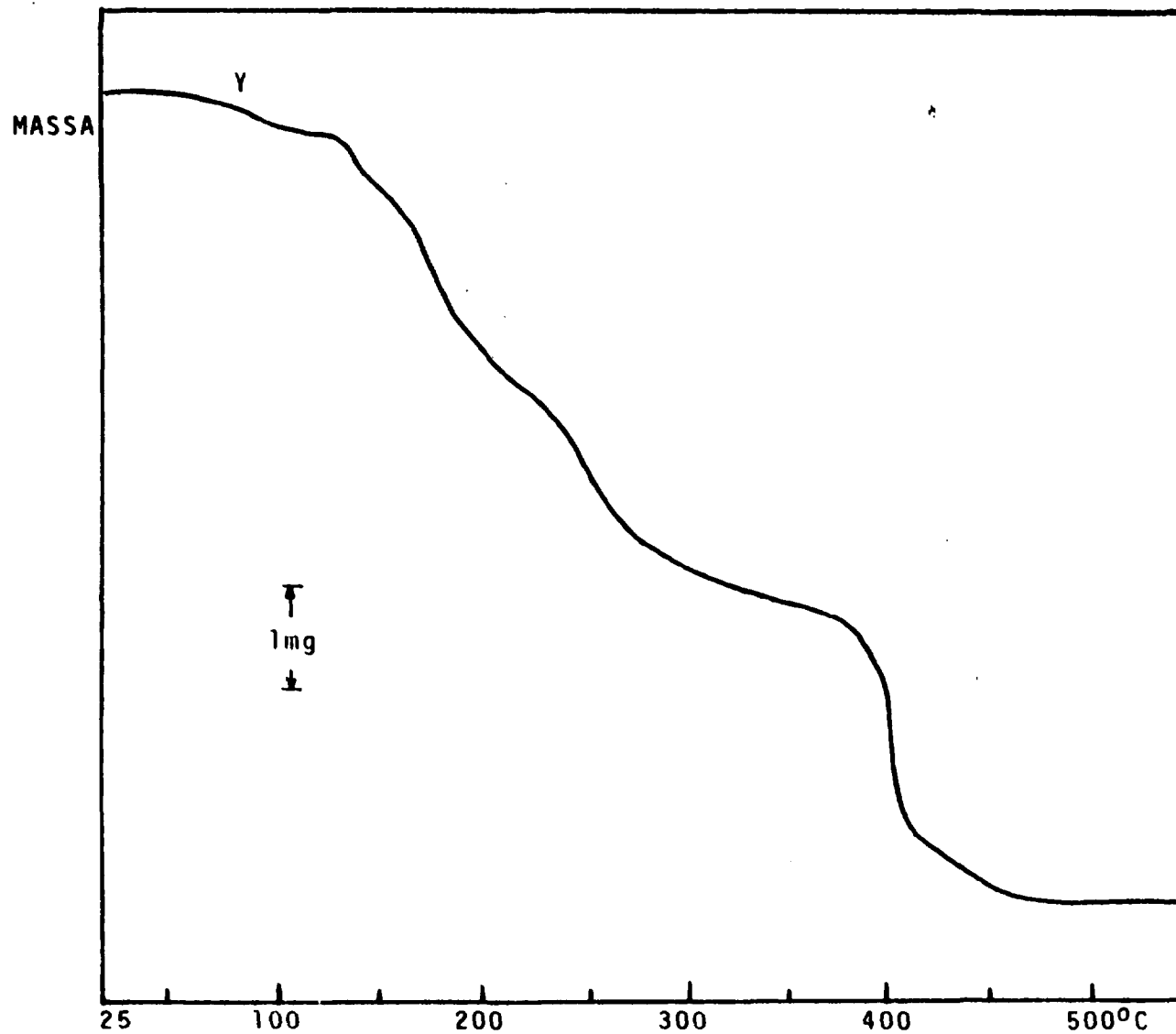


FIGURA 4.8 - Curvas termogravimétricas dos glicohettonatos de ítrio(8,66mg); razão de aquecimento:  $6,25^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ ; atmosfera estática: ar

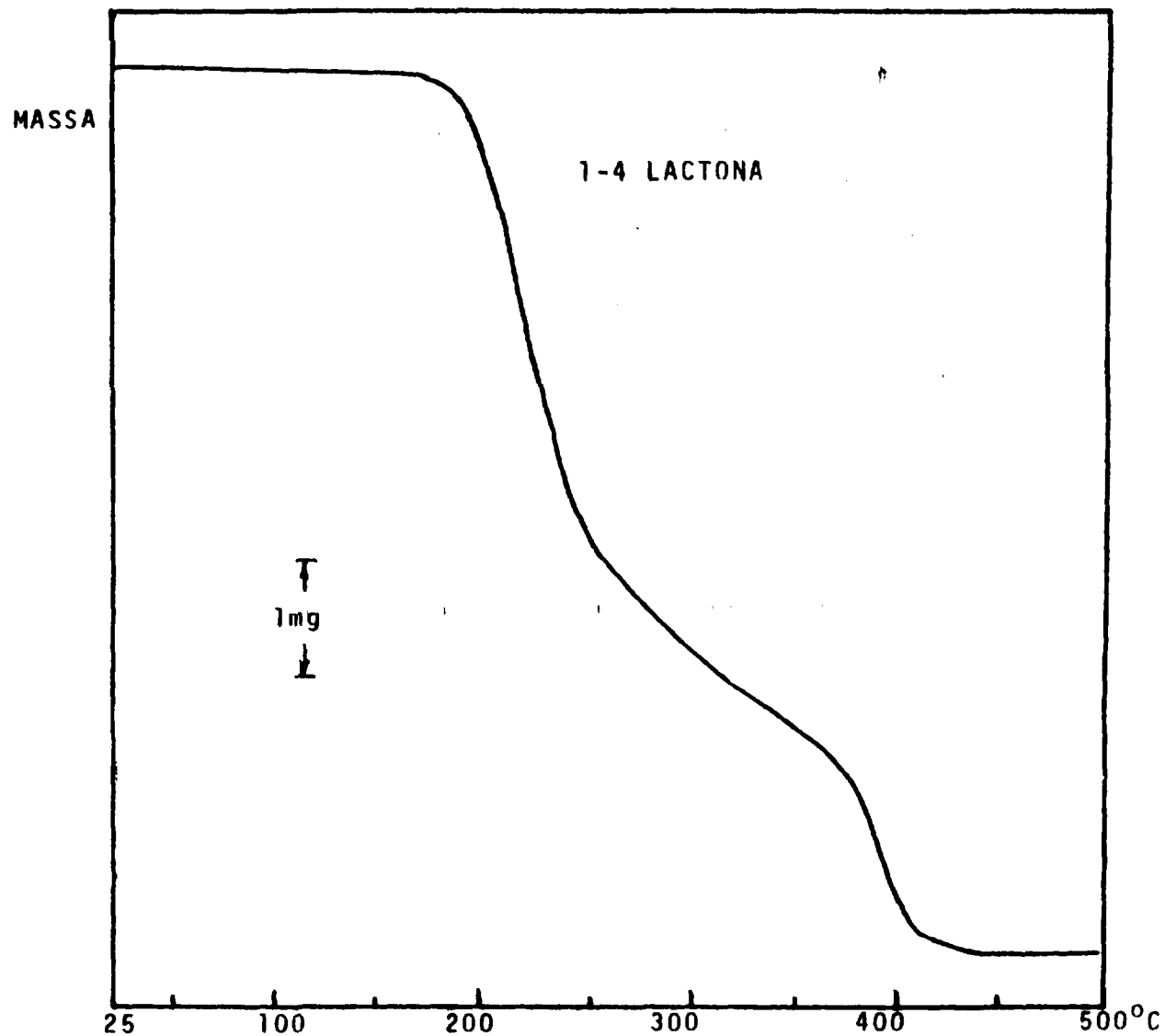


FIGURA 4.9 - Curva termogravimétrica da D-glicohexona 1-4 lactona (7,98 mg); razão de aquecimento:  $6,25^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ ; atmosfera estática: ar.

As curvas TG dos glicohexonatos de lantânio(III), praseodímio(III), neodímio(III) e samário (III) são semelhantes entre si apresentando, caracteristicamente, um nivelamento final, ou seja, o fim da perda de peso, em temperaturas ao redor de 500-550<sup>o</sup>C.

As curvas TG dos demais compostos, isto é, dos glicohexonatos de európio (III) a lutécio (III) incluindo o de ítrio (III) apresentam um nivelamento praticamente total ao redor de 450<sup>o</sup>C.

A curva TG de glicohexonato de ítrio (III), em razão de seu aspecto, pode ser colocada entre as curvas TG dos glicohexonatos de érbio (III) e de túlio(III).

As curvas TG dos glicohexonatos dos lantânídeos do grupo cério (La, Ce, Pr, Nd, e Sm) tem suficientes diferenças entre si de modo a permitir a caracterização dessas espécies químicas via curva TG, desde que sejam utilizadas amostras e razão de aquecimento iguais às utilizadas no presente trabalho.

As curvas TG dos glicohexonatos dos lantânídeos do grupo ítrico apresentam entre si diferenças muito pequenas de modo que a caracterização de cada um desses compostos, por via TG, torna-se bem mais difícil.

A curva TG da D-glicohexona 1-4 lactona mostra que a perda de massa se inicia a 310<sup>o</sup>C, temperatura sensivelmente maior que a temperatura inicial de perda de massa dos glicohexonatos. A 425<sup>o</sup>C já se tem perda total



de massa de 1-4 lactona.

A fim de se calcular o resíduo final de óxido correspondente através das curvas TG, foi necessário multiplicar a perda de massa total observada em cada caso por um fator de correção (0,9333). Essa correção foi motivada pela perda de linearidade de certos componentes e ajustes (slope e start point) do registrador (essa é uma das manutenções que serão realizadas proximamente). Esse fator foi calculado através das perdas de massa registradas no caso de várias amostras de D-glicoheptona 1-4 lactona que, como já foi mencionado acima, sofre perda de massa total a 425°C.

Os resultados dos cálculos da % de resíduo final (óxido) de cada composto, encontra-se na Tabela 4.4, à pagina 35.

A fim de facilitar comparações, todos os dados analíticos já apresentados foram reunidos na Tabela 4.5, na qual constam, também, as porcentagens teóricas de carbono, hidrogênio e óxido dos 15 compostos em estudo e da D-glicoheptona 1-4 lactona, supondo-se que os compostos apresentam fórmula geral:  $\text{Ln}(\text{C}_7\text{H}_{13}\text{O}_8)_3$ .

TABELA 4.4 - Resultados dos cálculos da % de resíduo final (óxido) a partir das curvas termogravimétricas dos glicohexonatos de lantanídeos (III) e ítrio (III) empregando-se perdas de massa corrigida (fator utilizado: 0,9333).

Glicohexonato de	% de Resíduo ( $\text{Ln}_2\text{O}_3^{(a)}$ ) a partir das curvas TG com correção
La	17,64
Ce	20,44
Pr	20,80
Nd	19,37
Sm	23,07
Eu	22,56
Gd	22,48
Tb	21,09
Dy	19,36
Ho	22,56
Er	21,97
Tm	21,80
Yb	24,34
Lu	23,91
Y	15,93

(a): Exceções à estequiometria  $\text{Ln}_2\text{O}_3$ :

Ce:  $\text{CeO}_2$ ; Pr:  $\text{Pr}_6\text{O}_{11}$ ; Tb:  $\text{Tb}_4\text{O}_7$

TABELA 4.5 - Resumo dos resultados obtidos nas análises convencionais, microanálise e termogravimétricas dos glicohexonatos de lantanídeos (III) e ítrio (III)

Composto $\text{Ln}(\text{C}_7\text{H}_{13}\text{O}_8)_3$	Peso Fórmula (g)	% Óxido (a)	% C	% H	R e s u l t a d o s   A n a l í t i c o s				
					Tit.c/EDTA % Óxido <sup>(a)</sup>	Gravimetria % Óxido <sup>(a)</sup>	Microanálise % C   % H		Termogravime- tria % Óxido <sup>(a)</sup>
La	814,45	20,00	30,96	4,45	12,78	18,72	30,79	4,97	17,64
Ce	815,66	21,10	30,92	4,45	14,25	20,40	29,84	4,66	20,44
Pr	816,44	20,62	30,89	4,44	16,97	19,93	31,02	4,71	20,80
Nd	819,78	20,62	30,76	4,43	15,74	20,07	29,95	4,79	19,33
Sm	825,89	21,11	30,54	4,39	17,74	21,22	29,84	4,92	23,07
Eu	827,50	21,26	30,48	4,38	15,17	21,29	29,97	4,96	22,56
Gd	832,79	21,76	30,28	4,36	17,06	22,36	29,83	4,62	22,48
Tb	834,46	22,19	30,22	4,35	17,71	21,39	31,11	5,08	21,09
Dy	838,04	22,25	30,09	4,33	16,40	22,04	30,78	4,98	19,36
Ho	840,47	22,48	30,01	4,32	19,24	21,75	29,79	5,01	22,56
Er	842,80	22,69	29,92	4,30	21,38	22,17	29,66	4,96	21,97
Tm	844,47	22,84	29,86	4,30	21,24	22,65	29,47	4,98	21,80
Yb	848,58	23,22	29,72	4,28	21,98	23,17	29,45	4,75	24,34
Lu	850,51	23,39	29,65	4,27	22,06	23,25	28,89	4,52	23,91
Y	764,44	14,77	32,99	4,75	14,86	14,72	31,94	5,07	15,93
1-4 Lactona	226,18	-	37,17	6,24	-	-	38,09	5,88	-

(a) - Ce:  $\text{CeO}_2$ ; Pr:  $\text{Pr}_6\text{O}_{11}$ ; Tb:  $\text{Tb}_4\text{O}_7$ ; demais lantanídeos:  $\text{Ln}_2\text{O}_3$

#### 4.4 - CURVAS DSC DOS GLICOHEPTONATOS DE LANTANÍDEOS (III) E DE ÍTRIO (III) E DA D-GLICOHEPTONA 1-4 LACTONA

As curvas DSC dos glicohexonatos de lantanídeos (III) e de ítrio (III), da glicohexona 1-4 lactona e de índio metálico padrão foram reduzidas a 60% do tamanho original em máquina Xerox e encontram-se nas Figuras 4.10 a 4.24 às páginas 38 a 53.

As curvas DSC dos compostos em estudo apresentam vários picos endotérmicos e exotérmicos.

Para facilitar comparações, a temperatura de cada um desses picos encontra-se na Tabela 4.6, a página 54. Pelos dados dessa Tabela pode-se, observar que tanto os picos endotérmicos quanto os exotérmicos aparecem situados em estreitas faixas de temperatura. Nessas curvas DSC aparecem, no máximo dois picos endotérmicos e três exotérmicos.

Em determinados compostos nota-se a ausência de certos picos: um, nos compostos de neodímio (III), hólmio (III) e érbio (III), dois nos compostos de lantânio(III), samário (III), térbio (III) e disprósio (III); e três no composto de cério (III).

Observando-se as curvas DSC em conjunto, percebe-se que elas permitem a fácil caracterização de cada composto em função do número de picos presentes, da posição (temperatura) de cada pico, da largura e altura dos picos isolados ou da largura e altura relativas no caso de dois picos

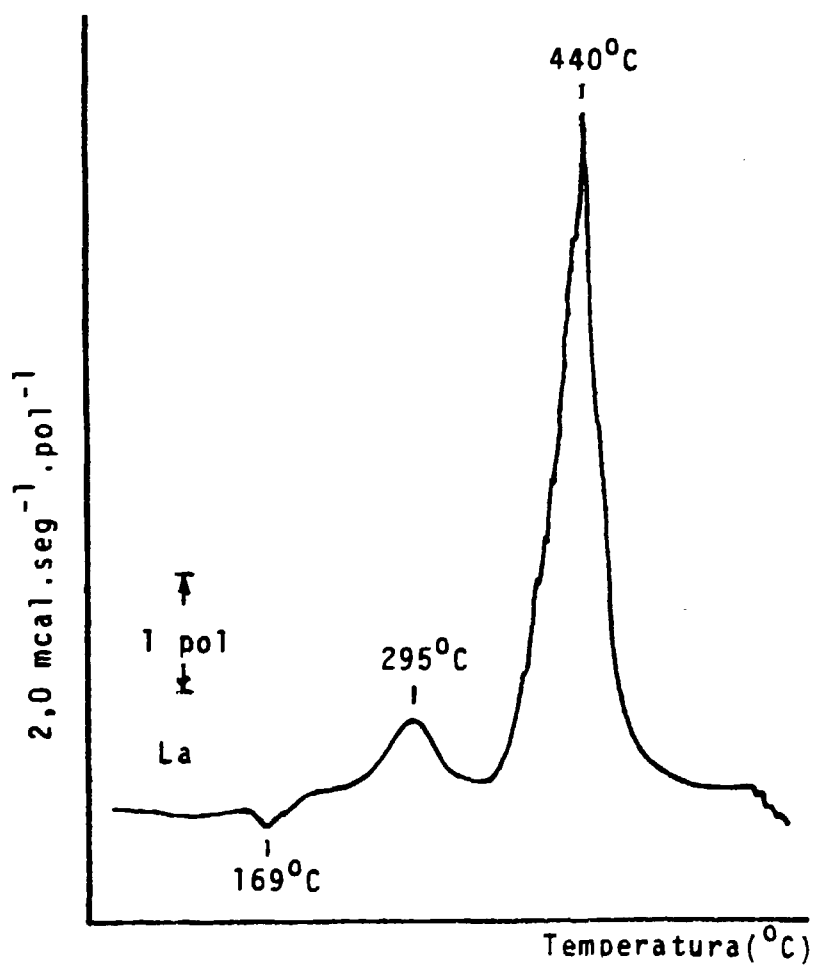


FIGURA 4.10 - Curva de calorimetria explorat6ria diferencial do glicohettonato de lant6nio(III), 2,80mg; ra z6o de aquecimento:  $10,0^{\circ}\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ ; atmosfera din6mica: ar seco a  $100 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ .

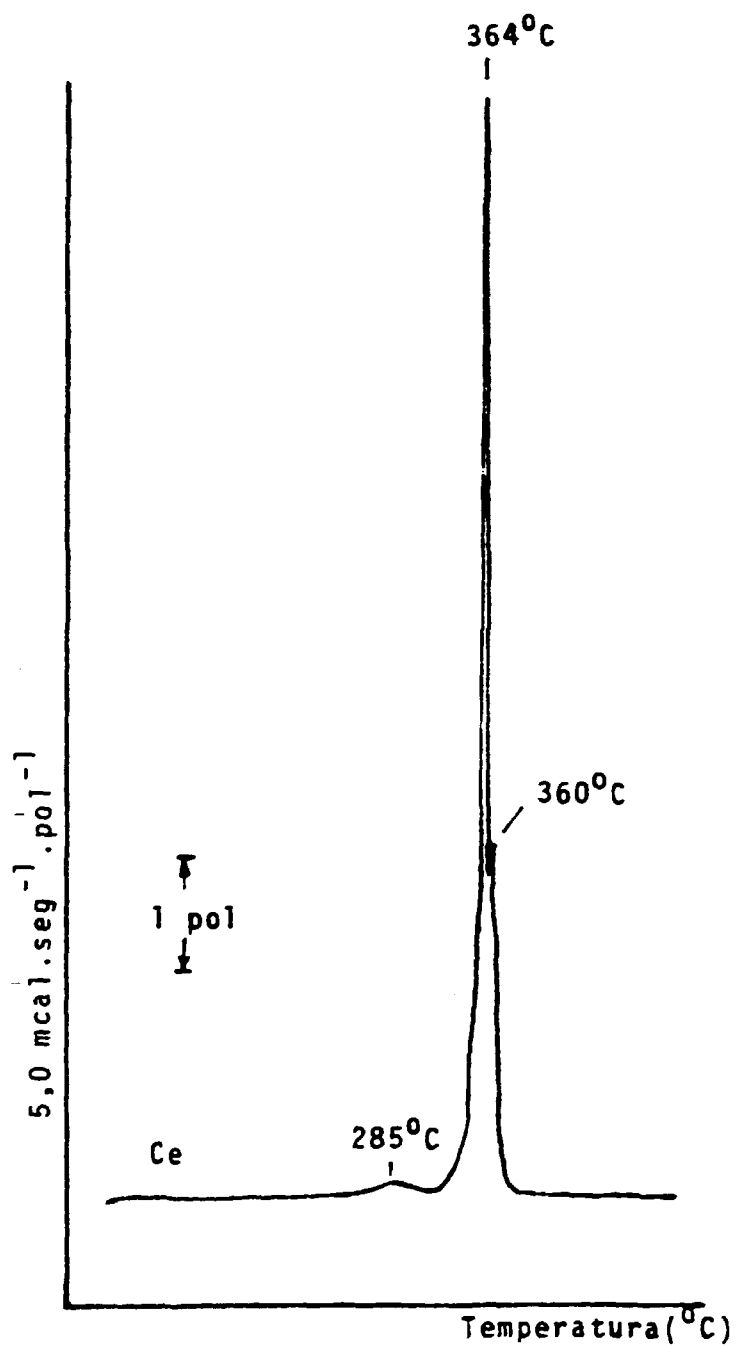


FIGURA 4.11 - Curva de calorimetria explorat3ria diferencial do glicohettonato de C3rio(III), 1,40 mg; raz3o de aquecimento:  $10,0^{\circ}\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ ; atmosfera din3mica: ar seco a  $100 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ .

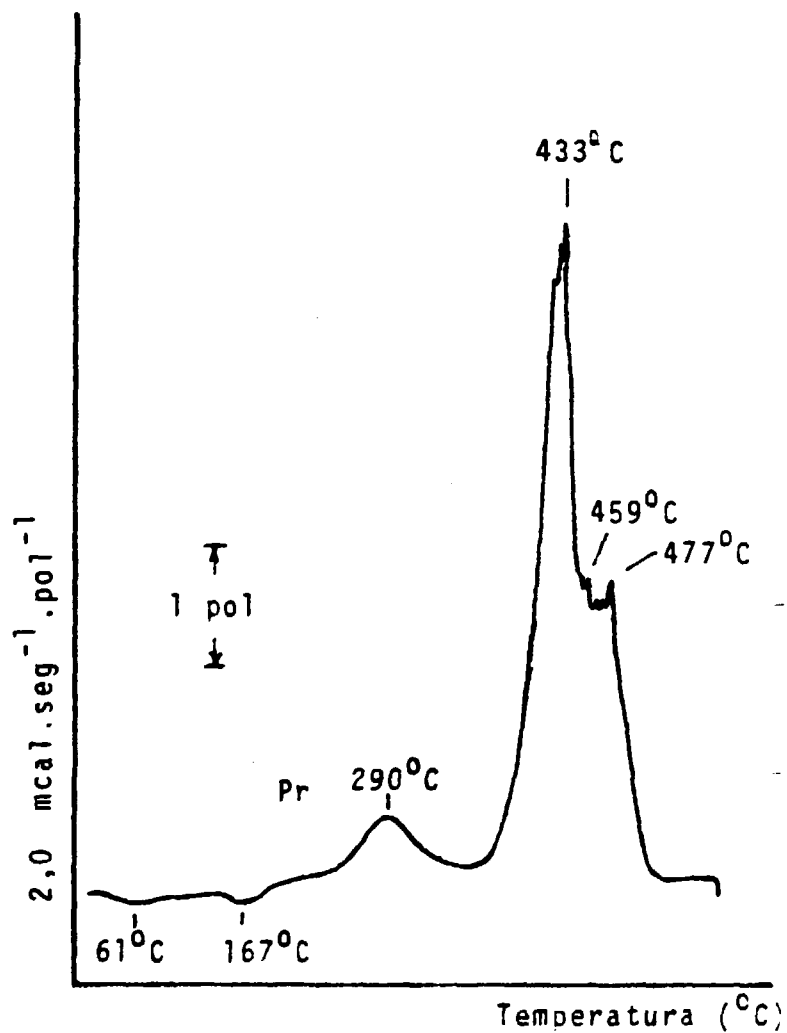


FIGURA 4.12 - Curva de calorimetria explorat6ria diferencial do glicohexptonato de praseod6mio(III), 2,80 mg; raz6o de aquecimento:  $10,0^{\circ}\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ ; atmosfera din6mica: ar seco a  $100 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ .

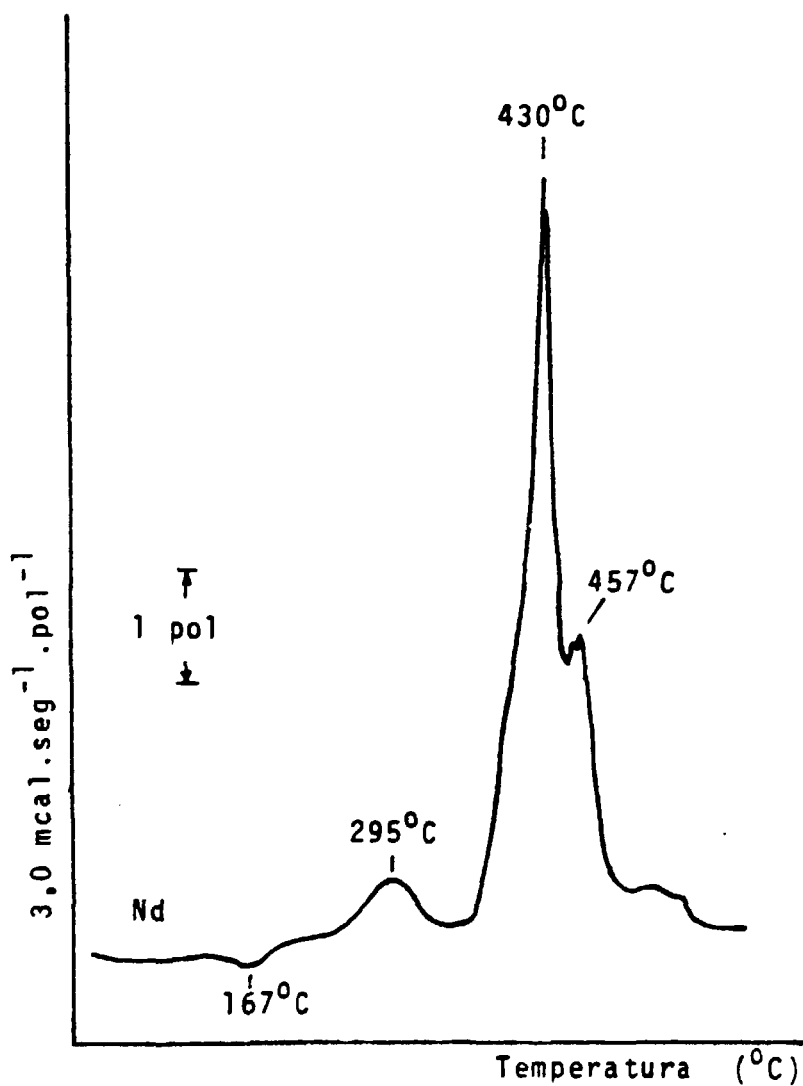


FIGURA 4.13 - Curva de calorimetria explorat6ria diferencial do glicohexonato de neod6mio(III), 2,80mg; raz6o de aquecimento:  $10,0^{\circ}\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ ; atmosfera din6mica: ar seco  $100 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ .



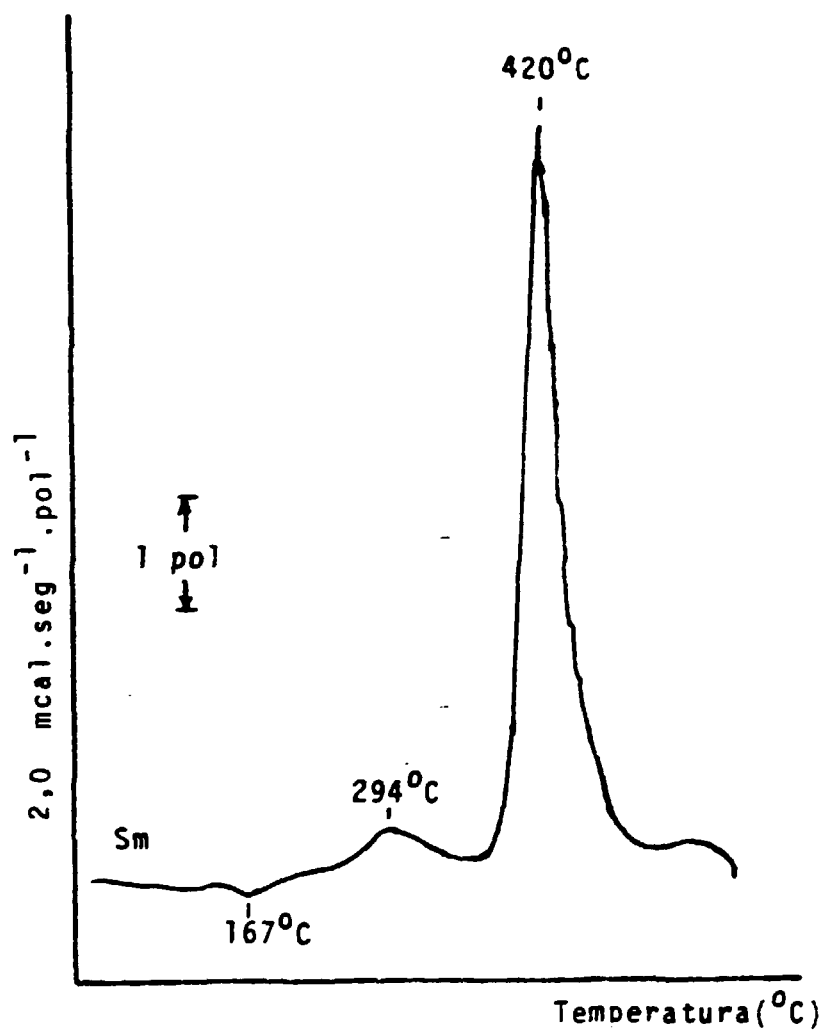


FIGURA 4.14 - Curva de calorimetria exploratória diferencial do glicohettonato de samário(III), 2,70mg; razão de aquecimento:  $10,0^{\circ}\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ ; atmosfera dinâmica: ar seco a  $100 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ .

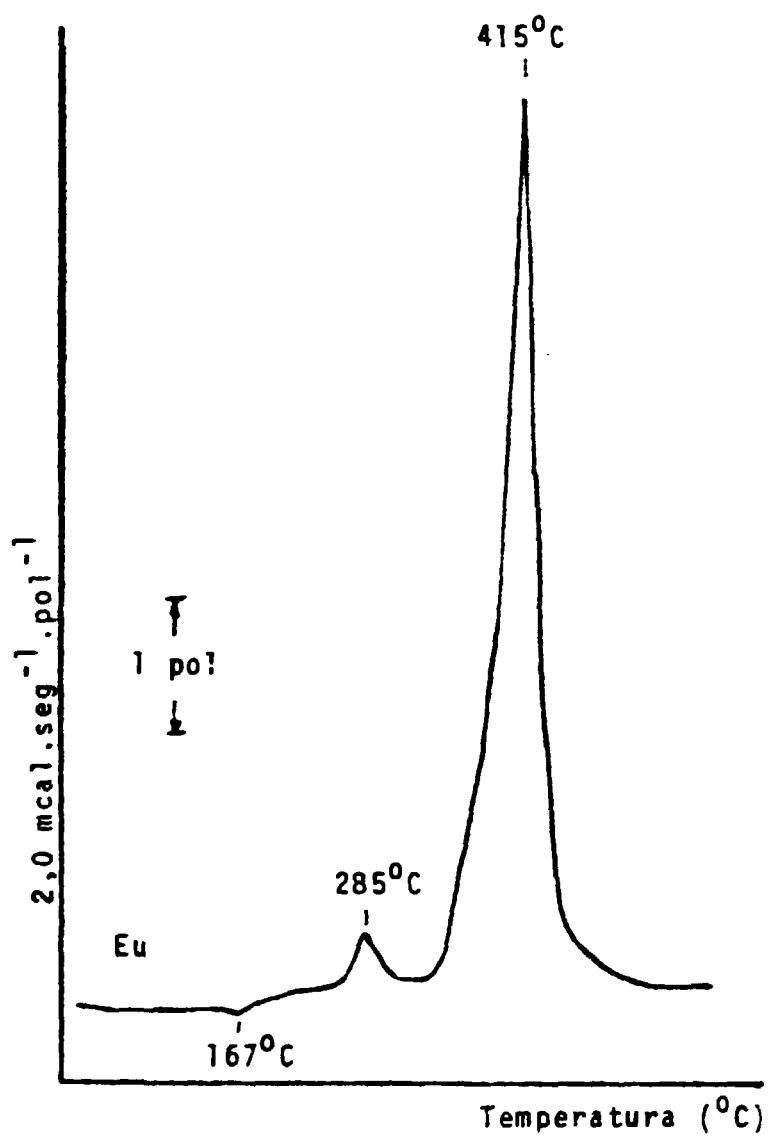


FIGURA 4.15 - Curva de calorimetria explorat3ria diferencial do glicohettonato de eur3pio(III), 2,70mg; raz3o de aquecimento:  $10,0^{\circ}\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ ; atmosfera din3mica: ar seco a  $100 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ .

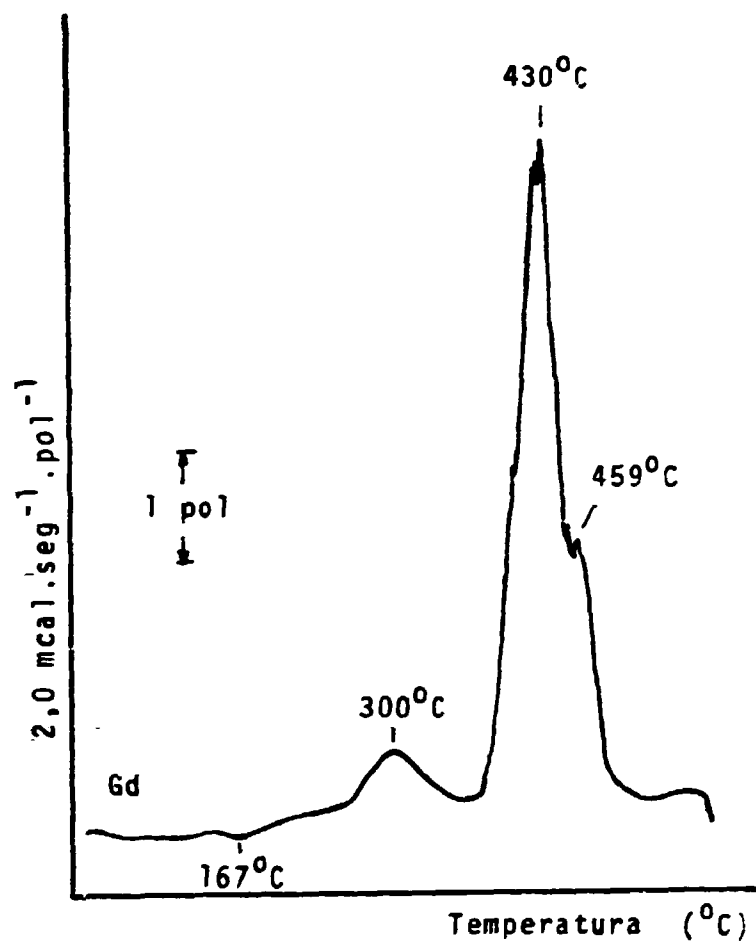


FIGURA 4.16 - Curva de calorimetria explorat3ria diferencial do glicohettonato de gadol3nio(III), 2,80mg; raz3o de aquecimento:  $10,0^{\circ}\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ ; atmosfera din3mica: ar seco a  $100 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ .

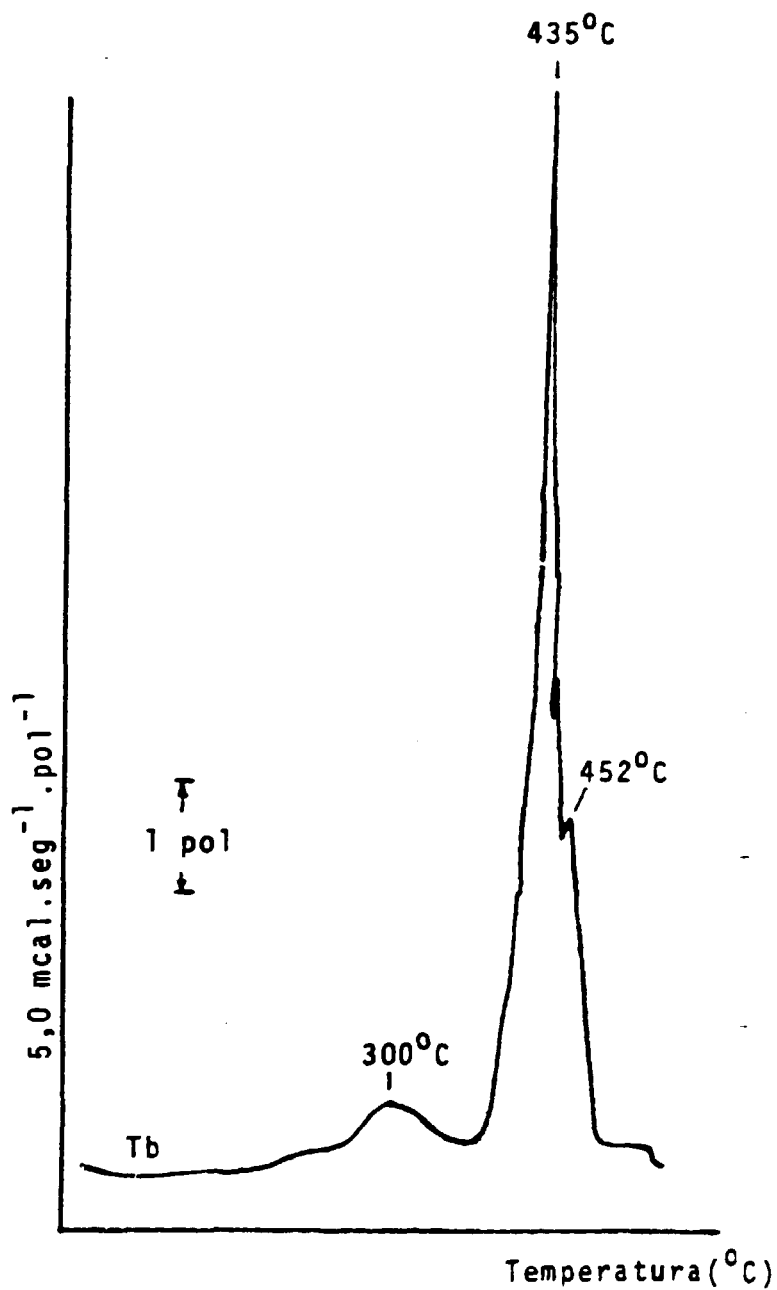


FIGURA 4.16 - Curva de calorimetria explorat6ria diferencial do glicohettonato de t6rbio(III), 2,80mg; raz6o de aquecimento:  $10,0^{\circ}\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ ; atmosfera din6mica: ar seco a  $100 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ .

BIBLIOTECA  
Instituto de Química  
Universidade de São Paulo

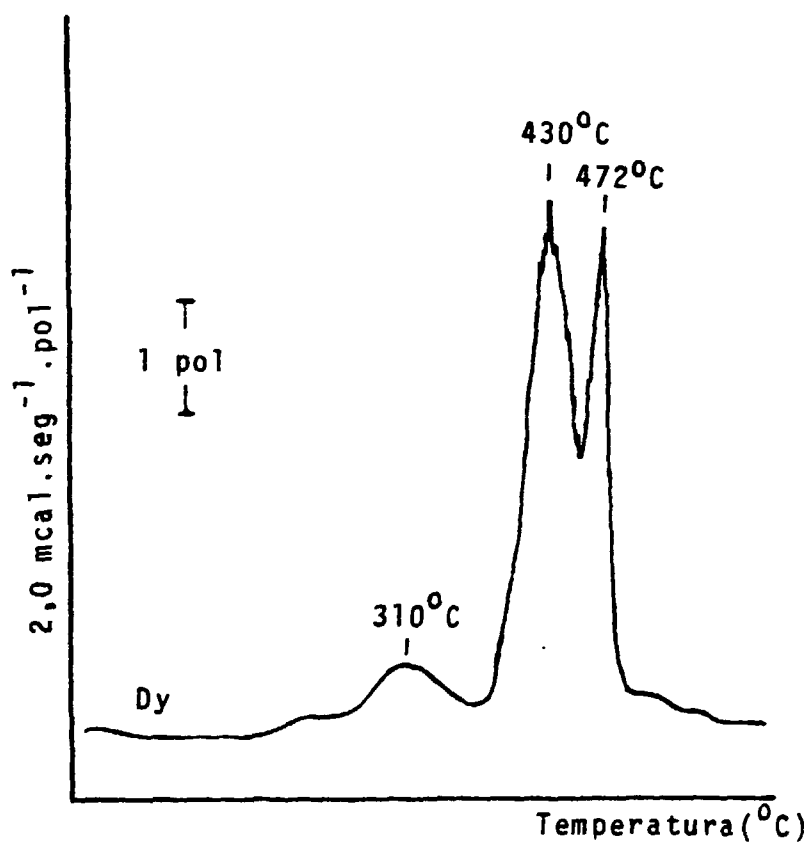


FIGURA 4.17 - Curva de calorimetria exploratória diferencial do glicohettonato de disprósio(III), 2,80mg; razão de aquecimento:  $10,0^{\circ}\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ ; atmosfera dinâmica: ar seco a  $100 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ .

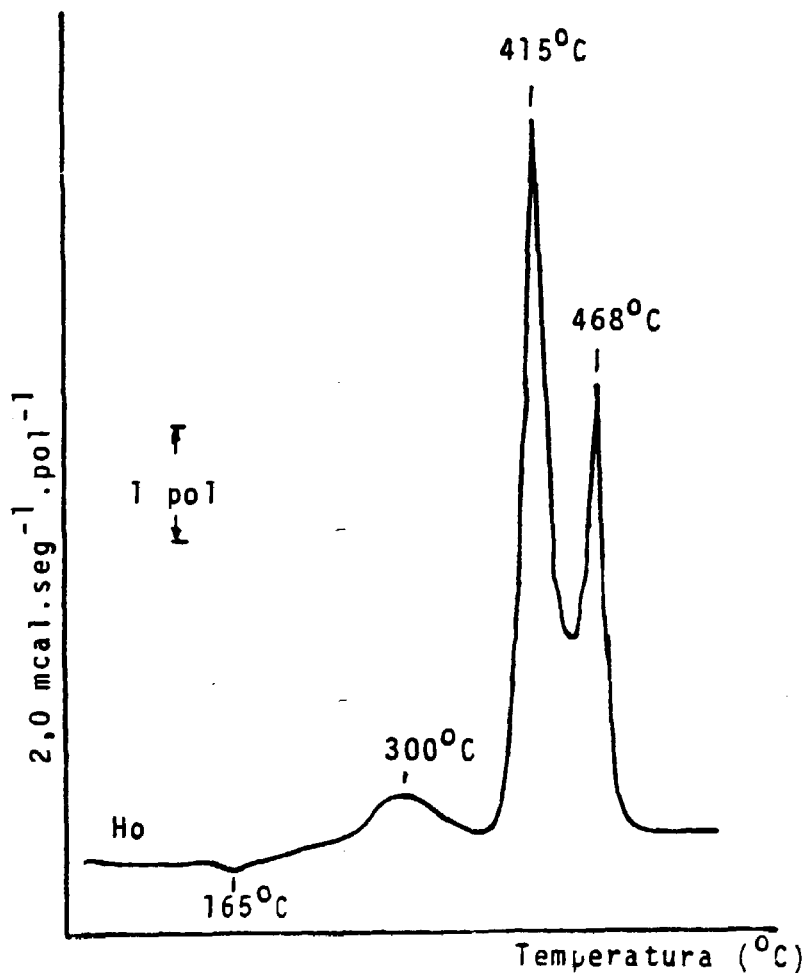


FIGURA 4.i8 - Curva de calorimetria exploratória diferencial do glicohexanoato de hõlmio(III), 2,70mg; razão de aquecimento:  $10,0^{\circ}\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ ; atmosfera dinãmica; ar seco a  $100 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ .

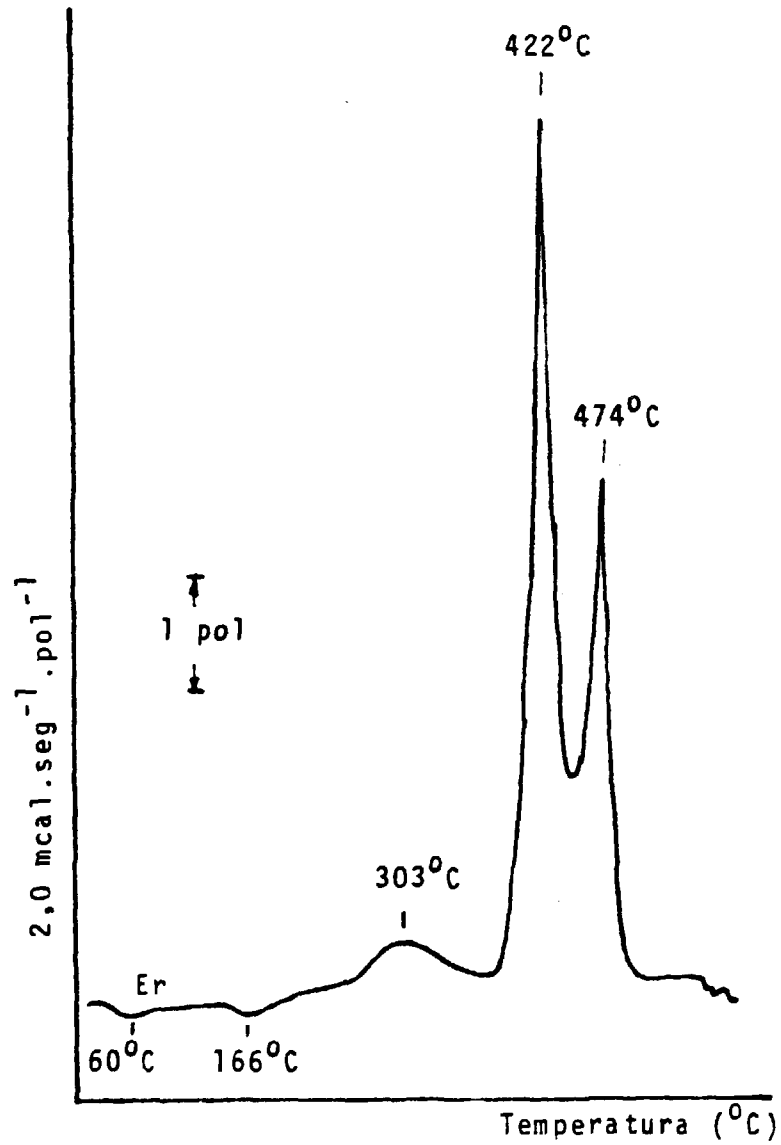


FIGURA 4.19 - Curva de calorimetria explorat3ria diferencial do glicohettonato de 3rbio(III), 2,80mg; raz3o de aquecimento:  $10,0^{\circ}\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ ; atmosfera din3mica: ar seco a  $100 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ .

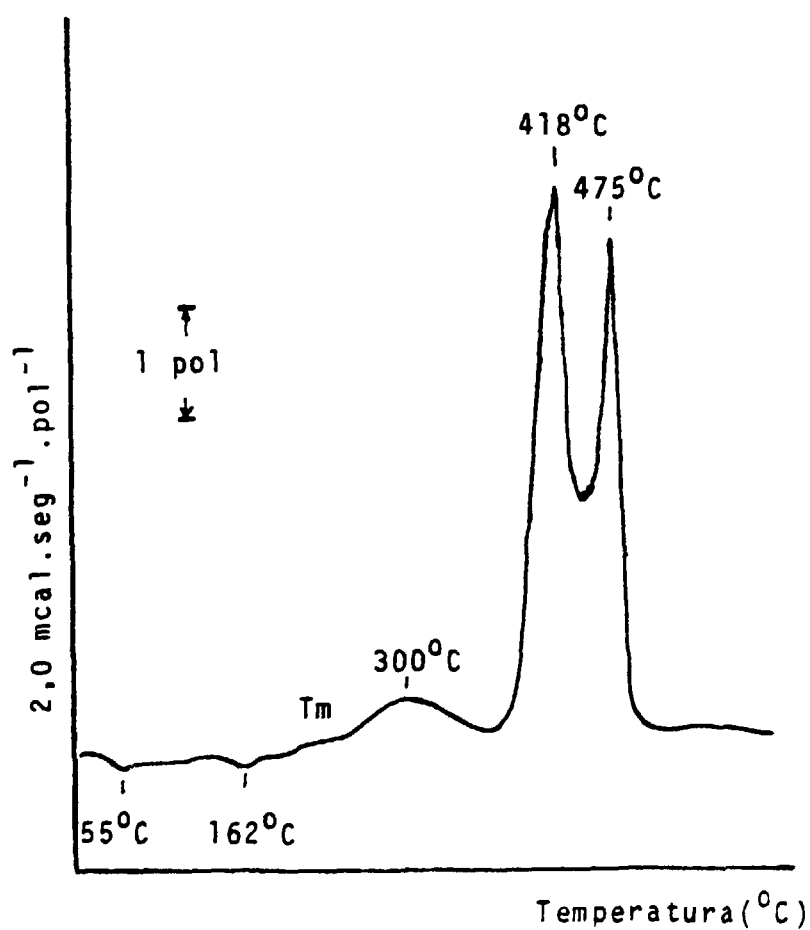


FIGURA 4.20 - Curva de calorimetria explorat6ria diferencial do glicohexonato de t6lio(III); 2,90mg; raz6o de aquecimento:  $10,0^{\circ}\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ ; atmosfera din6mica: ar seco a  $100 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ .



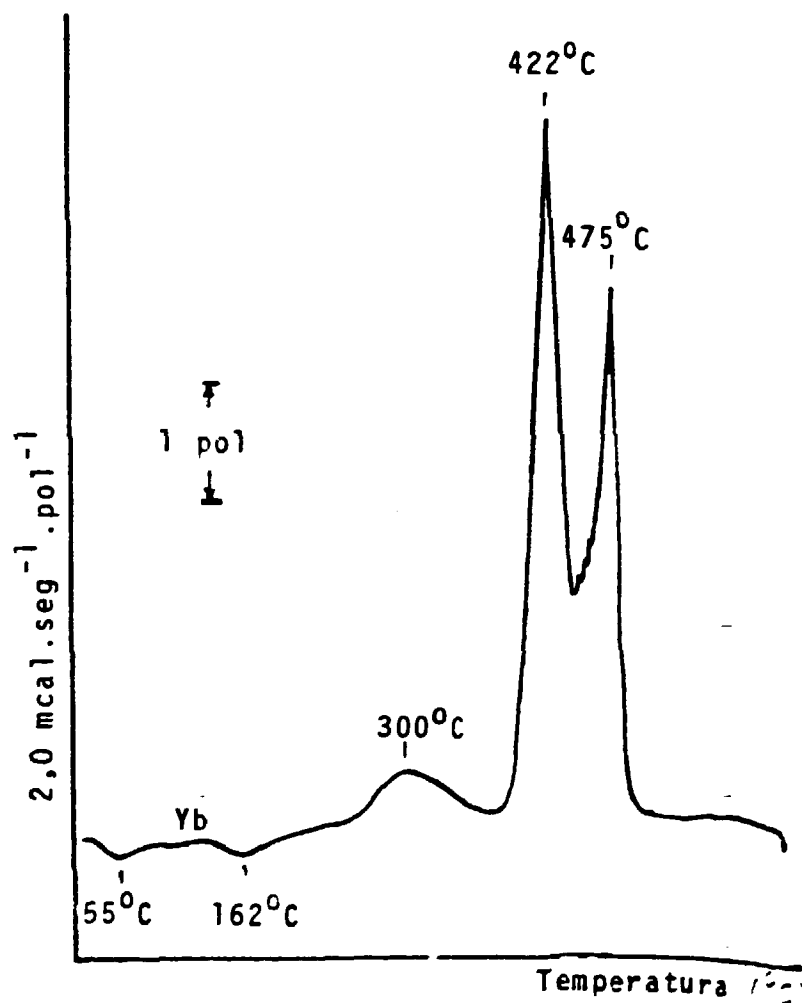


FIGURA 4.21 - Curva de calorimetria exploratória diferencial do glicohettonato de itêrbio(III), 2,75mg; razão de aquecimento:  $10,0^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ ; atmosfera dinâmica: ar seco a  $100 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ .

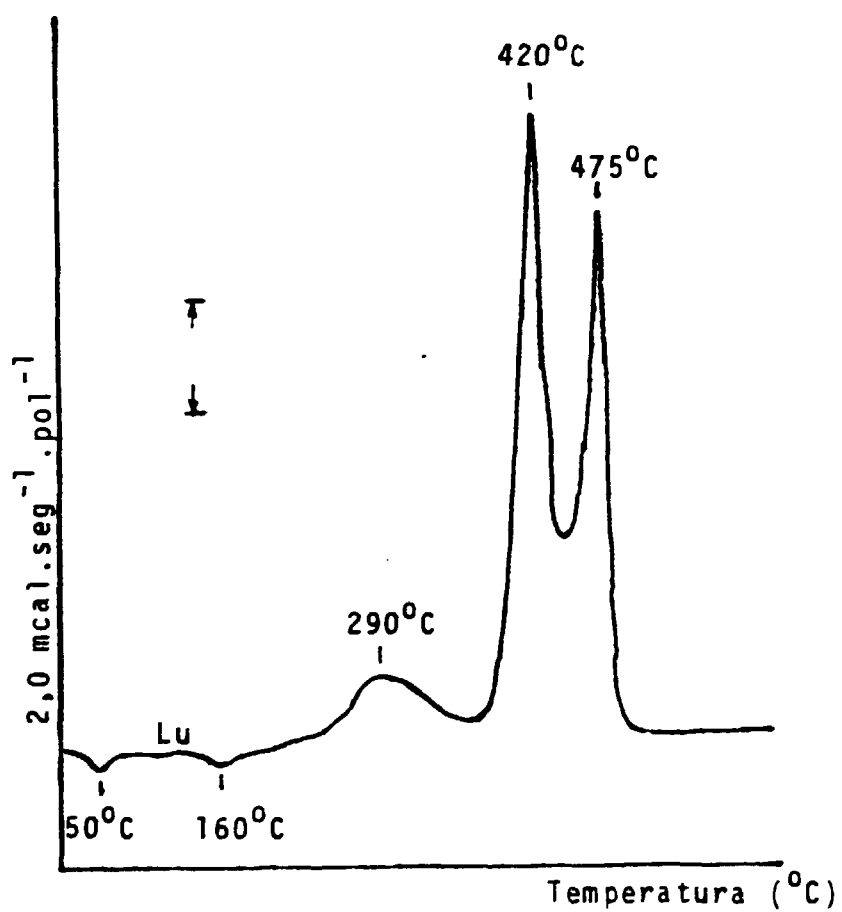


FIGURA 4.22 - Curva de calorimetria exploratória diferencial do glicohettonato de lutécio(III), 290mg; razão de aquecimento:  $10,0^{\circ}\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ ; atmosfera dinâmica: ar seco a  $100 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ .

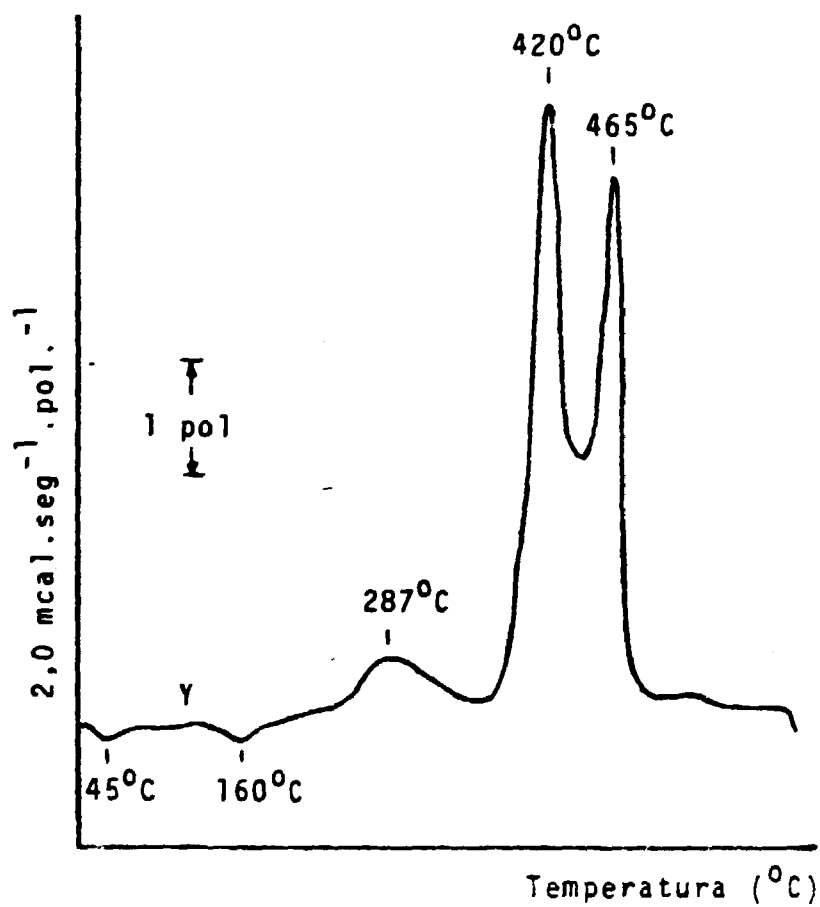


FIGURA 4.23 - Curva de calorimetria exploratória diferencial do glicohettonato de ítrio(III), 2,80mg; razão de aquecimento:  $10,0^{\circ}\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ ; atmosfera dinâmica: ar seco a  $100 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ .

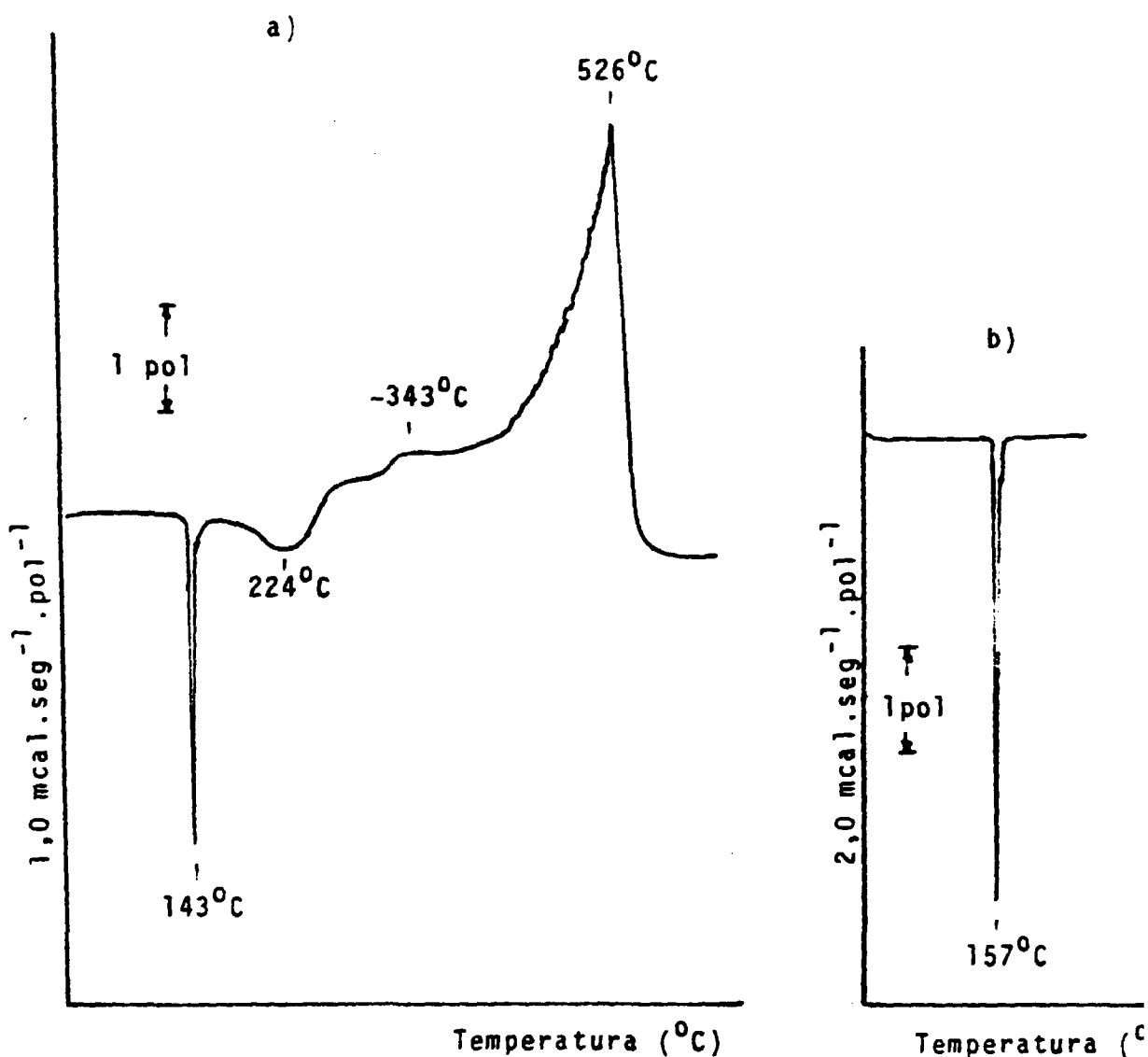


FIGURA 4.24 - Curvas de calorimetria exploratória diferencial  
 a) da glicohexona 1-4 lactona, 1,40mg; razão de aquecimento:  $10,0^{\circ}\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ ; atmosfera dinâmica: ar seco a  $100 \text{ mL min}^{-1}$ .  
 b) do índio metálico, 25,60 mg; razão de aquecimento:  $10,0^{\circ}\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ ; atmosfera estática: ar

TABELA 4.6 - Temperatura dos picos endotérmicos e exotérmicos nas curvas DSC dos glicohexonatos de lantanídeos (III) e de ítrio (III), da D-glicohexona 1-4 lactona e do pico do índio metálico padrão.

Compostos $\text{Ln}(\text{C}_7\text{H}_{13}\text{O}_8)_3$	Temperatura dos picos das curvas DSC ( $^{\circ}\text{C}$ )				
	Endotérmicos		Exotérmicos		
La	-	169	295	440	-
Ce	-	-	285	360-364 <sup>(o)</sup>	-
Pr	61	167	290	433-459 <sup>(o)</sup>	477
Nd	-	167	295	430	457
Sm	-	167	294	420	-
Eu	-	167	285	415	-
Gd	-	167	300	430	459
Tb	-	-	300	435	452
Dy	-	-	310	430	472
Ho	-	165	300	415	468
Er	-	166	303	422	474
Tm	55	162	300	418	475
Yb	55	162	300	422	475
Lu	50	160	290	420	475
Y	45	160	287	420	465
1-4 Lactona	-	143 <sup>(f)</sup>	224	343	465
In Metálico <sup>(a)</sup>	-	157 <sup>(f)</sup>	-	-	-

(a) - Temperatura de fusão do índio: 156,6  $^{\circ}\text{C}$  (13);  
 (b) - Ombro;  
 (f) - Fusão.

superpostos.

A partir dessa observação simultânea das curvas DSC pode-se, facilmente, caracterizar o glicohexonato cério (III), pelo fato de sua curva DSC apresentar um pico exotérmico agudo e muito alto a  $364^{\circ}\text{C}$  e o glicohexonato de térbio (III), por apresentar, também um pico exotérmico agudo e alto a  $433^{\circ}\text{C}$  e com um ombro a  $452^{\circ}\text{C}$ . Esses dois picos exotérmicos, provavelmente, são motivados pelas reações de oxidação que ocorrem na formação dos correspondentes óxidos ( $\text{CeO}_2$  e  $\text{Tb}_4\text{O}_7$ ).

Em seguida, destaca-se, pela facilidade em ser caracterizada, a curva DSC do glicohexonato de európio (III) pelo fato de apresentar um pico exotérmico agudo e alto a  $415^{\circ}\text{C}$ , antecedido por um pico exotérmico pequeno a  $285^{\circ}\text{C}$ , comum a todos os compostos, mas, neste caso, caracteristicamente estreito.

A curva DSC do composto de praseodímio (III) também apresenta características típicas em função da forma, tamanho e temperatura de dois picos endotérmicos e três exotérmicos e um ombro, no pico exotérmico principal. Nesse composto inicia-se o processo de duplicação do pico exotérmico principal que aparece, também, nos compostos de neodímio (III), gadolínio (III) e térbio (III)

A partir do composto de gadolínio (III), essa duplicação do pico exotérmico principal vai se acentuando. O fato da curva DSC do composto de gadolínio III apresentar os dois picos superpostos com alturas quase iguais,

permite a fácil caracterização desse composto.

Os glicohexanoatos dos lantanídeos do final da série: hólmio (III), érbio (III), túlio (III), itérbio (III) e lutécio (III) e mais o de ítrio (III), apresentam curvas DSC muito semelhantes entre si. Não obstante, a caracterização de cada composto é viável, em função da temperatura, largura e altura relativa dos dois últimos picos exotérmicos superpostos. A curva DSC do composto de ítrio (III), por comparação, poderia ser situada entre as curvas dos compostos de hólmio (III) e de érbio (III).

A curva DSC da D-glicohexanoato 1-4 lactona apresenta um pico endotérmico muito agudo a  $143^{\circ}\text{C}$ , provavelmente devido a fusão (o ponto de fusão indicado pela literatura <sup>13</sup> é  $145-148^{\circ}\text{C}$ ). A seguir, aparece outro pico endotérmico pequeno e mais aberto a  $224^{\circ}\text{C}$ , que ao retornar à linha base a ultrapassa e se eleva para formar um pequeno patamar entre  $300-325^{\circ}\text{C}$ . A partir de  $343^{\circ}\text{C}$ , a curva se eleva para formar o pico exotérmico a  $526^{\circ}\text{C}$ , que corresponde à decomposição final da 1-4 lactona.

A grande diferença entre a curva DSC da 1-4 lactona e as curvas DSC dos compostos em estudos, evidencia a força das ligações entre os íons lantanídeos (III) e o ácido glicohexanoico.

A curva DSC do índio metálico padrão, com um pico endotérmico devido à fusão a  $157^{\circ}\text{C}$ , mostra que o instrumento utilizado apresentava o eixo de temperatura bem calibrado, pois a temperatura de fusão do índio metálico é  $156,6^{\circ}\text{C}$  <sup>13</sup>.

Note-se que o exame simultâneo das curvas -TG e EDTA torna a caracterização dos compostos em estudo bem mais segura. Essa complementaridade entre esses dois métodos termoanalíticos deve-se ao fato da curva DSC corresponder à curva TG como se ela fosse a curva de sua derivada primeira, pois, indiretamente, representa perda de massa em função do tempo ou da temperatura (aquecimento linear), com a vantagem de indicar a quantidade de calor (milicalorias) associada com a perda ou ganho de massa indicada pela curva TG e, também, de acusar a ocorrência de eventos térmicos (fusão, cristalização, rearranjos cristalinos), nos quais há absorção ou libertação de calor sem, porém, haver perdas ou ganhos de massa. Essa análise simultânea das curvas TG e DSC só se complica quando ocorrem reações endo e exotérmicas total, ou parcialmente simultâneas.

Comparando-se as curvas TG e de análise térmica diferencial (DTA) dos glicohexonatos de crômio(III) e de ferro(III), descritas por DIAS <sup>2</sup>, com as curvas de TG e DSC dos compostos estudados no presente trabalho, observa-se que são totalmente diferentes, mostrando, mais uma vez, que forças de ligações diferentes modificam acentuadamente os perfis das curvas DSC e DTA.

Pode-se, também, fazer um relacionamento entre as inflexões observadas nas curvas TG, ou seja, entre os degraus de perda de massa, com os picos das curvas de DSC ou vice-versa. Assim, pode-se supor que o pequeno pico situado entre 45-61°C, que aparece nos compostos de praseodímio (III), túlio (III), itérbio (III), lutécio (III) e ítrio



(III) e ausente na 1-4 lactona, seja provocado por um resíduo cristalino. Note-se que na faixa de temperatura em que esse pico aparece não se observam perdas de massa nas curvas TG.

O pico endotérmico seguinte situado entre 160-169<sup>o</sup>C e ausente apenas nos compostos de cério(III), térbio(III) e disprósio(III), provavelmente está relacionado com a fusão dos compostos já acompanhada de uma certa decomposição correspondendo, provavelmente, à perda de água, hipótese essa que é corroborada pelas curvas TG.

O primeiro pico exotérmico que aparece entre 285-310<sup>o</sup>C em todas as curvas DSC, provavelmente é motivado por perdas simultâneas de água e gás carbônico, que estão em correspondência com o degrau de perda de massa das curvas TG situado entre 250-325<sup>o</sup>C. Nessa região, provavelmente, são contrabalançados efeitos endo e exotérmicos motivados, pela ocorrência de reações simultâneas, de tal modo que o resultado final é um pequeno pico exotérmico, porém associado a uma grande perda de massa. Essa mesma explicação justifica o fato da curva DSC do glicohexptonato de cério(III) apresentar um pico tão alto e agudo, mas com área tão pequena. Fato semelhante já foi também descrito por D'ASSUNÇÃO<sup>14</sup> com relação ao carbonato básico de cério(III).

Com relação aos picos exotérmicos finais, simples ou superpostos, a situação se inverte: pequenas perdas de massa ocorrem através de reações acentuadamente exotérmicas provocadas, provavelmente, pela rápida queima do resí-

duo final do ligante.

O primeiro desses picos exotérmicos, situado na faixa entre 415-440<sup>o</sup>C (faz exceção o composto de (III), no qual ele aparece a 360<sup>o</sup>C devido, provavelmente, a uma aceleração da termodecomposição do ligante provocada pelo calor libertado pela reação de oxidação do cério III a cérico IV) está em correspondência com a perda de massa observada nas curvas TG ao redor de 400<sup>o</sup>C.

O último pico exotérmico, entre as temperaturas de 452-472<sup>o</sup>C, ausente nas curvas DSC dos glicoheptonatos de lantânio (III), cério (III), samário (III) e európio (III) está em correspondência com o último degrau pequeno de perda de massa observado nas curvas TG, após o qual já se estabelecem os patamares correspondentes aos óxidos. Provavelmente, esse último pico exotérmico corresponde à queima final do resíduo de carbono remanescente e aparece em temperatura um pouco mais alta (526<sup>o</sup>C) na curva DSC da 1-4 lactona. Nos casos em que a última perda de massa da curva TG ocorre em uma única etapa, tal como acontece nas curvas TG dos glicoheptonatos de lantânio (III), cério (III), praseodímio (III) e samário (III), esse segundo pico não existe. Nos casos em que a última perda de massa evidencia um pequeno ombro no final, tal como ocorre nas curvas TG dos glicoheptonatos de praseodímio (III), neodímio (III), gadolínio (III) e térbio (III), começa a aparecer um pico final, agora superposto ao penúltimo. Caso a curva TG evidencie nítido degrau de perda de massa entre 400-450<sup>o</sup>C, tal como acontece no caso dos glicoheptonatos res-

tantes, os dois picos finais superpostos aparecem ambos nitidamente.

Finalmente, pode-se observar que as temperaturas do segundo pico endotérmico (que provavelmente corresponde à fusão acompanhada de decomposição) tornam-se ligeiramente menores do lantânio ao lutécio, evidenciando uma tendência característica dos compostos de séries lantanídica<sup>9,15,16</sup>.

#### 4.5 - CONSIDERAÇÕES FINAIS E SUGESTÕES PARA ESTUDOS POSTERIORES

O objetivo do presente trabalho foi a aplicação de dois métodos termoanalíticos de grande importância prática: a termogravidade e a calorimetria exploratória diferencial, no estudo da termodecomposição dos glicohettonatos de lantanídeos (III) e de ítrio (III), procurando-se, a partir dos dados obtidos, contribuir para a elucidação da composição e comportamento térmico dessa série de compostos.

Todo estudo desse tipo pode ser complementado através do emprego de outras metodologias de estudo, que, por questões de limitação de tempo e espaço e de equipamento, não ponderam ser realizadas. Pode-se, portanto, sugerir como eventual continuação do presente trabalho alguns outros temas:

- Estudo condutométrico e potenciométrico das reações entre solução de ácido glicohetônico e soluções de sais de lantanídeos (III); esse tipo de estudo poderia também ser realizado através de titulações termométricas.

Obtenção de espectros de absorção no infravermelho e de difração de raios-X dos compostos sólidos e de resíduos isolados a determinadas temperaturas, bem como de espectros de emissão fluorescente, visando obter dados sobre a estrutura desses compostos.

Utilização dos métodos de detecção ou análise de gases libertados, a fim de ampliar o conhecimento sobre as reações de termodecomposição desses compostos.

Aplicação quantitativa de calorimetria exploratória diferencial, tanto no sentido analítico lato, quanto para se determinar constantes termodinâmicas relacionadas com a termodecomposição desses compostos.

Estudos cinéticos relacionados com a reação de desidratação inicial dos glicoheptonatos.

## 5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. RATAJACZAC, S., *Ind. Chim.*, 56, 619, 35 (1969).
2. DIAS, F.A., Estudo potenciométrico, condutométrico, espectrofotométrico e termoanalítico dos glicohexonatos de íons de alguns metais de transição. Instituto de Química da Universidade de São Paulo. Tese de Doutorado (1984).
3. BIANCALANA, G.R., Estudo polarográfico de complexos de gliconato e glicohexonato com alguns cátions metálicos. Instituto de Química da Universidade de São Paulo. Dissertação de Mestrado (1974).
4. KILIANI, H., *Ber.*, 19, 767 (1886).
5. I.G. Farbehind., *Patente Britânica*, 385.973, apud *Chem. Abstr.*, 27, 4251 (1933).
6. SCHMIDT, H. e JUNG, H., *Patente Americana*, 1.893.872, apud *Chem. Abstr.*, 27, 2161 (1933).
7. LYLE, S.J. e RAHMAN, Md.M., *Talanta*, 10, 1177 (1963).
8. DUVAL, C., Inorganic Thermogravimetric Analysis, 2<sup>a</sup> ed., páginas 301 a 415, New York, Elsevier (1963).
9. IONASHIRO, M., Selenatos duplos de metais alcalinos e lantanídeos e ítrio. Tese de Doutorado, Instituto de Química da Universidade de São Paulo (1976)

10. AGOSTINI, P.R. de A., Selenatos duplos de lantanídeos, ítrio e magnésio. Tese de Doutorado, Instituto de Química da Universidade de São Paulo (1984).
11. DANTAS, J.M., Estudo e caracterização de diuranato de amônio e trióxido de urânio por termogravimetria e calorimetria exploratória diferencial. Dissertação de Mestrado, Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, Autarquia Associada à Universidade de São Paulo (1983).
12. AGOSTINI, E.de C., Selenatos de lantanídeos, ítrio e cálcio. Instituto de Química da Universidade de São Paulo. Tese de Doutorado (1981).
13. The MERCK INDEX of Chemicals and Drugs, 7<sup>a</sup> edição, Merck and Co. Inc., pg. 486 (1960).
14. D'ASSUNÇÃO, L. MOSCARDINI, Carbonatos básicos de lantanídeos e de ítrio. Instituto de Química da Universidade de São Paulo. Tese de Doutorado (1976).
15. DUSTAN, P.O., VICENTINI, G. e ZINNER, L.B., *Thermochim. Acta*, 78, 449 (1984).
16. VICENTINI, G., ZINNER, L.B. e DUSTAN, P.O., *Thermochim. Acta*, no prelo.