

**TERMODECOMPOSIÇÃO DE COMPLEXOS SÓLIDOS DE LANTANÍDIOS (III)  
E DE ÍTRIO (III) DERIVADOS DO ÁCIDO ETILENODIAMINOTETRAACÉTICO**

**AMAURI MERCADANTE**

**MASSAO IONASHIRO**  
Orientador

Dissertação apresentada ao Instituto de Química da Universidade Estadual Paulista - Campus de Araraquara, como requisito para obtenção do título de Mestre, no curso de Pós-Graduação em Química, Área de Concentração: Química Analítica.

**Araraquara - S.P.**

**1991**

**TERMODECOMPOSIÇÃO DE COMPLEXOS SÓLIDOS DE LANTANÍDIOS (III)  
E DE ÍTRIO (III) DERIVADOS DO ÁCIDO ETILENODIAMINOTETRAACÉTICO**

**AMAURI MERCADANTE**

**MASSAO IONASHIRO**

*Orientador*

Dissertação apresentada ao Instituto de Química da Universidade Estadual Paulista - Campus de Araraquara, como requisito para obtenção do título de Mestre, no curso de Pós-Graduação em Química, Área de Concentração: Química Analítica.

**Araraquara - S.P.**

**1991**

***Aos meus pais***

*A minha esposa, Cecília, aos meus filhos, Danilo e Daniel pelo amor, carinho e compreensão, sem os quais nada disso seria possível.*

*Dedico, ao Prof. Dr. Massao Ionashiro,  
pela amizade, pela excelente orienta\_  
ção, demonstrados no decorrer deste  
trabalho.*

## AGRADECIMENTOS

Ao amigo Vicente A. de Lucca Neto, pelo apoio e convívio nesse tempo.

Aos colegas, professores e funcionários do Departamento de Química Analítica deste Instituto, que de alguma forma colaboraram para a realização deste trabalho.

Ao Ricardo J. Giagio, do Departamento de Química Tecnológica e de Aplicação, pela obtenção dos difratogramas de raios -X.

Ao José Carlos Silva, pelo excelente trabalho de dactilografia.

A Maria Ivone Lazareto Leopoldo, pelo trabalho de reprogria do original datilografado.

Aos funcionários da gráfica do Campus de Araraquara - UNESP, pela impressão e encadernação dos exemplares da dissertação.

A Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo - FAPESP, por ter concedido o sistema TGS-2 (Proc. 85/0853-1), sem o qual o presente trabalho não poderia ser realizado

A CAPES pela bolsa concedida.

A todos os amigos, os quais convivi nesse pequeno espaço de tempo.

# ÍNDICE

RESUMO -----	I
ABSTRACT -----	II
I. INTRODUÇÃO E REVISÃO BIBLIOGRÁFICA -----	1
II. OBJETIVO -----	3
III. PARTE EXPERIMENTAL -----	4
III.1. REAGENTES -----	4
III.2. PREPARAÇÃO DOS CARBONATOS BÁSICOS DE LANTANÍDIOS (III) E DE ÍTRIO(III) -----	5
III.3. PREPARAÇÃO DOS COMPLEXOS SÓLIDOS DE LANTANÍDIOS (III) E ÍTRIO(III), DERIVADOS DO EDTA -----	5
III.4. ANÁLISE DOS COMPLEXOS SÓLIDOS DE LANTANÍDIOS(III) E DE ÍTRIO(III), DERIVADOS DO EDTA -----	6
IV. RESULTADOS E DISCUSSÕES -----	9
IV.1. ANÁLISE DOS COMPOSTOS SÓLIDOS DE LANTANÍDIOS(III) E DE ÍTRIO(III) DERIVADOS DO EDTA -----	9
IV.2. DIFRATOMETRIA DE RAIOS-X DOS COMPOSTOS SÓLIDOS DE LANTANÍDIOS(III) E DE ÍTRIO(III) DERIVADOS DO EDTA	12

IV.3. CURVAS TG DOS COMPOSTOS SÓLIDOS DE LANTANÍDIOS(III) E DE ÍTRIO(III) DERIVADOS DO EDTA -----	17
IV.4. CURVAS DTA DOS COMPLEXOS SÓLIDOS DE LANTANÍDIOS(III) E DE ÍTRIO(III) DERIVADOS DO EDTA -----	50
CONSIDERAÇÕES FINAIS -----	76
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS -----	79



## RESUMO

Os compostos sólidos do lantanídeos(III) e de ítrio (III) derivados do ácido etilenodiaminotetraacético foram preparados a partir dos respectivos carbonatos básicos, que foram neutralizados com quantidades estequiométrica de EDTA.

Os compostos assim obtidos, foram estudados através da complexometria com EDTA, termogravimetria (TG), análise térmica diferencial (DTA) e difratometria de raios-X.

Através dos resultados da complexometria com EDTA, curvas TG e curvas DTA, foi possível estabelecer a estequiometria dos compostos preparados, que seguiram a fórmula geral:  $H[Ln(EDTA)] \cdot nH_2O$ .

Os difratogramas de raios-X, permitiram verificar que esses compostos apresentam estruturas cristalinas.

As curvas TG e DTA, também permitiram estudar, o processo de desidratação, a estabilidade térmica e a termodecomposição dos mesmos.

## ABSTRACT

Solid state compounds of lanthanides(III) and yttrium derivated from ethylenediaminetetraacetic acid were prepared from respectives basic carbonates, that were neutralized with EDTA stoicheiometry quantities.

Complexometry with EDTA, thermogravimetry (TG), differential thermal analysis (DTA) and x-ray diffraction have been used in the study of these compounds.

The results of complexometry with EDTA as well as TG and DTA curves led to the stoicheiometry of these compounds the following general formula is obeyed:  $H[Ln(EDTA) \cdot nH_2O]$ .

X-ray powder patterns of these compounds permitted to establish two isomorphous series. The DTA and TG curves allowed us to study the dihydration process, the thermal stability and thermal decomposition of these compounds.

---

## I. INTRODUÇÃO E REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

No final da II Guerra Mundial, Schwarzenbach e seus colaboradores, publicaram os estudos físico-químicos sobre complexos metálicos com o ácido etilenodiaminotetraacético (EDTA), descreveram os compostos, inclusive medidas de suas constantes de estabilidade e mecanismo de reação.

Em 1946, eles introduziram o EDTA como agente titulante e indicadores metalocrômicos para a detecção do ponto final. Assim originou um novo ramo da análise titulométrica, envolvendo a formação de quelatos (1).

Desde sua introdução, sem dúvida o EDTA tornou-se um dos mais importantes reagente utilizado em Química. Na literatura, verifica-se que quase todos os estudos feitos com esse agente quelante, foram em solução, sendo poucos os trabalhos com os compostos no estado sólido.

Com relação aos compostos de lantanídeos - EDTA no estado sólido, os primeiros descritos, foram aqueles obtidos por Brintzinger e colaboradores que descreveram a preparação dos complexos:  $H[La(EDTA)]$ ,  $H[Nd(EDTA)]$  e  $Y[Y(EDTA)_3]$  (2).

Quelatos de lantanídeos - EDTA no estado sólido,  $H[Ln(EDTA)]$ , Ln = Ce ao Lu, também foram preparados e estudados através da termogravimetria, infravermelho e raios-X (3). Nesses estudos os autores investigaram a maneira como esses íons metálicos encontram-se coordenados ao EDTA. Os estudos termogravimétricos, foram realizados para investigar a maneira como a água en

contra-se ligado à molécula do quelato, evidenciando que o monohidrato encontra-se fortemente ligado.

Complexos sólidos,  $H[Nd(EDTA)] \cdot H_2O$ ,  $M[Nd(EDTA)] \cdot nH_2O$ , onde  $M = Li, Na, Rb, Cs$  e  $n = 4,8, 8,5$  e  $4$  respectivamente, foram preparados e estudados através da termogravimetria, análise térmica diferencial e análise de gás desprendido (4). Nesse estudo foi investigado a desidratação, estabilidade térmica, bem como os produtos de termodecomposição desses compostos.

Complexos sólidos,  $H[Dy(EDTA)] \cdot 2H_2O$  e de outros metais, como o  $Ca, Ba, Co, Cu, Ni$  e  $Sb$ , foram preparados e estudados através da termogravimetria em atmosfera de ar e de nitrogênio (5). O objetivo desse estudo foi investigar a estabilidade térmica desses compostos.

Durante a revisão bibliográfica, verificou-se que, nenhuma referência foi encontrada sobre estudo sistemático de todos os compostos da série lantanídica com EDTA, utilizando-se a técnica termogravimétrica e análise térmica diferencial, no estudo a termodecomposição desses compostos.

## II. OBJETIVO

O presente trabalho tem por objetivo, a preparação de complexos sólidos de íons lantanídeos(III) (exceto promécio), e de ítrio(III) derivados do ácido etilenodiaminotetraacético; estudar através de métodos convencionais, termogravimetria (TG), análise térmica diferencial (DTA) e difratometria de raios-X, os compostos preparados. Através dos resultados, obtidos, procurar estabelecer a estequiometria desses complexos em estudo, verificar o isomorfismo, o processo de desidratação, a estabilidade térmica e a termodecomposição dos mesmos.

### III. PARTE EXPERIMENTAL

#### III.1. REAGENTES

Os reagentes utilizados na obtenção dos compostos: Lantanídios(III)-EDTA e Ítrio(III)-EDTA, bem como aqueles utilizados em suas análises estão contidos na tabela 1.

TABELA 1 - Reagentes utilizados na síntese e análise dos compostos.

REAGENTES	PROCEDÊNCIA
Óxidos de lantanídios(III) e ítrio(III)	SIGMA
Nitrato de cério(III) $[Ce(NO_3)_3 \cdot 6H_2O]$	INLAB
Ácido clorídrico concentrado	MERCK
Peróxido de Hidrogênio	MERCK
Uréia	VETEC
Acetato de Amônio	REAGEN
Ácido Nítrico	MERCK
EDTA	MERCK
Alaranjado de xilenol	MERCK
Vermelho de metila	MERCK
Ácido oxálico	ACS

### III.2. PREPARAÇÃO DOS CARBONATOS BÁSICOS DE LANTANÍDIOS(III) E DE ÍTRIO(III).

Os carbonatos básicos de lantanídeos(III) e de ítrio(III), foram preparados utilizando-se a técnica da precipitação em meio homogêneo com uréia, seguindo o procedimento já descrito na literatura (6).

### III.3. PREPARAÇÃO DOS COMPLEXOS SÓLIDOS DE LANTANÍDIOS(III) E ÍTRIO(III), DERIVADOS DO EDTA.

Cerca de 0,5 g dos respectivos carbonatos básicos de lantanídeos(III) e de ítrio(III), foram transferidos para bequer de 150 mL, adicionando-se cerca de 50 mL de água destilada. A suspensão desses carbonatos básicos foi neutralizada com quantidade quase estequiométrica de EDTA sob agitação constante até a suspensão tornar-se límpida. Adicionou-se então um ligeiro excesso de EDTA mantendo-se a solução sob agitação constante.

A seguir o sistema foi filtrado em placa de vidro sinterizado, e a solução evaporada em banho-maria até quase secura, transferido para frasco de vidro e guardados em dessecador contendo cloreto de cálcio anidro.

#### III.4. ANÁLISES DOS COMPLEXOS SÓLIDOS DE LANTANÍDIOS(III) E DE ÍTRIO(III), DERIVADOS DO EDTA.

##### III.4.1. Determinação de Água nos Complexos Preparados.

O número de moléculas de água nos complexos sólidos preparados, foram determinados através das curvas TG.

##### III.4.2. Determinação dos Íons Lantanídios(III) e Ítrio(III).

Os íons lantanídios(III) e ítrio(III), foram determinados através das curvas TG e complexometria com EDTA, utilizando-se o alaranjado de xilenol como indicador (7).

Na determinação desses íons através da complexometria, cerca de 0,3 g dos compostos preparados, foram pesados com precisão de 0,1 mg e calcinados a 900°C em cadinho de Pt. A seguir os respectivos óxidos foram dissolvidos com solução de ácido clorídrico concentrado, evaporados até quase secura para a eliminação do ácido clorídrico em excesso, transferidos para balão volumétrico de 100 mL, completados com água e homogeneizados.

No caso do resíduo de cério,  $CeO_2$ , houve a necessidade de adicionar em torno de 2 mL de peróxido de hidrogênio 30% m/v.



### III.4.3. Termogravimetria/Termogravimetria Derivada (TG/DTG).

As curvas termogravimétrica/termogravimétrica derivada (curva TG/DTG), foram obtidas na termobalança TGS-2, da Perkin-Elmer Corporation, capaz de operar até a temperatura de 1000°C.

Esse equipamento possui um forno com elemento aquecedor de platina; auto balança à vácuo modelo AR-2, com capacidade máxima de 5 g e sensibilidade de 0,1 micrograma e o módulo FDC-1, para o registro direto da derivada. O registrador é do tipo X-Y, modelo 056 da Hitachi, pena dupla com marcador de temperatura e que registra simultaneamente,  $dm$ ,  $dm/dt \times T$ . Todo controle do sistema TGS-2 é feito através do microprocessador System-4.

As curvas TG/DTG foram obtidas utilizando-se razão de aquecimento de 20°C min<sup>-1</sup>, velocidade de registro de 5 mm min<sup>-1</sup> e fundo de escala de 10,00 mg (uma polegada de deslocamento de traço igual a 1,00 mg). A atmosfera do forno utilizada foi de ar sintético, com vazão média de 5 cm<sup>3</sup> min<sup>-1</sup>, e a massa da amostra utilizada foi da ordem de 7 mg.

### III.4.4. Análise Térmica Diferencial (DTA).

As curvas térmicas diferenciais ou curvas DTA, foram obtidas no equipamento de análise térmica diferencial, modelo

DTA-1700 da Perkin-Elmer Corporation. Esse instrumento possui um forno capaz de operar até a temperatura de  $1500^{\circ}\text{C}$ , e está acoplado ao sistema TGS-2, já descrito anteriormente.

O suporte de amostra e de referência possui dois cadinhos de alumina, ou platina. O controle e medição de temperatura é feito utilizando-se termopares de Pt/Pt-Rh 13%.

As curvas DTA, foram obtidas utilizando-se razão de aquecimento de  $20^{\circ}\text{C min}^{-1}$ ; velocidade de registro de  $5 \text{ mm min}^{-1}$ ; atmosfera de forno foi de ar sintético com vazão média de  $30 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$  e a massa da amostra utilizada variou entre 7-8 mg.

#### III.4.5. Difratometria de Raios-X.

Os difratogramas de raios-X, pelo método do pó, foram obtidos no difratômetro horizontal HGZ 4/8 da RDA, com contador proporcional e discriminador de altura de pulsos em montagem Bragg-Bretano. O tubo utilizado foi de cobre, submetido a 36 KV, 20 mA, filtro de níquel, fornecendo radiação  $\text{CuK}\alpha$ ,  $\lambda = 1,5418\text{\AA}$ , com exposição até  $60^{\circ}(2\theta)$ .

A determinação das distâncias interplanares ( $d_{hkl}$ ) foi efetuada com base na tabela específica para o cobre, da National Bureau of Standards Applied Mathematics.

As intensidades das linhas foram avaliadas, atribuindo-se o valor 100 para a linha mais intensa.

## IV. RESULTADOS E DISCUSSÕES

### IV.1. ANÁLISE DOS COMPOSTOS SÓLIDOS DE LANTANÍDIOS(III) E DE ÍTRIO(III) DERIVADOS DO EDTA.

Na tabela 2 à página , encontram-se os resultados das determinações dos íons lantanídeos(III) e de ítrio(III), obtidos da complexometria com EDTA e das curvas TG. Desses resultados verifica-se que os mesmos mostraram-se concordantes, com discrepância não superior a 0,4%.

Na tabela 3 à página , encontram-se os resultados das determinações dos teores de ligante e de água, obtidos das curvas TG. Nessa tabela verifica-se que a determinação do teor de água e do ligante, só foram possíveis nos compostos das terras ítricas (Eu - Lu e Y), onde o processo de desidratação ocorre antes da termodecomposição do ligante. No caso dos compostos das terras cêricas (La-Sm), como o processo de desidratação só ocorre acompanhada da termodecomposição do ligante, as curvas TG só possibilitaram determinar a perda total do ligante e água.

Através do resultados da tabela 2 e 3, foi possível estabelecer a estequiometria desses compostos que concordam com a seguinte composição:  $H[Ln(EDTA)].nH_2O$ ; Ln = lantanídeos(III) e ítrio(III), n = 1 (La-Nd), n = 2 (Sm-Ho-Tm), n = 2,5 (Er, Lu, Y); n = 3 (Yb). A proposição  $H[Ln(EDTA)]$ , baseou-se nos trabalhos já descritos na literatura, (2,3).

TABELA 2 - Resultados das análises dos íons lantanídeos(III) e de ítrio(III) nos complexos sólidos  $H[Ln(EDTA)] \cdot nH_2O$ ,

COMPOSTO	% Ln (Teórico)	% Ln (TG)	% Ln (EDTA)
$H[La(EDTA)] \cdot H_2O$	31,13	31,06	30,96
$H[Ce(EDTA)] \cdot H_2O$	31,32	30,67	30,58
$H[Pr(EDTA)] \cdot H_2O$	31,44	31,93	32,10
$H[Nd(EDTA)] \cdot H_2O$	31,95	31,35	31,41
$H[Sm(EDTA)] \cdot 2H_2O$	31,62	30,91	30,98
$H[Eu(EDTA)] \cdot 2H_2O$	31,84	31,40	31,11
$H[Gd(EDTA)] \cdot 2H_2O$	32,59	32,56	32,28
$H[Tb(EDTA)] \cdot 2H_2O$	32,82	32,52	32,31
$H[Dy(EDTA)] \cdot 2H_2O$	33,31	33,28	33,26
$H[Ho(EDTA)] \cdot 2H_2O$	33,64	33,69	33,37
$H[Er(EDTA)] \cdot 2,5H_2O$	33,35	33,36	33,43
$H[Tm(EDTA)] \cdot 2H_2O$	34,18	34,56	34,72
$H[Yb(EDTA)] \cdot 3H_2O$	33,51	33,08	33,26
$H[Lu(EDTA)] \cdot 2,5H_2O$	34,35	34,81	34,54
$H[Y(EDTA)] \cdot 2,5H_2O$	21,01	21,19	20,86

TABELA 3 - Resultados dos teores de ligantes e água obtidos através das curvas TG.

COMPOSTOS	% HEDTA H <sub>2</sub> O (Teór.)	% HEDTA H <sub>2</sub> O (TG)	% HEDTA (Teór.)	% HEDTA (TG)	% H <sub>2</sub> O (Teór.)	% H <sub>2</sub> O (TG)
H[La(EDTA)] . H <sub>2</sub> O	63,49	63,57				
H[Ce(EDTA)] . H <sub>2</sub> O	61,53	62,32				
H[Pr(EDTA)] . H <sub>2</sub> O	62,02	61,43				
H[Nd(EDTA)] . H <sub>2</sub> O	62,74	63,44				
H[Sm(EDTA)] . 2H <sub>2</sub> O	63,34	64,16				
H[Eu(EDTA)] . 2H <sub>2</sub> O	63,13	63,54	55,58	55,84	7,75	7,79
H[Gd(EDTA)] . 2H <sub>2</sub> O	62,44	62,15	54,97	54,58	7,47	7,60
H[Tb(EDTA)] . 2H <sub>2</sub> O	61,40	61,75	53,95	54,45	7,44	7,30
H[Dy(EDTA)] . 2H <sub>2</sub> O	61,77	61,81	54,38	54,17	7,39	7,64
H[Ho(EDTA)] . 2H <sub>2</sub> O	61,46	61,40	54,11	53,42	7,35	7,53
H[Er(EDTA)] . 2,5H <sub>2</sub> O	61,87	61,85	52,88	52,73	8,98	9,11
H[Im(EDTA)] . 2H <sub>2</sub> O	60,96	60,53	53,67	53,29	7,29	7,24
H[Yb(EDTA)] . 3H <sub>2</sub> O	61,84	62,43	51,37	52,05	10,47	10,27
H[Lu(EDTA)] . 2,5H <sub>2</sub> O	60,93	60,42	52,08	51,39	8,85	9,03
H[Y(EDTA)] . 2,5H <sub>2</sub> O	73,32	73,09	62,68	62,16	10,64	10,92

#### IV.2. DIFRATOMETRIA DE RAIOS-X DOS COMPOSTOS SÓLIDOS DE LANTANÍDIOS(III) E DE ÍTRIO(III) DERIVADOS DO EDTA.

Na figura 1 a página 13, encontram-se os difratogramas de raios-X, pelo método do pó, dos complexos no estado sólido:  $H[La(EDTA)].H_2O$ ,  $H[Pr(EDTA)].H_2O$  e  $H[Dy(EDTA)].2H_2O$ , como representativo da série estudada.

Nas tabelas 4 a 6 às páginas 14-16, encontram-se os valores das intensidades relativas dos picos ( $I/I_0$ ) e das distâncias interplanares ( $d$ ) obtidas a partir dos ângulos  $2\theta$  observados nos difratogramas de raios-X dos compostos preparados.

Como pode ser observado na figura 1 os difratogramas de raios-X apresentaram bandas intensas e estreitas, características de substâncias cristalinas. Com base nesses difratogramas foi possível estabelecer duas séries isomorfas. A primeira constituída pelos compostos das terras cêricas, tabela 4 e a segunda série isomorfa, constituído pelos compostos das terras ítricas (Eu, Lu e Y), tabela 5 e 6.

As duas séries isomorfas observadas, concordam com a literatura (2,3), porém os valores de  $I/I_0$  e  $d(\text{Å})$  dos compostos de neodímio e de samário descritos na literatura (8), assemelham mais aos valores do composto de praseodímio do que os de neodímio e samário, do presente trabalho.

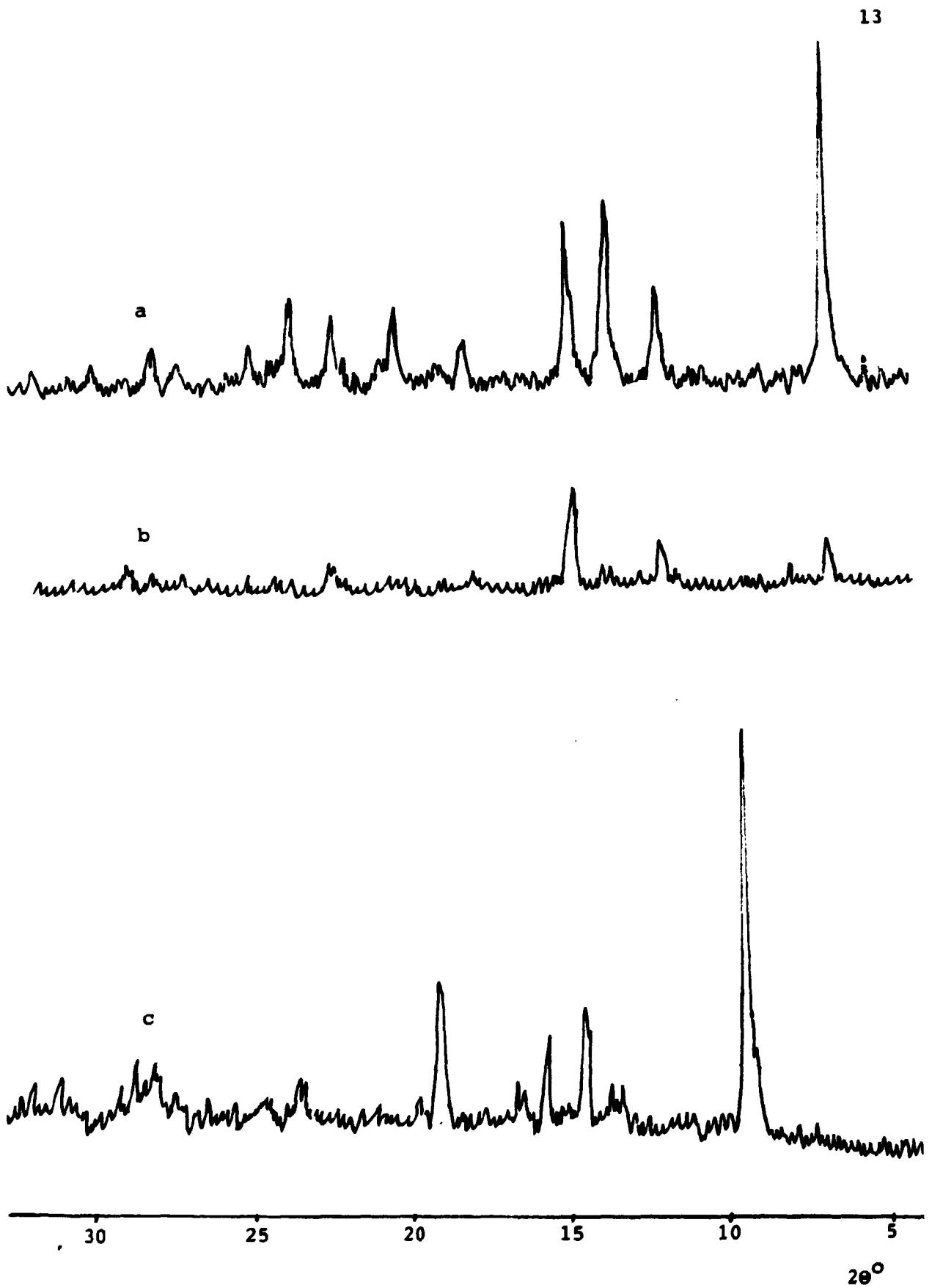


FIGURA 1 - Difratoigramas de raios-X pelo método do pó.

a)  $\text{H}[\text{La}(\text{EDTA})] \cdot \text{H}_2\text{O}$ ; b)  $\text{H}[\text{Pr}(\text{EDTA})] \cdot \text{H}_2\text{O}$ ;

c)  $\text{H}[\text{Dy}(\text{EDTA})] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ .

TABELA 4 - Valores de  $I/I_0$  e  $d(\text{\AA})$  calculados a partir dos ângulos  $2\theta$  obtidos dos difratogramas de raio-X dos compostos  $H[\text{Ln}(\text{EDTA})] \cdot n\text{H}_2\text{O}$ .

$H[\text{La}(\text{EDTA})] \cdot \text{H}_2\text{O}$		$H[\text{Ce}(\text{EDTA})] \cdot \text{H}_2\text{O}$		$H[\text{Nd}(\text{EDTA})] \cdot \text{H}_2\text{O}$		$H[\text{Sm}(\text{EDTA})] \cdot \text{H}_2\text{O}$		$H[\text{Pr}(\text{EDTA})] \cdot \text{H}_2\text{O}$	
$I/I_0$	$d(\text{\AA})$	$I/I_0$	$d(\text{\AA})$	$I/I_0$	$d(\text{\AA})$	$I/I_0$	$d(\text{\AA})$	$I/I_0$	$d(\text{\AA})$
100	13,05	100	12,99	100	12,99	100	12,99	46	13,10
26	7,37	23	7,37	33	7,37	29	7,31	20	11,04
52	6,55	58	6,55	75	6,46	76	6,46	46	7,69
45	5,98	61	6,00	92	5,94	88	5,86	100	5,90
19	4,34	27	4,34	40	4,31	41	4,31	20	4,46
16	3,97	19	3,95	42	3,93	34	3,93	25	3,91
21	3,75	36	3,75	50	3,72	38	3,72	27	3,06



TABELA 5 - Valores de  $I/I_0$  e  $d(\text{\AA})$  calculados a partir dos ângulos  $2\theta$  obtidos dos difratogramas de raio-X dos compostos  $H[\text{Ln}(\text{EDTA})] \cdot n\text{H}_2\text{O}$ .

$H[\text{Eu}(\text{EDTA})] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$		$H[\text{Gd}(\text{EDTA})] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$		$H[\text{Tb}(\text{EDTA})] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$		$H[\text{Dy}(\text{EDTA})] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$		$H[\text{Ho}(\text{EDTA})] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	
$I/I_0$	$d(\text{\AA})$	$I/I_0$	$d(\text{\AA})$	$I/I_0$	$d(\text{\AA})$	$I/I_0$	$d(\text{\AA})$	$I/I_0$	$d(\text{\AA})$
100	9,50	100	9,40	100	9,30	100	9,30	100	9,30
23	6,65	10	6,65	18	6,65	9	6,60	36	6,60
26	6,15	11	6,15	11	6,10	31	6,15	46	6,06
26	5,64	12	5,68	10	5,68	24	5,60	41	5,60
61	4,67	44	4,67	24	4,67	40	4,64	16	4,60
26	3,19	13	3,21	13	3,16	18	3,15	47	3,14
23	3,11	22	3,11	10	3,10	19	3,10	24	3,09

TABELA 6 - Valores de  $I/I_0$  e  $d(\text{\AA})$  calculados a partir dos ângulos  $2\theta$  obtidos dos difratogramas de raios-X dos compostos  $H[\text{Ln}(\text{EDTA})] \cdot n\text{H}_2\text{O}$ .

$H[\text{Er}(\text{EDTA})] \cdot 2,5\text{H}_2\text{O}$		$H[\text{Tm}(\text{EDTA})] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$		$H[\text{Yb}(\text{EDTA})] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$		$H[\text{Lu}(\text{EDTA})] \cdot 2,5\text{H}_2\text{O}$		$H[\text{Y}(\text{EDTA})] \cdot 2,5\text{H}_2\text{O}$	
$I/I_0$	$d(\text{\AA})$	$I/I_0$	$d(\text{\AA})$	$I/I_0$	$d(\text{\AA})$	$I/I_0$	$d(\text{\AA})$	$I/I_0$	$d(\text{\AA})$
100	9,20	100	9,20	100	9,20	100	9,20	100	9,20
9	6,60	6	6,60	6	6,55	22	6,55	11	6,60
18	6,06	7	6,06	13	5,98	23	6,06	23	6,06
13	5,60	6	5,57	11	5,53	22	5,53	18	5,60
20	4,60	11	4,60	39	4,60	27	4,57	24	4,60
11	3,11	6	3,14	9,5	3,11	18	3,17	13	3,15
6	3,06	3	3,08	5	3,06	6	2,82	11	3,08

### IV.3. CURVAS TG DOS COMPOSTOS SÓLIDOS DE LANTANÍDIOS(III) E DE ÍTRIO(III) DERIVADOS DO EDTA.

As curvas TG dos compostos sólidos de lantanídeos (III) e de ítrio(III), derivados do ácido etilenodiaminotetraacético, encontram-se nas figuras 2 a 16.

Nessas curvas observam-se perdas de massa que ocorrem em etapas entre as temperaturas de 40°C a 740°C. O aspecto geral dessas curvas, apresentam semelhança entre si, apenas nos compostos das terras ítricas (Eu, Lu e Y), enquanto que nos compostos das terras cêricas (La-Sm), essa semelhança só é observada na primeira etapa da termodecomposição.

Nos compostos das terras cêricas (La-Sm), verifica-se que a desidratação ocorre acompanhada da termodecomposição desses compostos, evidenciando que essa água encontra-se fortemente ligada. Essa observação já descrito na literatura, sugeriu que essa água encontra-se coordenada, satisfazendo a sexta coordenação desses íons lantanídeos, uma vez que o hidrogênio ácido bloqueia o grupo carboxílico da coordenação (3). Nos compostos das terras ítricas (Eu, Lu e Y) a desidratação ocorre antes da termodecomposição.

As curvas TG, também permitiram verificar que as perdas de massa observadas em cada etapa e/ou temperaturas onde elas ocorrem são características de cada composto. Através dessas perdas de massa as curvas TG também permitiram verificar que na termodecomposição desses compostos (exceto para o composto de cério), durante a primeira perda de massa provocada pela pirólise

do ligante, ocorre a formação de carbonato acompanhada de resíduo carbonizado.

A presença de carbonato e de resíduo carbonizado, foram confirmados aquecendo-se amostras desses compostos em cadinho de platina em mufla elétrica, até a temperatura indicada pela curva TG. Assim o resíduo remanescente depois de transferido para tubo de ensaio e adicionando solução diluída de ácido clorídrico, observou-se uma forte efervescência, característico de desprendimento de  $\text{CO}_2$  e com a solução contendo um resíduo negro em suspensão.

Como já mencionado anteriormente, apesar dessas curvas apresentarem certas semelhanças entre si, as mesmas serão discutidas e apresentadas separadamente.

Quelato Ácido de Lantânio e EDTA -  $H[La(EDTA)] \cdot H_2O$

Na curva TG do quelato ácido de lantânio, figura 2, página 20, verifica-se perdas de massa em duas etapas consecutivas, entre as temperaturas de  $120^{\circ}C$  e  $740^{\circ}C$ . A primeira perda observada até  $350^{\circ}C$ , a termodecomposição inicia-se através de um processo lento (até  $320^{\circ}C$ ), seguido de um processo rápido. Nessa etapa ocorre a perda de 42,14% da massa inicial que é atribuída a desidratação e pirólise de:  $2CH_2N$ ,  $CH_2COO^-$ ,  $CH_2COOH$  e formação de carbonato de lantânio, acompanhada de 6,5% de resíduo carbonizado.

A segunda perda de massa observada entre  $350^{\circ}C$  e  $740^{\circ}C$ , a termodecomposição ocorre através de um processo lento. Essa etapa que corresponde a perda de 21,43% da massa inicial, atribui-se a pirólise do resíduo carbonizado e termodecomposição do carbonato a óxido de lantânio,  $La_2O_3$ . Nessa etapa, a curva TG não evidencia a formação do intermediário,  $La_2O_2CO_3$ , estável até a temperatura de  $579^{\circ}C$  (6). Isso provavelmente se deve ao fato da pirólise do resíduo carbonizado e a termodecomposição do carbonato de lantânio ocorrerem simultaneamente.

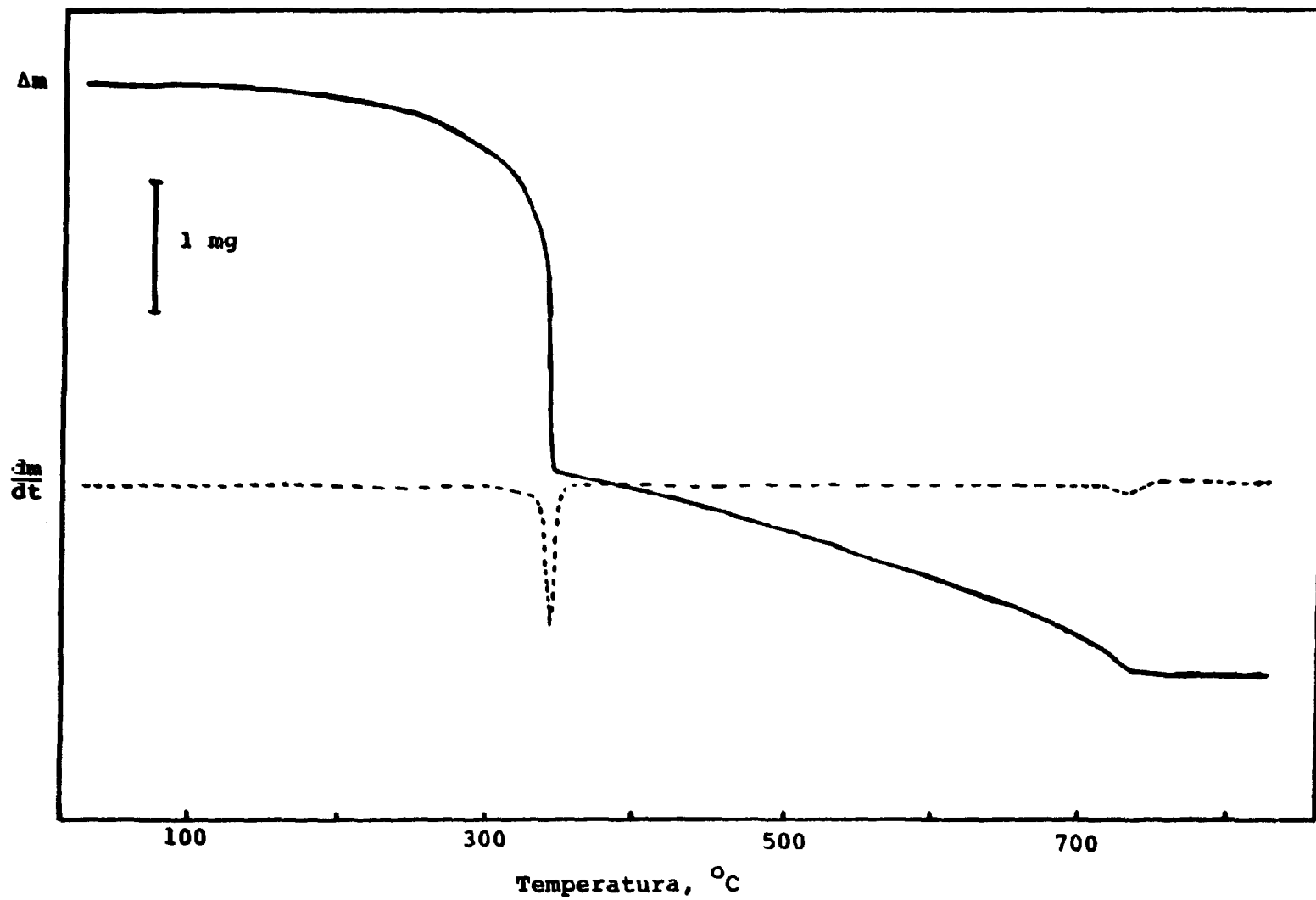


FIGURA 2 - Curvas TG/DTG do  $\text{H[La(ELTA)]}\cdot\text{H}_2\text{O}$ ,  $m = 7,00 \text{ mg}$ , razão de aquecimento:  $20^\circ\text{C min}^{-1}$ , velocidade de registro:  $5 \text{ mm min}^{-1}$ , fluxo de ar sintético:  $\sim 5 \text{ mL min}^{-1}$ .

Quelato Ácido de Cério e EDTA -  $H[Ce(EDTA)].H_2O$

Na curva TG do quelato ácido de cério, figura 3, página 22, verifica-se que a perda de massa ocorre em uma única etapa entre as temperaturas de  $80^{\circ}C$  e  $310^{\circ}C$ . Nessa curva observa-se também que essa perda inicia-se através de um processo lento ( $\sim 240^{\circ}C$ ), atribuído a desidratação e termodecomposição inicial do ligante; seguido de uma perda rápida onde ocorre a pirólise total do ligante com formação do óxido de Cério IV,  $CeO_2$ .

A perda de massa em uma única etapa e em temperatura muito menor que os demais compostos estudados, sem dúvida deve-se à reação de oxidação do Ce III  $\rightarrow$  Ce IV, (exotérmico), que contribui para a combustão da matéria orgânica que também é exotérmico.

A menor estabilidade dos compostos de Ce(III) já havia sido observado em todos os demais compostos já preparados e estudados (6,9-12).

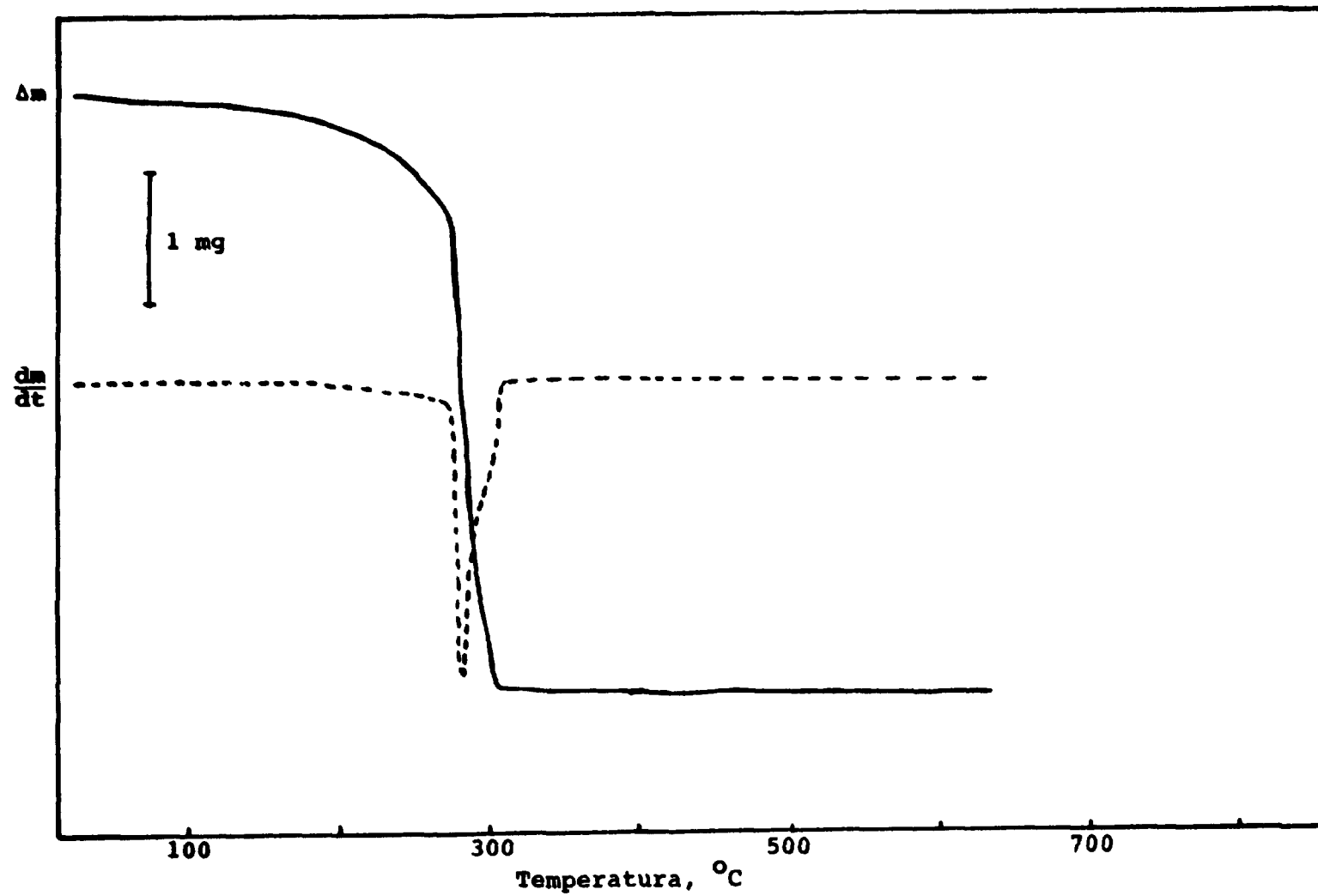


FIGURA 3 - Curvas TG/DTG do  $\text{H}[\text{Ce}(\text{EDTA})] \cdot \text{H}_2\text{O}$ ,  $m = 7,14 \text{ mg}$ , razão de aquecimento:  $20^\circ\text{C min}^{-1}$ , velocidade de registro:  $5 \text{ mm min}^{-1}$ , fluxo de ar sintético:  $5 \text{ mL min}^{-1}$ .



Quelato Ácido de Praseodímio e EDTA -  $H[Pr(EDTA)] \cdot H_2O$

Na curva TG do quelato ácido de praseodímio, figura 4, página 24, a perda de massa ocorre em quatro etapas consecutivas entre as temperaturas de  $100^{\circ}C$  e  $590^{\circ}C$ . A primeira perda observada até  $370^{\circ}C$ , a termodecomposição inicia-se através de um processo lento (até  $340^{\circ}C$ ), seguido de um processo rápido. Nessa etapa ocorre a perda de 38,57% da massa inicial, atribuída a desidratação e pirólise de:  $2(-CH_2N-)$ ,  $-CH_2-COO^-$ ,  $-CH_2COOH$  e formação de carbonato de praseodímio, acompanhada de ~8% de resíduo carbonizado.

A segunda perda de massa observada entre  $370^{\circ}C$  e  $470^{\circ}C$ , a termodecomposição ocorre através de um processo rápido com perda de 9,29%, atribuído a termodecomposição do carbonato de praseodímio com a formação do composto intermediário,  $Pr_2O_2CO_3$ .

A terceira perda de massa observada entre  $470^{\circ}C$  e  $540^{\circ}C$ , a termodecomposição ocorre através de um processo mais lento, também com perda de 9,29%, atribuído a termodecomposição do  $Pr_2O_2CO_3$  a  $Pr_2O_{(2+x)}(CO_3)_{1-x}$  e pirólise do material carbonizado.

A última etapa observada entre  $540^{\circ}C$  e  $590^{\circ}C$ , que ocorre através de um processo muito lento, com a perda de 4,29%, atribui-se a termodecomposição do  $Pr_2O_{(2+x)}(CO_3)_{1-x}$  a óxido,  $Pr_6O_{11}$ .

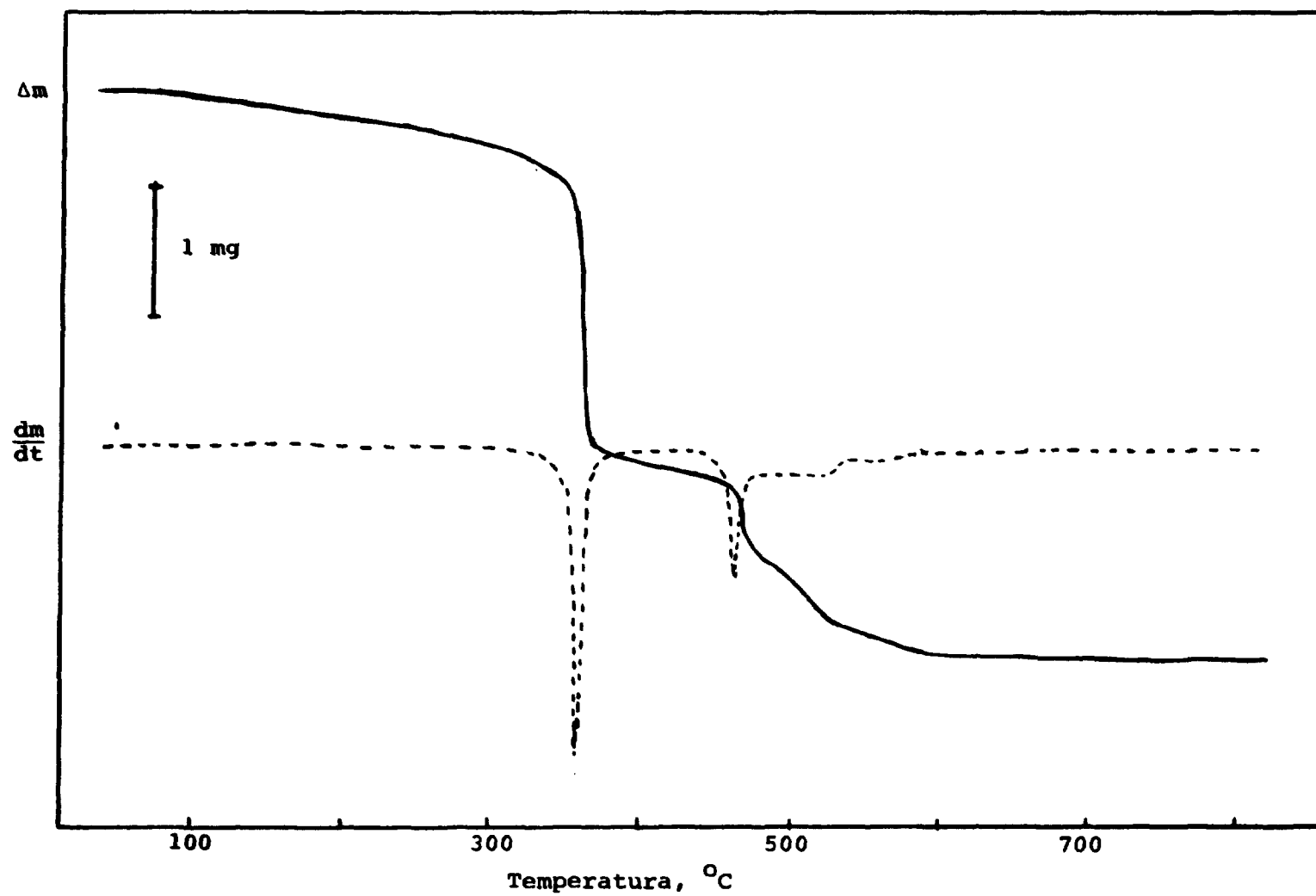


FIGURA 4 - Curvas TG/DTG do  $\text{H}[\text{Pr}(\text{EDTA})]\cdot\text{H}_2\text{O}$ ,  $m = 7,00 \text{ mg}$ , razão de aquecimento:  $20^\circ\text{C min}^{-1}$ , velocidade de registro:  $5 \text{ mm min}^{-1}$ , fluxo de ar sintético:  $5 \text{ mL min}^{-1}$ .

Quelato Ácido de Neodímio e EDTA -  $H[Nd(EDTA)].H_2O$

Na curva TG do quelato ácido de neodímio, figura 5, página 26, verifica-se perdas de massa em três etapas consecutivas entre  $160^{\circ}C$  e  $670^{\circ}C$ . A primeira perda que ocorre até  $370^{\circ}C$ , inicia-se através de um processo lento (até  $340^{\circ}C$ ), seguido de um processo rápido com perda de 44,34% do complexo. Essa etapa atribui-se a desidratação acompanhada da pirólise de  $-CH_2N$ ,  $-CH_2$ ,  $-CH_2COO^-$ , com formação de carbonato de neodímio e ~4,5% de resíduo carbonizado.

A segunda etapa observada entre  $370^{\circ}C$  e  $600^{\circ}C$  a perda de massa ocorre através de um processo lento, com perda de 14,32%, atribuído à termodecomposição do carbonato a  $Nd_2O_2CO_3$ , acompanhada da pirólise do resíduo carbonizado.

A última perda de massa observada entre  $600^{\circ}C$ - $670^{\circ}C$ , que também ocorre através de um processo lento, com perda de 4,77%, atribui-se a termodecomposição do dioxicarbonato de neodímio,  $Nd_2O_2CO_3$  a óxido de neodímio,  $Nd_2O_3$ .

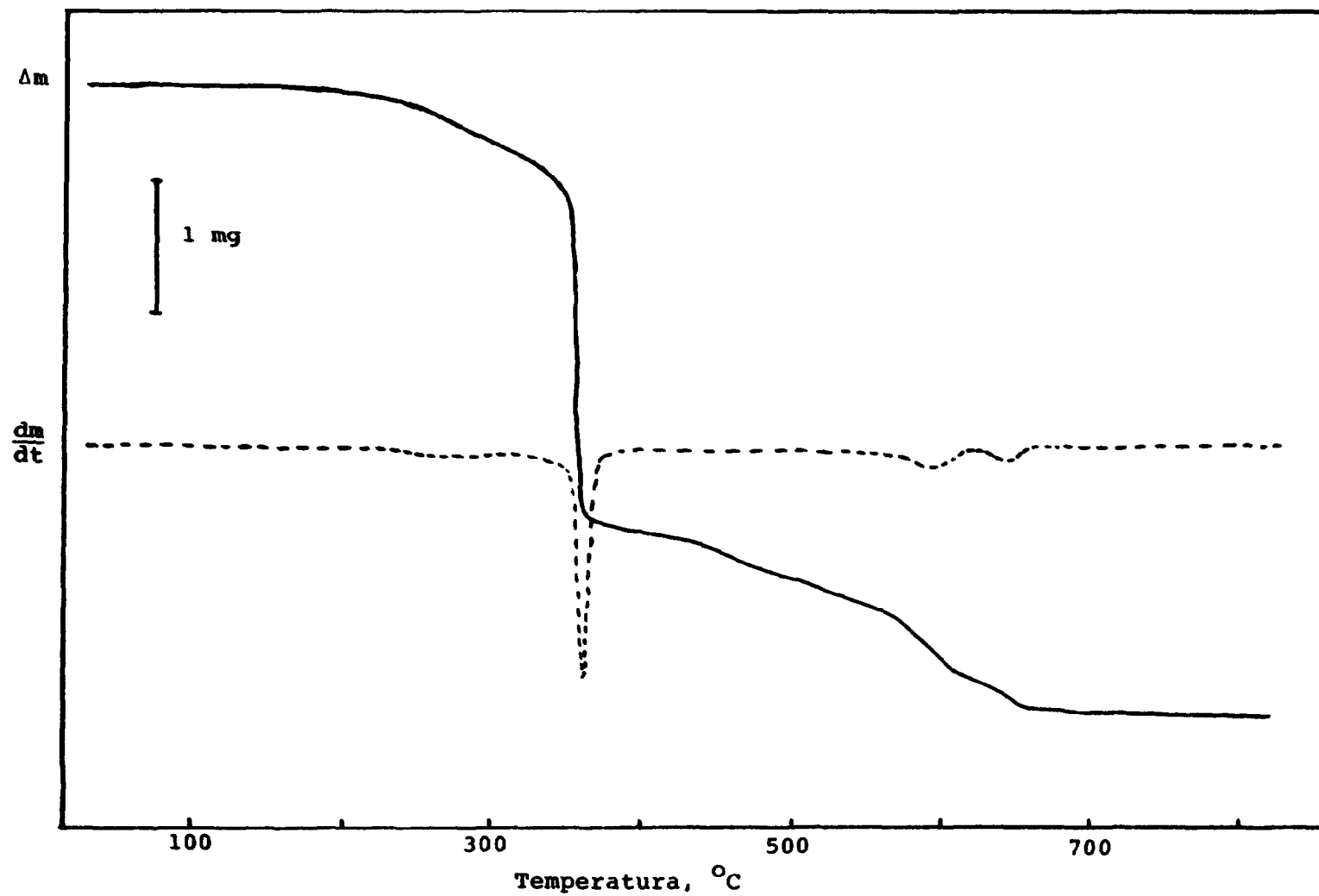


FIGURA 5 - Curvas TG/DTG do  $\text{H}[\text{Nd}(\text{EDTA})]\cdot\text{H}_2\text{O}$ ,  $m = 7,33 \text{ mg}$ , razão de aquecimento:  $20^\circ\text{C min}^{-1}$ , velocidade de registro:  $5 \text{ mm min}^{-1}$ , fluxo de ar sintético:  $5 \text{ mL min}^{-1}$ .

Quelato Ácido de Samário e EDTA -  $H[Sm(EDTA)].2H_2O$

Na curva TG do quelato ácido de samário, figura 6, página 28, a termodecomposição ocorre em quatro etapas consecutivas entre as temperaturas de 210°C e 640°C. A primeira perda de massa observada até 260°C, com perda de 4,18%, atribui-se a eliminação de uma molécula de água.

A segunda perda de massa observada entre 260°C e 410°C, a termodecomposição a princípio ocorre através de um processo lento (até 360°C), seguido de um outro rápido. Nessa etapa a perda de 38,35%, atribui-se a desidratação e pirólise de:  $2(-CH_2N-)$ ,  $-CH_2COOH$ ,  $-CH_2COO^-$ , com formação de carbonato de samário, acompanhada de ~7,7% de resíduo carbonizado.

A terceira etapa observada entre 410°C e 470°C, com perda de 14,64% atribuído à termodecomposição do carbonato a dioxicarbonato de samário,  $Sm_2O_2CO_3$ , acompanhada da pirólise parcial do resíduo carbonizado.

A última etapa observada entre 470°C e 640°C, a perda de massa ocorre através de um processo lento, com perda de 6,97% atribuído a termodecomposição do dioxicarbonato de samário a óxido,  $Sm_2O_3$  e pirólise total do resíduo carbonizado.

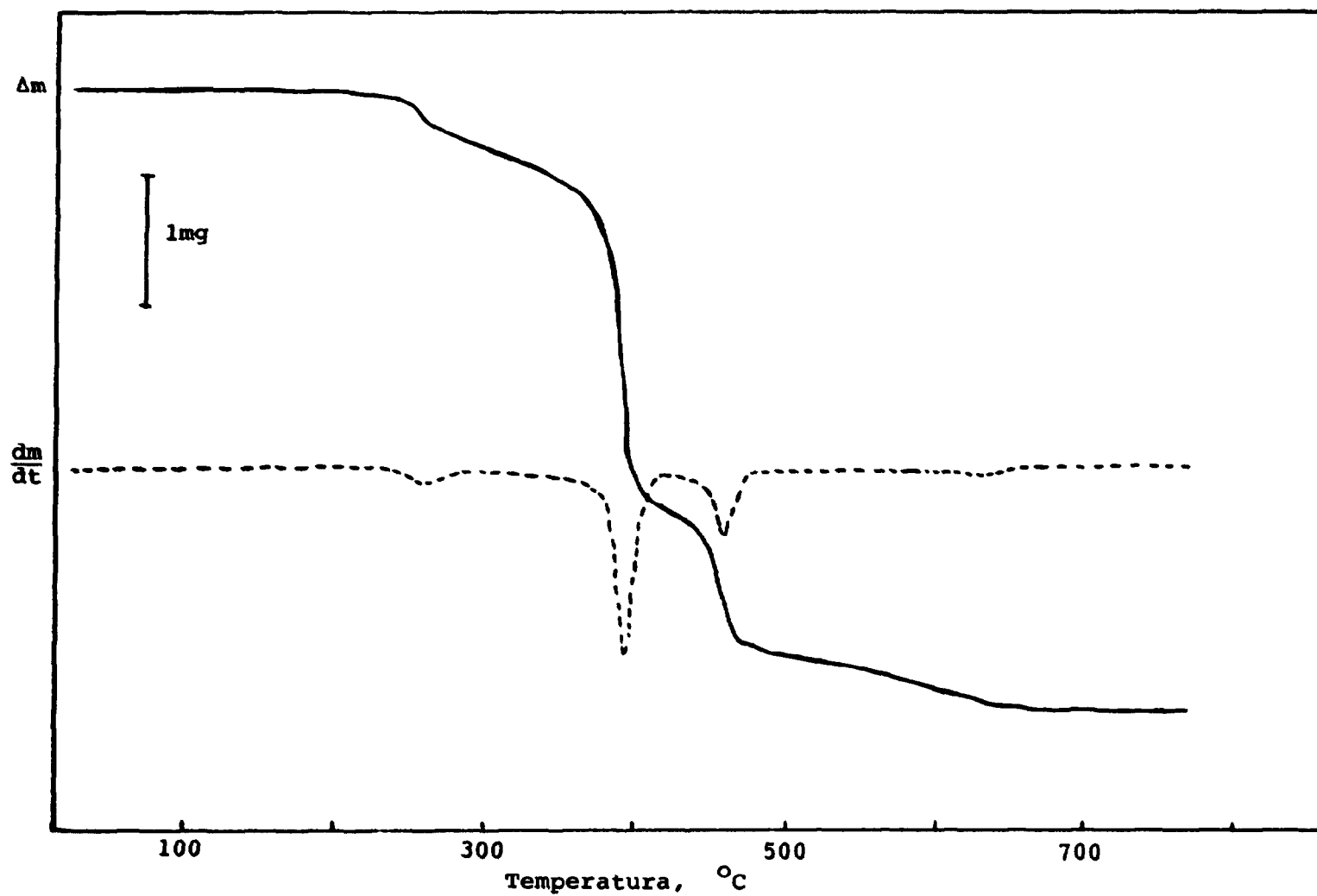


FIGURA 6 - Curvas TG/DTC do  $H[Sm(EDTA)].2H_2O$ ,  $m = 7,17 \text{ mg}$ , razão de aquecimento:  $20^\circ\text{C min}^{-1}$ , velocidade de registro:  $5 \text{ mm min}^{-1}$ , fluxo de ar sintético:  $5 \text{ mL min}^{-1}$ .

Quelato Ácido de Európio e EDTA -  $H[Eu(EDTA)] \cdot 2H_2O$

Na curva TG do quelato ácido de európio, figura 7, página 31, verifica-se que a termodecomposição ocorre em cinco etapas, entre  $50^{\circ}C$  e  $620^{\circ}C$ , com as duas primeiras perdas de massa atribuídas à desidratação e as três últimas à termodecomposição do quelato anidro.

A primeira variação de massa observada até  $100^{\circ}C$ , com perda de 5,84%, atribui-se à desidratação parcial com eliminação de 1,5 moléculas de água. A perda dessas águas em temperatura inferior a  $100^{\circ}C$ , evidência que as mesmas encontram-se fracamente ligadas.

A segunda variação de massa observada entre  $240^{\circ}C$  e  $260^{\circ}C$  com perda de 1,95%, atribui-se à desidratação final, com eliminação de 0,5 moléculas de água. A eliminação da água nessa temperatura, mostra que a mesma encontra-se fortemente ligada.

A terceira variação de massa observada entre  $340^{\circ}C$  e  $390^{\circ}C$ , a termodecomposição ocorre através de um processo rápido, com perda de 38,96%, atribuído a pirólise de:  $2(-CH_2N-)$ ,  $-CH_2-$ ,  $-CH_2COOH$ ,  $-CH_2COO^-$ , com formação de carbonato de európio acompanhada de ~3% de resíduo carbonizado.

A quarta variação de massa observada entre  $390^{\circ}C$  e  $450^{\circ}C$ , a termodecomposição também ocorre através de um processo rápido, com perda de 11,04%, atribuído à termodecomposição do carbonato a dioxicarbonato de európio,  $Eu_2O_2CO_3$  e pirólise do resíduo carbonizado.

A última etapa observada entre 450°C e 620°C, a perda de massa de 5,84% é através de um processo lento, atribuído a termod decomposição do dioxicarbonato a óxido de európio,  $\text{Eu}_2\text{O}_3$ .



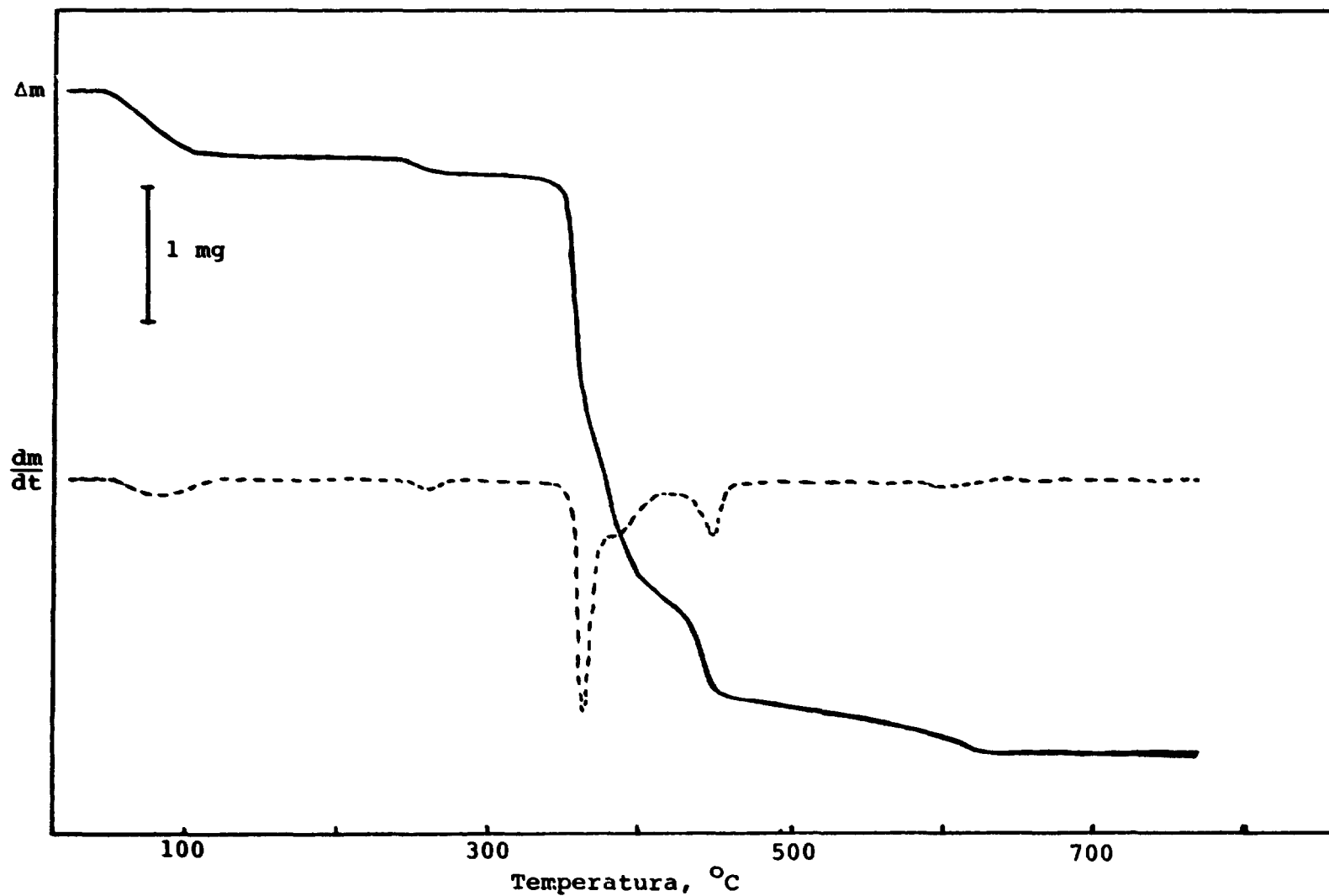


FIGURA 7 - Curvas TG/DTG do  $\text{H}[\text{Eu}(\text{EDTA})].2\text{H}_2\text{O}$ ,  $m = 7,70 \text{ mg}$ , razão de aquecimento:  $20^\circ\text{C min}^{-1}$ , velocidade de registro:  $5 \text{ mm min}^{-1}$ , fluxo de ar sintético:  $5 \text{ mL min}^{-1}$ .

Quelato Ácido de Gadolínio e EDTA -  $H[Gd(EDTA)] \cdot 2H_2O$

Na curva TG do quelato ácido de gadolínio, figura 8, página 33, a termodecomposição ocorre em cinco etapas entre  $50^{\circ}C$  e  $680^{\circ}C$ . Nessa curva verifica-se que o processo de desidratação, ocorre de maneira semelhante ao observado no quelato de európio.

A primeira perda de massa que ocorre até  $100^{\circ}C$ , corresponde a 5,53%, atribui-se a eliminação de 1,5 moléculas de água. A segunda variação de massa que ocorre entre  $230^{\circ}C$  e  $280^{\circ}C$ , com perda de 2,07%, atribui-se a eliminação da água remanescente, que corresponde a 0,5 moléculas.

A terceira perda de massa, observada entre  $350^{\circ}C$  e  $410^{\circ}C$ , a termodecomposição ocorre através de um processo rápido com perda de 35,91%, atribuído a pirólise de:  $2(-CH_2N-)$ ,  $-CH_2COOH$ ,  $-CH_2COO^-$ , com formação de carbonato de gadolínio, acompanhada de ~5% de resíduo carbonizado.

A quarta etapa, observada entre  $410^{\circ}C$  e  $480^{\circ}C$ , a termodecomposição também ocorre através de um processo rápido com perda de 13,12%, atribuído a termodecomposição do carbonato de dioxicarbonato de gadolínio, acompanhada de pirólise parcial do resíduo carbonizado.

A última etapa observada entre  $480^{\circ}C$  e  $680^{\circ}C$ , a perda de massa correspondente a 5,52%, ocorre através de um processo lento atribuído a termodecomposição do dioxicarbonato de gadolínio,  $Gd_2O_2CO_3$ , a óxido  $Gd_2O_3$  e pirólise total do resíduo carbonizado.

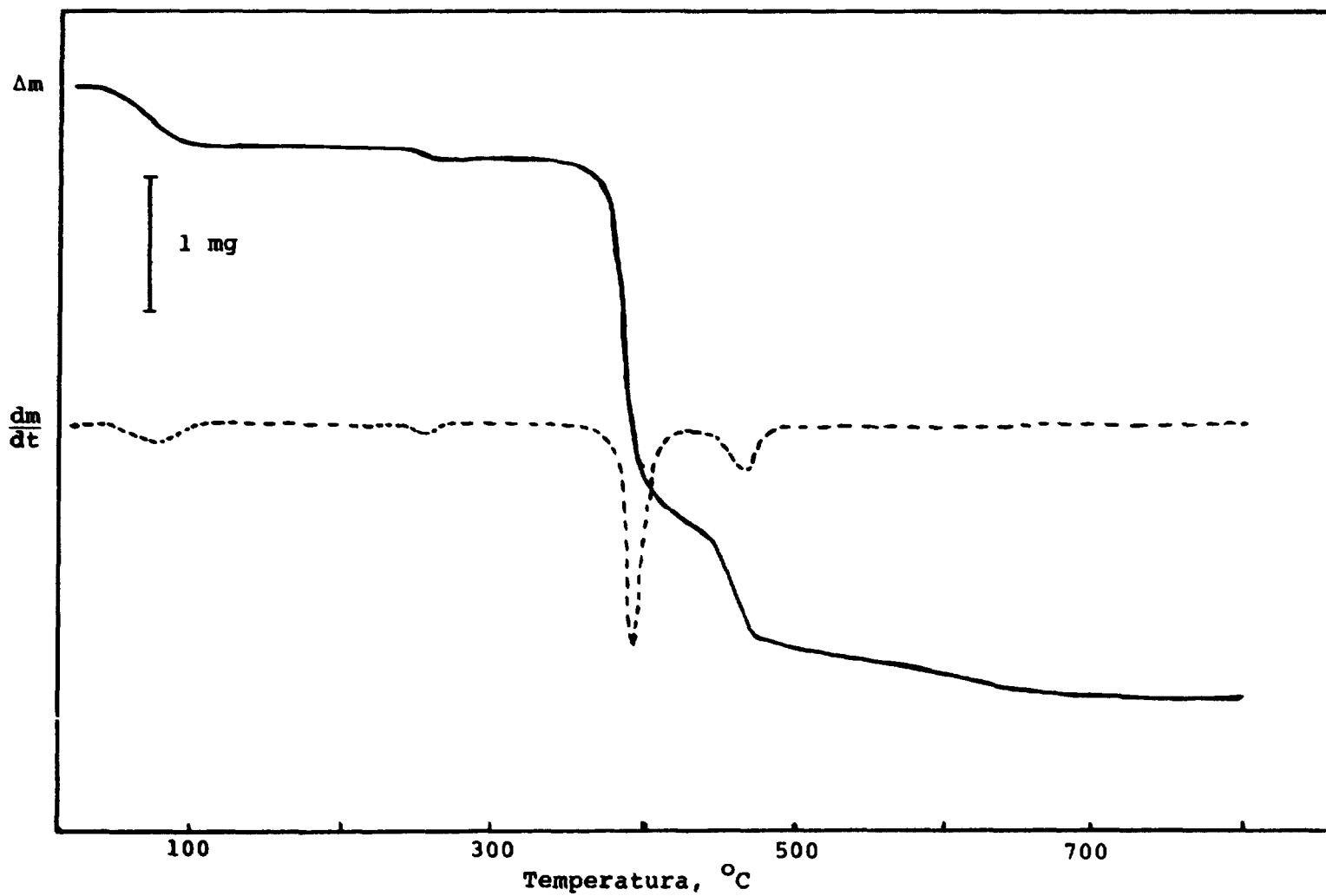


FIGURA 8 - Curvas TG/DTG do  $\text{H[Gd(EDTA)].2H}_2\text{O}$ ,  $m = 7,24 \text{ mg}$ , razão de aquecimento:  $20^\circ\text{C min}^{-1}$ , velocidade de registro:  $5 \text{ mm min}^{-1}$ , fluxo de ar sintético:  $5 \text{ mL min}^{-1}$ .

### Quelato Ácido de Têrbio e EDTA - $H[Tb(EDTA)] \cdot 2H_2O$

Na curva TG do quelato ácido de têrbio, figura 9, página 35, verifica-se que a termodecomposição ocorrem em quatro etapas entre  $40^{\circ}C$  e  $630^{\circ}C$ . A primeira, observada até  $100^{\circ}C$  com perda de 7,30%, atribui-se à desidratação com a perda das duas moléculas de água.

A segunda etapa observada entre  $360^{\circ}C$  e  $410^{\circ}C$ , a perda de massa ocorre através de um processo rápido, perda de 35,86%, atribuído a pirólise de:  $2(-CH_2N-)$ ,  $-CH_2COOH$ ,  $-CH_2COO^-$  e formação de carbonato de têrbio, acompanhada de ~4,6% de resíduo carbonizado.

A terceira etapa observada entre  $410^{\circ}C$  e  $470^{\circ}C$ , que também ocorre através de um processo rápido, com perda de 16,6%, atribui-se a termodecomposição do carbonato de têrbio a óxido,  $Tb_4O_7$  e pirólise do resíduo carbonizado.

A última etapa observada entre  $470^{\circ}C$  e  $630^{\circ}C$ , a perda de massa que corresponde a 1,99%, e que ocorre através de um processo lento, atribui-se a pirólise final do resíduo carbonizado.

Na termodecomposição do carbonato de têrbio, não ocorre a formação do intermediário, dioxicarbonato, provavelmente devido a reação de oxidação do têrbio na formação do óxido,  $Tb_4O_7$  e a diminuição da estabilidade térmica desses intermediários com o aumento do número atômico dos íons lantanídeos.

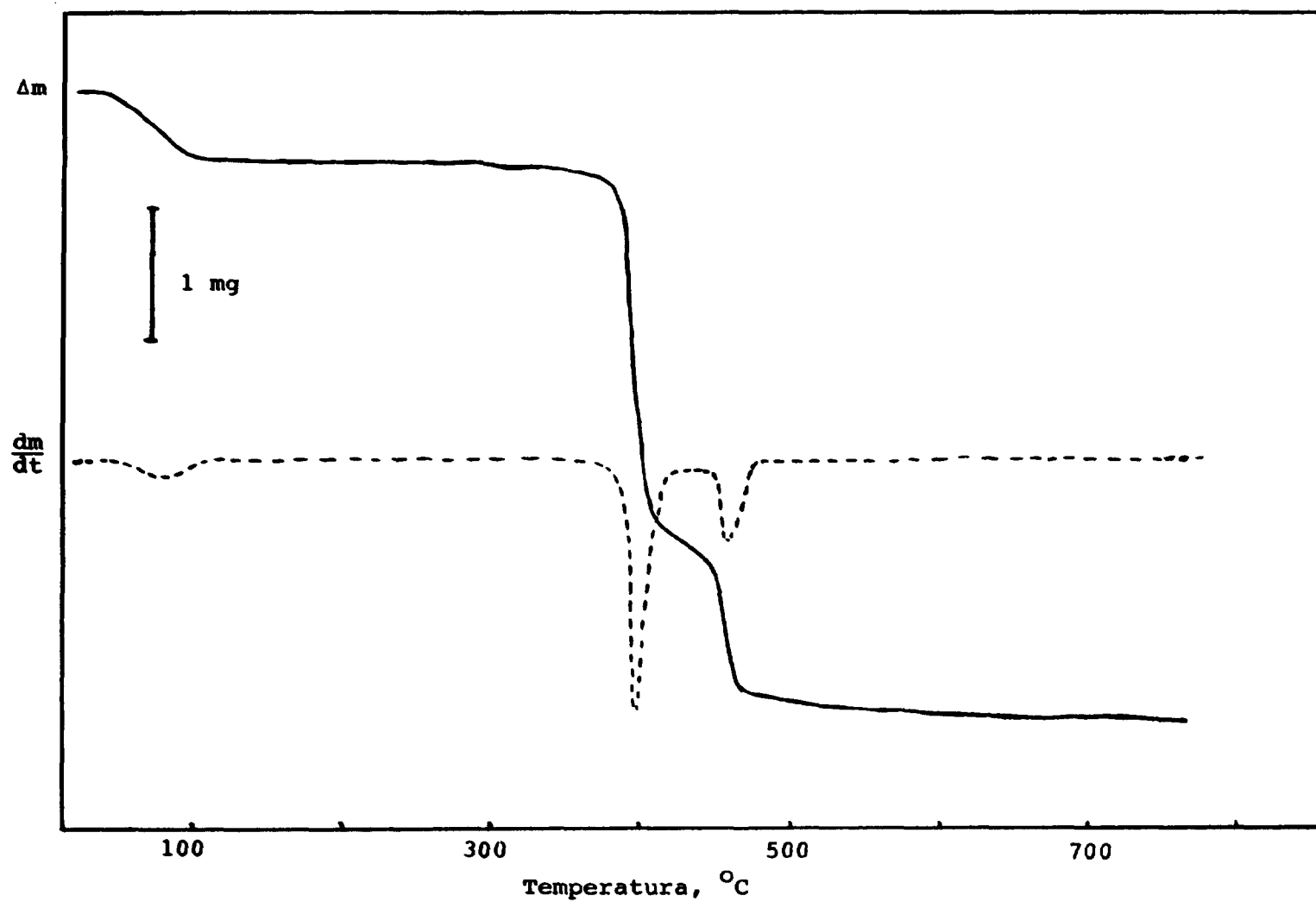


FIGURA 9 - Curvas TG/DTG do  $\text{H}[\text{Tb}(\text{EDTA})].2\text{H}_2\text{O}$ ,  $m = 7,53 \text{ mg}$ , razão de aquecimento:  $20^\circ\text{C min}^{-1}$ , velocidade de registro:  $5 \text{ mm min}^{-1}$ , fluxo de ar sintético:  $5 \text{ mL min}^{-1}$ .

Quelato Ácido de Disprósio e EDTA -  $H[Dy(EDTA)] \cdot 2H_2O$

Na curva TG do quelato ácido de disprósio, figura 10, página 37, verifica-se que a termodecomposição ocorre em quatro etapas entre 40°C e 680°C. A primeira, observada até 100°C com perda de 7,64%, atribui-se à desidratação com a perda das duas moléculas de água.

A segunda etapa que ocorre através de um processo rápido, com perda de 38,89%, entre 350°C e 400°C, atribui-se a pirólise de:  $2(-CH_2N-)$ ,  $-CH_2COOH$ ,  $-CH_2COO^-$ ,  $-CH_2$ , e formação de carbonato de disprósio acompanhada de ~2,6% de resíduo carbonizado.

A terceira etapa observada entre 400°C e 470°C, que ocorre através de um processo mais lento que o anterior, com perda de 9,03%, atribui-se a termodecomposição do carbonato a dioxícarbonato de disprósio,  $Dy_2O_2CO_3$ .

A última etapa observada entre 470°C e 680°C e que ocorre através de um processo lento, com perda de 6,25%, atribui-se a termodecomposição do dioxícarbonato a óxido de disprósio,  $Dy_2O_3$  e pirólise do resíduo carbonizado.

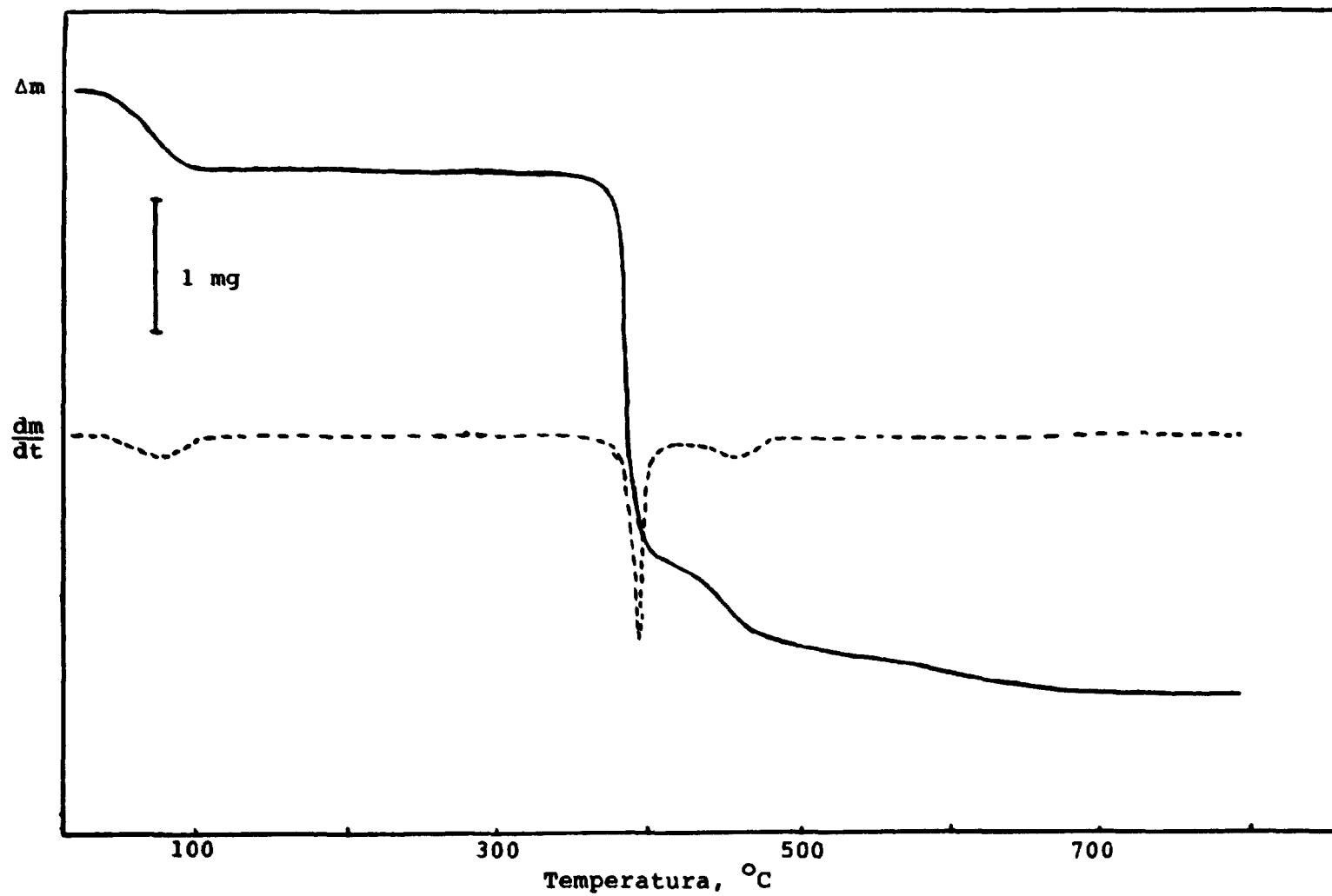


FIGURA 10 - Curvas TG/DTG do  $H[Dy(EDTA)].2H_2O$ ,  $m = 7,20$  mg, razão de aquecimento:  $20^{\circ}C \text{ min}^{-1}$ , velocidade de registro:  $5 \text{ mm min}^{-1}$ , fluxo de ar sintético:  $5 \text{ mL min}^{-1}$ .

Quelato Ácido de Holmio e EDTA -  $H[Ho(EDTA)] \cdot 2H_2O$

Na curva TG do quelato ácido de holmio, figura 11, página 39, verifica-se que as perdas de massa ocorrem em cinco etapas entre  $40^{\circ}C$  e  $680^{\circ}C$ , sendo as duas primeiras atribuídas à desidratação e as três últimas à termodecomposição do quelato anidro.

A primeira perda de massa observada entre  $40^{\circ}C$  e  $100^{\circ}C$ , que corresponde a 6,16%, atribui-se a eliminação de 1,5  $H_2O$ . A segunda perda que ocorre entre  $250^{\circ}C$  e  $300^{\circ}C$ , que corresponde a 1,37%, atribui-se a eliminação de 0,5  $H_2O$  restante.

A terceira perda de massa observada entre  $360^{\circ}C$  e  $410^{\circ}C$ , a termodecomposição ocorre através de um processo rápido, com perda de 41,10% atribuído a pirólise do ligante, com formação de carbonato de holmio.

A quarta etapa observada entre  $410^{\circ}C$  e  $480^{\circ}C$  com perda de 8,22%, a mesma ocorre através de um processo mais lento que o anterior e atribui-se a termodecomposição do carbonato a dioxicarbonato de holmio,  $Ho_2O_2CO_3$ .

A última etapa observada entre  $480^{\circ}C$  e  $680^{\circ}C$ , com perda de 4,11%, a mesma ocorre através de um processo lento e atribui-se a termodecomposição do dioxicarbonato a óxido de holmio  $Ho_2O_3$ .



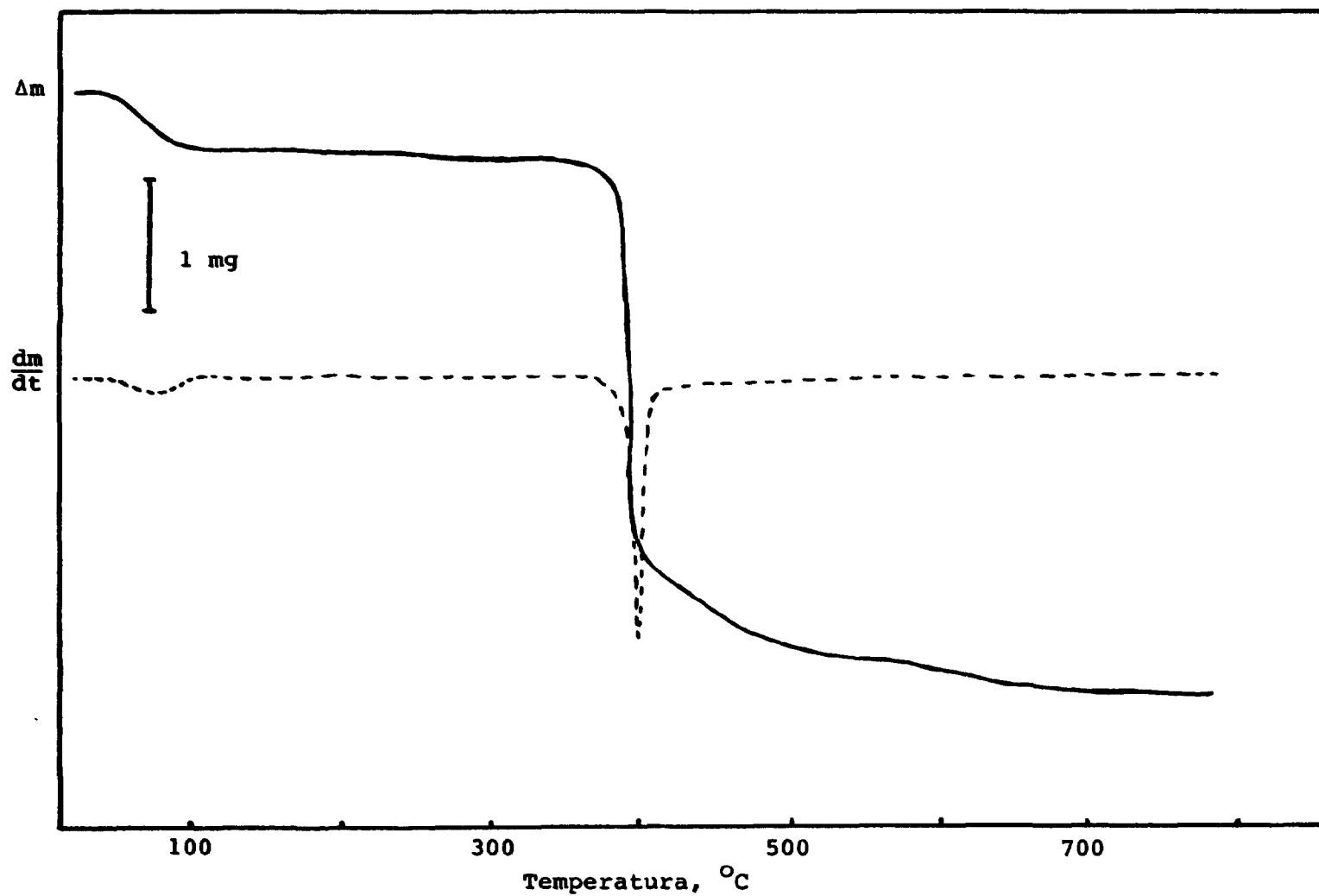


FIGURA 11 - Curvas TG/DTG do  $\text{H}[\text{Ho}(\text{EDTA})].2\text{H}_2\text{O}$ ,  $m = 7,30 \text{ mg}$ , razão de aquecimento:  $20^\circ\text{C min}^{-1}$ , velocidade de registro:  $5 \text{ mm min}^{-1}$ , fluxo de ar sintético:  $5 \text{ mL min}^{-1}$ .

Quelato Ácido de Érbio e EDTA -  $H[Er(EDTA)] \cdot 2,5H_2O$

Na curva TG do quelato ácido de érbio, figura 12, página 41, verifica-se perdas de massa que ocorrem em cinco etapas, entre  $40^{\circ}C$  e  $680^{\circ}C$ , sendo as duas primeiras atribuídas à desidratação e as três últimas à termodecomposição do quelato anidro.

A primeira perda observada entre  $40^{\circ}C$  e  $100^{\circ}C$ , que corresponde a 7,16%, atribui-se a eliminação de 2  $H_2O$ . A segunda perda que ocorre entre  $240^{\circ}C$  e  $310^{\circ}C$ , que corresponde a 1,95%, atribui-se a eliminação de 0,5  $H_2O$  restante.

A terceira perda de massa observada entre  $350^{\circ}C$  e  $400^{\circ}C$ , a termodecomposição ocorre através de um processo rápido, com perda de 39,71%, atribuída à pirólise do ligante, com formação de carbonato de érbio.

A quarta etapa observada entre  $400^{\circ}C$  e  $490^{\circ}C$  com perda de 9,11%, a mesma ocorre através de um processo mais lento que o anterior e atribui-se a termodecomposição do carbonato a dioxicarbonato de érbio,  $Er_2O_2CO_3$ .

A última etapa observada entre  $490^{\circ}C$  e  $680^{\circ}C$ , com perda de 3,91%, e que ocorre através de um processo lento, atribui-se a termodecomposição do dioxicarbonato de érbio a óxido,  $Er_2O_3$ .

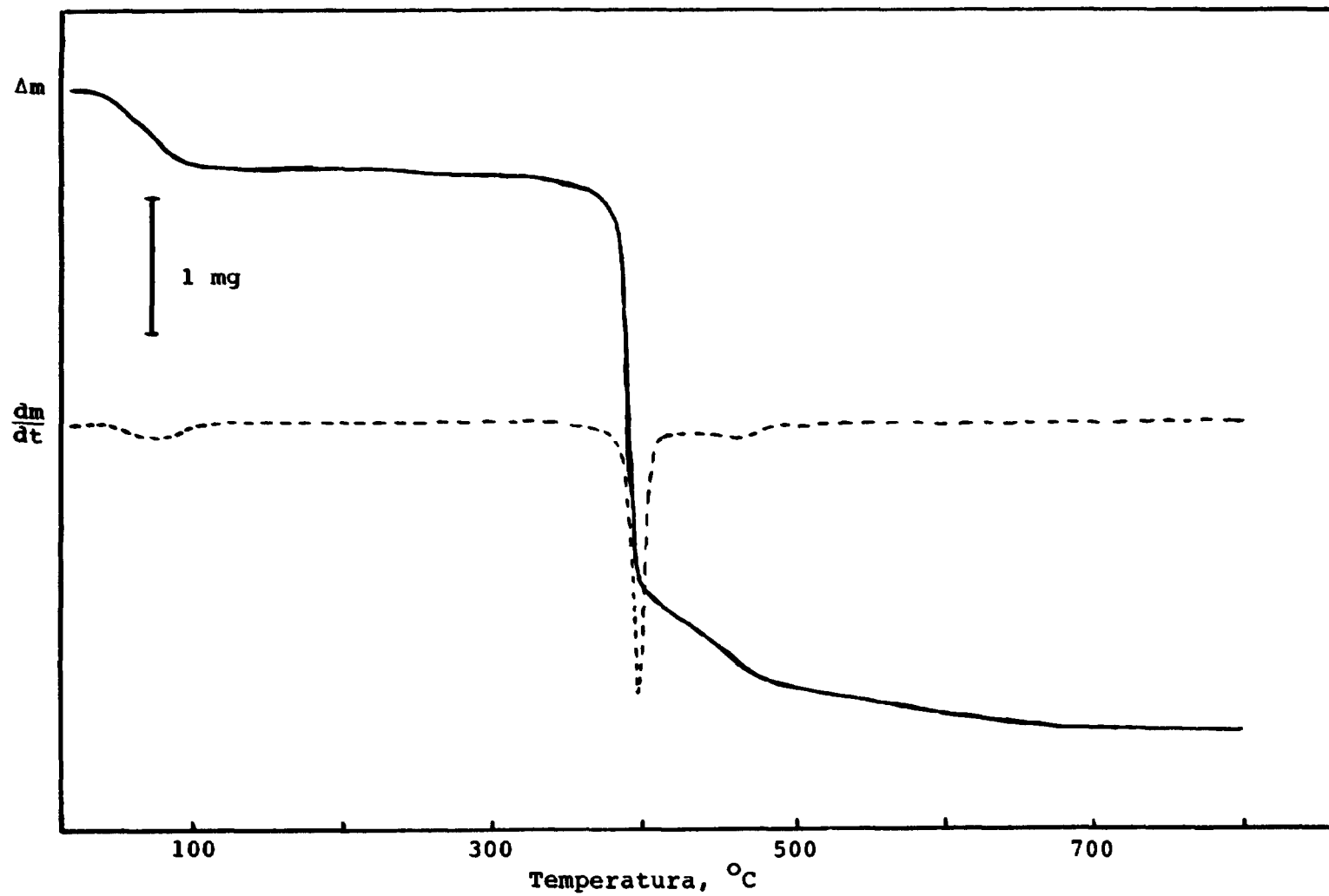


FIGURA 12 - Curvas TG/DTG do  $\text{H}[\text{Er}(\text{EDTA})].2\text{H}_2\text{O}$ ,  $m = 7,68 \text{ mg}$ , razão de aquecimento:  $20^\circ\text{C min}^{-1}$ , velocidade de registro:  $5 \text{ mm min}^{-1}$ , fluxo de ar sintético:  $5 \text{ mL min}^{-1}$ .

Quelato Ácido de Túlio e EDTA -  $H[Tm(EDTA)].2H_2O$

Na curva TG do quelato ácido de túlio, figura 13, página 43, verifica-se que as perdas de massa ocorrem em quatro etapas entre 40°C e 680°C. A primeira observada até 100°C, com perda de 7,24%, atribui-se a desidratação com eliminação das duas moléculas de água.

A segunda perda de massa observada entre 350°C e 410°C, a termodecomposição ocorre através de um processo rápido, com perda de 40,79% atribuído a pirólise do ligante, com formação de carbonato de túlio.

A terceira etapa observada entre 410°C e 480°C com perda de 8,56%, a mesma ocorre através de um processo mais lento que o anterior e atribui-se a termodecomposição do carbonato de túlio a dioxicarbonato  $Tm_2O_2CO_3$ .

A última etapa observada entre 480°C e 680°C com perda de 4,61%, e que ocorre através de um processo lento, atribui-se a termodecomposição do dioxicarbonato de túlio a óxido,  $Tm_2O_3$ .

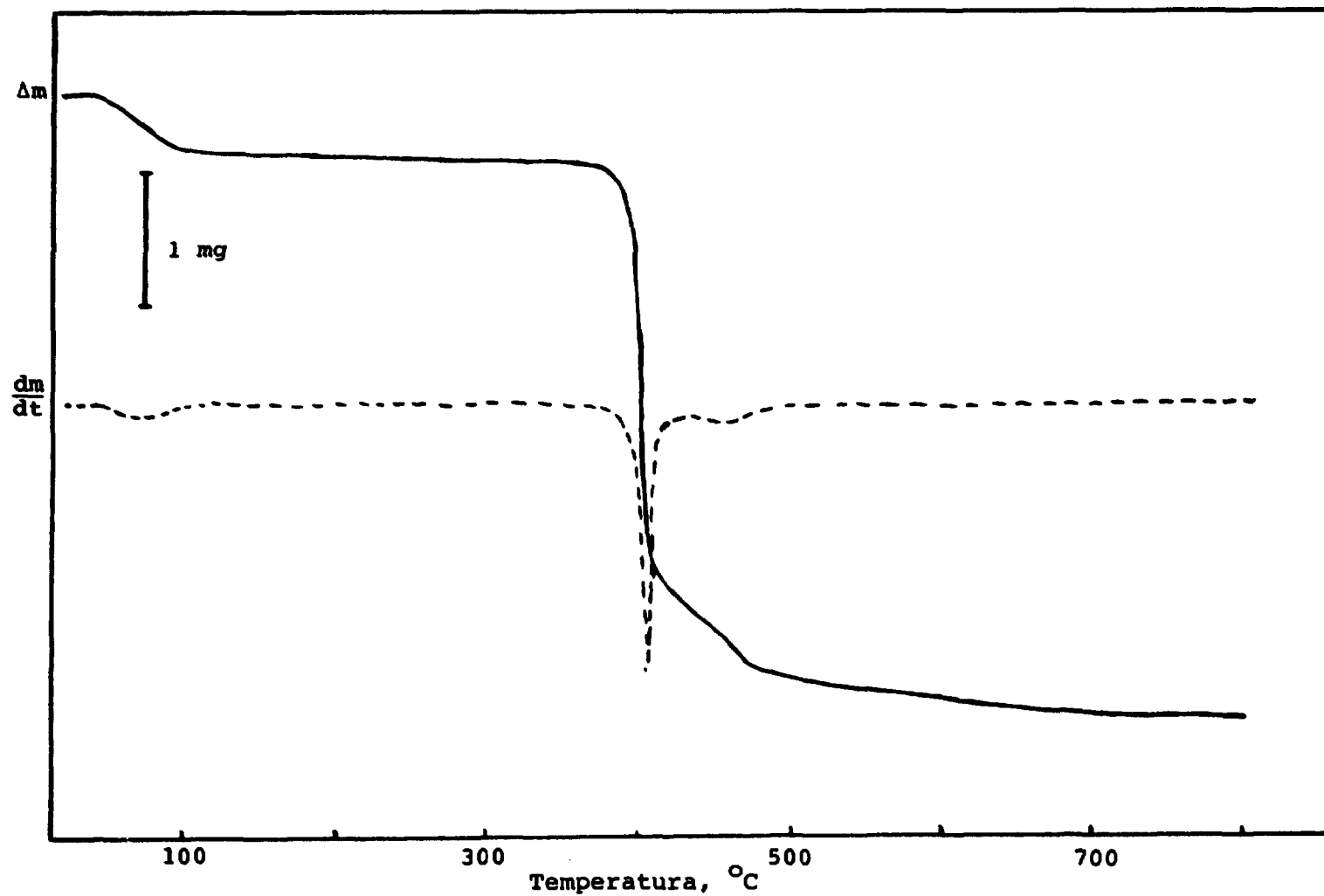


FIGURA 13 - Curvas TG/DTG do  $\text{H}[\text{Tm}(\text{EDTA})] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ,  $m = 7,60 \text{ mg}$ , razão de aquecimento:  $20^\circ\text{C min}^{-1}$ , velocidade de registro:  $5 \text{ mm min}^{-1}$ , fluxo de ar sintético:  $\sim 5 \text{ mL min}^{-1}$ .

Quelato Ácido de Itérbio e EDTA -  $H[Yb(EDTA)] \cdot 3H_2O$

Na curva TG do quelato ácido de itérbio, figura 14, página 45, verifica-se que as perdas de massa ocorrem em quatro etapas entre 40°C e 680°C, sendo as duas primeiras atribuídas à desidratação e as outras duas à termodecomposição do quelato anidro.

A primeira perda observada entre 40°C e 100°C, que corresponde a 5,47%, atribui-se a eliminação de 1,5 H<sub>2</sub>O. A segunda perda que ocorre entre 250°C e 280°C e que corresponde a 4,80% atribui-se a eliminação da água restante, com a formação do quelato anidro.

A terceira perda de massa observada entre 360°C e 440°C, a termodecomposição ocorre através de um processo rápido, com perda de 44,5%, atribuído à pirólise do ligante com formação do oxicarbonato de itérbio,  $Yb_2O(CO_3)_2$ .

A última etapa observada entre 440°C e 680°C, com perda de 7,53%, e que ocorre através de um processo lento, atribui-se a termodecomposição do oxicarbonato a óxido de itérbio,  $Yb_2O_3$ .

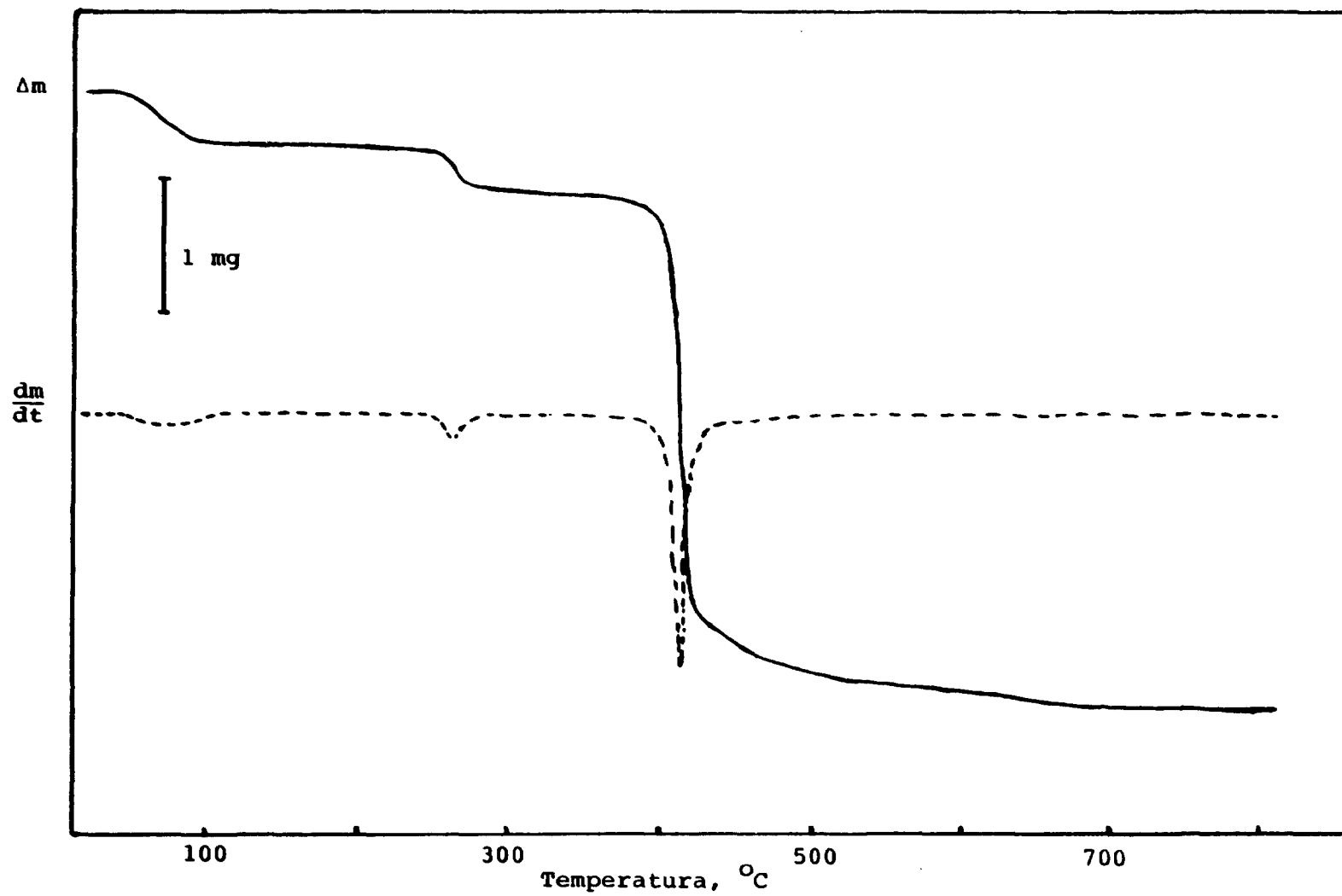


FIGURA 14 - Curvas TG/DTG do  $\text{H}[\text{Yb}(\text{EDTA})] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ,  $m = 7,30 \text{ mg}$ , razão de aquecimento:  $20^\circ\text{C min}^{-1}$ , velocidade de registro:  $5 \text{ mm min}^{-1}$ , fluxo de ar sintético:  $\sim 5 \text{ mL min}^{-1}$ .

Quelato Ácido de Lutécio e EDTA -  $H[Lu(EDTA)] \cdot 2,5H_2O$

Na curva TG do quelato ácido de lutécio, figura 15, página 47, verifica-se que as perdas de massa ocorrem em quatro etapas entre 40°C e 670°C, sendo as duas primeiras atribuídas à desidratação e as outras duas à termodecomposição do quelato anidro.

A primeira perda observada entre 40°C e 100°C que corresponde a 6,95%, atribui-se a eliminação de duas moléculas de água. A segunda perda que ocorre entre 220°C e 250°C, que corresponde a 2,08% atribui-se a eliminação de 0,5 H<sub>2</sub>O restante.

A terceira perda de massa observada entre 350°C e 410°C, a termodecomposição ocorre através de um processo rápido, com perda de 39,58%, atribuído a pirólise do ligante, com formação de carbonato de lutécio.

A última etapa observada entre 410°C e 670°C atribui-se a termodecomposição do carbonato a óxido de lutécio, Lu<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.



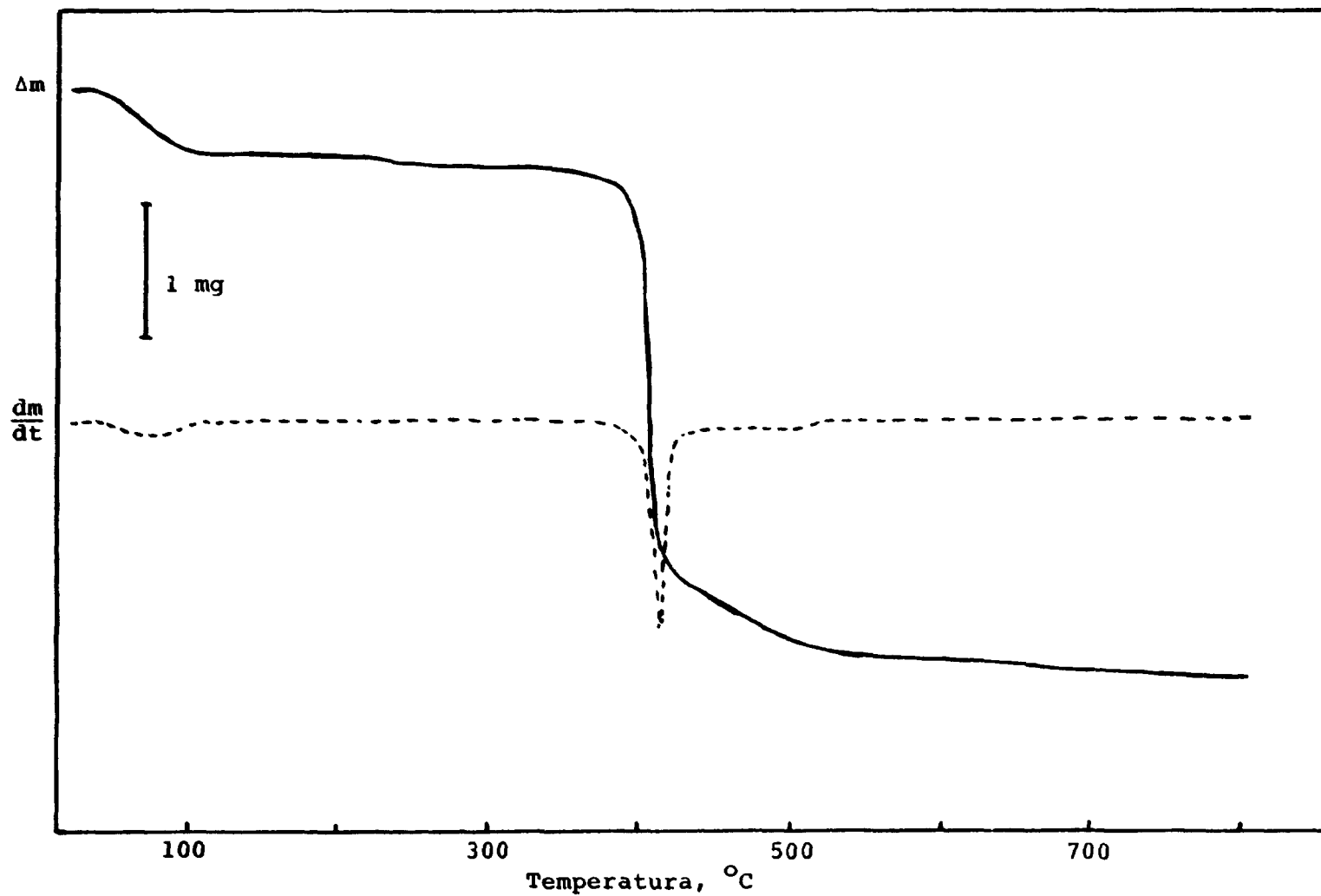


FIGURA 15 - Curvas TG/DTG do  $H[Lu(EDTA)].2,5H_2O$ ,  $m = 7,20$  mg, razão de aquecimento:  $20^\circ C \text{ min}^{-1}$ , velocidade de registro:  $5 \text{ mm min}^{-1}$ , fluxo de ar sintético:  $\sim 5 \text{ mL min}^{-1}$ .

Quelato Ácido de Ítrio e EDTA -  $H[Y(EDTA)] \cdot 2,5H_2O$ 

Na curva TG do quelato ácido de ítrio, figura 16, página 49, a termodecomposição ocorre em cinco etapas entre 40°C e 680°C.

A primeira perda de massa que ocorre até 100°C, correspondente a 8,87%, atribui-se a eliminação de duas moléculas de água. A segunda perda que ocorre entre 260°C e 300°C e corresponde a 2,05%, atribui-se a eliminação da água remanescente, que corresponde a 0,5 moléculas.

A terceira perda de massa observada entre 350°C e 400°C, a termodecomposição ocorre através de um processo rápido, com perda de 44,4% atribuído a pirólise de:  $2(-CH_2N-)$ ,  $-CH_2COOH$ ,  $-CH_2COO^-$ ,  $-CH_2$ , com formação de carbonato de ítrio, acompanhada de 1,5% de resíduo carbonizado.

A quarta etapa observada entre 400°C e 480°C a termodecomposição ocorre através de um processo mais lento que o anterior, com perda de 10,3%, atribuído a termodecomposição do carbonato de ítrio a dioxicarbonato,  $Y_2O_2CO_3$ .

A última etapa observada entre 480°C e 680°C, com perda de 6,83% e que ocorre através de um processo lento, atribui-se a termodecomposição do dioxicarbonato de ítrio a óxido  $Y_2O_3$ , e pirólise do resíduo carbonizado.

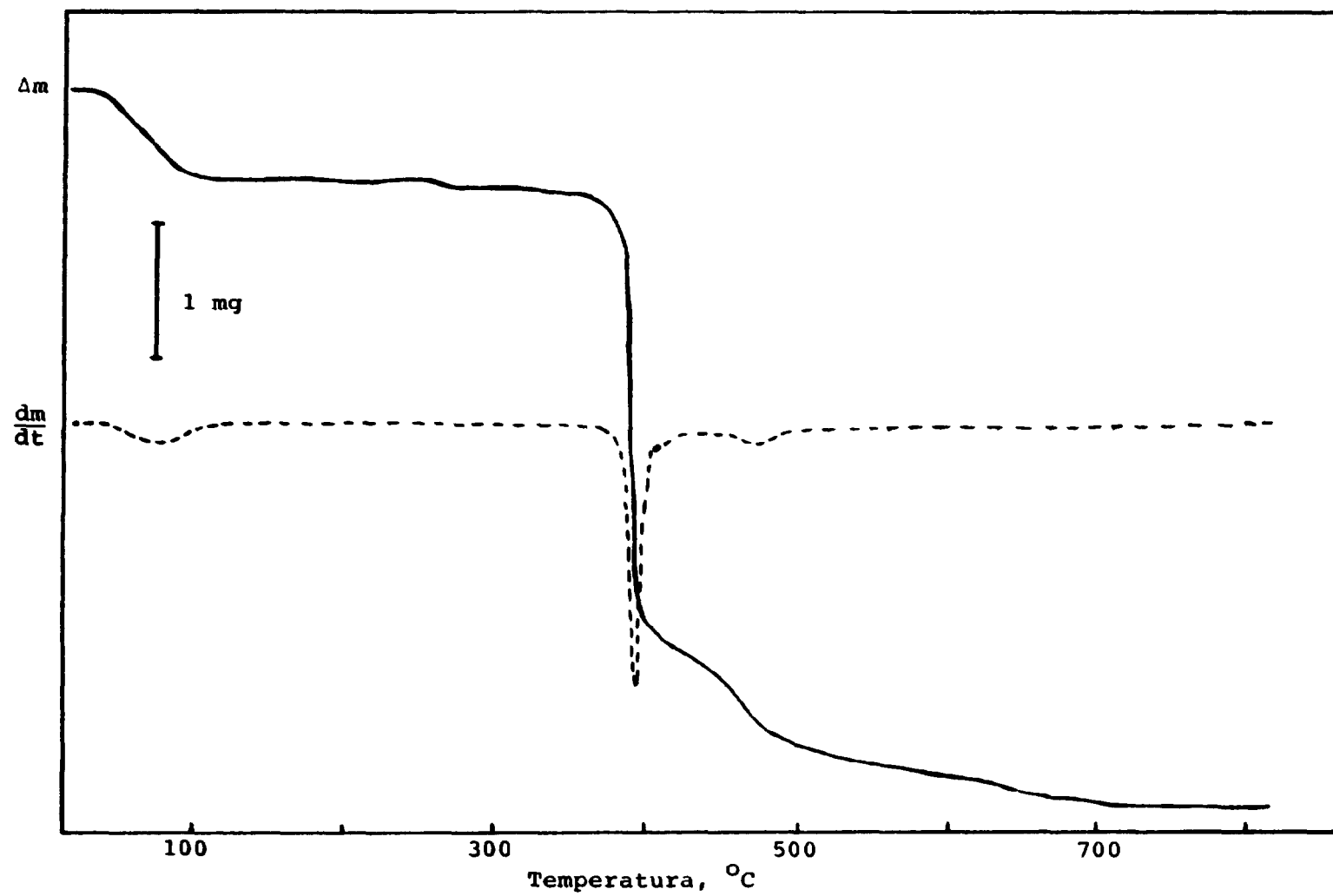


FIGURA 16 - Curvas TG/DTG do  $H\{Y(EDTA)\}.2,5H_2O$ ,  $m = 7,32 \text{ mg}$ , razão de aquecimento:  $20\text{C min}^{-1}$ , velocidade de registro:  $5 \text{ mm min}^{-1}$ , fluxo de ar sintético:  $\sim 5 \text{ mL min}^{-1}$ .

#### IV.4. CURVAS DTA DOS COMPLEXOS SÓLIDOS DE LANTANÍDIOS(III) E DE ÍTRIO(III) DERIVADOS DO EDTA.

As curvas térmicas diferenciais ou curvas DTA dos complexos sólidos de lantanídeos(III) e de ítrio(III) encontram-se nas figuras 17 a 31.

Nessas curvas verifica-se que o composto de cério e de praseodímio apresentam somente picos exotérmicos, enquanto que nos demais compostos observam-se picos endotérmicos e exotérmicos característicos de cada composto e em correspondência com as perdas de massa observadas nas curvas TG.

Na curva DTA do complexo de La, Ce, Pr e Nd, não é observado nenhum pico endotérmico devido à desidratação, o que concorda com a informação obtida da curva TG, que essa água encontra-se fortemente ligada e a sua eliminação só ocorre acompanhada de termodecomposição do composto. No composto de samário, observa-se um pico endotérmico, a  $270^{\circ}\text{C}$ , atribuído a eliminação de uma molécula de água, sendo que a eliminação da outra, se dá de forma semelhante aos demais compostos das terras céricas.

Na curva DTA dos complexos de Eu-Lu e de Y, o pico endotérmico que ocorre em torno de  $135^{\circ}\text{C}$ , atribui-se a eliminação de água que encontra-se fracamente ligada, o que está de acordo com os resultados fornecidos pela curva TG. A eliminação das últimas moléculas de água observadas na curva TG, somente os complexos de Eu, Yb e Lu exibem um pequeno pico endotérmico a  $270^{\circ}\text{C}$  (Eu, Yb) e  $250^{\circ}\text{C}$  (Lu).

Nos demais complexos, esse pico não é observado, provavelmente devido ao calor absorvido para eliminar essas águas, não proporcionarem um valor de  $\Delta T$  suficiente para provocar a formação do pico endotérmico.

Devido a certas características apresentadas pelas curvas DTA dos complexos de La ao Tb, as mesmas serão apresentadas e discutidas separadamente.

### Quelato Ácido de Lantânio e EDTA.

No quelato ácido de lantânio, figura 17, página 53, a curva DTA exhibe dois picos exotérmicos e um endotérmico. A primeira exoterma compreendida entre  $300^{\circ}\text{C}$  -  $470^{\circ}\text{C}$  com máxima em  $350^{\circ}\text{C}$ , corresponde a primeira perda de massa observada na curva TG.

A segunda exoterma compreendida entre  $470^{\circ}\text{C}$  -  $750^{\circ}\text{C}$ , com máxima em  $710^{\circ}\text{C}$ , corresponde a segunda perda de massa. O aspecto dessa curva sugere que entre  $470^{\circ}\text{C}$  -  $600^{\circ}\text{C}$ , ocorre a termo decomposição do carbonato de lantânio (endotérmico) acompanhada da pirólise de resíduo carbonizado (exotérmico), onde observa-se um indício de exoterma, seguido da pirólise final do resíduo carbonizado.

O pico endotérmico observado a  $800^{\circ}\text{C}$ , atribui-se à termodecomposição do dioxicarbonato a óxido de lantânio (6). A formação e termodecomposição desse intermediário não foi observado na curva TG.

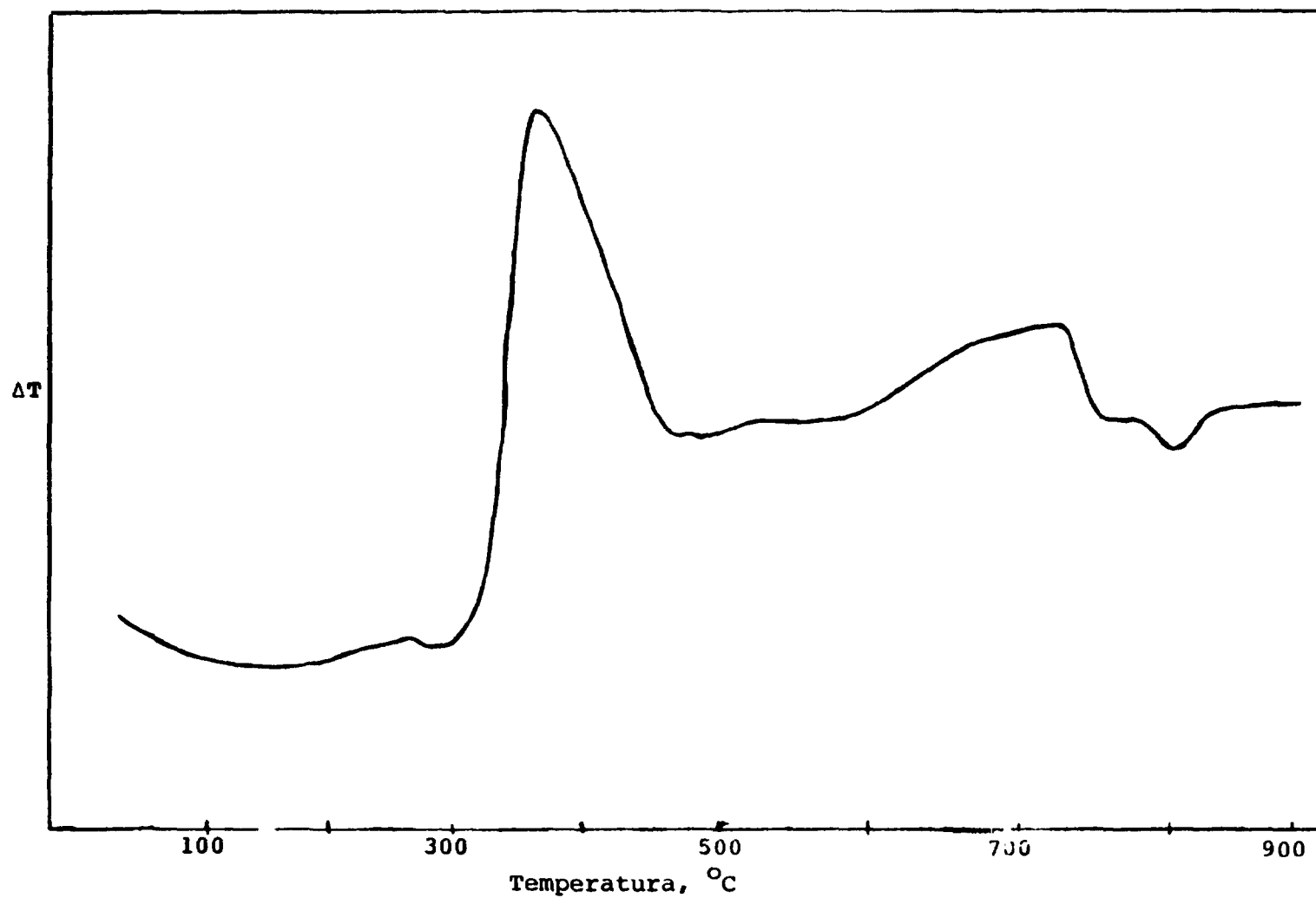


FIGURA 17 - Curvas DTA do  $\text{H}[\text{La}(\text{EDTA})]\cdot\text{H}_2\text{O}$ ,  $m = 7,3 \text{ mg}$ , razão de aquecimento:  $20^\circ\text{C min}^{-1}$ , velocidade de registro:  $5 \text{ mm min}^{-1}$ , fluxo de ar sintético:  $\sim 30 \text{ mL min}^{-1}$ , material referência:  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ .

#### Quelato Ácido de Cério e EDTA.

No quelato ácido de cério, figura 18, página 55, a curva DTA exhibe dois picos exotérmicos. A primeira exoterma observada entre 300°C - 480°C com máximo em 340°C, atribui-se a termodecomposição do composto acompanhada da oxidação do Ce(III) a Ce(IV) com formação de óxido de cério(IV), CeO<sub>2</sub>.

A segunda exoterma, provavelmente, deve-se a pirólise de algum resíduo carbonizado, cuja variação de massa é tão pequena que não é detectado pela curva TG. Aliás na curva TG desse composto a perda de massa ocorreu em uma única etapa.



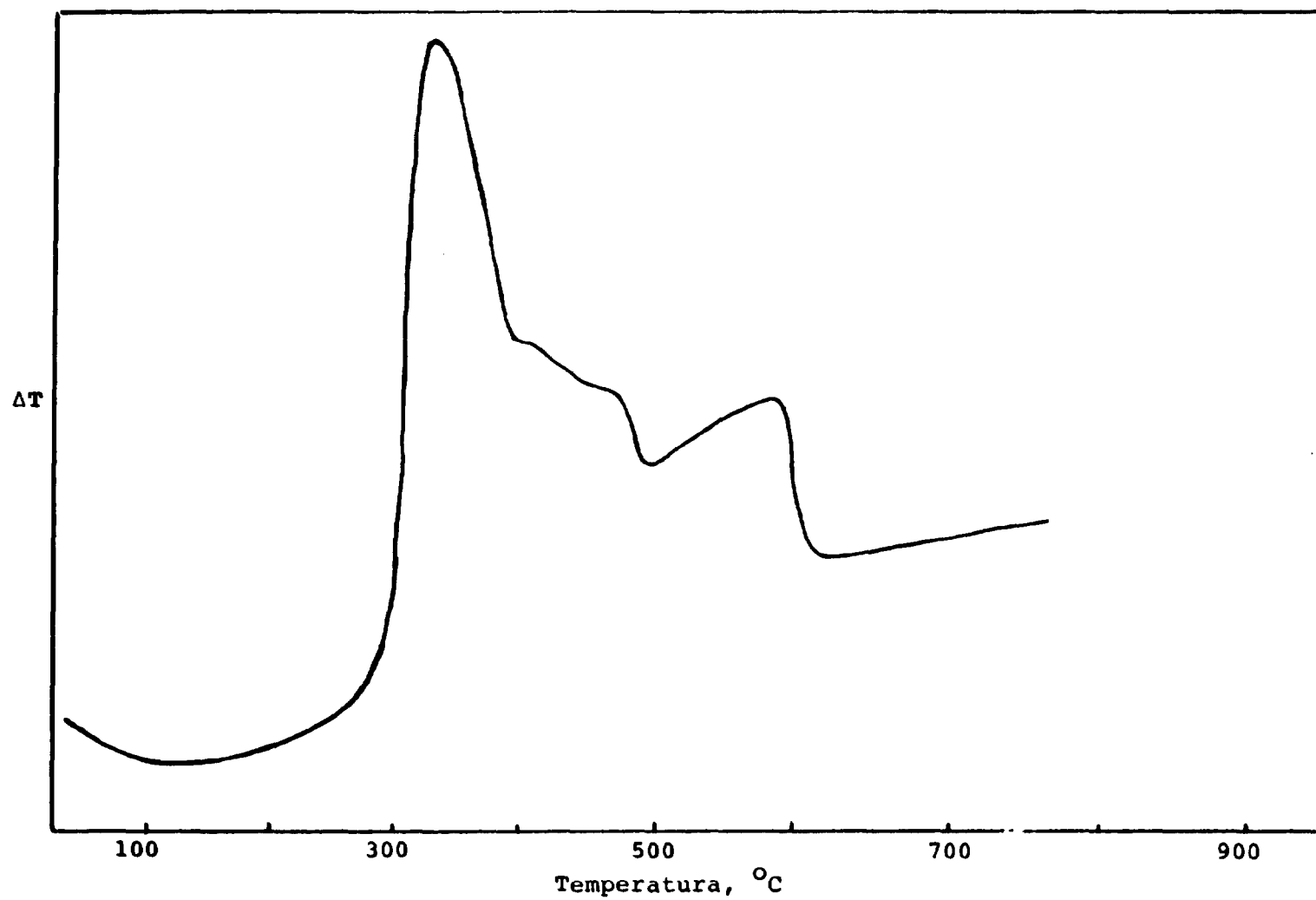


FIGURA 18 - Curva DTA do  $\text{H}[\text{Ce}(\text{EDTA})] \cdot \text{H}_2\text{O}$ ,  $m = 8,0 \text{ mg}$ , razão de aquecimento:  $20^\circ\text{C min}^{-1}$ , velocidade de registro:  $5 \text{ mm min}^{-1}$ , fluxo de ar sintético:  $\sim 30 \text{ mL min}^{-1}$ , material referência:  $\alpha\text{Al}_2\text{O}_3$ .

### Quelato Ácido de Praseodímio e EDTA.

No quelato ácido de praseodímio, a curva DTA, figura 19, página 57, exibe dois picos exotérmicos consecutivos. A primeira exoterma compreendida entre  $300^{\circ}\text{C}$  -  $420^{\circ}\text{C}$  com máximo em  $385^{\circ}\text{C}$ , corresponde à primeira perda de massa observada na curva TG. A segunda exoterma, compreendida entre  $420^{\circ}\text{C}$  -  $560^{\circ}\text{C}$  com máximo em  $467^{\circ}\text{C}$ , corresponde as três últimas perdas de massa observadas na curva TG. O aparecimento de um único pico exotérmico, onde a curva TG evidencia três perdas de massa, provavelmente se deve ao saldo de calor da pirólise de resíduo carbonizado e da oxidação do Pr(III) a  $\text{Pr}_6\text{O}_{11}$  (exotérmicos), prevaleceram sobre a termodecomposição de carbonato de praseodímio a  $\text{Pr}_6\text{O}_{11}$  (endotérmico).

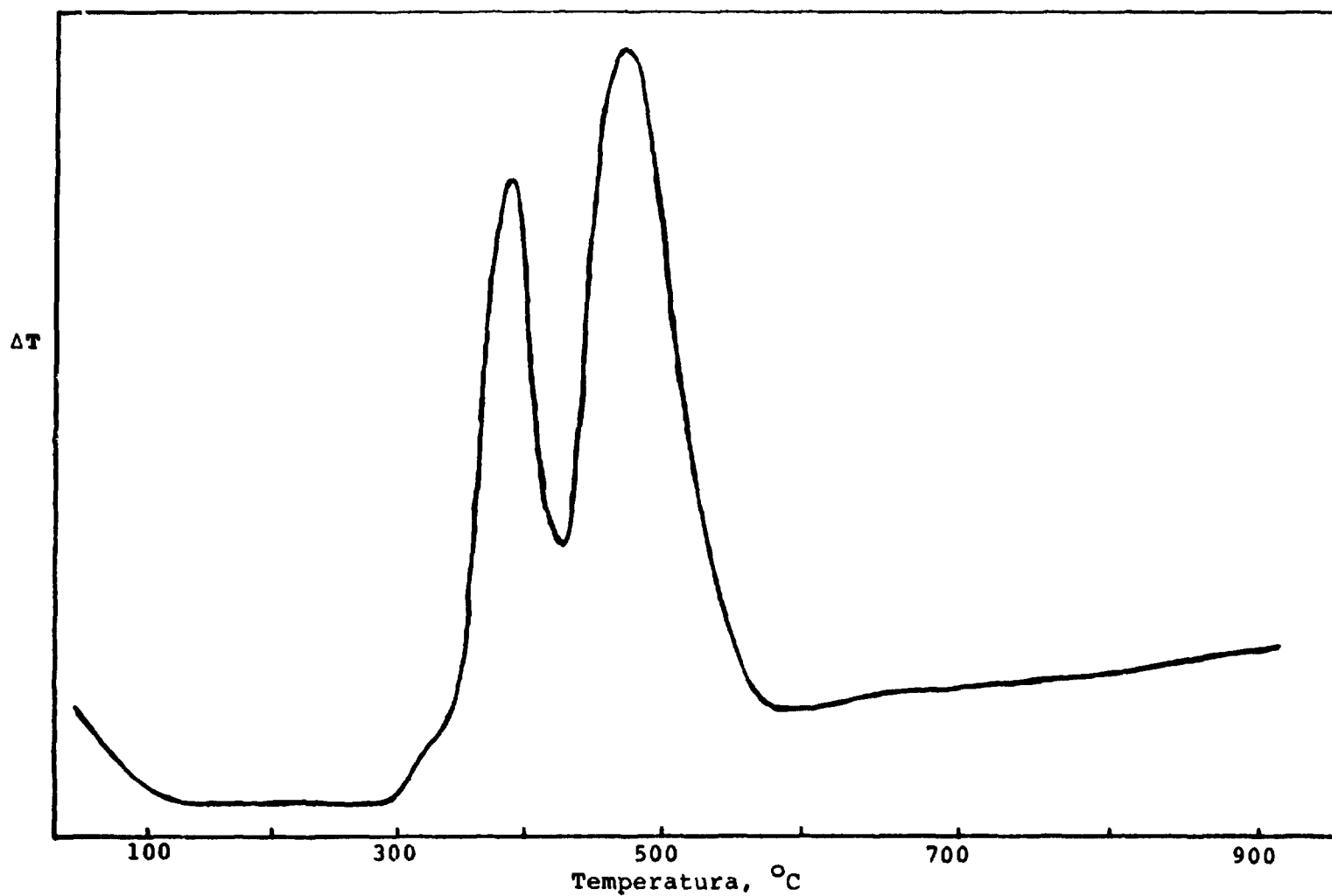


FIGURA 19 - Curva DTA do  $\text{H}[\text{Pr}(\text{EDTA})]\cdot\text{H}_2\text{O}$ ,  $m = 7,5 \text{ mg}$ , razão de aquecimento:  $20^\circ\text{C min}^{-1}$ , velocidade de registro:  $5 \text{ mm min}^{-1}$ , fluxo de ar sintético:  $\sim 30 \text{ mL min}^{-1}$ , material referência:  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ .

### Quelato Ácido de Neodímio e EDTA.

No complexo de neodímio, a curva DTA, figura 20, página 59, exhibe picos exotérmicos e dois picos endotérmicos. A primeira exoterma compreendida entre  $335^{\circ}\text{C}$  e  $410^{\circ}\text{C}$  com máximo em  $410^{\circ}\text{C}$ , atribui-se a termodecomposição desse complexo, correspondente à primeira perda de massa observada na curva TG.

No intervalo de temperatura compreendido entre  $460^{\circ}\text{C}$  e  $685^{\circ}\text{C}$ , e que corresponde a segunda perda de massa observada na curva TG, observa-se a presença de três picos, sendo um endotérmico,  $475^{\circ}\text{C}$  e os outros dois exotérmicos,  $500^{\circ}\text{C}$  e  $680^{\circ}\text{C}$ . Os dois primeiros picos, o endotérmico seguido de exoterma evidenciam a existência de duas reações quase simultâneas, o que corrobora com a interpretação da curva TG, onde deve ocorrer a termodecomposição do carbonato a dioxicarbonato de neodímio (endo) e pirólise de resíduo carbonizado (exo). O último pico exotérmico observado a  $680^{\circ}\text{C}$ , atribui-se a pirólise final do resíduo carbonizado.

O último pico endotérmico  $710^{\circ}\text{C}$ , atribui-se a termodecomposição do dioxicarbonato a óxido de neodímio,  $\text{Nd}_2\text{O}_3$ , e que corresponde a última perda de massa observada na curva TG.

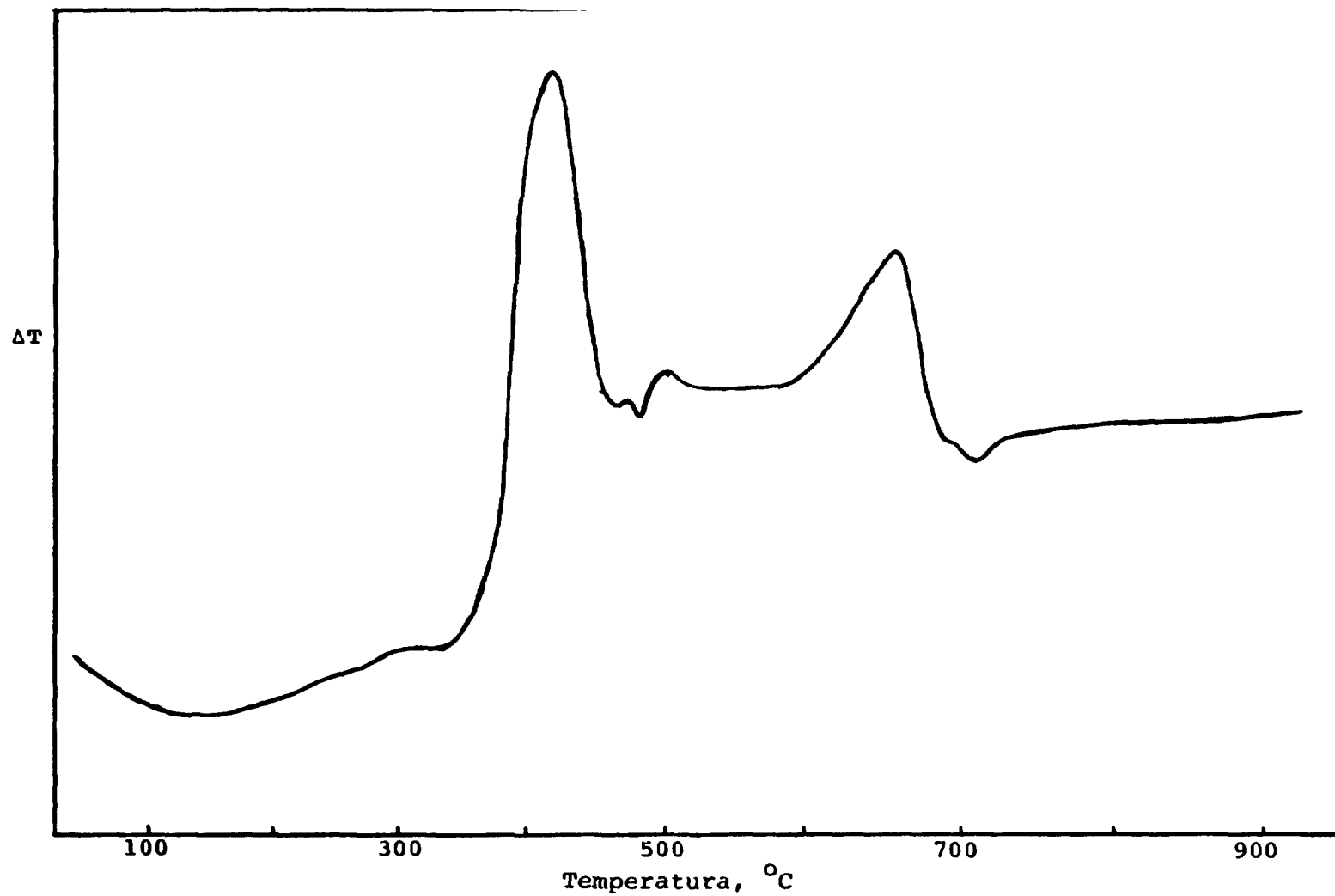


FIGURA 20 - Curva DTA do  $\text{H}[\text{Nd}(\text{EDTA})]\cdot\text{H}_2\text{O}$ ,  $m = 7,0 \text{ mg}$ , razão de aquecimento:  $20^\circ\text{C min}^{-1}$ , velocidade de registro:  $5 \text{ mm min}^{-1}$ , fluxo de ar sintético:  $\sim 30 \text{ mL min}^{-1}$ , material referência:  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ .

Quelato Ácido de Samário e EDTA.

Na curva DTA do complexo de samário, figura 21, página 61, o pico endotérmico observado a  $270^{\circ}\text{C}$ , é devido a desidratação parcial do complexo, conforme já descrito.

Após a desidratação parcial, a curva exibe uma exoterma compreendida entre  $320^{\circ}\text{C}$  e  $690^{\circ}\text{C}$  com três máximas em  $400^{\circ}\text{C}$ ,  $515^{\circ}\text{C}$  e  $630^{\circ}\text{C}$ , respectivamente, evidenciando que a termodecomposição ocorre através de um processo consecutivo.

Nessa exoterma, o surgimento desses três picos, estão de acordo com as três últimas perdas de massa observadas na curva TG. Nas duas últimas perdas de massa onde ocorrem, a termodecomposição do carbonato e do dioxicarbonato, respectivamente, nenhuma evidência de pico endotérmico é observado na curva DTA. Isso sem dúvida é devido a pirólise simultânea do resíduo carbonizado, onde o saldo de calor das reações endo e exotérmicas faz prevalecer os picos exotérmicos, o que concorda com as informações obtidas das curvas TG.

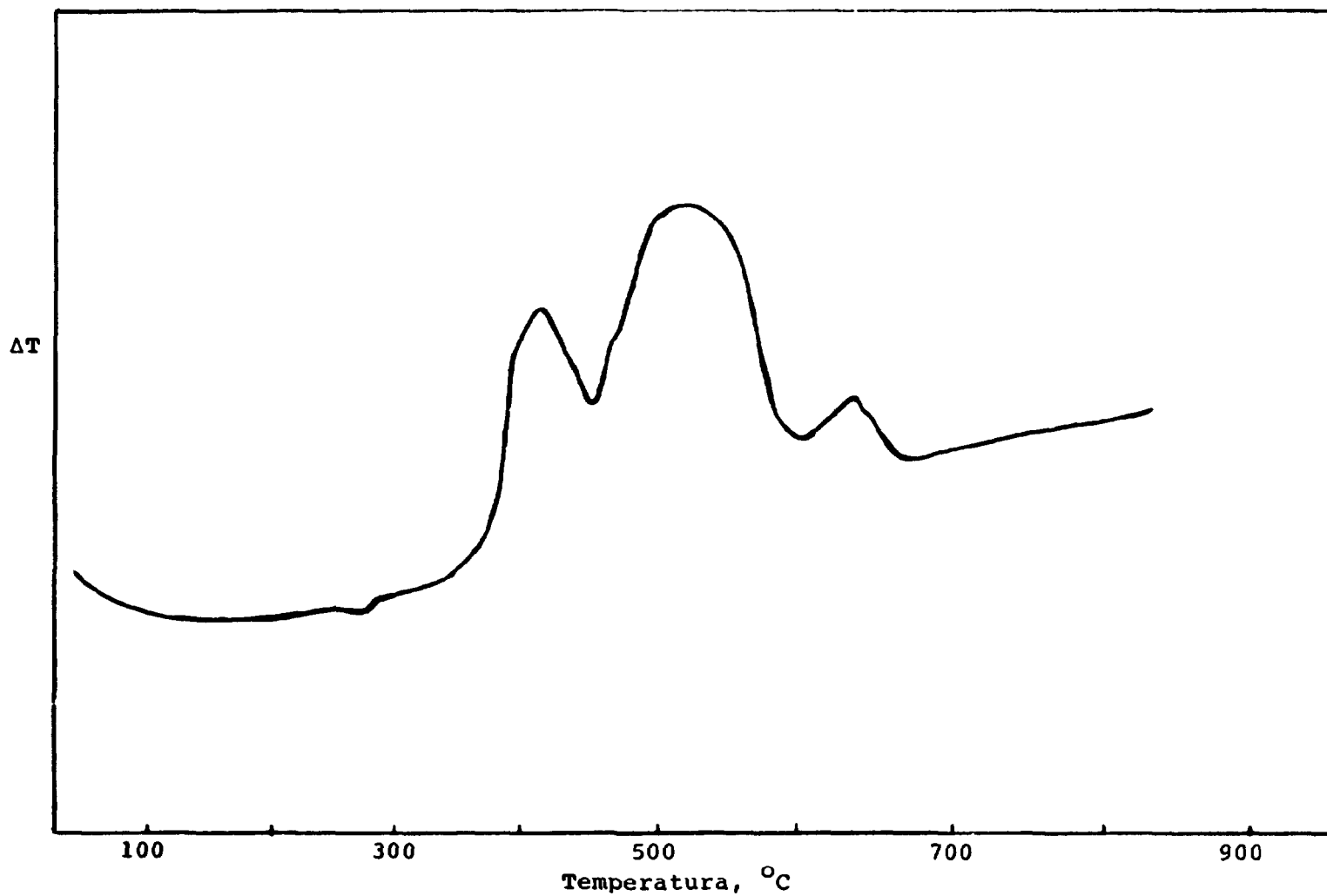


FIGURA 21 - Curva DTA do  $\text{H}[\text{Sm}(\text{EDTA})].2\text{H}_2\text{O}$ ,  $m = 7,1 \text{ mg}$ , razão de aquecimento:  $20^\circ\text{C min}^{-1}$ , velocidade de registro:  $5 \text{ mm min}^{-1}$ , fluxo de ar sintético:  $\sim 30 \text{ mL min}^{-1}$ , material referência:  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ .

### Quelato Ácido de Európio e EDTA.

Na curva DTA do complexo de európio, figura 22, página 63, os picos endotérmicos a  $135^{\circ}\text{C}$  e  $270^{\circ}\text{C}$  são devidos à desidratação de complexo, conforme já descrito.

Após a desidratação, verifica-se uma exoterma compreendida entre  $315^{\circ}\text{C}$  e  $510^{\circ}\text{C}$  com dois máximos em  $375^{\circ}\text{C}$  e  $455^{\circ}\text{C}$  em correspondência com as duas perdas de massa do quelato anidro, observadas na curva TG.

Na segunda perda de massa do quelato anidro, onde simultaneamente a termodecomposição do carbonato de európio a dioxicarbonato (endotérmico) e pirólise do resíduo carbonizado (exotérmico), o saldo de calor fez prevalecer o pico exotérmico.

Após o último pico exotérmico, a curva DTA sugere a existência de uma endoterma entre  $510^{\circ}\text{C}$  e  $660^{\circ}\text{C}$ , o que seria atribuído a termodecomposição do dioxicarbonato a óxido de európio. Essa observação concorda com os dados da curva TG, onde observa-se que nessa etapa, a termodecomposição ocorre de forma muito lenta, o que proporciona a formação de endoterma muito larga.



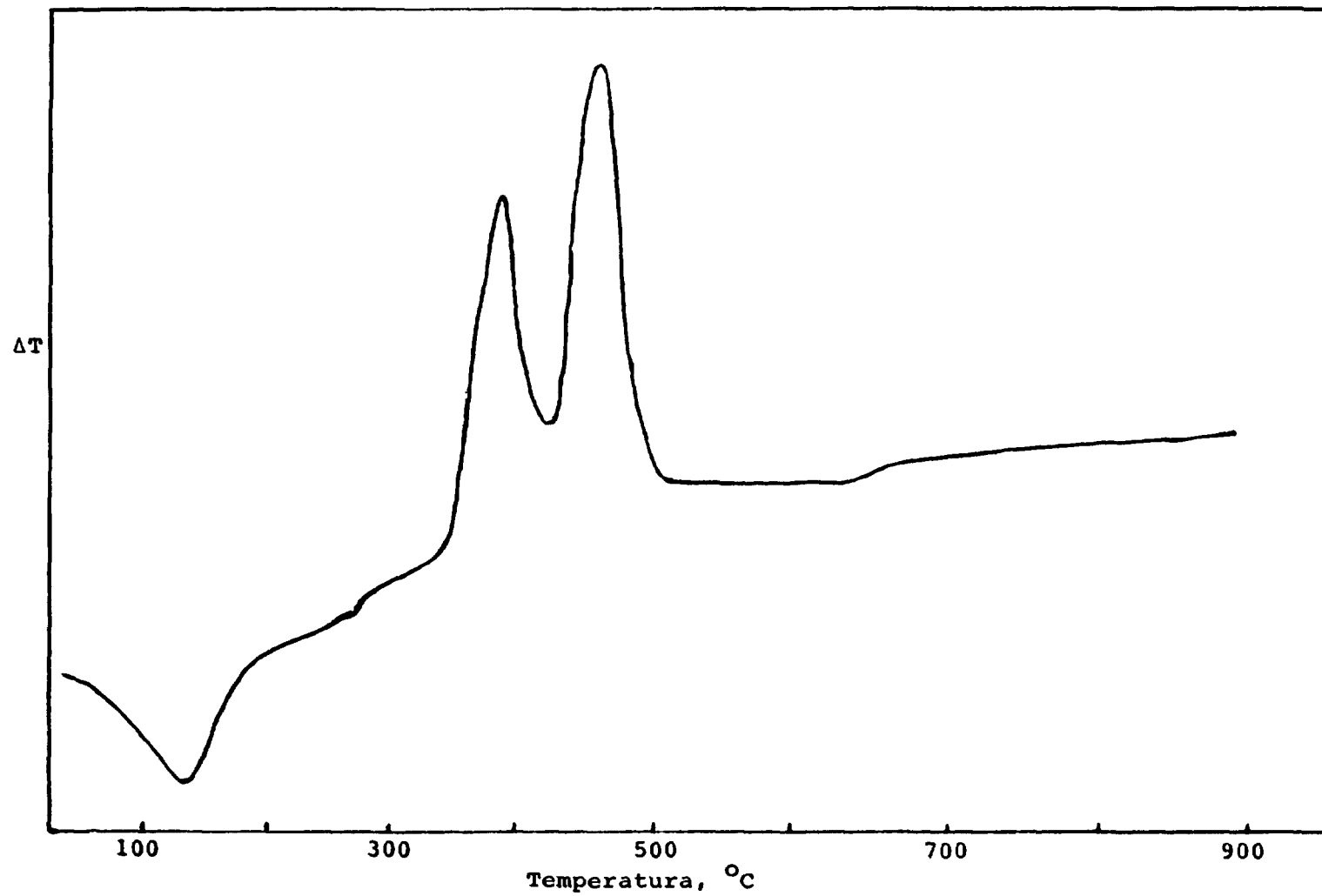


FIGURA 22 - Curva DTA do  $H(Eu(EDTA)) \cdot 2H_2O$ ,  $m = 7,5$  mg, razão de aquecimento:  $20^\circ C \text{ min}^{-1}$ , velocidade de registro:  $5 \text{ mm min}^{-1}$ , fluxo de ar sintético:  $\sim 30 \text{ mL min}^{-1}$ , material referência:  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ .

### Quelato Ácido de Gadolínio e EDTA.

Na curva DTA do complexo de Gd, figura 23, página 65, o primeiro pico endotérmico observado a 135°C, atribui-se a desidratação.

A seguir a curva DTA exhibe uma exoterma compreendida entre 300°C e 550°C, com dois máximos em 420°C e 480°C em correspondência com as duas perdas de massa do quelato anidro, observadas na curva TG. A semelhança desses dois picos exotérmicos, com os observados no quelato de európio, sugere que em ambos os casos, a termodecomposição deve ocorrer de maneira semelhante.

Finalmente, entre 550°C e 700°C, a curva DTA mostra um pequeno pico exotérmico a 600°C, seguido de um endotérmico a 635°C, atribuído a pirólise final do resíduo carbonizado e termodecomposição do dioxicarbonato a óxido de gadolínio,  $Gd_2O_3$ , que ocorrem quase simultaneamente porém num processo consecutivo. Essa interpretação, concorda com as informações obtidas da curva TG.

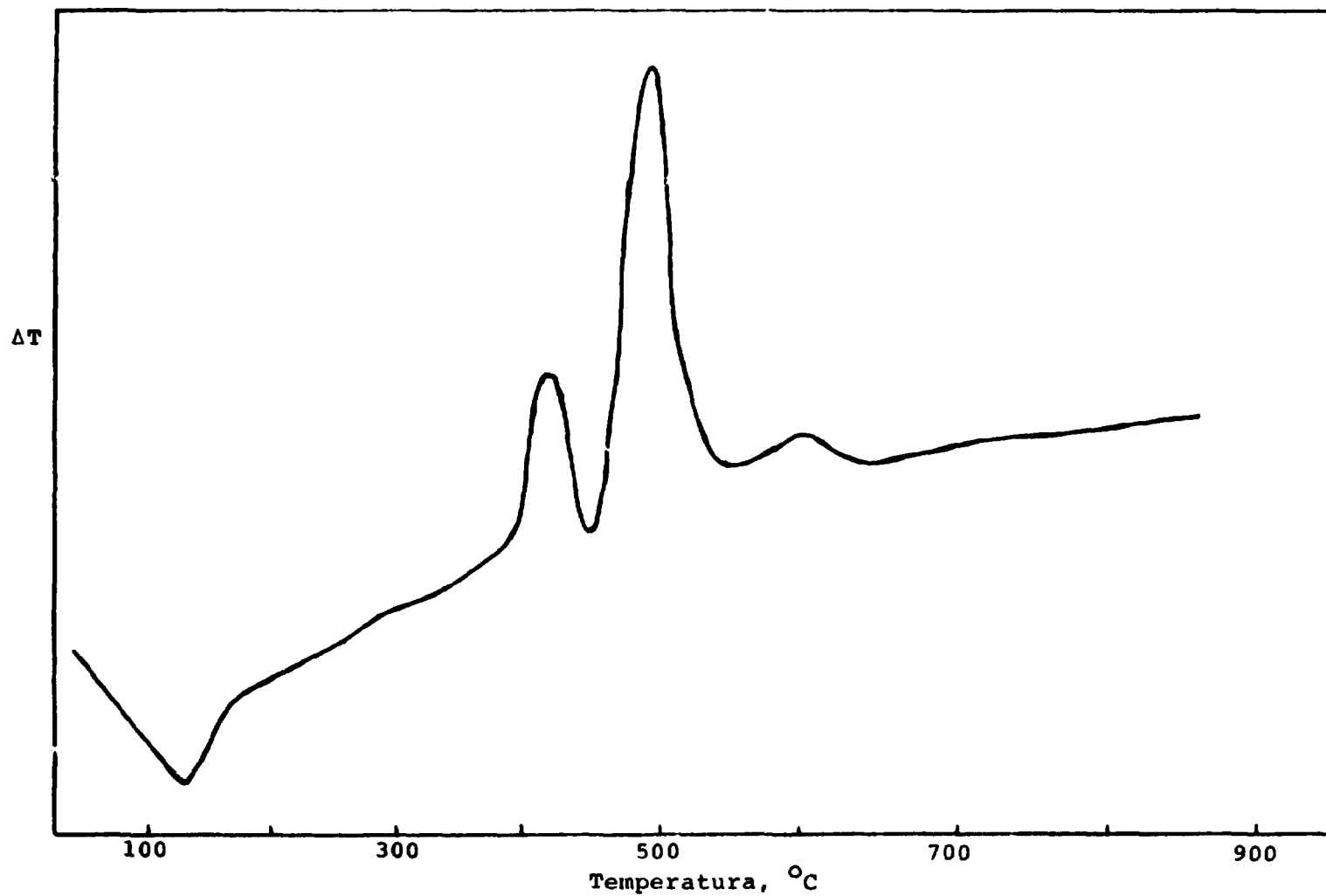


FIGURA 23 - Curva DTA do  $\text{H[Gd(EDTA)]}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ,  $m = 7,0 \text{ mg}$ , razão de aquecimento:  $20^\circ\text{C min}^{-1}$ , velocidade de registro:  $5 \text{ mm min}^{-1}$ , fluxo de ar sintético:  $\sim 30 \text{ mL min}^{-1}$ , material referência:  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ .

### Quelato Ácido de Têrbio e EDTA.

Na curva DTA do complexo de Tb, figura 24, página 67, o pico endotérmico observado a  $135^{\circ}\text{C}$ , atribui-se a desidratação.

A seguir a curva DTA mostra uma exoterma compreendida entre  $350^{\circ}\text{C}$  e  $575^{\circ}\text{C}$  com dois máximos em  $420^{\circ}\text{C}$  e  $500^{\circ}\text{C}$ . Esses picos correspondem as perdas de massa do quelato anidro e estão de acordo com as interpretações dadas a partir dos resultados obtidos da curva TG. Aliás, a pequena perda de massa observada na curva TG, que ocorre através de um processo muito lento, atribuído a pirólise de resíduo carbonizado, a curva DTA mostra um indício de uma exoterma compreendida entre  $575^{\circ}\text{C}$  e  $850^{\circ}\text{C}$ .

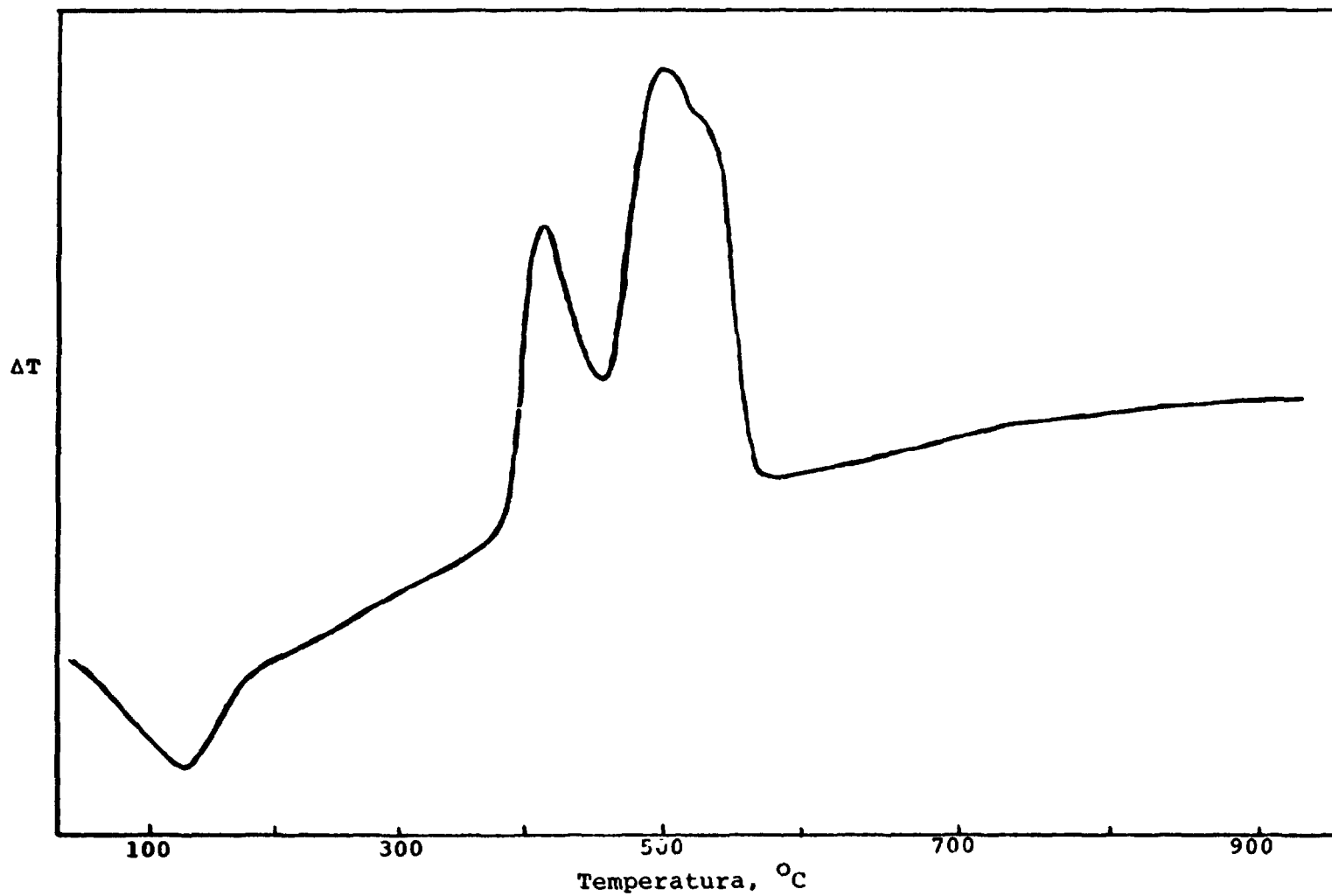


FIGURA 24 - Curva DTA do  $\text{H}[\text{Tb}(\text{EDTA})] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ,  $m = 7,0 \text{ mg}$ , razão de aquecimento:  $20^\circ\text{C min}^{-1}$ , velocidade de registro:  $5 \text{ mm min}^{-1}$ , fluxo de ar sintético:  $\sim 30 \text{ mL min}^{-1}$ , material referência:  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ .

Nas curvas DTA dos complexos de Dy - Lu e Y, figuras 25 a 31, as páginas 69 a 75, devido a semelhança, as mesmas serão apresentadas e discutidas simultaneamente.

Nessas curvas o pico endotérmico observado, em torno de  $135^{\circ}\text{C}$ , atribui-se a desidratação. Como já mencionado anteriormente, apenas no composto de itérbio e de lutécio observa-se um pequeno pico endotérmico a  $270^{\circ}\text{C}$  e  $250^{\circ}\text{C}$  respectivamente, também atribuído a desidratação.

Após a desidratação observa-se uma exoterma entre  $350^{\circ}\text{C}$  -  $540^{\circ}\text{C}$  (Dy, Ho, Er) e  $350^{\circ}\text{C}$  -  $590^{\circ}\text{C}$  (Tm, Yb, Lu, Y) com dois (Dy, Er, Lu), três (Ho, Yb, Y) e quatro (Lu) máximos, característicos de cada composto e em correspondência com as perdas de massa observadas nas curvas TG.

Finalmente entre  $540^{\circ}\text{C}$  -  $680^{\circ}\text{C}$  (Dy, Ho, Er) e  $590^{\circ}\text{C}$  -  $690^{\circ}\text{C}$  (Tm, Yb, Lu, Y) a curva DTA evidencia uma exoterma seguido de uma endoterma, que ocorrem quase simultaneamente, atribuído a pirólise do material carbonizado e termodecomposição dos dióxido carbonatos nos respectivos óxidos,  $\text{Ln}_2\text{O}_3$ . Essa atribuição está de acordo com as informações obtidas das curvas TG.

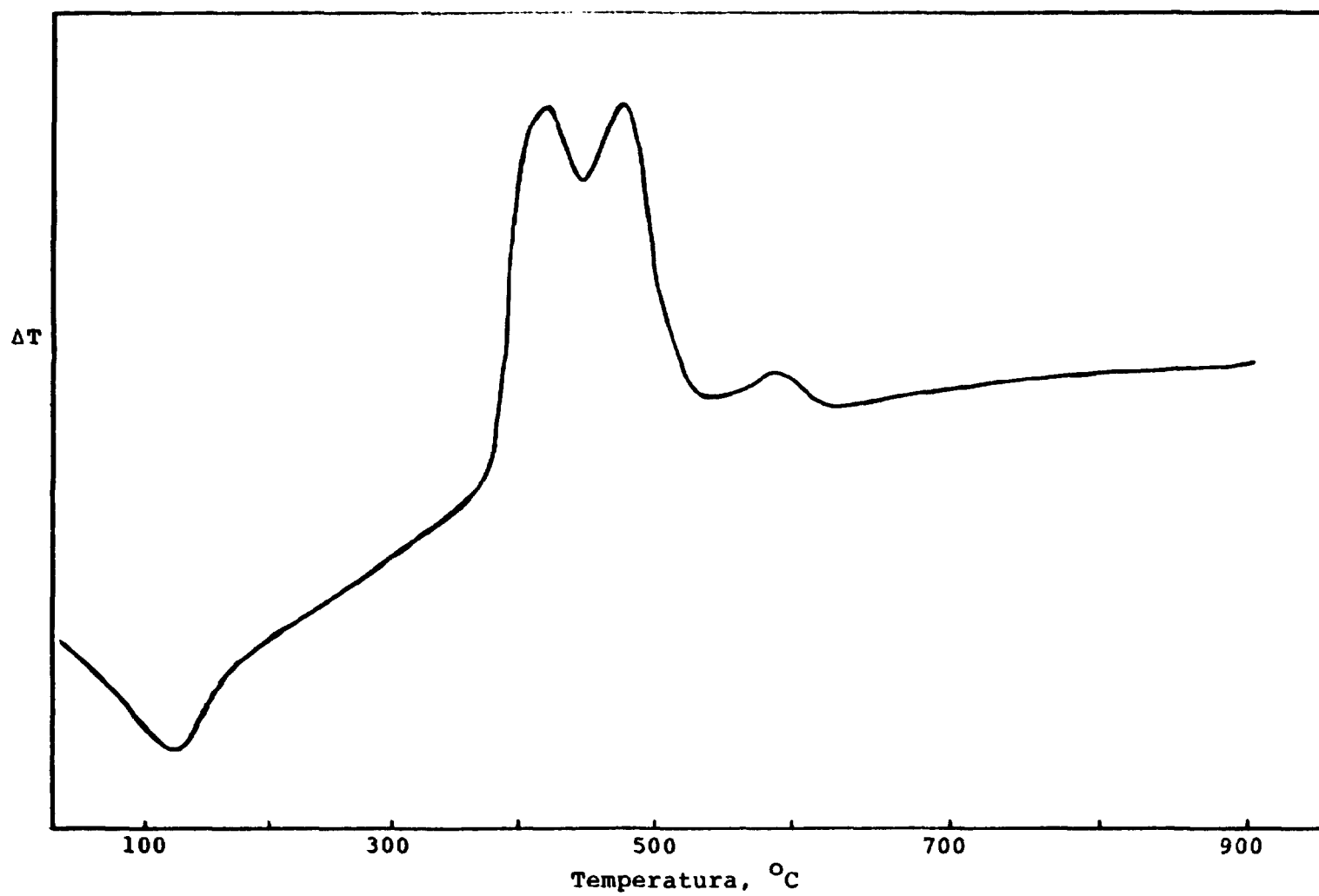


FIGURA 25 - Curva DTA do  $\text{H}[\text{Dy}(\text{EDTA})] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ,  $m = 7,0 \text{ mg}$ , razão de aquecimento:  $20^\circ\text{C min}^{-1}$ , velocidade de registro:  $5 \text{ mm min}^{-1}$ , fluxo de ar sintético:  $\sim 30 \text{ mL min}^{-1}$ , material referência:  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ .

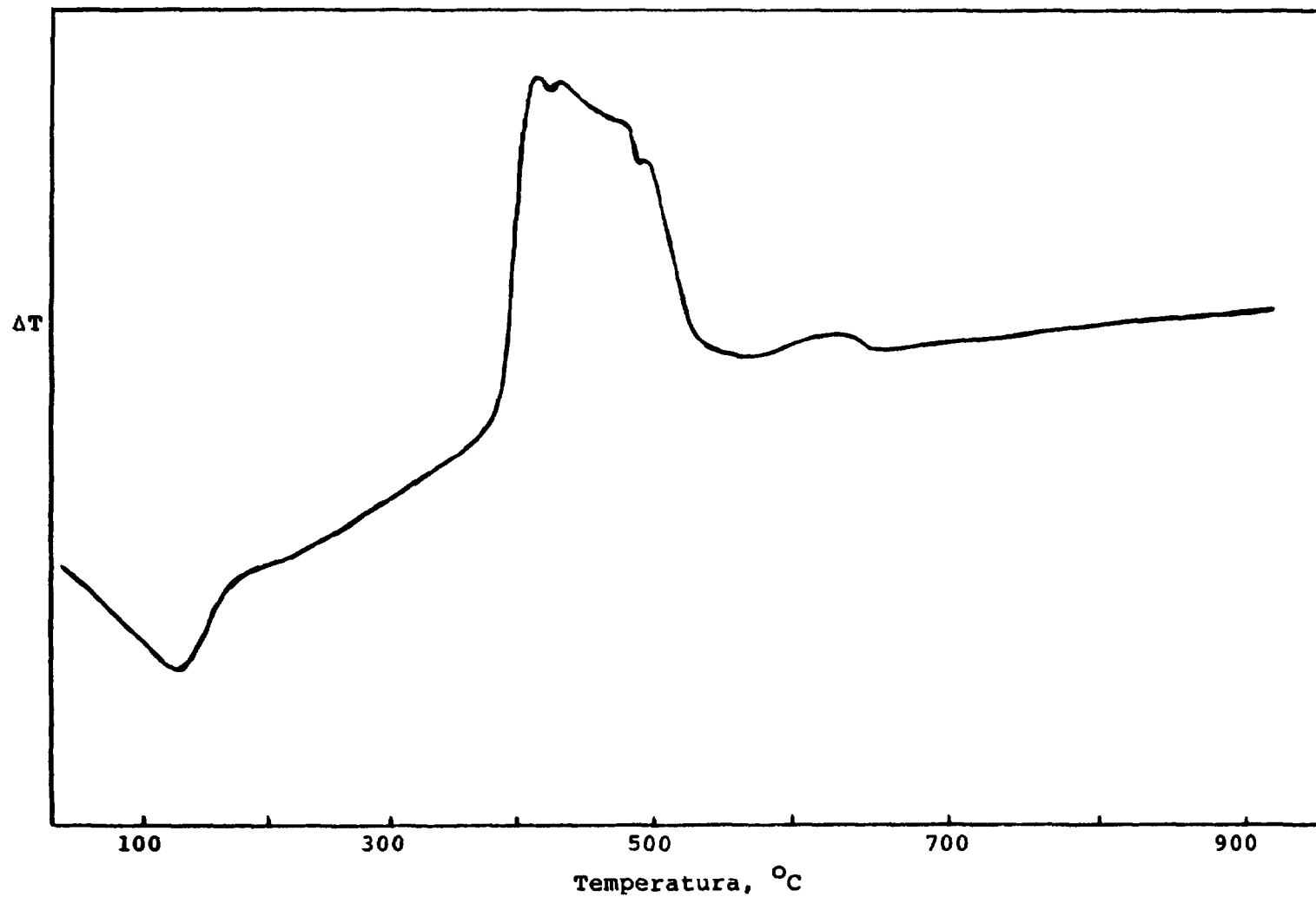


FIGURA 26 - Curva DTA do  $\text{H}[\text{Ho}(\text{EDTA})] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ,  $m = 7,0 \text{ mg}$ , razão de aquecimento:  $20^\circ\text{C min}^{-1}$ , velocidade de registro:  $5 \text{ mm min}^{-1}$ , fluxo de ar sintético:  $\sim 30 \text{ mL min}^{-1}$ , material referência:  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ .



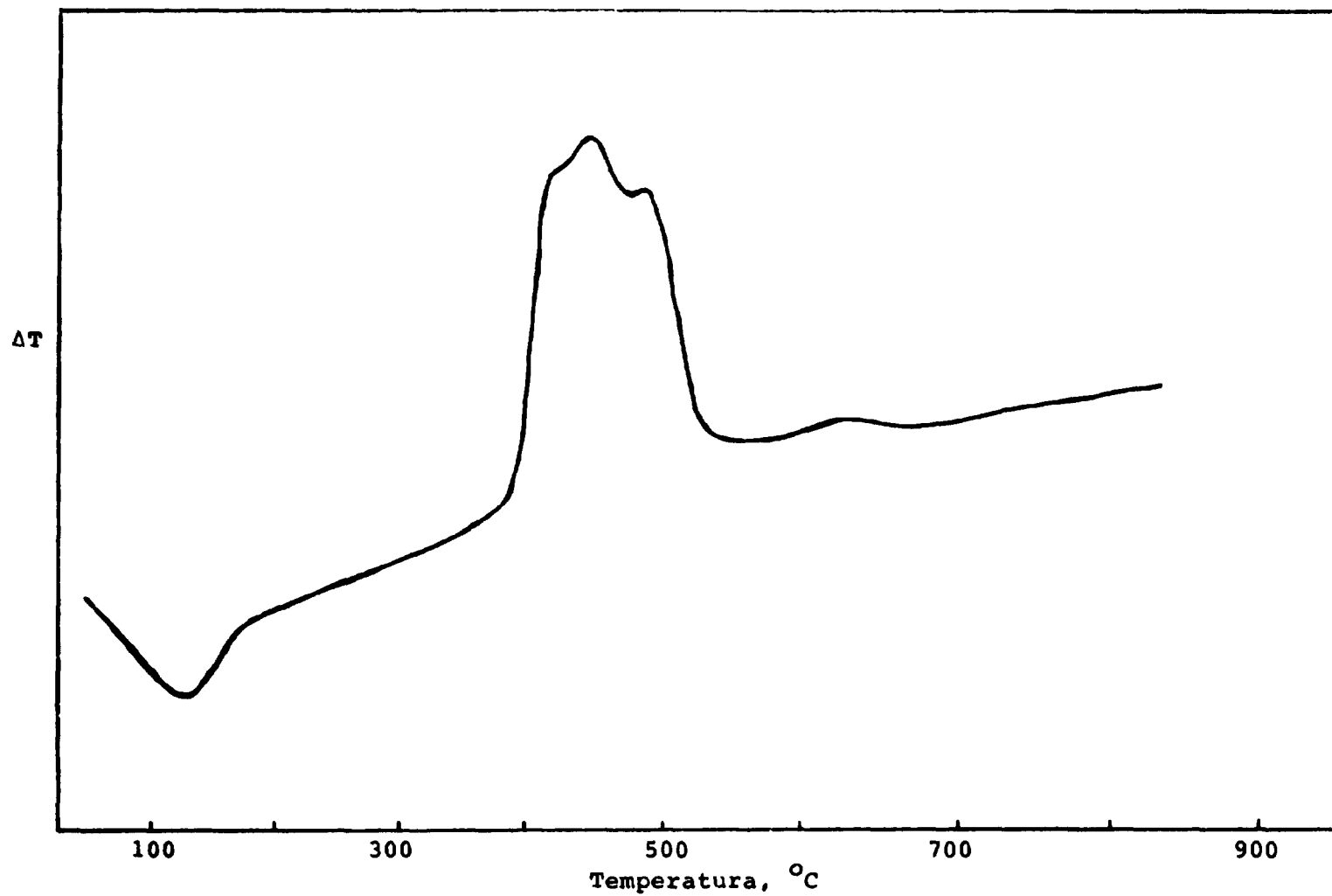


FIGURA 27 - Curva DTA do  $\text{H}[\text{Er}(\text{EDTA})] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ,  $m = 7,0 \text{ mg}$ , razão de aquecimento:  $20^\circ\text{C min}^{-1}$ , velocidade de registro:  $5 \text{ mm min}^{-1}$ , fluxo de ar sintético:  $\sim 30 \text{ mL min}^{-1}$ , material referência:  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ .

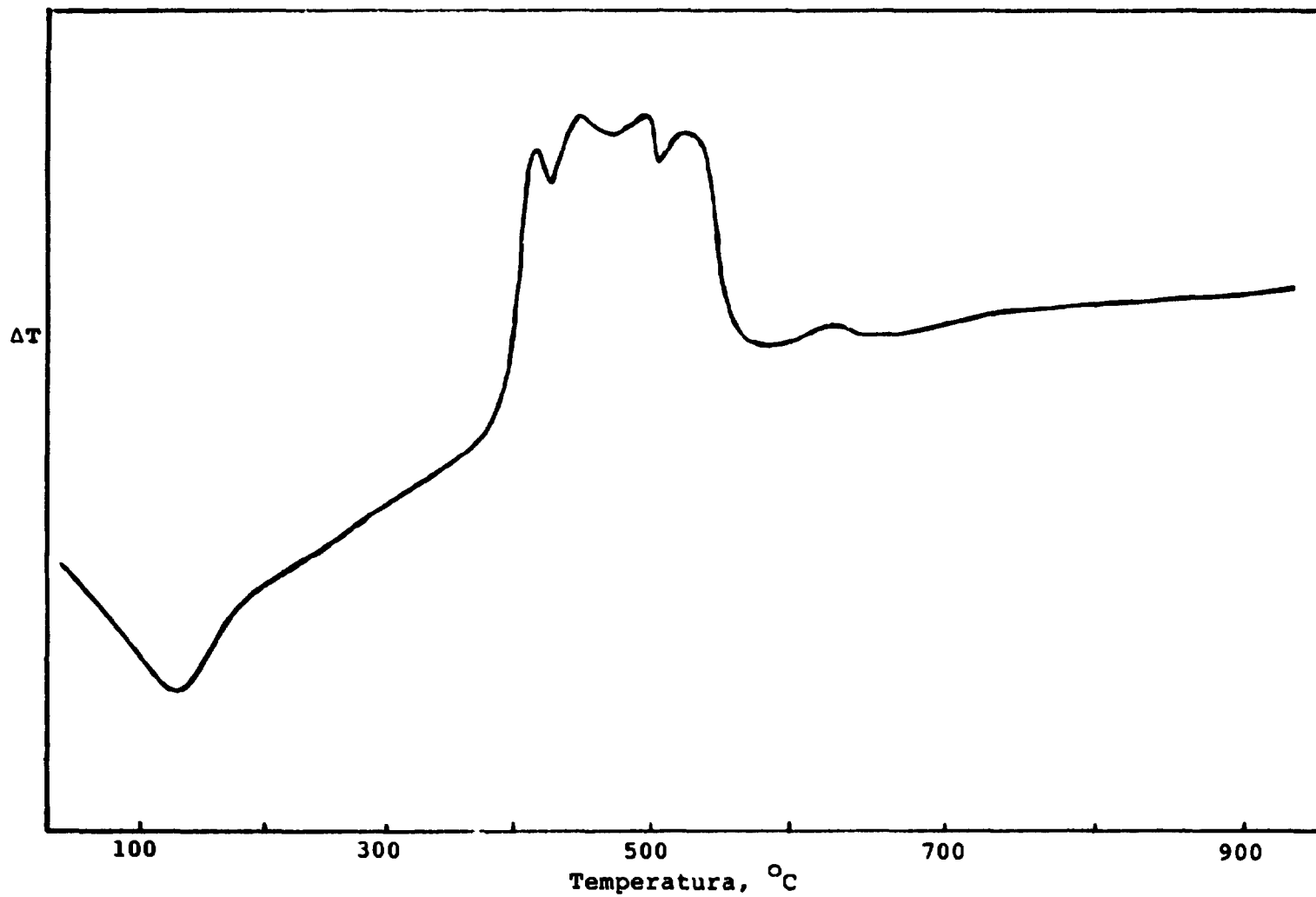


FIGURA 28 - Curva DTA do  $\text{H}[\text{Tm}(\text{EDTA})] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ,  $m = 7,8 \text{ mg}$ , razão de aquecimento:  $20^\circ\text{C min}^{-1}$ , velocidade de registro:  $5 \text{ mm min}^{-1}$ , fluxo de ar sintético:  $\sim 30 \text{ mL min}^{-1}$ , material referência:  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ .

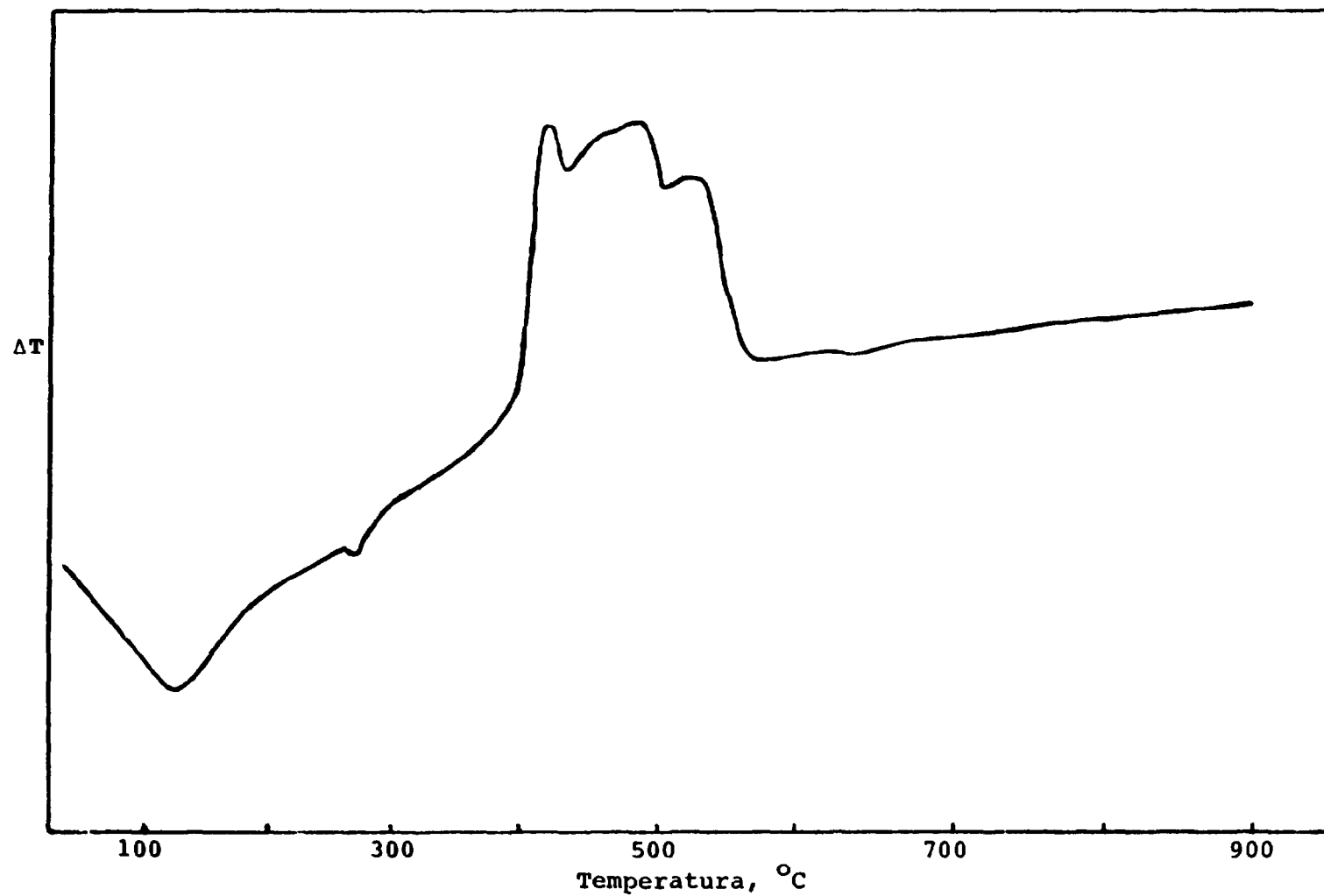


FIGURA 29 - Curva DTA do  $\text{H}[\text{Yb}(\text{EDTA})] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ,  $m = 7,2 \text{ mg}$ , razão de aquecimento:  $20^\circ\text{C min}^{-1}$ , velocidade de registro:  $5 \text{ mm min}^{-1}$ , fluxo de ar sintético:  $\sim 30 \text{ mL min}^{-1}$ , material referência:  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ .

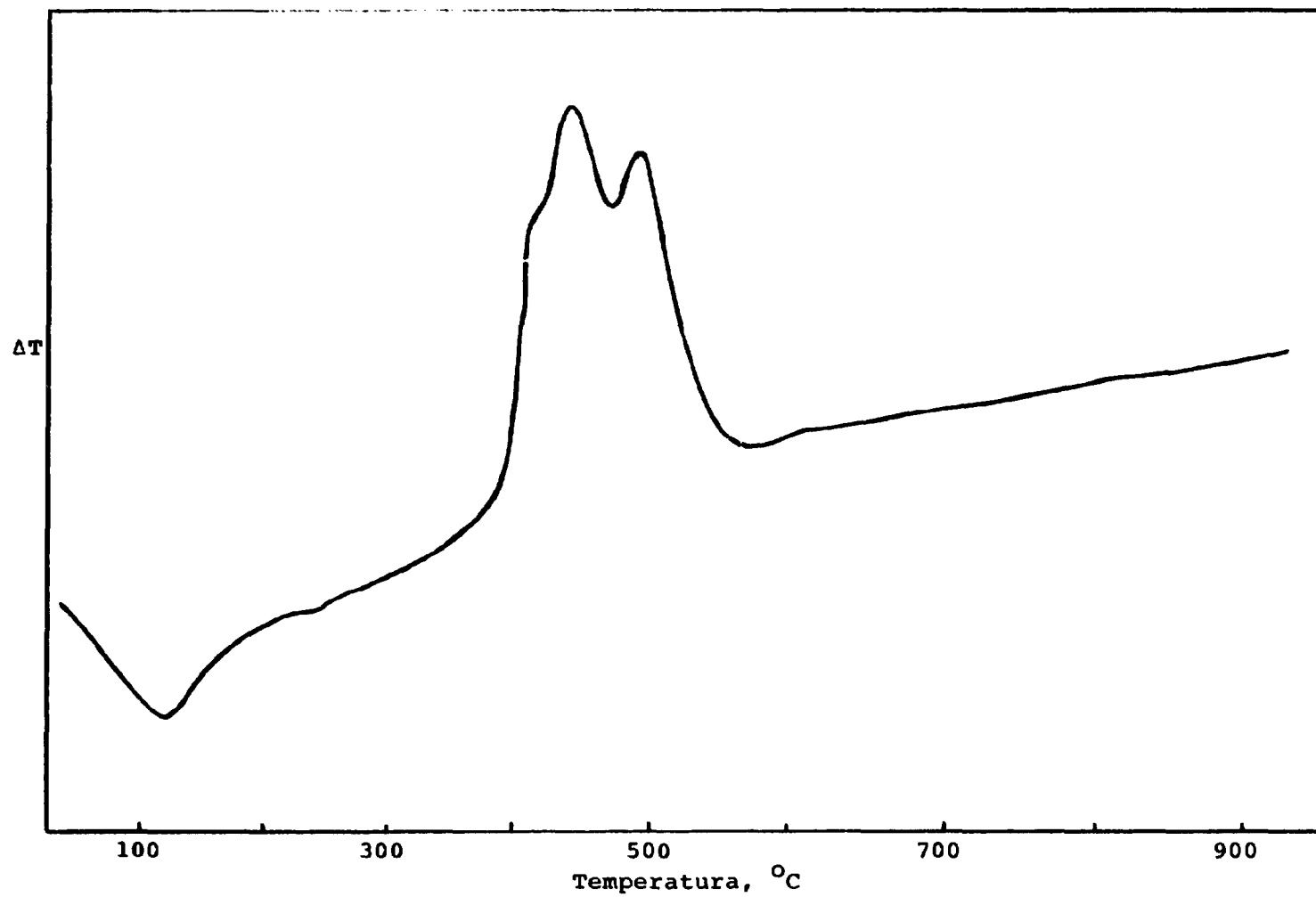


FIGURA 30 - Curva DTA do  $\text{H}[\text{Lu}(\text{EDTA})] \cdot 2,5\text{H}_2\text{O}$ ,  $m=7,0$  mg, razão de aquecimento:  $20^\circ\text{C min}^{-1}$ , velocidade de registro:  $5 \text{ mm min}^{-1}$ , fluxo de ar sintético:  $\sim 30 \text{ mL min}^{-1}$ , material referência:  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ .

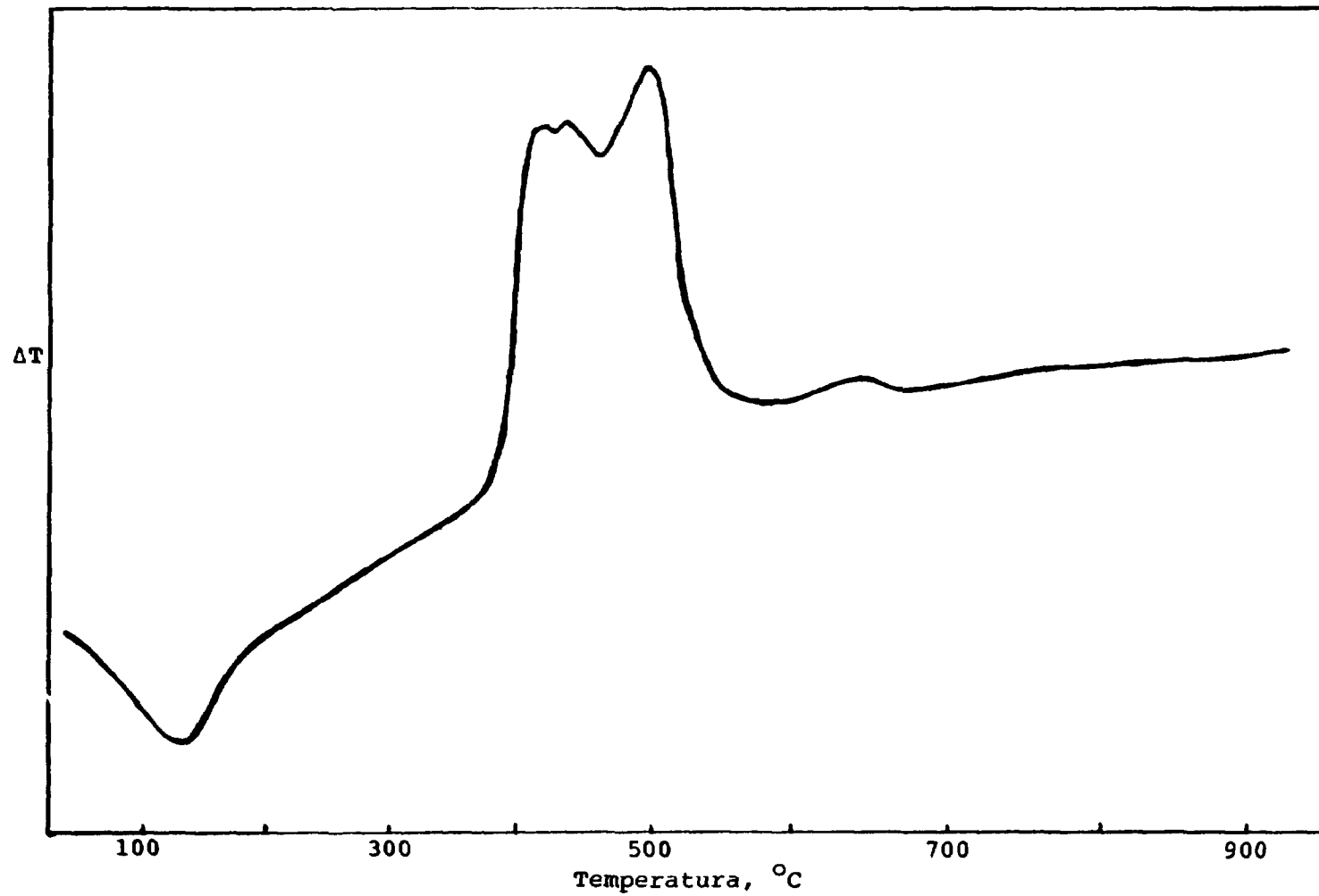


FIGURA 31 - Curva DTA do  $H[Y(EDTA)] \cdot 2,5H_2O$ ,  $m = 7,0$  mg, razão de aquecimento:  $20^\circ C \text{ min}^{-1}$ , velocidade de registro:  $5 \text{ mm mni}^{-1}$ , fluxo de ar sintético:  $\sim 30 \text{ mL min}^{-1}$ , material referência:  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ .

## CONSIDERAÇÕES FINAIS

Os complexos sólidos de lantanídios(III) e de ítrio (III) derivados do ácido etilenodiaminotetraacético, obtidos segundo o procedimento utilizado, proporcionou a formação de compostos cristalinos, exceto para o praseodímio. Neste caso preparou-se o complexo seguindo o mesmo procedimento, porém isolando o precipitado, após verificar a formação de uma quantidade significativa que ocorreu após a evaporação de ~30% do volume da solução original, em banho-maria .

Esse precipitado depois de seco, apresentou cor verde opaca e estrutura cristalina, enquanto que a solução remanescente, depois de evaporada até secura apresentou cor verde mais intensa, porém estrutura não cristalina.

Difratogramas de raios-X desses complexos permitiram estabelecer duas séries isomorfas. A primeira compreendida pelos compostos das terras cêricas (La-Sm) e a outra pelos compostos das terras ítricas (Eu-Lu e Y).

No difratograma de raios-X do complexo de praseodímio, quando comparados aos demais compostos das terras cêricas, verifica-se a ausência de alguns picos, além da não coincidência do pico mais intenso. Apesar dessa diferença observada nesse difratograma o mesmo sugere pertencer a mesma série isomorfa.

As curvas TG dos compostos das terras cêricas (La-Sm), também apresentaram semelhanças entre si, o mesmo ocorrendo com os compostos das terras ítricas (Eu-Lu e Y), principalmente com respeito à desidratação.

Nos compostos das terras cêricas, verificou-se a impossibilidade em obter esses compostos anidros, uma vez que a desidratação só ocorre acompanhada de termodecomposição dos mesmos. Essa informação é possível de ser obtida das curvas TG, uma vez que as perdas de massa são registradas de maneira contínua, em função da temperatura (13,14).

Nos compostos das terras ítricas, os quelatos de térbio, de disprósio e de túlio, a desidratação ocorre em uma única etapa até a temperatura de  $100^{\circ}\text{C}$ . Nos demais compostos a desidratação ocorre em duas etapas, sendo a primeira observada até a temperatura de  $100^{\circ}\text{C}$  e a segunda em temperatura superior a  $230^{\circ}\text{C}$ . A eliminação dessa água em temperatura superior a  $230^{\circ}\text{C}$ , é uma evidência que a mesma deve estar fortemente ligada, porém eliminada antes da termodecomposição desses quelatos.

Nas curvas TG, as perdas de massa ocorrem em duas ou mais etapas, exceto no composto de cério, onde a termodecomposição se dá em uma única etapa, a óxido de cério(IV),  $\text{CeO}_2$ , sem formação de intermediário.

Em todos os demais compostos, verifica-se a formação de carbonato de lantanídios e de ítrio como intermediário. A formação desse carbonato foi acompanhado de um resíduo carbonizado, exceto nos compostos de Ho-Lu, cujo teor variou de compostos para composto. Nos compostos de Ho-Lu, a curva TG não evidenciou a formação desse resíduo carbonizado, provavelmente devido a menor estabilidade térmica dos mesmos.

Aliás, devido a menor estabilidade térmica do quelato de lutécio, o carbonato formado decompõe a óxido, sem forma

ção de intermediário, enquanto que nos demais compostos observa-se a formação do dioxicarbonato, (oxicarbonato no caso do itérbio), que precede a formação dos respectivos óxidos.

Com respeito as curvas DTA, todos os compostos apresentaram curvas típicas e picos endotérmicos e exotérmicos em correspondência com as perdas de massa observadas nas curvas TG e em alguns casos, picos cuja perda de massa parece não ter sido detectado pela termobalança.

Finalmente, cumpre-nos informar que a nomenclatura e apresentação dos resultados em Análise Térmica, foram às recomendadas pela Confederação Internacional de Análise Térmica (ICTA), União Internacional de Química Pura e Aplicada (IUPAC) e Organização Internacional de Padrões (ISO), (15,16).



## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. H.A. FLASCHKA - EDTA Titrations, Pergamon Press, 1964.
2. T. MOELLER, F.A.J. MOSS and R.H. MARSHALL - J. Am. Chem. Soc. 77, 3182, 1955.
3. R.S. KOLAT and J.E. POWELL - Inorg. Chem., 1, 485, 1962.
4. R.G. CHARLES - J. Inorg. Chem., 28, 407, 1966.
5. T.R. BHAT and R. KRISHNA IYER - J. Inorg. & Nucl. Chem., 29, 179, 1967.
6. L. MOSCARDINI D'ASSUNÇÃO, I. GIOLITO and M. IONASHIRO - Thermochim. Acta, 137, 319, 1989.
7. M. IONASHIRO, C.A.P. GRANER e J. ZUANON NETTO - Ecl. Quím., 8, 29, 1983.
8. L.G. BERRY - Powder Diffraction File, Committee on Powder Diffraction Standards, Vol. 2, sets 6-10, 1967.
9. I. GIOLITO and M. IONASHIRO - Thermochim. Acta, 46, 77, 1981.
10. M. IONASHIRO, C.B. MELIOS, C.A. RIBEIRO, M. SPIRANDELI CRESPINI and I. GIOLITO - Thermochim. Acta, 168, 223, 1990.
11. E. GIESBRECHT and I. GIOLITO - An. Acad. Bras. Ciênc., 39, 233, 1967.

12. M.H. MIYANO - Preparação, Caracterização e Estudo do Comportamento Térmico de 4-Dimetilaminobenzalpiruvato de lantânios(III) e ítrio(III) no estado sólido. Dissertação de Mestrado, IQ-UNESP, Araraquara, 1990.
13. W.W. WENDLANDT - Thermal Methods of Analysis, John Wiley & Sons Inc, New York, 1974.
14. P.D. GARN - Thermoanalytical Methods of Investigation - Academic Press, New York, 1965.
15. M. IONASHIRO e I. GIOLITO - Cerâmica, 26, 17, 1980.
16. I. GIOLITO e M. IONASHIRO - Cerâmica, 34, 163, 1988.