

Síntese, Caracterização e Estudo Termoanalítico dos Fumaratos de Térbio (III), Disprósio (III), Hômio (III) e Érbio (III).

Flávio Alves da SILVA, Elias Yuki IONASHIRO, Luís Henrique Bembo FILHO
Universidade Federal de Goiás, Campus Samambaia, Instituto de Química, CP 131, CEP
74001-970, Goiânia - Goiás
flalvesilva@hotmail.com, eyionashiro@hotmail.com

PALAVRAS-CHAVE: Fumarato, decomposição térmica e lantanídeos.

1 INTRODUÇÃO

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

2 OBJETIVOS

O objetivo deste trabalho foi síntese de alguns compostos de fumaratos de lantanídeos (Tb, Dy, Ho e Er) no estado sólido e a sua caracterização através das técnicas de Termogravimetria e Análise Térmica Diferencial Simultâneas (TG-DTA), Espectroscopia na região do Infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) e complexometria por EDTA.

3 METODOLOGIA

O ácido fumárico ($C_4H_6O_4$) e o fumarato de sódio ($Na_2C_4H_4O_4$) foi obtido da Sigma Aldrich com 98% de pureza. Uma solução aquosa de concentração $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ foi preparada através da pesagem direta do composto.

Os cloretos de lantanídeos foram preparados a partir de seus respectivos óxidos, os quais foram tratados com ácido clorídrico concentrado sob aquecimento até a dissolução dos mesmos resultando na formação de cloretos de lantanídeos. A solução foi aquecida até perto da secura e o resíduo resultante re-dissolvido em H_2O destilada e a solução novamente foi aquecida até próximo da secura para eliminar o excesso de HCl.

Os compostos de fumaratos de lantanídeos foram preparados adicionando lentamente sob agitação, a solução do ligante (fumarato de sódio) nos respectivos cloretos de lantanídeos até completa precipitação. Os precipitados foram lavados até eliminação completa de íons cloreto, filtrado em papel filtro Whatman 40 e armazenados em dessecadora contendo óxido de Cálcio anidro.

Nos compostos no estado sólido, o número de águas de hidratação, teores de fumaratos e de íons metálicos foram determinados através de curvas TG. Os teores dos íons metálicos também foram determinados através da titulação complexométrica por EDTA [6].

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

As curvas simultâneas de TG-DTA foram obtidas atmosfera de ar sintético com fluxo de 100 ml.min⁻¹, razão de aquecimento de 20 °C.min⁻¹ no intervalo de temperatura de 30 à 1000 °C, utilizando massa de aproximadamente 7,00 mg. Cadinhos de α -alumina foram utilizados.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

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

Tabela 1. Dados espectroscópicos dos Fumaratos de Na, Tb, Dy, Ho e Er.

Composto	$\nu_{\text{O-H(H}_2\text{O)}}$	$\nu_{\text{sim(COO)}}$	$\nu_{\text{assim(COO)}}$	$\Delta\nu(\nu_{\text{assim}} - \nu_{\text{sim}})$
Na ₂ (L)	-	1571 s	1402 m	169
Tb ₂ (L) ₃ .3H ₂ O	3187	1532 s	1398 m	145
Dy ₂ (L) ₃ .6H ₂ O	3412	1546 s	1389 m	157
Ho ₂ (L) ₃ .4,5H ₂ O	3182	1534 s	1391 m	143
Er ₂ (L) ₃ .4 H ₂ O	3165	1534 s	1390 m	144

(L)= Fumarato; m= média; s= forte; $\nu_{\text{OH(H}_2\text{O)}}$ = frequência da deformação da ligação do grupo hidroxila, $\nu_{\text{sim(COO)}}$ e $\nu_{\text{assim(COO)}}$ = frequência do estiramento da ligação simétrica e assimétrica do grupo carboxilato.

O fumarato de sódio apresentou os estiramentos simétrico e assimétrico do grupo

carboxilato em 1571 cm^{-1} e 1402 cm^{-1} [7, 8]. Já para os compostos sintetizados, os estiramentos simétrico e anti-simétrico estão situados entre $1532\text{-}1546\text{ cm}^{-1}$ e $1390\text{-}1398\text{ cm}^{-1}$. A análises das frequências $\nu_{\text{sim}(\text{COO})}$ e $\nu_{\text{assim}(\text{COO})}$ mostram que o íon metálico está ligado ao grupo carboxilato através de uma ligação bidentada com uma equalização incompleta do comprimento da ligação do ânion carboxilato, o que está de acordo com a literatura [9].

O perfil térmico dos compostos sintetizados se apresentaram similares, apresentando 3 perdas de massa, será discutido a curva do composto de térbio como sendo representativo da série. A primeira perda de massa foi atribuída a perda de 3 moléculas de água de hidratação para cada um dos compostos no intervalo de temperatura entre 30 à 167 °C , associada ao pico endotérmico na curva DTA em 165 °C . O composto se apresenta na forma de um anidro estável até a temperatura de 390 °C , após esta temperatura ocorre a decomposição e a oxidação do ligante orgânico, em uma única etapa, de cinética rápida, no intervalo de temperatura de 390 à 455 °C , associada ao pico endotérmico em 449 °C na curva DTA. A terceira perda de massa ocorre no intervalo de 455 à 658 °C e está atribuído a decomposição térmica do resíduo de Hidróxido de lantanídeo (LnOHCO_3), gerando o óxido de térbio como resíduo final.

Os resultados analíticos e temoanalíticos estão dispostos na tabela 2. A partir dos mesmos foi possível estabelecer a estequiometria de cada composto o qual esta de acordo com a fórmula $\text{Ln}_2(\text{L})_3.n\text{H}_2\text{O}$, onde Ln representa os lantanídeos (Tb, Dy, Ho e Er), L o ligante fumarato e $n= 3$ (Tb); 6 (Dy); $4,5$ (Ho) e 4 (Er).

Tabela 2. Resultados analíticos dos $\text{Ln}_2(\text{L})_3.n\text{H}_2\text{O}$

Compostos	H_2O (%)		Ligante (%)		Resíduo
	Calc.	TG	Calc.	TG	
$\text{Tb}_2(\text{L})_3.3\text{H}_2\text{O}$	12,29	12,74	53,56	51,72	Tb_4O_7
$\text{Dy}_2(\text{L})_3.6\text{H}_2\text{O}$	14,77	14,78	58,36	49,47	Dy_2O_3
$\text{Ho}_2(\text{L})_3.4,5\text{H}_2\text{O}$	14,63	14,47	49,82	50,96	Ho_2O_3
$\text{Er}_2(\text{L})_3.4\text{H}_2\text{O}$	14,80	14,89	44,90	50,65	Er_2O_3

Ln= Lantanídeos; L= fumarato

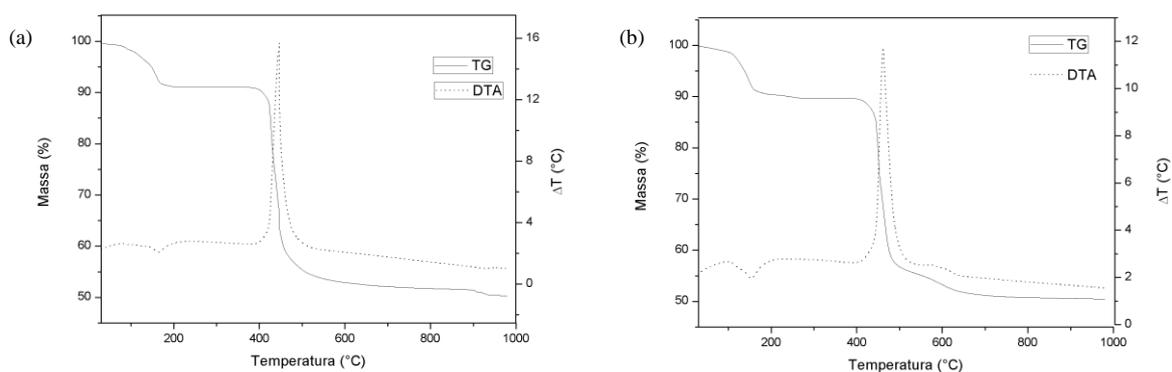


Figura 1. Curvas TG-DTA dos compostos: (a) $\text{Tb}_2(\text{L})_3.6,5\text{H}_2\text{O}$; (b) $\text{Er}_2(\text{L})_3.3\text{H}_2\text{O}$.

5 CONCLUSÃO

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

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

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

6 AGRADECIMENTOS

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

7 REFERÊNCIAS

1. Jansen J, Melchels Ferry PW, Grijpma DW, Feijen J. Acid monoethyl ester-functionalized poly(D, L-lactide)/N-vinyl-2-pyrrolidone resins for the preparation of tissue engineering scaffolds by stereolithography. **Biomacromolecules**. vol. 10, p. 214–220, 2009.
2. Aleksandrovic V, Djonlagic J. Synthesis and characterization of thermoplastic copolyester elastomers modified with fumaric moieties. **J Serb Chem Soc**. Vol.66, p.139–152, 2001.
3. Ohnishi M, Uno T, Kubo M, Itoh T. Synthesis and radical polymerization of dissymmetric fumarates with alkoxyethyl, bulky siloxy groups. **J Polym Sci A Polym Chem**. Vol.47, p. 420–433, 2009.

4. Zhu WH, Wang ZM, Gao S. Two 3D porous lanthanide–fumarate– oxalate frameworks exhibiting framework dynamics and luminescent change upon reversible de- and rehydration. **Inorg Chem.** Vol.46, p.1337–1342, 2007.
5. Zhu WH, Wang ZM, Gao S. A 3D porous lanthanide–fumarato framework with water hexamer occupied cavities, exhibiting a reversible dehydration and rehydration procedure. **Dalton Trans.** vol. 6, p.765–768, 2003.
6. Ionashiro M, Graner CAF, Zuanon Netto J. Complexometric titration of lanthanides and yttrium. **Ecl Quim.** Vol.8, p.29–32, 1983.
7. Socrates G. **Infrared characteristic group frequencies.** 2nd ed. New York: Wiley; p. 91, 236–7, 1994.
8. Silverstein RM, Webster FX. **Spectrometric identification of organic compounds.** 6th ed. New York: Wiley; p. 92, 93, 96, 97, 1998.
9. Lewandowski W, Baranska H. Vibrational and electronic spectroscopic study of lanthanides and effect of sodium on the aromatic system of benzoic acid. **J Raman Spectrosc.** Vol.17, p.17–22, 1986.