

ESTUDO DA DECOMPOSIÇÃO TÉRMICA E DETERMINAÇÃO ESTRUTURAL DE PICRATOS DE LANTANÍDEOS HIDRATADOS COM O LIGANTE DTSO

Pedro Miranda Junior (PQ)¹, Júlio Zukerman-Schpector (PQ)¹,
Eliana M. Aricó (PQ)² e Marcelo Linardi (PQ)²,
Jivaldo R. Matos (PQ)³, Léa B. Zinner (PQ)³ e Geraldo Vicentini (PQ)³
¹Departamento de Química, Universidade Federal de São Carlos (SP)
²Centro de Ciências e Tecnologia de Materiais CTCM - IPEN-CNEN (SP)
³Instituto de Química, Universidade de São Paulo (SP)
email: pmjunior@iq.usp.br

Palavras-chave: lantanídeos, estrutura, análise térmica

Os complexos $\text{Ln}(\text{pic})_3 \cdot 3 \text{ DTSO}$ ($\text{Ln} = \text{La} - \text{Lu}$ e Y ; $\text{pic} = \text{picratos}$; $\text{DTSO} = 1,3\text{-ditiano-1-óxido}$) foram sintetizados a partir da reação entre picratos de lantanídeos hidratados e o ligante DTSO em etanol. Os compostos cristalizam num sistema monoclínico, grupo espacial $\text{P2}_1/\text{c}$. A geometria ao redor do átomo central aproxima-se de um antiprisma quadrado monoencapuzado, simetria C_{4v} . O estudo termoanalítico foi realizado utilizando-se as técnicas de termogravimetria (TG), termogravimetria derivada (DTG) e calorimetria exploratória diferencial (DSC). As curvas TG e DTG foram registradas na termobalança TGA-50 - Shimadzu, utilizando-se 1,5 mg de amostra, razão de aquecimento de $10^\circ\text{C min}^{-1}$ e atmosfera dinâmica de ar comprimido (50 mL min^{-1}). As curvas DSC foram registradas no calorímetro diferencial DSC-50 - Shimadzu utilizando-se 1,5 mg de amostra, razão de aquecimento de $10^\circ\text{C min}^{-1}$ e atmosfera dinâmica de nitrogênio (50 mL min^{-1}). Os espectros de absorção na região do infravermelho afastado (600 a 150 cm^{-1}) foram registrados em um espectrômetro Nicolet Nexus 670 em matriz de polietileno.

Esta região espectral é característica das vibrações da estrutura do composto e fornece informações estruturais indiretas. A análise dos espectros permitiu concluir que os compostos compõem uma única série isomorfa. Os espectros apresentaram diversas bandas sendo as mais intensas observadas nos espectros de todos os compostos da série em cerca de 540 cm^{-1} , 530 cm^{-1} , 443 cm^{-1} , 370 cm^{-1} , 300 cm^{-1} , 270 cm^{-1} e 210 cm^{-1} . O número elevado de bandas na região do infravermelho afastado permite inferir que estes compostos devem apresentar baixa simetria. A decomposição térmica ocorre em duas etapas. Os eventos são sequenciais, não se observa a formação de patamares nas curvas TG, indicando a não formação de intermediário estável. O primeiro evento resulta em cerca de 52% de perda de massa, ocorrendo no intervalo de aproximadamente 110 a 400°C .

O segundo evento ocorre com aproximadamente 27% de perda de massa, finalizando ao redor de 750°C . Nas curvas DSC observa-se que a fusão e a decomposição ocorrem distintamente, como eventos endotérmicos (picos ao redor de 180°C) e exotérmicos (2500 kJ mol^{-1}), respectivamente. Foram obtidos, como produtos finais da decomposição térmica, dioxissulfatos de lantanídeos ($\text{Ln}_2\text{O}_2\text{SO}_4$), caracterizados por análise elementar e espectroscopia de absorção na região do infravermelho.

(CNPQ, FAPESP)

TERMOQUÍMICA DA IMOBILIZAÇÃO DE AGENTES EM MEIO AQUOSO

ORGÃO

Maria G. Fonseca
¹Universidade Estadual da Paraíba
²Instituto de Química, Universidade de São Paulo
³gard

Palavras-chave: talco, entalpia, hidratação

A imobilização de agentes em meio aquoso tem como objetivo principal a obtenção de materiais que são combinadas a estabilização de compostos com as dos grupos orgânicos via cromatografia. Neste trabalho, as imobilizações foram realizadas com propilamina (TC1), propilamina (TC2) e propilamina (TC3) com nitrato e cloreto de cobre em solução aquosa.

Nas reações de silanização os agentes silantes aminopropil-, trimetoxissilano em xileno a 353 K na presença de 4,38, 2,56 e 2,03 mmol (1, 2 e 3), respectivamente. Os efeitos foram acompanhadas pela técnica de espectroscopia de infravermelho LKB 2277, onde três experimentos foram realizados com o sal de cobre sobre a matriz suspensa em água, cujo efeito foi observado em água, sem a presença do sólido (Σ_{mat} em matriz e $2,0 \text{ cm}^3$ do solvente. O efeito foi observado na expressão: $\Sigma Q_{\text{R}} = \Sigma_{\text{mat}} Q - \Sigma_{\text{sol}} Q$. Um paralelo nas mesmas condições foi observado na curva de Langmuir. A capacidade de adsorção foi observada em ambos os sais.

Tabela 1: Dados termoquímicos da imobilização dos

Anion	Matriz	$-\Delta H^\circ / \text{kJ mol}^{-1}$
Cl^-	TC1	21.56 ± 0.10
	TC2	78.40 ± 0.10
	TC3	97.68 ± 0.10
NO_3^-	TC1	26.76 ± 0.10
	TC2	134.32 ± 0.10
	TC3	157.99 ± 0.10

Os valores de energias livre de Gibbs para a imobilização, os dados entálpicos concordam com a observação de que $\text{TC2} > \text{TC1}$ que é a mesma do aumento de entalpia.

PRODUÇÃO TÉCNICO CIENTÍFICA
DO IPEN
DEVOLVER NO BALCÃO DE
EMPRESTIMO

9293⁸⁰

ESTUDO DA DECOMPOSIÇÃO TÉRMICA E DETERMINAÇÃO ESTRUTURAL DE PICRATOS DE LANTANÍDEOS HIDRATADOS COM O LIGANTE DTSO

Pedro Miranda Junior (PQ)^{*}, Júlio Zukerman-Schpector (PQ)^{*},
Eliana M. Aricó (PQ)^{**} Marcelo Linardi (PQ)^{**},
Jivaldo R. Matos (PQ)^{***}, Léa B. Zinner (PQ)^{***} e Geraldo Vicentini (PQ)^{***}
^{*}Departamento de Química, Universidade Federal de São Carlos (SP)
^{**}Centro de Ciências e Tecnologia de Materiais CTCM - IPEN-CNEN (SP)
^{***}Instituto de Química, Universidade de São Paulo (SP)
email: pmjunior@iq.usp.br

Palavras-chave: lantanídeos, estrutura, análise térmica

Os complexos $\text{Ln}(\text{pic})_3 \times 3 \text{ DTSO}$ ($\text{Ln} = \text{La} - \text{Lu}$ e Y ; $\text{pic} = \text{picratos}$; $\text{DTSO} = 1,3\text{-ditiano-1-óxido}$) foram sintetizados a partir da reação entre picratos de lantanídeos hidratados e o ligante DTSO em etanol. Os compostos cristalizam num sistema monoclinico, grupo espacial $\text{P2}_1/\text{c}$. A geometria ao redor do átomo central aproxima-se de um antiprisma quadrado monoencapuzado, simetria C_{4v} . O estudo termoanalítico foi realizado utilizando-se as técnicas de termogravimetria (TG), termogravimetria derivada (DTG) e calorimetria exploratória diferencial (DSC). As curvas TG e DTG foram registradas na termobalança TGA-50 - Shimadzu, utilizando-se 1,5 mg de amostra, razão de aquecimento de $10^\circ\text{C min}^{-1}$ e atmosfera dinâmica de ar comprimido (50 mL min^{-1}). As curvas DSC foram registradas no calorímetro diferencial DSC-50 - Shimadzu utilizando-se 1,5 mg de amostra, razão de aquecimento de $10^\circ\text{C min}^{-1}$ e atmosfera dinâmica de nitrogênio (50 mL min^{-1}). Os espectros de absorção na região do infravermelho afastado (600 a 150 cm^{-1}) foram registrados em um espectrômetro Nicolet Nexus 670 em matriz de polietileno.

Esta região espectral é característica das vibrações da estrutura do composto e fornece informações estruturais indiretas. A análise dos espectros permitiu concluir que os compostos compõem uma única série isomorfa. Os espectros apresentaram diversas bandas sendo as mais intensas observadas nos espectros de todos os compostos da série em cerca de 540 cm^{-1} , 530 cm^{-1} , 443 cm^{-1} , 370 cm^{-1} , 300 cm^{-1} , 270 cm^{-1} e 210 cm^{-1} . O número elevado de bandas na região do infravermelho afastado permite inferir que estes compostos devem apresentar baixa simetria. A decomposição térmica ocorre em duas etapas. Os eventos são seqüenciais, não se observa a formação de patamares nas curvas TG, indicando a não formação de intermediário estável. O primeiro evento resulta em cerca de 52% de perda de massa, ocorrendo no intervalo de aproximadamente 110 a 400°C .

O segundo evento ocorre com aproximadamente 27% de perda de massa, finalizando ao redor de 750°C . Nas curvas DSC observa-se que a fusão e a decomposição ocorrem distintamente, como eventos endotérmicos (picos ao redor de 180°C) e exotérmicos (2500 kJ mol^{-1}), respectivamente. Foram obtidos, como produtos finais da decomposição térmica, dioxissulfatos de lantanídeos ($\text{Ln}_2\text{O}_2\text{SO}_4$), caracterizados por análise elementar e espectroscopia de absorção na região do infravermelho.