



UNIVERSIDADE FEDERAL DA PARAÍBA
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DA NATUREZA
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

*“Síntese, Caracterização e Cinética da
Decomposição Térmica de Complexos de
Lantanídeos”*

WILTON SILVA LOPES

JOÃO PESSOA – PB

ABRIL DE 2005

Livros Grátis

<http://www.livrosgratis.com.br>

Milhares de livros grátis para download.

UNIVERSIDADE FEDERAL DA PARAÍBA
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DA NATUREZA
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA

TESE DE DOUTORADO

*“Síntese, Caracterização e Cinética da Decomposição Térmica
de Complexos de Lantanídeos”*

Tese apresentada ao Departamento de
Química do Centro de Ciências Exatas e da
Natureza da Universidade Federal da
Paraíba, como parte dos requisitos para
obtenção do Título de Doutor em Ciências.

WILTON SILVA LOPES

**ORIENTADORES: PROFA. DRA. CRISLENE RODRIGUES DA SILVA MORAIS
PROF. DR. ANTÔNIO GOUVEIA DE SOUZA**

JOÃO PESSOA – PB
ABRIL DE 2005

L864s

Lopes, Wilton Silva.

Síntese, caracterização e cinética da decomposição térmica de complexos de lantanídeos / Wilton Silva Lopes. – João Pessoa, 2005. 160p.

Orientadores: Crislene Rodrigues da Silva Moraes; Antônio Gouveia de Souza.

Tese (doutorado) UFPB/CCEN/DQ

1.Lantanídeos. 2.Complexos mistos. 3.Cinética de decomposição térmica.

UFPB/BC

CDU 546.650(043)
2.ed.

Síntese, Caracterização e Cinética da Decomposição Térmica de Complexos de
Lantanídeos

WILTON SILVA LOPES

BANCA EXAMINADORA:

Prof^a. Dr^a. Crislene Rodrigues da Silva Morais
Orientadora – DEMa/CCT/UFCG

Prof. Dr. Antônio Gouveia de Souza
2º Orientador – DQ/CCEN/UFPB

Prof^a. Dr^a. Ana Cristina Figueiredo de Melo Costa
Examinadora Externa

Prof. Dr. Glimaldo Marino
Examinador Externo

Prof. Dr. Luiz Edmundo Bastos Soledade
Examinador Interno

Mensagem

*“Talvez não tenhamos conseguido fazer o melhor,
mas lutamos para que o melhor fosse feito.
Não somos o que deveríamos ser,
não somos o que iremos ser,
mas graças à Deus,
não somos o que éramos”.*

(Martin Luther King)

Dedico

A **Deus**
por sempre iluminar meu caminho

Aos **meus pais João Lopes e Sônia Maria**
pelo apoio incondicional e incentivo aos meus estudos

A **minha esposa Maria José**
pelo amor, compreensão e apoio, sobretudo nos momentos mais difíceis

As **minhas filhas Amanda Gabriela e Anny Caroline**
razões do meu viver

Agradecimentos

Aos professores Crislene Rodrigues e Antônio Gouveia pela orientação firme e eficaz durante a realização deste trabalho.

Ao professor Valderi Duarte Leite por ter me dado à oportunidade de ingressar no caminho da iniciação científica e ter incentivado e colaborado para que eu pudesse ingressar no curso de doutorado.

Aos colegas do Departamento de Química da Universidade Estadual da Paraíba pelo incentivo e compreensão durante a realização do curso, em especial a José Tavares, Rejane e Vandeci.

Ao professor Severino Alves Júnior do Departamento de Química Fundamental da Universidade Federal de Pernambuco pela realização das análises elementar e espectroscopia UV-vísivel.

A todos os colegas de curso e em especial a Aldre, Daniela, Fabiana, Fernando, Marcos, Roberlúcia e Soraia pelo companheirismo e apoio durante a realização das atividades acadêmicas, principalmente nos momentos mais difíceis.

Aos professores Glimaldo Marino, Luiz Edmundo e Ana Cristina pelas valiosas contribuições sugeridas para o melhoramento destes trabalho.

Aos professores do Programa de Pós-Graduação em Química pelos ensinamentos.

A Marcos secretário do Curso de Pós-Graduação em Química, Lucia e Rogério técnicos do LTM pela amizade, gentileza e apoio.

Enfim, a todos que direta ou indiretamente deram sua contribuição para a realização deste trabalho.

Índice

LISTA DE FIGURAS.....	vii
LISTA DE TABELAS.....	xiii
LISTA DE SIGLAS E SÍMBOLOS.....	xvii
RESUMO.....	xx
ABSTRACT.....	xxi
CAPÍTULO 1.....	1
1. INTRODUÇÃO.....	2
1.1. Lantanídeos.....	3
1.2. Complexos de lantanídeos.....	5
1.3. Análise térmica.....	12
1.4. Cinética da decomposição térmica.....	15
CAPÍTULO 2.....	19
2. OBJETIVOS.....	20
2.1. Objetivo geral.....	20
2.2. Objetivos específicos.....	20
CAPÍTULO 3.....	21
3. PARTE EXPERIMENTAL.....	22
3.1. Reagentes e solventes utilizados.....	22
3.2. Obtenção dos sais de lantanídeos.....	23
3.3. Síntese dos complexos.....	24
3.4. Técnicas de caracterização.....	26
3.4.1. Determinação de intervalos de fusão/decomposição.....	26
3.4.2. Análise elementar.....	26

3.4.3. Espectroscopia de absorção eletrônica na região do UV-visível...	26
3.4.4. Espectroscopia vibracional de absorção no infravermelho.....	26
3.5. Análise térmica.....	27
3.5.1. Termogravimetria (TG).....	27
3.5.2. Calorimetria exploratória diferencial (DSC).....	27
3.6. Análise cinética dos complexos.....	28
3.6.1. Determinação dos parâmetros cinéticos não-isotérmicos.....	28
3.6.1.1. Métodos de aproximação.....	30
3.6.1.1.1. Método de Van Krevelen.....	30
3.6.1.1.2. Método de Horowitz-Metzger.....	30
3.6.1.2. Métodos integrais.....	31
3.6.1.2.1. Método de Coats-Redfern.....	31
3.6.1.2.1. Método de Madhusudanan.....	31
3.6.1.3. Método de Ozawa.....	32
3.6.2. Determinação do mecanismo de reação.....	32
3.6.3. Determinação dos parâmetros cinéticos isotérmicos.....	33
3.7. Capacidade calorífica dos complexos.....	35
3.8. Parâmetros termodinâmicos de ativação.....	38
CAPÍTULO 4.....	39
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	40
4.1. Caracterização dos complexos.....	40
4.1.1. Ponto de fusão.....	42
4.1.2. Solubilidade.....	42
4.1.3. Análise dos elementos químicos.....	43
4.1.4. Espectroscopia de absorção eletrônica na região do UV-visível...	44
4.1.5. Espectroscopia vibracional de absorção na região do infravermelho.....	47
4.2. Comportamento térmico.....	50
4.2.1. Termogravimetria.....	50
4.2.2. Calorimetria exploratória diferencial.....	56
4.3. Cinética da decomposição térmica dos complexos.....	61
4.3.1. Decomposição não-isotérmica.....	61

4.3.1.1. Determinação dos parâmetros cinéticos pelos métodos de CR, MD, VK, HM.....	61
4.3.1.2. Determinação dos parâmetros cinéticos pelo método de Ozawa.....	70
4.3.1.3. Determinação do mecanismo de reação pelo método de Coats-Redfern.....	71
4.3.2. Decomposição isotérmica.....	76
4.3.2.1. Complexo Sm(thd) ₃ bipy.....	77
4.3.2.2. Complexo Sm(thd) ₃ phen.....	80
4.3.2.3. Complexo Gd(thd) ₃ bipy.....	83
4.3.2.4. Complexo Gd(thd) ₃ phen.....	86
4.3.2.5. Complexo Er(thd) ₃ bipy.....	89
4.3.2.6. Complexo Er(thd) ₃ phen.....	92
4.3.2.7. Complexo Tm(thd) ₃ bipy.....	95
4.3.2.8. Complexo Tm(thd) ₃ phen.....	98
4.3.3. Comparação entre os parâmetros cinéticos obtidos pelos métodos não-isotérmicos e isotérmicos.....	102
4. 4. Capacidade calorífica.....	104
4. 5. Parâmetros termodinâmicos de ativação.....	106
CAPÍTULO 5.....	108
5. CONCLUSÕES.....	109
Perspectivas futuras.....	112
CAPÍTULO 6.....	113
6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	114
CAPÍTULO 7.....	128
7. APÊNDICE.....	129
7.1. Sobreposição das curvas TG/DTG.....	129
7.2. Aplicação do método de Ozawa.....	133
7.3. Curvas α_{xt} para decomposição isotérmica dos complexos.....	141
7.4. Lei de Arrhenius para os complexos.....	149
7.5. Curvas de C_p no estado sólido para os complexos.....	157

Lista de Figuras

FIGURA 1.1.	Representação esquemática do efeito antena.....	6
FIGURA 1.2.	Tautomerismo das β -dicetonas.....	8
FIGURA 1.3.	Fórmulas estruturais da β -dicetona e dos ligantes.....	11
FIGURA 3.1.	Esquema utilizado para síntese dos complexos.....	25
FIGURA 3.2.	Fluxograma da síntese dos complexos.....	25
FIGURA 3.3.	Programa de temperatura/DSC da Shimadzu.....	35
FIGURA 3.4.	Curva DSC para determinação de C_p	36
FIGURA 3.5.	Curva DSC resultante das medidas para branco, referência e amostra.....	37
FIGURA 4.1.	Foto dos complexos sintetizados.....	40
FIGURA 4.2.	Espectro de absorção UV-visível dos ligantes e dos complexos do tipo $\text{Ln}(\text{thd})_3\text{bipy}$	44
FIGURA 4.3.	Espectro de absorção UV-visível dos ligantes e dos complexos do tipo $\text{Ln}(\text{thd})_3\text{phen}$	45
FIGURA 4.4.	Espectros vibracionais na região do infravermelho dos ligantes e dos complexos do tipo $\text{Ln}(\text{thd})_3\text{bipy}$	48
FIGURA 4.5.	Espectros vibracionais na região do infravermelho dos ligantes e dos complexos do tipo $\text{Ln}(\text{thd})_3\text{phen}$	49
FIGURA 4.6.	Sobreposições das curvas termogravimétricas não-isotérmicas obtidas a diferentes razões de aquecimento para o complexo $\text{Sm}(\text{thd})_3\text{bipy}$	50
FIGURA 4.7.	Sobreposições das curvas termogravimétricas não-isotérmicas obtidas a diferentes razões de aquecimento para o complexo $\text{Sm}(\text{thd})_3\text{phen}$	50
FIGURA 4.8.	Sobreposições das curvas termogravimétricas não-isotérmicas obtidas a diferentes razões de aquecimento para o complexo $\text{Gd}(\text{thd})_3\text{bipy}$	51

FIGURA 4.9. Sobreposições das curvas termogravimétricas não-isotérmicas obtidas a diferentes razões de aquecimento para o complexo $Gd(thd)_3phen$	51
FIGURA 4.10. Sobreposições das curvas termogravimétricas não-isotérmicas obtidas a diferentes razões de aquecimento para o complexo $Er(thd)_3bipy$	52
FIGURA 4.11. Sobreposições das curvas termogravimétricas não-isotérmicas obtidas a diferentes razões de aquecimento para o complexo $Er(thd)_3phen$	52
FIGURA 4.12. Sobreposições das curvas termogravimétricas não-isotérmicas obtidas a diferentes razões de aquecimento para o complexo $Tm(thd)_3bipy$	53
FIGURA 4.13. Sobreposições das curvas termogravimétricas não-isotérmicas obtidas a diferentes razões de aquecimento para o complexo $Tm(thd)_3phen$	53
FIGURA 4.14. Sobreposição das curvas TG/DSC obtidas à taxa de aquecimento de $10^{\circ}C.min^{-1}$ para o complexo $Sm(thd)_3bipy$	56
FIGURA 4.15. Sobreposição das curvas TG/DSC obtidas à taxa de aquecimento de $10^{\circ}C.min^{-1}$ para o complexo $Sm(thd)_3phen$...	56
FIGURA 4.16. Sobreposição das curvas TG/DSC obtidas à taxa de aquecimento de $10^{\circ}C.min^{-1}$ para o complexo $Gd(thd)_3bipy$	57
FIGURA 4.17. Sobreposição das curvas TG/DSC obtidas à taxa de aquecimento de $10^{\circ}C.min^{-1}$ para o complexo $Gd(thd)_3phen$	57
FIGURA 4.18. Sobreposição das curvas TG/DSC obtidas à taxa de aquecimento de $10^{\circ}C.min^{-1}$ para o complexo $Er(thd)_3bipy$	58
FIGURA 4.19. Sobreposição das curvas TG/DSC obtidas à taxa de aquecimento de $10^{\circ}C.min^{-1}$ para o complexo $Er(thd)_3phen$	58
FIGURA 4.20. Sobreposição das curvas TG/DSC obtidas à taxa de aquecimento de $10^{\circ}C.min^{-1}$ para o complexo $Tm(thd)_3bipy$	59
FIGURA 4.21. Sobreposição das curvas TG/DSC obtidas à taxa de aquecimento de $10^{\circ}C.min^{-1}$ para o complexo $Tm(thd)_3phen$...	59
FIGURA 4.22. Curvas TG isotérmicas do complexo $Sm(thd)_3bipy$	77

FIGURA 4.23. Decomposição isotérmica para o complexo $\text{Sm}(\text{thd})_3\text{bipy}$ segundo o modelo R2.....	79
FIGURA 4.24. Lei de Arrhenius para o complexo $\text{Sm}(\text{thd})_3\text{bipy}$ segundo o modelo R2.....	80
FIGURA 4.25. Curvas TG isotérmicas do complexo $\text{Sm}(\text{thd})_3\text{phen}$	80
FIGURA 4.26. Decomposição isotérmica para o complexo $\text{Sm}(\text{thd})_3\text{phen}$ segundo o modelo R1.....	82
FIGURA 4.27. Lei de Arrhenius para o complexo $\text{Sm}(\text{thd})_3\text{phen}$ segundo o modelo R1.....	83
FIGURA 4.28. Curvas TG isotérmicas do complexo $\text{Gd}(\text{thd})_3\text{bipy}$	83
FIGURA 4.29. Decomposição isotérmica para o complexo $\text{Gd}(\text{thd})_3\text{bipy}$ segundo o modelo R2.....	85
FIGURA 4.30. Lei de Arrhenius para o complexo $\text{Gd}(\text{thd})_3\text{bipy}$ segundo o modelo R2.....	86
FIGURA 4.31. Curvas TG isotérmicas do complexo $\text{Gd}(\text{thd})_3\text{phen}$	86
FIGURA 4.32. Decomposição isotérmica para o complexo $\text{Gd}(\text{thd})_3\text{phen}$ segundo o modelo R2.....	88
FIGURA 4.33. Lei de Arrhenius para o complexo $\text{Gd}(\text{thd})_3\text{phen}$ segundo o modelo R2.....	89
FIGURA 4.34. Curvas TG isotérmicas do complexo $\text{Er}(\text{thd})_3\text{bipy}$	89
FIGURA 4.35. Decomposição isotérmica para o complexo $\text{Er}(\text{thd})_3\text{bipy}$ segundo o modelo R2.....	91
FIGURA 4.36. Lei de Arrhenius para o complexo $\text{Er}(\text{thd})_3\text{bipy}$ segundo o modelo R2.....	92
FIGURA 4.37. Curvas TG isotérmicas do complexo $\text{Er}(\text{thd})_3\text{phen}$	92
FIGURA 4.38. Decomposição isotérmica para o complexo $\text{Er}(\text{thd})_3\text{phen}$ segundo o modelo R2.....	94
FIGURA 4.39. Lei de Arrhenius para o complexo $\text{Er}(\text{thd})_3\text{phen}$ segundo o modelo R2.....	95
FIGURA 4.40. Curvas TG isotérmicas do complexo $\text{Tm}(\text{thd})_3\text{bipy}$	95
FIGURA 4.41. Decomposição isotérmica para o complexo $\text{Tm}(\text{thd})_3\text{bipy}$ segundo o modelo R2.....	97

FIGURA 4.42. Lei de Arrhenius para o complexo $Tm(thd)_3bipy$ segundo o modelo R2.....	98
FIGURA 4.43. Curvas TG isotérmicas do complexo $Tm(thd)_3phen$	98
FIGURA 4.44. Decomposição isotérmica para o complexo $Tm(thd)_3phen$ segundo o modelo R2.....	100
FIGURA 4.45. Lei de Arrhenius para o complexo $Tm(thd)_3phen$ segundo o modelo R2.....	101
FIGURA 7.1. Sobreposição das curvas TG/DTG do complexo $Sm(thd)_3bipy$	129
FIGURA 7.2. Sobreposição das curvas TG/DTG do complexo $Sm(thd)_3phen$	129
FIGURA 7.3. Sobreposição das curvas TG/DTG do complexo $Gd(thd)_3bipy$	130
FIGURA 7.4. Sobreposição das curvas TG/DTG do complexo $Gd(thd)_3phen$	130
FIGURA 7.5. Sobreposição das curvas TG/DTG do complexo $Er(thd)_3bipy$	131
FIGURA 7.6. Sobreposição das curvas TG/DTG do complexo $Er(thd)_3phen$	131
FIGURA 7.7. Sobreposição das curvas TG/DTG do complexo $Tm(thd)_3bipy$	132
FIGURA 7.8. Sobreposição das curvas TG/DTG do complexo $Tm(thd)_3phen$	132
FIGURA 7.9. Aplicação do método de Ozawa para o complexo $Sm(thd)_3bipy$	133
FIGURA 7.10. Aplicação do método de Ozawa para o complexo $Sm(thd)_3phen$	134
FIGURA 7.11. Aplicação do método de Ozawa para o complexo $Gd(thd)_3bipy$	135
FIGURA 7.12. Aplicação do método de Ozawa para o complexo $Gd(thd)_3phen$	136
FIGURA 7.13. Aplicação do método de Ozawa para o complexo $Er(thd)_3bipy$	137

FIGURA 7.14. Aplicação do método de Ozawa para o complexo $\text{Er}(\text{thd})_3\text{phen}$	138
FIGURA 7.15. Aplicação do método de Ozawa para o complexo $\text{Tm}(\text{thd})_3\text{bipy}$	139
FIGURA 7.16. Aplicação do método de Ozawa para o complexo $\text{Tm}(\text{thd})_3\text{phen}$	140
FIGURA 7.17. Decomposição isotérmica para o complexo $\text{Sm}(\text{thd})_3\text{bipy}$ segundo o (a) modelo A3, (b) modelo A4 e (c) modelo R1.....	141
FIGURA 7.18. Decomposição isotérmica para o complexo $\text{Sm}(\text{thd})_3\text{phen}$ segundo o (a) modelo A3, (b) modelo A4 e (c) modelo R2.....	142
FIGURA 7.19. Decomposição isotérmica para o complexo $\text{Gd}(\text{thd})_3\text{bipy}$ segundo o (a) modelo A3, (b) modelo A4 e (c) modelo R1.....	143
FIGURA 7.20. Decomposição isotérmica para o complexo $\text{Gd}(\text{thd})_3\text{phen}$ segundo o (a) modelo A3, (b) modelo A4 e (c) modelo R1.....	144
FIGURA 7.21. Decomposição isotérmica para o complexo $\text{Er}(\text{thd})_3\text{bipy}$ segundo o (a) modelo A3, (b) modelo A4 e (c) modelo R1.....	145
FIGURA 7.22. Decomposição isotérmica para o complexo $\text{Er}(\text{thd})_3\text{phen}$ segundo o (a) modelo A3, (b) modelo A4 e (c) modelo R1.....	146
FIGURA 7.23. Decomposição isotérmica para o complexo $\text{Tm}(\text{thd})_3\text{bipy}$ segundo o (a) modelo A3, (b) modelo A4 e (c) modelo R1.....	147
FIGURA 7.24. Decomposição isotérmica para o complexo $\text{Tm}(\text{thd})_3\text{phen}$ segundo o (a) modelo A3, (b) modelo A4 e (c) modelo R1.....	148
FIGURA 7.25. Lei de Arrhenius para o complexo $\text{Sm}(\text{thd})_3\text{bipy}$ segundo o (a) modelo A3, (b) modelo A4 e (c) modelo R1.....	149
FIGURA 7.26. Lei de Arrhenius para o complexo $\text{Sm}(\text{thd})_3\text{phen}$ segundo o (a) modelo A3, (b) modelo A4 e (c) modelo R2.....	150
FIGURA 7.27. Lei de Arrhenius para o complexo $\text{Gd}(\text{thd})_3\text{bipy}$ segundo o (a) modelo A3, (b) modelo A4 e (c) modelo R1.....	151
FIGURA 7.28. Lei de Arrhenius para o complexo $\text{Gd}(\text{thd})_3\text{phen}$ segundo o (a) modelo A3, (b) modelo A4 e (c) modelo R1.....	152
FIGURA 7.29. Lei de Arrhenius para o complexo $\text{Er}(\text{thd})_3\text{bipy}$ segundo o (a) modelo A3, (b) modelo A4 e (c) modelo R1.....	153

FIGURA 7.30. Lei de Arrhenius para o complexo $\text{Er}(\text{thd})_3\text{phen}$ segundo o (a) modelo A3, (b) modelo A4 e (c) modelo R1.....	154
FIGURA 7.31. Lei de Arrhenius para o complexo $\text{Tm}(\text{thd})_3\text{bipy}$ segundo o (a) modelo A3, (b) modelo A4 e (c) modelo R1.....	155
FIGURA 7.32. Lei de Arrhenius para o complexo $\text{Tm}(\text{thd})_3\text{phen}$ segundo o (a) modelo A3, (b) modelo A4 e (c) modelo R1.....	156
FIGURA 7.33. Curva C_p no estado sólido do complexo $\text{Sm}(\text{thd})_3\text{bipy}$	157
FIGURA 7.34. Curva C_p no estado sólido do complexo $\text{Sm}(\text{thd})_3\text{phen}$	157
FIGURA 7.35. Curva C_p no estado sólido do complexo $\text{Gd}(\text{thd})_3\text{bipy}$	158
FIGURA 7.36. Curva C_p no estado sólido do complexo $\text{Gd}(\text{thd})_3\text{phen}$	158
FIGURA 7.37. Curva C_p no estado sólido do complexo $\text{Er}(\text{thd})_3\text{bipy}$	159
FIGURA 7.38. Curva C_p no estado sólido do complexo $\text{Er}(\text{thd})_3\text{phen}$	159
FIGURA 7.39. Curva C_p no estado sólido do complexo $\text{Tm}(\text{thd})_3\text{phen}$	160

Lista de Tabelas

TABELA 1.1.	Propriedades físicas e químicas dos lantanídeos.....	4
TABELA 3.1.	Equações cinéticas para a decomposição térmica de sólidos....	34
TABELA 4.1.	Características dos complexos sintetizados.....	41
TABELA 4.2.	Solubilidade dos complexos sintetizados em diferentes solventes.....	42
TABELA 4.3.	Resultados das análises dos elementos químicos dos complexos.....	43
TABELA 4.4.	Máximos das principais bandas de absorção eletrônica dos ligantes livres e dos complexos do tipo Ln(thd) ₃ bipy.....	45
TABELA 4.5.	Máximos das principais bandas de absorção eletrônica dos ligantes livres e dos complexos do tipo Ln(thd) ₃ phen.....	46
TABELA 4.6.	Principais bandas de absorção no infravermelho dos ligantes livres e dos complexos do tipo Ln(thd) ₃ bipy (cm ⁻¹).....	47
TABELA 4.7.	Principais bandas de absorção no infravermelho dos ligantes livres e dos complexos do tipo Ln(thd) ₃ phen (cm ⁻¹).....	48
TABELA 4.8.	Dados da decomposição térmica dos complexos (taxa de aquecimento de 10°C.min ⁻¹).....	55
TABELA 4.9.	Entalpia de decomposição dos complexos.....	60
TABELA 4.10.	Parâmetros cinéticos não-isotérmicos obtidos para o complexo Sm(thd) ₃ bipy, pelas equações de CR, MD, HM e VK.....	62
TABELA 4.11.	Parâmetros cinéticos não-isotérmicos obtidos para o complexo Sm(thd) ₃ phen, pelas equações de CR, MD, HM e VK.....	63
TABELA 4.12.	Parâmetros cinéticos não-isotérmicos obtidos para o complexo Gd(thd) ₃ bipy, pelas equações de CR, MD, HM e VK.....	64
TABELA 4.13.	Parâmetros cinéticos não-isotérmicos obtidos para o complexo Gd(thd) ₃ phen, pelas equações de CR, MD, HM e VK.....	65
TABELA 4.14.	Parâmetros cinéticos não-isotérmicos obtidos para o complexo Er(thd) ₃ bipy, pelas equações de CR, MD, HM e VK.....	66

TABELA 4.15. Parâmetros cinéticos não-isotérmicos obtidos para o complexo Er(thd) ₃ phen, pelas equações de CR, MD, HM e VK.....	67
TABELA 4.16. Parâmetros cinéticos não-isotérmicos obtidos para o complexo Tm(thd) ₃ bipy, pelas equações de CR, MD, HM e VK.....	68
TABELA 4.17. Parâmetros cinéticos não-isotérmicos obtidos para o complexo Tm(thd) ₃ phen, pelas equações de CR, MD, HM e VK.....	69
TABELA 4.18. Parâmetros cinéticos obtidos pelo método de Ozawa.....	71
TABELA 4.19. Parâmetros cinéticos obtidos pela aplicação de funções g(α) à equação de Coats-Redfern para o complexo Sm(thd) ₃ bipy.....	72
TABELA 4.20. Parâmetros cinéticos obtidos pela aplicação de funções g(α) à equação de Coats-Redfern para o complexo Sm(thd) ₃ phen.....	72
TABELA 4.21. Parâmetros cinéticos obtidos pela aplicação de funções g(α) à equação de Coats-Redfern para o complexo Gd(thd) ₃ bipy.....	73
TABELA 4.22. Parâmetros cinéticos obtidos pela aplicação de funções g(α) à equação de Coats-Redfern para o complexo Gd(thd) ₃ phen.....	73
TABELA 4.23. Parâmetros cinéticos obtidos pela aplicação de funções g(α) à equação de Coats-Redfern para o complexo Er(thd) ₃ bipy.....	74
TABELA 4.24. Parâmetros cinéticos obtidos pela aplicação de funções g(α) à equação de Coats-Redfern para o complexo Er(thd) ₃ phen.....	74
TABELA 4.25. Parâmetros cinéticos obtidos pela aplicação de funções g(α) à equação de Coats-Redfern para o complexo Tm(thd) ₃ bipy.....	75
TABELA 4.26. Parâmetros cinéticos obtidos pela aplicação de funções g(α) à equação de Coats-Redfern para o complexo Tm(thd) ₃ phen.....	75
TABELA 4.27. Intervalos de temperatura utilizados na termogravimetria isotérmica.....	76
TABELA 4.28. Valores da constante de velocidade (k), do coeficiente de correlação linear (r) e do desvio padrão (s) obtidos a partir da equação g(α)=kt+k ₀ para o complexo Sm(thd) ₃ bipy.....	78
TABELA 4.29. Parâmetros cinéticos determinados por termogravimetria isotérmica segundo a Lei de Arrhenius para o complexo Sm(thd) ₃ bipy utilizando os modelos A3, A4, R1 e R2.....	79

TABELA 4.30. Valores da constante de velocidade (k), do coeficiente de correlação linear (r) e do desvio padrão (s) obtidos a partir da equação $g(\alpha)=kt+k_0$ para o complexo $Sm(thd)_3phen$	81
TABELA 4.31. Parâmetros cinéticos determinados por termogravimetria isotérmica segundo a Lei de Arrhenius para o complexo $Sm(thd)_3phen$ utilizando os modelos A3, A4, R1 e R2.....	82
TABELA 4.32. Valores da constante de velocidade (k), do coeficiente de correlação linear (r) e do desvio padrão (s) obtidos a partir da equação $g(\alpha)=kt+k_0$ para o complexo $Gd(thd)_3bipy$	84
TABELA 4.33. Parâmetros cinéticos determinados por termogravimetria isotérmica segundo a Lei de Arrhenius para o complexo $Gd(thd)_3bipy$ utilizando os modelos A3, A4, R1 e R2.....	85
TABELA 4.34. Valores da constante de velocidade (k), do coeficiente de correlação linear (r) e do desvio padrão (s) obtidos a partir da equação $g(\alpha)=kt+k_0$ para o complexo $Gd(thd)_3phen$	87
TABELA 4.35. Parâmetros cinéticos determinados por termogravimetria isotérmica segundo a Lei de Arrhenius para o complexo $Gd(thd)_3phen$ utilizando os modelos A3, A4, R1 e R2.....	88
TABELA 4.36. Valores da constante de velocidade (k), do coeficiente de correlação linear (r) e do desvio padrão (s) obtidos a partir da equação $g(\alpha)=kt+k_0$ para o complexo $Er(thd)_3bipy$	90
TABELA 4.37. Parâmetros cinéticos determinados por termogravimetria isotérmica segundo a Lei de Arrhenius para o complexo $Er(thd)_3bipy$ utilizando os modelos A3, A4, R1 e R2.....	91
TABELA 4.38. Valores da constante de velocidade (k), do coeficiente de correlação linear (r) e do desvio padrão (s) obtidos a partir da equação $g(\alpha)=kt+k_0$ para o complexo $Er(thd)_3phen$	93
TABELA 4.39. Parâmetros cinéticos determinados por termogravimetria isotérmica segundo a Lei de Arrhenius para o complexo $Er(thd)_3phen$ utilizando os modelos A3, A4, R1 e R2.....	94
TABELA 4.40. Valores da constante de velocidade (k), do coeficiente de correlação linear (r) e do desvio padrão (s) obtidos a partir da equação $g(\alpha)=kt+k_0$ para o complexo $Tm(thd)_3bipy$	96

TABELA 4.41. Parâmetros cinéticos determinados por termogravimetria isotérmica segundo a Lei de Arrhenius para o complexo $Tm(thd)_3bipy$ utilizando os modelos A3, A4, R1 e R2.....	97
TABELA 4.42. Valores da constante de velocidade (k), do coeficiente de correlação linear (r) e do desvio padrão (s) obtidos a partir da equação $g(\alpha)=kt+k_0$ para o complexo $Tm(thd)_3phen$	99
TABELA 4.43. Parâmetros cinéticos determinados por termogravimetria isotérmica segundo a Lei de Arrhenius para o complexo $Tm(thd)_3phen$ utilizando os modelos A3, A4, R1 e R2.....	100
TABELA 4.44. Valores de energia de ativação e mecanismo de reação para os complexos obtidos por diferentes métodos.....	103
TABELA 4.45. Programa de temperatura utilizado para determinação da capacidade calorífica.....	104
TABELA 4.46. Capacidades caloríficas dos complexos obtidas no estado sólido.....	105
TABELA 4.47. Parâmetros termodinâmicos de ativação para os complexos sintetizados.....	107

Lista de Siglas e Símbolos

- ΔG^* : Energia livre de ativação
 ΔH^* : Entalpia de ativação
 ΔH_D : Entalpia de decomposição
 ΔS^* : Entropia de ativação
A: Fator pré-exponencial
A3: Mecanismo nucleação caótica (n = 3)
A4: Mecanismo nucleação caótica (n = 4)
bipy: 2,2-bipiridina
 C_P : Capacidade calorífica
CR: Coats-Redfern
CV: Coeficiente de variação
D1: Mecanismo baseado em modelos geométricos, difusão unidimensional
D2: Mecanismo baseado em modelos geométricos, difusão bidimensional
D4: Mecanismo baseado em modelos geométricos, difusão tridimensional (equação de Gistling-Brounshtein)
DSC: Calorimetria exploratória diferencial
DTG: 1ª Derivada da curva termogravimétrica
E: Energia de ativação
Er: Érbio
Er(thd)₃bipy: Complexo 2,2-bipiridina *tris*(2,2,6,6-tetrametil-3,5-heptanodionato) de érbio (III)
Er(thd)₃phen: Complexo 1,10-fenantrolina *tris*(2,2,6,6-tetrametil-3,5-heptanodionato) de érbio (III)
Gd: Gadolínio

- Gd(thd)₃bipy: Complexo 2,2-bipiridina *tris*(2,2,6,6-tetrametil-3,5-heptanodionato) de gadolínio (III)
- Gd(thd)₃phen: Complexo 1,10-fenantrolina *tris*(2,2,6,6-tetrametil-3,5-heptanodionato) de gadolínio (III)
- h: Constante de Planck
- HM: Horowitz-Metzger
- Hthd: 2,2,6,6-tetrametil-3,5-heptanodiona
- IV: Infravermelho
- k: Constante de velocidade
- k_B : Constante de Boltzmann
- MD: Madhusudanan
- n: Ordem de reação
- OZ: Ozawa
- phen: 1,10-fenantrolina
- r: Coeficiente de correlação linear
- R: Constante universal dos gases
- R1: Mecanismo baseado em modelos geométricos, crescimento nuclear unidimensional
- R2: Mecanismo baseado em modelos geométricos, crescimento nuclear bidimensional
- s: Desvio padrão
- Sm: Samário
- Sm(thd)₃bipy: Complexo 2,2-bipiridina *tris*(2,2,6,6-tetrametil-3,5-heptanodionato) de samário (III)
- Sm(thd)₃phen: Complexo 1,10-fenantrolina *tris*(2,2,6,6-tetrametil-3,5-heptanodionato) de samário (III)
- TG: Curva termogravimétrica
- thd: 2,2,6,6-tetrametil-3,5-heptanodionato
- Tm: Túlio
- Tm(thd)₃bipy: Complexo 2,2-bipiridina *tris*(2,2,6,6-tetrametil-3,5-heptanodionato) de túlio (III)

Tm(thd)₃phen: Complexo 1,10-fenantrolina *tris*(2,2,6,6-tetrametil-3,5-heptanodionato) de túlio (III)

T_{pico}: Temperatura do pico da curva DTG

UV: Ultravioleta

VK: Van Krevelen

α: Fração decomposta

β-dic: β-dicetona

φ: Taxa de aquecimento

Resumo

Título: Síntese, caracterização e cinética da decomposição térmica de complexos de lantanídeos

Autor: Wilton Silva Lopes

Orientadores: Prof^a. Dr^a. Crislene Rodrigues da Silva Morais

Prof. Dr. Antônio Gouveia de Souza

Este trabalho teve como objetivo sintetizar, realizar a caracterização e estudar a cinética de decomposição térmica sob condições isotérmicas e não-isotérmicas de complexos de fórmula geral $\text{Ln}(\text{thd})_3\text{L}$. Onde $\text{Ln} = \text{Sm}^{3+}$, Gd^{3+} , Er^{+3} ou Tm^{+3} ; $\text{thd} = 2,2,6,6$ -tetrametil-3,5-heptanodionato e $\text{L} = 2,2$ -bipiridina ou 1,10-fenantrolina. Os complexos foram sintetizados a partir de seus respectivos cloretos através da reação direta entre o sal e os ligantes e em seguida foram caracterizados através de ponto de fusão, análise elementar, espectroscopia de absorção na região do infravermelho e do UV-visível, TG e DSC. Comparando-se os espectros de absorção dos ligantes livres com os dos complexos pode-se observar o deslocamento das bandas de absorção dos ligantes com relação às bandas dos complexos. Isto comprova a hipótese de que realmente ocorreu a formação dos complexos. Considerando os valores de energia de ativação obtidos pela equação de Coats-Redfern na razão de aquecimento de $10^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$, pode-se sugerir a seguinte ordem decrescente de estabilidade para os complexos sintetizados com bipy: $\text{Tm}(\text{thd})_3\text{bipy} > \text{Er}(\text{thd})_3\text{bipy} > \text{Sm}(\text{thd})_3\text{bipy} > \text{Gd}(\text{thd})_3\text{bipy}$. Para os complexos sintetizados com phen a ordem foi a seguinte: $\text{Sm}(\text{thd})_3\text{phen} > \text{Gd}(\text{thd})_3\text{phen} > \text{Er}(\text{thd})_3\text{phen} > \text{Tm}(\text{thd})_3\text{phen}$. Com relação ao mecanismo de reação, o modelo que melhor se ajustou aos dados termogravimétricos não-isotérmicos para todos os complexos foi o modelo R1, com exceção do complexo $\text{Tm}(\text{thd})_3\text{phen}$, cujo melhor modelo foi o R2.

Abstract

Title: Synthesis, characterization and kinetics of the thermal decomposition of lanthanide complexes

Author: Wilton Silva Lopes

Advisers: Prof^a. Dr^a. Crislene Rodrigues da Silva Morais

Prof. Dr. Antônio Gouveia de Souza

This work had as objective to synthesize, to characterize and study the kinetics of thermal decomposition, under isothermal and non-isothermal conditions of complexes of general formula $\text{Ln}(\text{thd})_3\text{L}$, in which $\text{Ln} = \text{Sm}^{3+}$, Gd^{3+} , Er^{3+} or Tm^{3+} ; $\text{thd} = 2,2,6,6$ -tetramethyl-3,5-heptanodionate and $\text{L} = 2,2$ -bipyridine or 1,10-phenanthroline. The complexes were synthesized starting from their respective chlorides by means of the direct reaction between the salt and the ligands and soon after they were characterized by melting point, elementary analysis, absorption spectroscopy in the region of the infrared and of the UV-visible, TG and DSC. Comparing the absorption spectra of the free ligands with the ones of the complexes one can observe the displacement of the bands of the ligands in relation to the bands of the complexes. This proves the hypothesis that really occurred the formation of the complexes. Considering the values of activation energy obtained by the Coats-Redfern equation with a heating rate of $10^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$, it can be suggested the following decreasing order of stability for the complexes synthesized with bipy: $\text{Tm}(\text{thd})_3\text{bipy} > \text{Er}(\text{thd})_3\text{bipy} > \text{Sm}(\text{thd})_3\text{bipy} > \text{Gd}(\text{thd})_3\text{bipy}$. For the complexes synthesized with phen, the order was: $\text{Sm}(\text{thd})_3\text{phen} > \text{Gd}(\text{thd})_3\text{phen} > \text{Er}(\text{thd})_3\text{phen} > \text{Tm}(\text{thd})_3\text{phen}$. In relation to the reaction mechanism model that best fitted the non-isothermal thermogravimetric data of the compounds it was the model R1, except for the compounds $\text{Tm}(\text{thd})_3\text{phen}$, which was better adjusted to the model was R2.

Capítulo 1

1. Introdução

Atualmente existe um grande número de complexos formados a partir de íons metálicos com ligantes orgânicos. Estes complexos têm sido utilizados amplamente em diversos processos, como aplicações medicinais, biológicas, dopagem de vitrocerâmicas, entre outros. A extensa variedade de aplicações em que estes complexos podem ser utilizados se deve principalmente as suas propriedades ópticas, magnéticas, luminescentes, eletrônicas e a elevada estabilidade química.

Vários pesquisadores em todo mundo tem se interessado em sintetizar e caracterizar novos complexos utilizando ligantes orgânicos diversos, devido às inúmeras possibilidades de utilização destes complexos. Entre estes complexos estão os complexos de íons lantanídeos com β -dicetonas, que podem atuar como excelentes dispositivos moleculares conversores de luz (DMCL), absorvendo radiação no ultravioleta e emitindo no visível (LENH, 1990; SABBATINI et al, 1993).

A possibilidade de projetar novos materiais à base de lantanídeos como eficientes dispositivos moleculares conversores de luz tem se tornado um tema cada vez mais importante na pesquisa em novos materiais e de conseqüências tecnológicas importantes, recebendo a atenção de vários grupos em todo o mundo (WERTS et al, 1994).

Dentre as β -dicetonas, podemos destacar a 2,2,6,6-tetrametil-3,5-heptanodiona (Hthd) como uma das mais utilizadas nas últimas décadas para síntese de complexos de lantanídeos. Os complexos obtidos ($\text{Ln}(\text{thd})_3$), com número de coordenação seis, tiveram várias de suas propriedades estudadas, inclusive a determinação dos parâmetros da decomposição térmica isotérmica e não-isotérmica.

Dessa forma, neste trabalho um novo ligante foi inserido e foram obtidos complexos do tipo $\text{Ln}(\text{thd})_3\text{L}$ (no qual L representa 2,2-bipiridina ou 1,10-fenantrolina) com número de coordenação oito. Depois de caracterizados foi realizado o estudo da decomposição térmica destes complexos através de

termogravimetria isotérmica e não isotérmica, com a finalidade de avaliar o efeito da inserção do segundo ligante sobre a estabilidade térmica e os parâmetros cinéticos dos complexos.

1.1. Lantanídeos

Os íons lantanídeos também são conhecidos como “terras raras”, nome pouco adequado a estes elementos, pois apenas alguns são particularmente raros, como o promécio (Pm) que é um elemento artificial. Entre os lantanídeos encontrados na natureza o mais raro é o túlio (Tm), que é tão comum quanto o iodo em abundância na crosta terrestre. Os lantanídeos são encontrados na natureza na forma de minerais. A fonte principal para os primeiros lantanídeos é a monazita, enquanto a xenotima é fonte principal dos lantanídeos mais pesados (SHRIVER e ATKINS, 2003).

Os lantanídeos são um grupo de elementos químicos de número atômico entre 57 (lantânio) e 71 (lutécio), e cujas propriedades assemelham-se ao lantânio ($Z=57$) e fazem parte da família 3 da tabela periódica. São metais altamente eletropositivos no sexto período da tabela periódica situada entre os blocos *s* e *d*. Eles são caracterizados pelo preenchimento sucessivo com um elétron do orbital *4f* (RAYNER–CANHAM, 1996).

Estes elementos marcam o primeiro aparecimento dos orbitais *f* nas configurações do estado fundamental dos elementos. Em contraste à ampla variação nas propriedades ao longo de cada série dos elementos *d*, as propriedades químicas dos lantanídeos são altamente uniformes (SHRIVER E ATKINS, 2003).

Esta configuração eletrônica peculiar confere aos lantanídeos algumas características:

- ✓ os elétrons *4f* de um íon lantanídeo são internos e protegidos da interação com o meio devido à forte blindagem dos elétrons mais externos *5s* e *5p*. Este efeito faz com que os níveis eletrônicos *4f* sejam apenas ligeiramente afetados pelo campo ligante e, conseqüentemente, faz com que os íons lantanídeos trivalentes apresentem um comportamento semelhante ao íon livre na maioria dos casos,

tornando semelhantes muitas propriedades químicas e físicas destes elementos (ALVES JR., 1998);

- ✓ os cátions dos lantanídeos são ácidos de Lewis (ácidos duros) e interagem preferencialmente com bases duras como o fluoreto e oxigênio, e de forma menos eficaz com bases moles (nitrogênio, enxofre, fósforo, etc), esta última dá-se em presença de solventes orgânicos, pois em meio aquoso raramente conseguem competir com as moléculas de água (BÜNZLI E CHOPPIN, 1989).

Para observar melhor as propriedades dos lantanídeos ao longo da série, na Tabela 1.1 estão apresentadas algumas das principais características destes elementos.

TABELA 1.1. Propriedades físicas e químicas dos lantanídeos.

Nome	Símbolo	Z	Raio M^{+3} (Å)	Números de Oxidação	Configuração eletrônica
Lantânio	La	57	1,032	+3	[Xe]5d ¹ 6s ²
Cério	Ce	58	1,020	+3 ; +4	[Xe]4f ¹ 5d ¹ 6s ²
Praseodímio	Pr	59	0,990	+3 ; +4	[Xe] 4f ³ 6s ²
Neodímio	Nd	60	0,983	+2; +3	[Xe] 4f ⁴ 6s ²
Promécio	Pm	61	0,970	+3	[Xe] 4f ⁵ 6s ²
Samário	Sm	62	0,958	+2; +3	[Xe] 4f ⁶ 6s ²
Európio	Eu	63	0,947	+2; +3	[Xe] 4f ⁷ 6s ²
Gadolínio	Gd	64	0,938	+3	[Xe] 4f ⁷ 5d ¹ 6s ²
Térbio	Tb	65	0,923	+3 ; +4	[Xe] 4f ⁹ 6s ²
Disprósio	Dy	66	0,912	+2; +3	[Xe] 4f ¹⁰ 6s ²
Hólmio	Ho	67	0,801	+3	[Xe] 4f ¹¹ 6s ²
Érbio	Er	68	0,890	+3	[Xe] 4f ¹² 6s ²
Túlio	Tm	69	0,880	+2; +3	[Xe] 4f ¹³ 6s ²
Itérbio	Yb	70	0,868	+2; +3	[Xe] 4f ¹⁴ 6s ²
Lutécio	Lu	71	0,861	+3	[Xe] 4f ¹⁴ 5d ¹ 6s ²

1.2. Complexos de lantanídeos

A história recente dos lantanídeos foi inicialmente dominada pelas tentativas de separação e purificação desses elementos usando as técnicas clássicas de cristalização e precipitação. Estes procedimentos geralmente envolviam soluções aquosas que continham o íon metálico hidratado e isto pode ser considerado como um dos primeiros exemplos de estudos das propriedades de complexação das terras raras. Provavelmente os primeiros quelatos foram preparados usando acetilacetatos em 1896. Mas, foi por volta de 1920 que foram realizados os primeiros trabalhos que resumiam as informações e discussões exatas sobre alguns sais duplos e adutos de lantanídeos (THOMPSON, 1979).

A química de coordenação de ligantes macrocíclicos vem se tornando uma área de pesquisa fascinante para os químicos inorgânicos de todo o mundo. O interesse contínuo no design de novos ligantes advém do seu amplo potencial de aplicação (LEHN, 1995; ALEXANDER, 1995), particularmente do encapsulamento em estruturas supramoleculares, originando compostos que atuam como excelentes dispositivos moleculares conversores de luz (DMCL) (SABBATINI et al., 1995; NOVA et al., 2004).

Dentro dessa visão, os ligantes desempenham o papel de antenas, coletando a radiação U.V. com alta eficiência quântica, devido às suas altas probabilidades de absorção nesta região do espectro, superando a capacidade limitada dos íons lantanídeos em absorver luz, em virtude da natureza proibida de suas transições f-f. Por sua vez, os íons lantanídeos, Ln^{+3} , são responsáveis pela conversão da energia absorvida e sua liberação como radiação visível (Figura 1.1) (SABBATINI et al., 1993; ANDRADE et al., 1998).

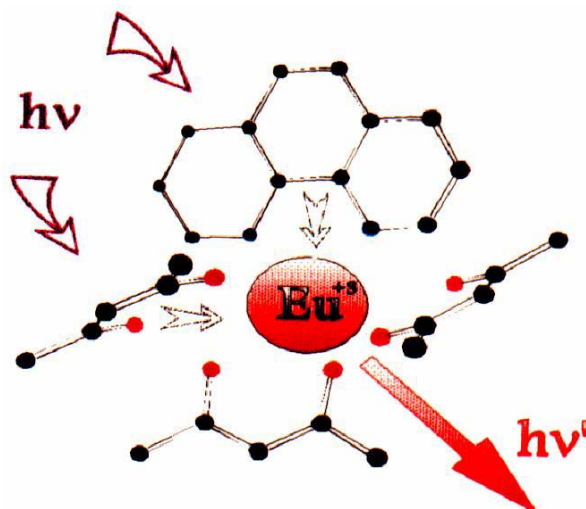


FIGURA 1.1. Representação esquemática do efeito antena.

FONTE: ANDRADE et al. (1998)

A utilização de ligantes macrocíclicos para obtenção de novos complexos de lantanídeos tem se intensificado nos últimos anos e vários tipos de compostos orgânicos têm sido utilizados como ligantes nas sínteses.

NAIR e RADHAKRISHNAN (1997) estudaram complexos formados a partir de íons lantanídeos com 4-N-(4'-antipirilmetilideno)aminoantipirino. Complexos de lantanídeos com Bis(2-piridina carboxaldeído)etenodiimina e Bis(2-piridina carboxaldeído)propileno-1,3-diimina foram preparados e caracterizados por DREW et al. (2004). RIZZO et al. (2004) e QUICI et al. (2004) utilizaram na síntese o ácido 1,4,7,10-tetraazaciclododecano-1,4,7-triacético como ligante. Os autores destacam a estabilidade química e as características ópticas dos complexos e atribuem tais características a presença dos ligantes macrocíclicos.

Recentemente diversos outros autores também têm sintetizado e publicado trabalhos com ligantes macrocíclicos orgânicos. Dentre eles podemos citar JIN et al. (2005) que utilizou tetrakis(O-isopropil)metilendifosfanato como ligante, LIU et al. (2005) que sintetizou complexos de lantanídeos com ácido cítrico, CHEN et al. (2005) obteve os complexos a partir da reação do íon metálico com o dietilditiocarbamato de sódio e da 1,10-fenantrolina, LEES e PLATT (2005) utilizaram tris-fosfanatos na preparação de seus complexos. CARCELLI et al. (2005) sintetizaram complexos com os ligantes hexadentados (2,9-diformilfenantrolina)bis(benzoil)hidrazona e (2,9-diformilfenantrolina)bis(2-

piridil)hidrazona e os complexos sintetizados com o ácido dietilenotriamino tetracarboxílico que foram estudados por QUICI et al. (2005). Estes complexos se destacam por suas propriedades eletrônicas, luminescentes e possibilidades de serem utilizados como agentes terapêuticos.

KREMER et al. (2005) publicaram uma revisão com dados termodinâmicos e propriedades estruturais de vários complexos formados a partir da interação de aminoácidos e peptídeos com íons lantanídeos. Os autores ainda destacam que nos últimos dez anos estes complexos têm sido utilizados em diversas aplicações medicinais e biológicas.

Desde a década passada, complexos luminescentes de lantanídeos têm sido intensamente estudados com particular interesse nas aplicações como dispositivos moleculares conversores de luz (DMCL) (LEHN, 1995). Dentro deste grupo de complexos, pode-se destacar aqueles em que as β -dicetonas são usadas como ligantes, visto que estes complexos podem atuar como excelentes dispositivos moleculares conversores de luz (DMCL) (THOMPSON, 1979; SABBATINI et al., 1993; de SÁ et al, 1998).

Os complexos de β -dicetonas com terras raras têm sido amplamente estudados durante os últimos 40 anos. Particular interesse tem sido reservado aos *tris* complexos em que o átomo doador é o oxigênio ou nitrogênio (THOMPSON e BERRY, 2001).

As β -dicetonas formam quelatos com quase todos os elementos da tabela periódica. Uma das características mais importantes deste tipo de ligante é a presença do grupo β -carbonila, cujo próton do átomo de carbono intermediário permite a existência de equilíbrio tautomérico, nas formas ceto e enol. São ácidos fracos, onde o próton do carbono intermediário pode ser facilmente perdido para formar o ânion enolato com uma distribuição de carga negativa π sobre cinco átomos, compreendendo dois oxigênios e três carbonos não terminais, dando uma estrutura simétrica deslocalizada, como pode ser visto na Figura 1.2 (UMETANI et al., 1998; HALL e BRODBELT, 1999; PARK et al., 2000).

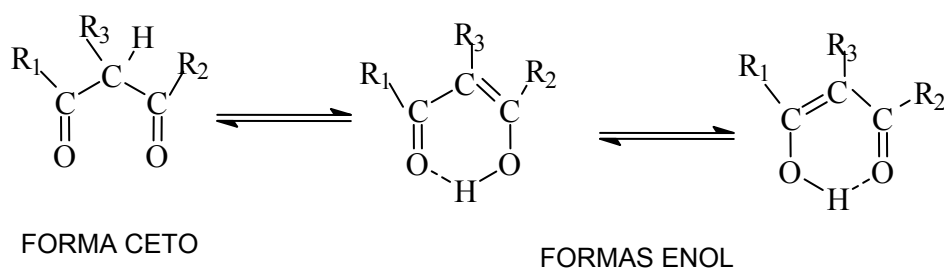


FIGURA 1.2. Tautomerismo das β -dicetonas.

FONTE: HALL e BRODBELT, 1999.

Estes complexos fazem parte de uma classe de novos materiais com potencial de aplicação numa ampla faixa de processos e novas tecnologias. Nos últimos anos, estudos sobre os lantanídeos evoluíram rapidamente, expandindo suas aplicações.

Estes complexos podem encontrar diversas aplicações, tais como: o uso de sensores radiativos para aplicações fotônica, eletrofotônicas e em sistemas bioinorgânicos; marcadores luminescentes em fluoroimuno-ensaios; no desenvolvimento de dosímetros com sensibilidade e seletividade para UV (SABBATINI et al., 1993; de SÁ et al., 2000; GAMEIRO et al., 1999; LI et al., 2002a; GOICOECHEA, et al., 2005; CHU et al., 2005).

Podem também ser empregados em aplicações médicas e clínicas como radioimunoterapia, tomografia de emissão de pósitron, agente de aumento de contraste em imagem de ressonância e marcadores luminescentes em fluoroimunoensaios, sensores para aplicações bioinorgânicas e biológicas, sondas para aplicações em microscopia de luminescência (SABBATINI et al., 1995; NOVA et al., 2004; ZIESSEL e CHARBONNIÈRE, 2004).

Além disso, entre outras aplicações esses complexos ainda podem ser utilizados na dopagem de vidros e vitrocerâmicas para aplicações ópticas (GUINHOS, et al., 2001; DONG e JIANG, 2002; FAN et al., 2002), serem incorporados à sílica-gel (YUETAO e SHUYI, 2005), podem ser utilizados como catalizadores nas reações de polimerização de alcenos e na cianossililação de aldeídos (MEI, 2005) e na produção de filmes finos por deposição, visto que a maioria deles podem ser volatilizados sem perderem as características (SNEZHKO

et al., 1993; DOPPELT, 1998; BRITO et al., 1999; BESSONOV et al., 2002; LI et al., 2002b; PÄIVÄSAARI et al., 2005).

Dentre as β -dicetonas, o ligante mais estudado é o 2,4-pentadiona (acac), que reage facilmente com quase todos os elementos da tabela periódica. Dados termodinâmicos de complexos 2,4-pentadionatos foram publicados pela primeira vez em 1953, dando ênfase à constante de estabilidade dos complexos em solução aquosa. Porém, o primeiro estudo termoquímico aparece em 1964 com a combustão de vários complexos da primeira série de transição. Em 1966 surge a primeira publicação onde foi usada a calorimetria de reação-solução, envolvendo o composto $\text{Al}(\text{acac})_3$, sendo obtida a entalpia padrão de formação em fase sólida (TAVARES, 1998).

Existem na literatura vários trabalhos publicados de complexos formados pela interação de íons lantanídeos e β -dicetonas. Diversas são as β -dicetonas utilizadas na síntese dos complexos, entre as quais podemos citar:

- 4,4,4-trifluór-1-fenil-1,3-butanodiona e 5,5,5-trifluór-4,4-difluór-1-fenil-1,3-pentanodiona (SAREEN e GUPTA, 1996);
- 5-metil-1,3-di-(2-furil)-1,3-propamodiona (OKADA et al., 1998);
- 4,4'-bis(1'',1'',1''-trifluór-2',4'-butanodiona-6''-il)-clorosulfo-o-terfenil (WU e ZHANG, 2002);
- 6,6,7,7,8,8,8-heptafluór-2,2'-dimetil-1,3,5-hidroximetileno(+)-cânfora e 2,2-dimetil-6,6,7,7,8,8,8-heptafluór-3,5-octadiona (MORAIS, 2002);
- 1-fenil-3-metil-4-tenoilpirazole-5-ona (PETTINARI et al., 2003);
- 4,4,5,5,6,6,6-heptafluoro-1-(2-naftil)-1,3-hexanodiona (YU et al., 2005);
- 2,4-pentadiona (BELLUSCI et al., 2005), entre outros.

Os quelatos de fórmula geral $\text{Ln}(\text{thd})_3$, nos quais Ln representa um dos íons lantanídeos e thd íon 2,2,6,6-tetrametil-3,5-heptanodionato, são de considerável interesse devido serem os primeiros exemplos de quelatos de lantanídeos que são termicamente estáveis e alguns são voláteis à temperaturas moderadamente baixas (cerca de 100 – 200°C) (SANTOS, 1999).

Durante os últimos anos estes quelatos têm sido bastante estudados e vários trabalhos que relatam suas propriedades foram publicados. Dentre estes

trabalhos podemos citar as contribuições de CRAMER et al. (1969) que estudou algumas propriedades magnéticas e BOUDREAU e CHEN (1977) que estudaram a transferência de energia nestes complexos.

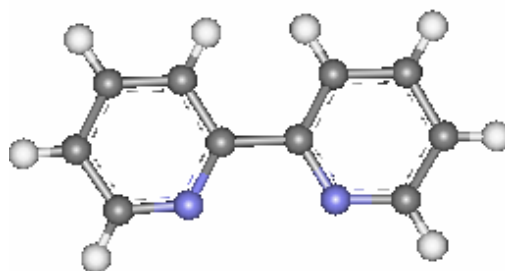
Os espectros de massa destes complexos com o 2,2,6,6-tetrametil-3,5-heptanodionato também foram estudados por HIRAYAMA et al. (1985) e CURTIS et al. (1992). Enquanto, os parâmetros termoquímicos, como as energias médias da ligação metal-oxigênio, foram estudadas através da calorimetria de reação-solução por SANTOS JR. et al. (1999) e GIERA (2000). A estabilidade térmica e a determinação dos parâmetros cinéticos para a reação de decomposição térmica dos complexos do tipo $\text{Ln}(\text{thd})_3$ foram estudadas anteriormente por TAVARES (1998), SANTOS (1999) e SOUZA et al. (2002).

Com relação ao número de coordenação, um dos números de coordenação mais comum exibido pelos íons lantanídeos é oito. Assim, os ligantes podem estar situados ao longo dos vértices de um dodecaedro com face triangular ou num antiprisma quadrado (FAUSTINO et al., 2000; PETTINARI et al., 2004; OGDEN, et al., 2005; TSUKUDA et al., 2005).

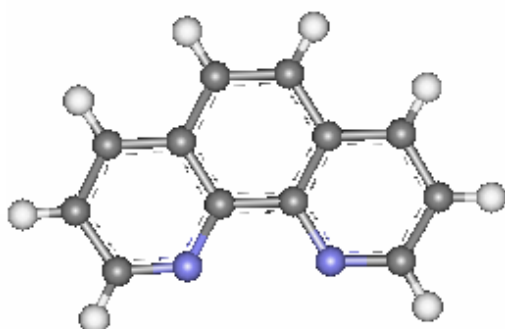
Visando otimizar a transferência de energia (ligante:metal) e diminuir os decaimentos não-radiativos são utilizados heteroligantes bidentados e tridentados neutros como: 1,10-fenantrolina (phen), 1,10-fenantrolina-N-óxido (phenNO), 2,2-bipiridina (bipy), 2,2-bipiridina-N,N'-dióxido (bipyN_2O_2) e 2,2':6',2''-terpiridina (terpy), para substituir as moléculas de água, que ocupam, geralmente, estes sítios de coordenação levando a perdas não-radiativas através de acoplamentos vibrônicos (ALVES JR., 1998; THOMPSON e BERRY, 2001; STAVEREN et al., 2001).

Como mostrado anteriormente os complexos do tipo $\text{Ln}(\text{thd})_3$, que apresentam número de coordenação seis, já foram estudados intensamente e visando melhorar as propriedades destes complexos neste trabalho um novo ligante será adicionado ao metal, assim, teremos complexos com número de coordenação oito do tipo $\text{Ln}(\text{thd})_3\text{L}$, onde L representa a 2,2-bipiridina ou 1,10-fenantrolina.

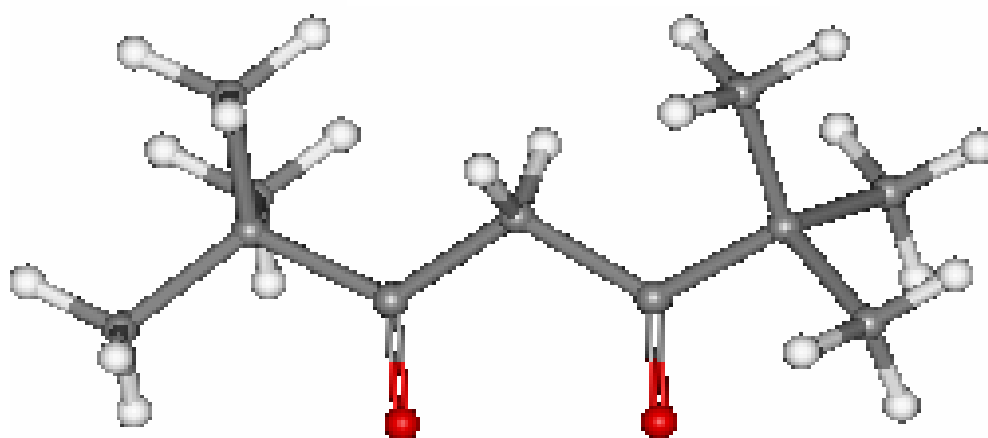
Na Figura 1.3 é mostrado as fórmulas estruturais da β -dicetona e dos ligantes que serão utilizados neste trabalho para síntese dos complexos.



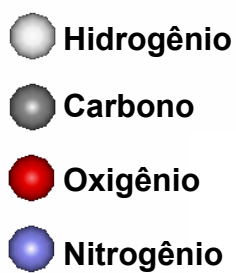
2,2'-bipiridina



1,10-fenantrolina



2,2,6,6-tetrametil-3,5-heptanodiona

FIGURA 1.3. Fórmulas estruturais da β -dicetona e dos ligantes.

1.3. Análise térmica

As técnicas termoanalíticas possuem fundamental importância na química básica e aplicada. Isto se deve ao fato da análise térmica estar sendo utilizada em quase todas as áreas da ciência e para quase todos os materiais.

Quando se trata da síntese de novos materiais, torna-se quase que imperativo a utilização da análise térmica no estudo das propriedades térmicas (estabilidade, decomposição, entre outras) do novo material que se está estudando.

O termo análise térmica (thermal analysis/TA) é freqüentemente usado para descrever um conjunto de técnicas analíticas que investigam o comportamento de uma amostra em função da temperatura (HATAKEYAMA E QUINN, 1994).

De acordo com a Conferência Internacional de Análise Térmica e Calorimetria (ICTAC), a análise térmica pode ser definida como “um grupo de técnicas na qual uma propriedade física de uma substância e/ou de seus produtos de reação é medida em função da temperatura ou tempo, enquanto a substância é submetida a um programa controlado de temperatura” (FARIAS, 2003).

Segundo WENDLAND (1986), neste grupo de técnicas pode-se destacar as seguintes:

- ✓ Termogravimetria (TG) mede o ganho ou perda de massa em função do tempo (com a temperatura constante) ou em função da temperatura, utilizando-se um programa controlado de temperatura;
- ✓ Análise térmica diferencial (DTA) fornece a diferença de temperatura de uma amostra (T_a) comparada à de um material de referência (T_r), termicamente inerte, quando se submete a amostra a um aquecimento ou resfriamento;
- ✓ Calorimetria exploratória diferencial (DSC) monitora a diferença de energia fornecida ou liberada entre a amostra (sistema reagente) e a referência (sistema inerte), em função da temperatura, quando ambos os sistemas são submetidos a um programa controlado de temperatura;

- ✓ Análise Termomecânica (TMA) mede a deformação de uma substância sob carga não oscilatória em função da temperatura, sendo a substância submetida a uma programação controlada de temperatura;
- ✓ Termoluminescência (TL) mede a variação em intensidade de luminescência da amostra irradiada por radiação UV, raios-X, raios- γ ou um elétron emitido em função da temperatura.

Algumas dessas técnicas, quando acopladas a outros sistemas, propiciam o melhoramento na caracterização dos produtos gasosos liberados (DOLLIMORE et al., 1984; FLYNN, 1992; MOTHÉ e AZEVEDO, 2002; FERNÁNDEZ e SÁNCHEZ, 2002; FARIAS et al., 2002). Pode-se citar entre eles: Termogravimetria-Cromatografia a Gás (TG-CG); Termogravimetria-Espectrometria de Massa (TG-MS); Termogravimetria-Cromatografia à Gás-Espectrometria de Massa (TG-CG-MS), etc.

WENDLANT (1986) destaca três critérios que devem ser seguidos para uma técnica ser aceita como termoanalítica:

- ✓ uma propriedade física deve ser medida;
- ✓ a medida deve ser expressa direta ou indiretamente como função da temperatura ou do tempo;
- ✓ a medida deve ser feita sob um programa de temperatura controlado.

Dentre as técnicas termoanalíticas pode-se destacar a análise termogravimétrica como uma das principais, visto que, esta técnica tem sido amplamente utilizada na química, além de outros setores como: metalurgia, cerâmica, mineralogia, tecnologia dos alimentos, etc.

Além disso, a termogravimetria pode ser utilizada como uma técnica para síntese de novas substâncias, haja vista, durante a decomposição térmica da amostra ocorrer à formação de produtos intermediários.

Como é de se esperar, vários fatores podem interferir nos resultados das análises, assim como em qualquer outra técnica instrumental; neste caso os fatores que afetam a natureza, precisão e exatidão dos resultados, podem ser devido a: fatores instrumentais (razão de aquecimento, atmosfera do forno, composição do porta-amostra (platina, alumina, alumínio, etc.) e geometria do porta-amostra); e característica da amostra (natureza e quantidade da amostra, empacotamento, condutividade térmica, granulometria, etc.) (WENDLANT, 1986).

Segundo GIOLITO e IONASHIRO (1988), algumas das muitas aplicações da análise termogravimétrica são:

- ✓ verificação da estabilidade térmica da substância;
- ✓ definição da estequiometria;
- ✓ determinação da composição e estabilidade térmica dos compostos intermediários;
- ✓ determinação de parâmetros cinéticos;
- ✓ umidade de amostra (detecta até 0,5% de umidade).

Além dessas aplicações, VOGEL (1992) destaca quatro aplicações da termogravimetria que tem importância particular para o químico analista:

- ✓ determinação da pureza e da estabilidade térmica de padrões primários e de padrões secundários;
- ✓ investigação das temperaturas corretas de secagem e forma de pesagem para análise gravimétrica;
- ✓ aplicação direta a problemas analíticos (análise termogravimétrica automática)
- ✓ determinação da composição de misturas complexas.

Os métodos termogravimétricos podem ser classificados como:

- ✓ Dinâmico ou não-isotérmico – quando a perda de massa é registrada continuamente à medida que a temperatura aumenta a uma razão constante ou linear, é o mais utilizado;
- ✓ Isotérmico – quando a variação de massa da amostra é registrada em função do tempo mantendo-se a temperatura constante;
- ✓ Quasi-Isotérmico – no momento em que a amostra começa a perder massa ($\Delta m \neq 0$), a temperatura é mantida constante até que a massa se estabilize ($\Delta m = 0$), quando isto ocorre o aquecimento é retomado, este procedimento pode se repetir em cada etapa da decomposição térmica.

1.4. Cinética da decomposição térmica

O estudo cinético das reações de decomposição térmica dos complexos tem se mostrado de grande valia para o entendimento das reações que ocorrem quando esses complexos são submetidos a aquecimento.

O desenvolvimento de uma expressão matemática geral que relacione a formação do produto com o crescimento nuclear, em função do tempo ou da temperatura, tem gerado equações complexas para o caso de sólidos. Contudo, têm-se realizado simplificações no tratamento dos dados experimentais e na interpretação da cinética de reação. Estas simplificações têm gerado muitas divergências entre vários pesquisadores da área, os quais têm questionado a validade dos parâmetros cinéticos obtidos com estas aproximações (MORAIS, 2002).

L'VOV (2001) fez uma revisão sobre cinética e mecanismo das reações de decomposição térmica no estado sólido no qual discutiu sobre as bases teóricas e aproximações químicas e físicas que são feitas para obtenção dos parâmetros cinéticos.

GALWEY (2004) também fez uma avaliação crítica sobre a cinética da análise térmica a partir da literatura existente e concluiu que muitas considerações feitas na teoria e prática são inadequadas. Como por exemplo, a teoria usada na análise de dados não-isotérmicos, tradicionalmente, tem sido realizada através de

aproximações matemática baseadas nas antigas equações, não se explorou ainda as vantagens de desenvolvimentos de computadores de alta velocidade e novos programas que podem melhorar completamente a precisão dos dados. Estas deficiências permanecem se expandindo na literatura.

No entanto, alguns autores, nos últimos anos (VAN KREVELEN et al., 1951; HORAWITZ e METZGER, 1963; COATS e REDFERN, 1964; OZAWA, 1965; SALVADOR e CALVO, 1992; HOARE e HURST, 1992; MADHUSUDANAN et al., 1993; LYON, 1997; LI e TANG, 1999), propuseram vários métodos de determinação de parâmetros cinéticos através de dados termogravimétricos, e as diferenças verificadas entre os parâmetros calculados por diferentes métodos têm levado ao questionamento sobre a precisão desses métodos.

A quantidade de amostra utilizada nas análises termogravimétricas é um fator importante, já que varia de poucos miligramas até quantidades em torno de 20 mg, dependendo do material em análise e do equipamento utilizado. A preferência por pequenas quantidades de amostra é devida à condutividade térmica, mas quantidades muito pequenas podem não representar os resultados reais, em função da perda de representatividade de amostras para pequenas quantidades. Esses fatores tornam a decomposição térmica de sólidos um processo bastante complicado, de tal forma que sua descrição não pode ser feita através de uma única equação (SILVA, 2000; MORAIS, 2002).

Por outro lado, a determinação dos parâmetros cinéticos pelo método não-isotérmico apresenta uma série de vantagens quando comparada ao método isotérmico:

- ✓ uma única curva TG é suficiente para determinar parâmetros cinéticos;
- ✓ a cinética pode ser calculada de forma contínua sobre uma faixa de temperatura;
- ✓ a temperatura de início da decomposição (T_0) é determinada com bastante precisão;
- ✓ uma quantidade limitada de dados é suficiente para o estudo.

Uma grande desvantagem do método não-isotérmico é o fato do mecanismo da reação não poder ser determinado usualmente e, como

conseqüência, requerer um tratamento matemático mais complexo dos dados experimentais.

Várias críticas têm sido levantadas na literatura a respeito do método não isotérmico no tratamento de dados cinéticos, devido ao tratamento simultâneo do método, de três variáveis: α , t (tempo) e T (temperatura), os quais poderiam aumentar os erros na determinação da ordem de reação e dos parâmetros de Arrhenius. No método isotérmico os erros são minimizados por envolver apenas a variável t (tempo). A comparação entre os dois métodos tem sido estudada por diversos autores (URBANOVICI e SEGAL, 1989; PRASAD et al., 1992; KRÜGER, 1993; TAVARES, 1998; SANTOS, 1999; RANGEL et al., 1999; HOLLAND e HAY, 2002; MORAIS et al, 2002).

HOUSE JR. e BECK (1989) descreveram os efeitos dos erros nos dados termogravimétricos, afirmando que estes podem ocorrer sob diversas formas. Em alguns casos, os valores de α podem estar ligeiramente abaixo ou acima do valor correto, e podem estar concentrados em maiores proporções em alguns valores, ou seja, são caóticos. Após vários ajustes, os autores concluíram que erros em valores de α , tão pequenos como os de $\pm 0,010$ podem resultar em diferentes leis de velocidade e que estas podem ser mais sensíveis a certos tipos de erros.

FERRILLO e GRANZOW (1980) estudaram a cinética de decomposição de diversos fosfonatos por termogravimetria e concluíram que, para a elucidação da cinética de decomposição térmica de complexos, o método isotérmico é preferido em relação ao dinâmico.

HURST (1991) verificou que amostras de granulometrias mais finas permitem uma melhor concordância entre os parâmetros cinéticos calculados através de ambos os métodos.

BLECIC et al. (1983) concluíram que embora os métodos isotérmicos sejam mais eficientes na elucidação dos mecanismos de reação e os não-isotérmicos na determinação dos parâmetros cinéticos, para a análise completa da cinética de reações químicas seria recomendável a utilização dos dois métodos.

Em função dos inúmeros fatores que podem afetar a reprodutibilidade de uma curva termogravimétrica, e conseqüentemente os parâmetros cinéticos, durante alguns anos a termogravimetria foi vista, por muitos pesquisadores, como uma técnica não confiável, devendo ser utilizada apenas como análise complementar.

Como conseqüência, os dados dos parâmetros cinéticos obtidos por termogravimetria não eram tidos como confiáveis. Contudo, tem se verificado nos últimos anos um aumento considerável na utilização das técnicas termoanalíticas, e em especial da termogravimetria para obtenção de dados sobre estabilidade térmica e dos parâmetros cinéticos.

Parâmetros cinéticos e termoquímicos para complexos inorgânicos têm sido determinados por diversos pesquisadores. Estes trabalhos relatam, principalmente, parâmetros cinéticos para complexos formados a partir dos metais de transição externa. Contudo, para complexos formados a partir de íons lantanídeos e β -dicetona existem poucos trabalhos na literatura relacionados à determinação de parâmetros cinéticos e termoquímicos (MU et al., 1997; SANTOS JR et al., 1997; SOUZA et al., 2002; MORAIS et al., 2002; MORAIS et al., 2004; LOPES et al., 2005).

Conforme foi relatado anteriormente, são inúmeras as aplicações dos complexos formados a partir de íons lantanídeos com β -dicetonas. Aplicações estas que vão desde a produção de filmes finos até aplicações na medicina. Dessa forma, os estudos relacionados a síntese, determinação da estabilidade térmica e dos parâmetros cinéticos e termoquímicos destes complexos são de fundamental importância para definir onde e como eles podem ser aplicados.

Capítulo 2

2. Objetivos

2.1. Objetivo geral

Estudar a cinética das reações de decomposição térmica dos complexos envolvendo os ligantes orgânicos 2,2,6,6-tetrametil-3,5-heptnodionato; 1,10-fenantrolina e 2,2-bipiridina com os elementos lantanídeos samário, gadolínio, érbio e túlio, através dos métodos isotérmico e não-isotérmico.

2.2. Objetivos específicos

- ✚ Sintetizar complexos de fórmula geral $\text{Ln}(\beta\text{-dic})_3\text{L}$, onde: $\text{Ln} = \text{Sm}^{+3}$, Gd^{+3} , Er^{+3} ou Tm^{+3} ; $\beta\text{-dic} = 2,2,6,6\text{-tetrametil-3,5-heptnodionato (thd)}$ e $\text{L} = 1,10\text{-fenantrolina (phen)}$ ou $2,2\text{-bipiridina (bipy)}$;
- ✚ Caracterizar os complexos obtidos usando as técnicas de análise elementar, ponto de fusão, espectroscopia de absorção na região do infravermelho e UV-visível, DSC e TG;
- ✚ Estudar o perfil de decomposição térmica dos complexos através das curvas TG visando estabelecer a natureza do comportamento térmico dos complexos sintetizados;
- ✚ Estimar os parâmetros cinéticos a partir dos dados de TG sob condições isotérmicas e não-isotérmicas e compará-los entre si.

Capítulo 3

3. Parte Experimental

Neste capítulo apresenta-se os procedimentos experimentais para preparação dos cloretos de lantanídeos a partir de seus óxidos. São descritos também os procedimentos utilizados nas sínteses dos complexos de lantanídeos, além das técnicas analíticas utilizadas e dos métodos empregados para determinação dos parâmetros cinéticos da reação de decomposição térmica dos complexos sintetizados.

3.1. Reagentes e solventes utilizados

Os reagentes e solventes utilizados nas sínteses dos complexos estão listados a seguir, assim como suas procedências e grau de pureza:

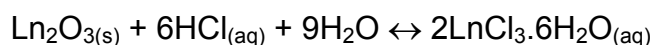
- ✓ Óxido de Samário (99,9% - Fluka AG, Buchs SG)
- ✓ Óxido de Gadolínio (99,9% - Aldrich)
- ✓ Óxido de Érbio (99,9% - Fluka AG, Buchs SG)
- ✓ Óxido de Túlio (99,9% - Fluka AG, Buchs SG)
- ✓ 2,2,6,6-tetrametil-3,5-heptanodiona (Aldrich)
- ✓ 1,10-fenantrolina (99,9% - Aldrich)
- ✓ 2,2-bipiridina (99,9% - Aldrich)
- ✓ Ácido Clorídrico P.A. (Merck)
- ✓ Hidróxido de Sódio P.A. (Merck)
- ✓ Etanol Absoluto P.A. (Merck)
- ✓ EDTA P.A. (Merck)
- ✓ Xileno P.A. (Merck)
- ✓ Álcool Etílico P.A. (Merck)
- ✓ Álcool Metílico P.A. (Merck)
- ✓ Álcool Isopropílico P.A. (Merck)

- ✓ N-Hexano P.A. (Merck)
- ✓ Formaldeído P.A. (Merck)
- ✓ Acetona P.A. (Merck)
- ✓ Acetato de Etila P.A. (Merck)
- ✓ Clorofórmio P.A. (Merck)
- ✓ Éter Etilico P.A. (Merck)
- ✓ Bezeno P.A. (Merck)

3.2. Obtenção dos sais de lantanídeos

Foram utilizados os seguintes óxidos de lantanídeos: Sm_2O_3 , Gd_2O_3 , Er_2O_3 e Tm_2O_3 ; a partir destes óxidos foram preparados os respectivos sais, que foram utilizados na síntese dos complexos.

Para uma determinada massa do óxido de lantanídeo (Ln_2O_3), adicionou-se uma solução aquosa de HCl a 0,7M, sob aquecimento e agitação magnética constante até a solução tornar-se límpida. Foram realizadas evaporações subsequentes com água deionizada e etanol, até obter uma solução etanólica límpida com pH em torno de 5, em seguida procedeu-se a diluição da solução do cloreto de lantanídeo com etanol para um volume de 100 mL. Na síntese, o íon cloreto substitui o oxigênio numa reação de dupla troca, conforme mostra a equação química abaixo:



A concentração do íon metálico na solução foi determinada pela titulação complexométrica do íon lantanídeo com EDTA conforme recomendações de KÖRBL e PIRIBIL (1990). Uma alíquota do cloreto de lantanídeo foi transferida para um erlenmeyer, foi adicionada solução tampão de acetato com xileno como indicador, em seguida procedeu-se a titulação com solução padrão de EDTA.

3.3. Síntese dos complexos

Neste trabalho foram sintetizados complexos de fórmula geral $\text{Ln}(\beta\text{-dic})_3\text{L}$, no qual Ln representa os íons lantanídeos: $\text{Ln} = \text{Sm}^{3+}, \text{Gd}^{3+}, \text{Er}^{3+}$ ou Tm^{3+} ; $\beta\text{-dic} = \text{thd}$ (2,2,6,6-tetrametil-3,5-heptanodionato) e L = 2,2-bipiridina (bipy) ou 1,10-fenantrolina (phen).

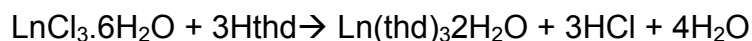
A solução etanólica de $\text{LnCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ foi transferida para um balão de três bocas e utilizando um funil de adição com solução etanólica dos ligantes, sendo a mesma adicionada gota à gota, conforme o esquema mostrado na Figura 3.1.

Inicialmente foi adicionado à solução de $\text{LnCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ uma solução etanólica de β -dicetona Hthd (2,2,6,6-tetrametil-3,5-heptanodiona), gota a gota, e após meia hora de refluxo a 65°C , o segundo ligante (phen ou bipy) foi adicionado.

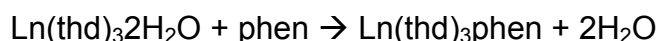
Após 30 minutos de refluxo a 65°C , adicionou-se uma solução etanólica de NaOH 0,1M, gota a gota, até atingir pH 6. Geralmente, após a neutralização da solução ocorre a imediata precipitação do complexo formado, o que foi observado em alguns casos. Continuou-se o refluxo por mais 4 horas na mesma temperatura para que toda reação se processasse.

A Figura 3.2 mostra o fluxograma da síntese dos complexos. Todos os ligantes foram adicionados em proporções estequiométricas exatas para evitar a contaminação do produto de reação com o excesso de ligante (BATISTA et al., 1997).

Na síntese dos complexos a partir dos cloretos a β -dicetona substitui o cloreto numa reação de dupla troca, conforme mostra a equação química abaixo:



Em seguida quando o segundo ligante (phen ou bipy) é adicionado ocorre uma reação de simples troca, conforme mostra a equação química a seguir:



Em meio aquoso os ligantes que contém como átomo doador o nitrogênio não são estáveis e dificilmente são sintetizados neste meio, pois a água compete com o ligante e entra na esfera de coordenação (MOELLER, 1975; COTTON e WILKINSON, 1980). Por este motivo, toda a síntese dos complexos foi realizada em meio etanólico.

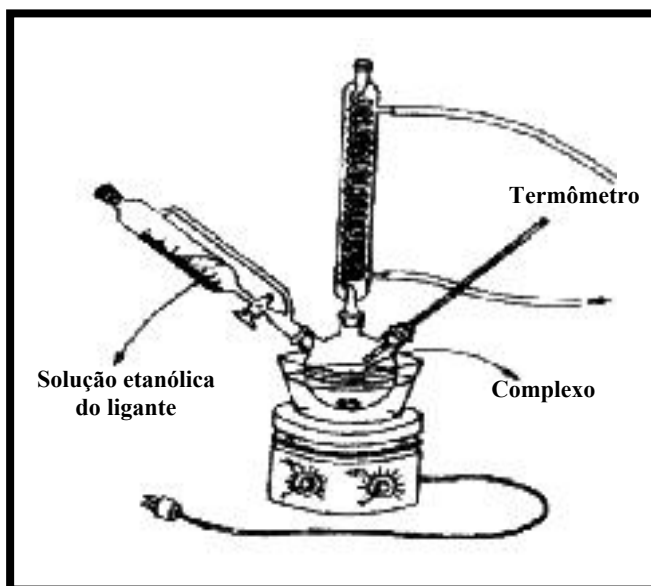
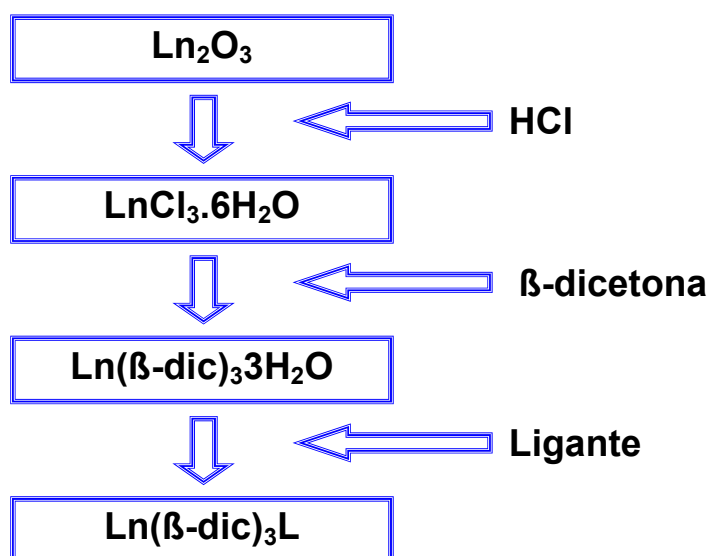


Figura 3.1. Reator utilizado para síntese dos complexos.



3.2. Fluxograma da síntese dos complexos.

3.4. Técnicas de caracterização

3.4.1. Determinação de intervalos de fusão/decomposição

As temperaturas referentes aos intervalos de fusão/decomposição foram obtidas através de um aparelho marca MICROQUÍMICA, modelo MQAPE-301 do Laboratório de Termoquímica e Materias da Universidade Federal da Paraíba, com razão de aquecimento de $5^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$.

3.4.2. Análise elementar

As análises de carbono, hidrogênio e nitrogênio foram determinadas utilizando-se um analisador elementar, marca Thermoquest CE Instruments, modelo EA 1110 CHNS-O do Departamento de Química Fundamental da Universidade Federal de Pernambuco.

3.4.3. Espectroscopia de absorção eletrônica na região do UV – Visível

Para obtenção dos espectros de absorção dos ligantes e complexos, foram utilizadas soluções etanólicas com concentrações em torno de 10^{-4}M . Os espectros foram obtidos empregando-se um espectrofotômetro da Perkin Elmer, modelo Lambda-6, operando com lâmpada de tungstênio, que abrange a região de 800 a 350 nm e com lâmpada de deutério que abrange a região de 350 a 190 nm e fenda de 2 mm. Estas análises foram realizadas no Departamento de Química Fundamental da Universidade Federal de Pernambuco

3.4.4. Espectroscopia vibracional de absorção no infravermelho

Os espectros de absorção na região do infravermelho dos ligantes e dos complexos foram obtidos em pastilhas de KBr, prensadas sob vácuo. Os espectros absorção na região do infravermelho foram obtidos utilizando-se um espectrofotômetro com transformada de Fourier Bruker, modelo IF66 na região

compreendida entre 4000 e 400 cm^{-1} , com resolução de 2 cm^{-1} . Esta determinação foi realizada no Laboratório de Termoquímica e Materias da Universidade Federal da Paraíba.

3.5. Análise Térmica

3.5.1. Termogravimetria (TG)

As curvas termogravimétricas foram obtidas em uma termobalança, marca SHIMADZU, modelo TGA-50 do Laboratório de Termoquímica e Materias da Universidade Federal da Paraíba, utilizando os métodos isotérmico e não-isotérmico de análise, com o objetivo de se estudar a estabilidade e a cinética da decomposição térmica dos complexos.

- Termogravimetria não-isotérmica – as curvas referentes à decomposição térmica dos complexos foram obtidas em atmosfera de nitrogênio, com fluxo de 50 $\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$, numa faixa de temperatura entre 25-400°C, com razões de aquecimento de 5, 10 e 15°C. min^{-1} e a quantidade de massa utilizada foi em torno de 3,0±0,2 mg.
- Termogravimetria isotérmica – as curvas TG referentes à reação de decomposição isotérmica foram obtidas com base no intervalo de decomposição térmica mostrada pela curva TG não-isotérmica dos complexos. A quantidade de amostra foi em torno de 3,0±0,2 mg e o fluxo de N_2 utilizado foi de 50 $\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$. A amostra foi introduzida à temperatura ambiente e em seguida aquecida até atingir a temperatura desejada, permanecendo nesta até o término de toda reação.

3.5.2. Calorimetria exploratória diferencial (DSC)

As curvas DSC foram obtidas em um calorímetro exploratório diferencial, marca Shimadzu, modelo DSC-50 do Laboratório de Termoquímica e

Materias da Universidade Federal da Paraíba, num intervalo de temperatura de 25 – 500°C, com o objetivo de identificar as transições físicas e química nos complexos. As curvas DSC foram obtidas em atmosfera de nitrogênio, com vazão de 50mL.min⁻¹, com razão de aquecimento de 10°C.min⁻¹ e a quantidade de massa utilizada foi em torno de 3,0±0,2 mg.

3.6. Análise cinética dos complexos

A velocidade da reação é definida em função da fração decomposta (α) que nas medidas termogravimétricas corresponde à relação da perda de massa no tempo (t) ou temperatura (T) e a perda de massa total para um dado estágio da reação:

$$\alpha = \frac{m_0 - m_t}{m_0 - m_\infty} \quad (3.1)$$

onde: m_0 = massa inicial da amostra; m_∞ = massa da amostra no final do estágio em estudo; m_t = massa da amostra no tempo, t, ou temperatura, T.

Neste tratamento, assume-se que α representa uma única etapa de decomposição. Como a decomposição térmica de sólidos é um processo bastante complicado, não há, portanto, uma única equação que descreva todos os casos. Em função disso, segue-se duas linhas de tratamentos teóricos da decomposição: isotérmica e não-isotérmica.

3.6.1. Determinação dos parâmetros cinéticos não-isotérmicos

Os cálculos cinéticos são baseados na equação:

$$\frac{d(\alpha)}{dt} = kf(\alpha) \quad (3.2)$$

onde: $d(\alpha)/dt$ = velocidade da reação; $f(\alpha)$ = função da fração decomposta; k = constante de velocidade específica.

A dependência de k com a temperatura é expressa pela Equação de Arrhenius, Equação (3.3), que é geralmente aplicada a intervalos limitados de temperatura (SESTÁK, 1966; ZSAKÓ, 1968).

$$k = A.e^{-\left(\frac{E}{RT}\right)} \quad (3.3)$$

Substituindo o valor de k na Equação (3.2), incluindo a taxa de aquecimento $\phi = dT/dt$ e integrando obtemos a expressão:

$$\frac{d(\alpha)}{f(\alpha)} = \frac{A}{\phi} e^{-\left(\frac{E}{RT}\right)} dT \rightarrow \int_{\alpha=0}^{\alpha=1} \frac{d(\alpha)}{f(\alpha)} = g(\alpha) = \frac{A}{\phi} \int_0^T e^{-\left(\frac{E}{RT}\right)} dT \quad (3.4)$$

O primeiro termo da equação é fácil de resolver e depende da função $f(\alpha)$, entretanto, a integral da exponencial não apresenta solução exata, necessitando de tratamentos matemáticas para a sua resolução, dando origem a diferentes métodos para o cálculo de parâmetros cinéticos (HORAWITZ e METZGER, 1963; OZAWA, 1965; ZSAKÓ, 1968; TANAKA et al., 1982).

A Equação (3.4) é freqüentemente escrita como:

$$g(\alpha) = \frac{AE}{R\phi} p(x) \quad (3.5)$$

onde $p(x)$ representa a integral conhecida como *integral de temperatura*,

$$\int_0^T e^{-\left(\frac{E}{RT}\right)} dT = \left(\frac{E}{R}\right) \int_x^\infty \frac{e^{-x}}{x^2} dx = \left(\frac{E}{R}\right) p(x) \quad (3.6)$$

O tratamento matemático das equações não-isotérmicas é realizado de acordo com os três métodos propostos na literatura (WENDLANT, 1986): Diferencial; Aproximação e Integral. Neste trabalho foram utilizados quatro métodos para determinação dos parâmetros cinéticos a partir da Equação (3.4), sendo dois desses métodos aproximados e os outros dois integrais. Além destes métodos também foi utilizado o método proposto por Ozawa para determinação dos parâmetros cinéticos.

3.6.1.1. Métodos de Aproximação

3.6.1.1.1. Método de Van Krevelen (VK)

O método é baseado na integração aproximada da Equação (3.4), resultando numa relação linear, a partir da qual a energia de ativação e o fator pré-exponencial podem ser facilmente determinados (VAN KREVELEN et al., 1951). As equações usadas são as seguintes:

$$\log[-\ln(1-\alpha)] = \log \left[\frac{A \left(\frac{0,368}{T_s} \right)^{\frac{E}{RT_s}}}{\phi} \frac{1}{\left(\frac{E}{RT_s} + 1 \right)} \right] + (ERT_s + 1) \log T \quad \text{para } n = 1 \quad (3.7)$$

$$\log \left[\frac{-\ln(1-\alpha)^{1-n}}{1-n} \right] = \log \left[\frac{A \left(\frac{0,368}{T_s} \right)^{\frac{E}{RT_s}}}{\phi} \frac{1}{\left(\frac{E}{RT_s} + 1 \right)} \right] + (ERT_s + 1) \log T \quad \text{para } n \neq 1 \quad (3.8)$$

onde: T = temperatura absoluta; T_s = Temperatura do pico da curva DTG; R = constante dos gases; Φ = taxa de aquecimento.

3.6.1.1.2. Método de Horowitz-Metzger (HM)

Neste método um gráfico de ln(1-α) é plotado em função da Φ, resultando numa reta cuja inclinação é dada por E/RT_s (HORAWITZ e METZGER, 1963). As equações utilizadas são:

$$\ln[-\ln(1-\alpha)] = \frac{E\phi}{RT_s} \quad \text{para } n = 1 \quad (3.9)$$

$$\ln \left[\frac{-\ln(1-\alpha)^{1-n}}{1-n} \right] = \frac{E\phi}{RT_s} \quad \text{para } n \neq 1 \quad (3.10)$$

3.6.1.2. Métodos Integrais

3.6.1.2.1. Método de Coats-Redfern (CR)

Os métodos integrais se originam das diferentes aproximações propostas para resolver a integral de $p(x)$ representada na Equação (3.6). Dentre estes métodos, o mais largamente aplicado e o mais simples é o de COATS e REDFERN (1964). O método é aplicado para dados TG/DTG assumindo diferentes ordens de reação. As equações utilizadas são:

$$\log\left[\frac{-\ln(1-\alpha)}{T^2}\right] = \log\frac{AR}{\phi} - \frac{E}{2,303(RT)} \quad \text{para } n = 1 \quad (3.11)$$

$$\log\left[\frac{1-(1-\alpha)^{1-n}}{T^2(1-n)}\right] = \log\frac{AR}{\phi} - \frac{E}{2,303(RT)} \quad \text{para } n \neq 1 \quad (3.12)$$

3.6.1.2.1. Método de Madhusudanan (MD)

O outro método integral utilizado foi o proposto por MADHUSUDANAN et al. (1993) onde a energia de ativação pode ser calculada, utilizando-se as seguintes equações:

$$\ln\left[\frac{-\ln(1-\alpha)}{T^{1,9206}}\right] = \ln\frac{AR}{\phi.R} + 0,02 - 1,9206 \ln\frac{E}{R} - 0,12040\frac{E}{RT} \quad \text{para } n = 1 \quad (3.13)$$

$$\ln\left[\frac{1-\ln(1-\alpha)}{T^{1,9206}(1-n)}\right] = \ln\frac{AR}{\phi.R} + 0,02 - 1,9206 \ln\frac{E}{R} - 0,12040\frac{E}{RT} \quad \text{para } n \neq 1 \quad (3.14)$$

Os cálculos para determinação dos parâmetros cinéticos através dos quatro métodos citados acima foram realizados utilizando programas computacionais desenvolvidos por NUNES (1995).

3.6.1.3. Método de Ozawa

O método proposto por OZAWA (1965) foi utilizado para calcular parâmetros cinéticos a partir de dados termogravimétricos dinâmicos. O método utiliza três curvas com razões de aquecimento diferentes, no qual a energia de ativação é determinada através da seguinte equação:

$$\ln \phi = -0,4567 \frac{\Delta E}{RT} \quad (3.15)$$

A ordem de reação e o fator de frequência foram determinados através da Equação (3.16).

$$\log \left[\frac{1 - (1 - \alpha)^{1-n}}{(1-n)} \right] = \log A + \log \frac{\Delta E}{\phi R} - 2,315 - 0,4567 \frac{\Delta E}{RT} \quad (3.16)$$

Para as Equações (3.15) e (3.16) temos que: ϕ = taxa de aquecimento; E = energia de ativação; R = constante universal dos gases; T = temperatura; A = fator de frequência ou pré-exponencial; n = ordem de reação; α = fração decomposta.

Os parâmetros cinéticos determinados pela equação de OZAWA (1965) foram determinados utilizando um programa do próprio sistema de análise térmica da SHIMADZU¹.

3.6.2. Determinação do mecanismo de reação

A determinação dos mecanismos de reação dos complexos foi realizada através de regressão linear por mínimos quadrados utilizando um programa computacional desenvolvido na Linguagem Visual Basic. Os dados da conversão (α) versus o tempo (t) foram obtidos de curvas termogravimétricas isotérmicas, e ajustadas com referência a todos os diferentes modelos de reações

¹ TA Work Station. TGA Kinetic Analysis Program. Version 1.00. Shimadzu Corporation, 1995.

heterogêneas no estado sólido apresentadas na Tabela 3.1. Nos cálculos foi utilizada a Equação (3.17) proposta por Coats-Redfern, em virtude da simplicidade e sua ampla utilização. Esta equação é obtida a partir da Equação (3.4).

$$\ln \left[\frac{g(\alpha)}{T^2} \right] = \ln \frac{AR}{\phi \cdot E} - \frac{E}{RT} \quad (3.17)$$

3.6.3. Determinação dos parâmetros cinéticos isotérmicos

A fundamentação para o estudo da cinética isotérmica é dada pela Equação (3.2). A função $f(\alpha)$ é determinada experimentalmente, sua forma indica o mecanismo através do qual a decomposição se processa. A constante de velocidade, $k(T)$, é dada pela lei de Arrhenius. Reordenando a Equação (3.2) e integrando temos:

$$\int_0^{\alpha'} \frac{d\alpha}{f(\alpha)} = k(T) \int_0^t dt \quad (3.18)$$

fazendo: $g(\alpha) = \int_0^{\alpha'} \frac{d\alpha}{f(\alpha)}$, obtem se: $g(\alpha) = kt$ (3.19)

A função $g(\alpha)$ é escolhida a partir da Tabela 3.1 e $k(T)$ pela Equação (3.3). A equação de Arrhenius é aceita para reações homogêneas e estendida a heterogêneas, apesar do questionamento dos parâmetros neste caso.

Determinado o modelo cinético, que descreva a reação em estudo, Equação (3.2) a repetição da experiência a diversas temperaturas nos permite calcular E e A através da Equação de Arrhenius na forma linearizada:

$$\ln k = \ln A - \frac{E}{RT} \quad (3.20)$$

onde, plotando $\ln k$ versus $1/T$ teremos um fator pré-exponencial dado pelo coeficiente linear ($\ln A$) e a energia de ativação aparente é obtida pelo coeficiente angular ($-E/R$).

TABELA 3.1. Equações cinéticas para a decomposição térmica de sólidos.

Símbolo	Mecanismo	$g(\alpha)$
1. Curvas α versus t aceleratórias		
Pn	Lei da potência → crescimento uni, bi, ou tridimensional à velocidade constante, sem superposição de núcleos	$\alpha^{1/n}$
E1	Lei exponencial	$\ln \alpha$
2. Curvas α versus t sigmoidais		
Am	Avrami-Erofeyev → nucleação caótica seguido do crescimento nuclear à velocidade constante, sem superposição de núcleos (n = 2, 3, 4).	$[-\ln(1-\alpha)]^{1/n}$
An	Prout-Tompkins → nucleação em cadeias ramificadas independentes do tempo	$\ln[\alpha/(1-\alpha)] + C$
Ax	Prout-Tompkins modificado → nucleação em cadeias ramificadas com superposição de núcleos e velocidade de ramificação inversamente proporcional a t	$\ln[\alpha/(1-\alpha)] + C$
3. Curvas α versus t desaceleratórias		
3.1 - Baseadas nos modelos geométricos:		
R1	Ordem 0 → reação na fase limítrofe, crescimento nuclear unidimensional, simetria plana	$1 - (1 - \alpha)$
R2	Ordem 1/2 → reação na fase limítrofe, crescimento nuclear bidimensional, simetria cilíndrica	$1 - (1 - \alpha)^{1/2}$
R3	Ordem 2/3 → reação na fase limítrofe, crescimento nuclear tridimensional, simetria esférica	$1 - (1 - \alpha)^{2/3}$
3.2 - Baseados nos mecanismos de difusão:		
D1	Difusão unidimensional → Simetria plana, lei parabólica	α^2
D2	Difusão bidimensional → Simetria cilíndrica	$(1 - \alpha) \ln(1 - \alpha) + \alpha$
D3	Difusão tridimensional → Simetria esférica, equação de Jander	$[1 - (1 - \alpha)^{1/3}]^2$
D4	Difusão tridimensional → Simetria esférica, equação de Gistling-Brounshtein	$(1 - 2\alpha/3) - (1 - \alpha)^{2/3}$
3.3 - Baseados na "ordem de reação":		
F1	1ª Ordem → nucleação caótica, único núcleo por partícula - Lei de decaimento unimolecular (Mampel)	$-\ln(1 - \alpha)$
F2	2ª Ordem	$1/(1 - \alpha)$
F3	3ª Ordem	$[1/(1 - \alpha)]^2$

Fonte: Adaptado de DOLLIMORE (1992).

O tratamento matemático de cada curva cinética consiste na determinação dos coeficientes de regressão linear de todas as equações testadas. A escolha do melhor modelo cinético baseia-se no valor do desvio padrão e do coeficiente de correlação entre os valores experimentais e calculados de $g(\alpha)$. Os parâmetros cinéticos E e A determinados através da equação escolhida são muito úteis na identificação do mecanismo do processo (YOSHIDA, 1993).

A determinação dos parâmetros cinéticos isotérmicos foi feita pelo programa de regressão linear por mínimos quadrados Calibra (OURIQUES, 1995). Para isso utilizou-se as constantes de velocidade (k) referentes ao mecanismo de reação que melhor se adequou ao modelo de decomposição térmica de cada complexo.

3.7. Capacidade calorífica dos complexos

O cálculo da capacidade calorífica foi realizado com os dados obtidos usando um calorímetro exploratório diferencial, marca Shimadzu, modelo DSC-50² com base na execução do programa de temperatura descrito na Figura 3.3.

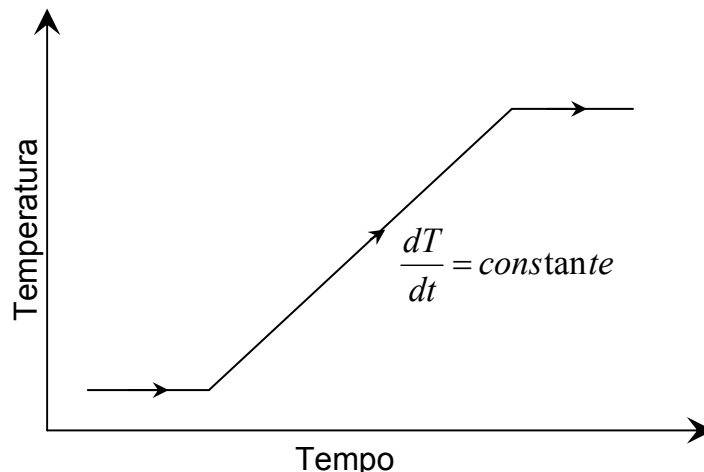


Figura 3.3. Programa Cp de temperatura/DSC da Shimadzu.

A capacidade calorífica da amostra C_s , capacidade calorífica do material de referência C_r e a razão de aquecimento é proporcional a $\alpha(k/S)$ pela relação:

² Instruction Manual Specific Heat Capacities. Program for Thermal Analyses System. Shimadzu Corporation, 1990.

$$C_s - C_r = \frac{T_s - T_r}{\alpha.R} \quad (3.21)$$

onde: T_s = temperatura da amostra no estado estável; T_r = temperatura do material de referência; R = constante do instrumento (resistência entre a amostra, material de referência e forno).

Assim, $(T_s - T_r)$ é proporcional à diferença na capacidade calorífica da amostra e do material de referência. Conseqüentemente, se o deslocamento do DSC é S e a constante de proteção é k , a seguinte expressão pode ser escrita:

$$C_s - C_r = kS \quad (3.22)$$

Na Figura 3.4 é ilustrado o deslocamento S .

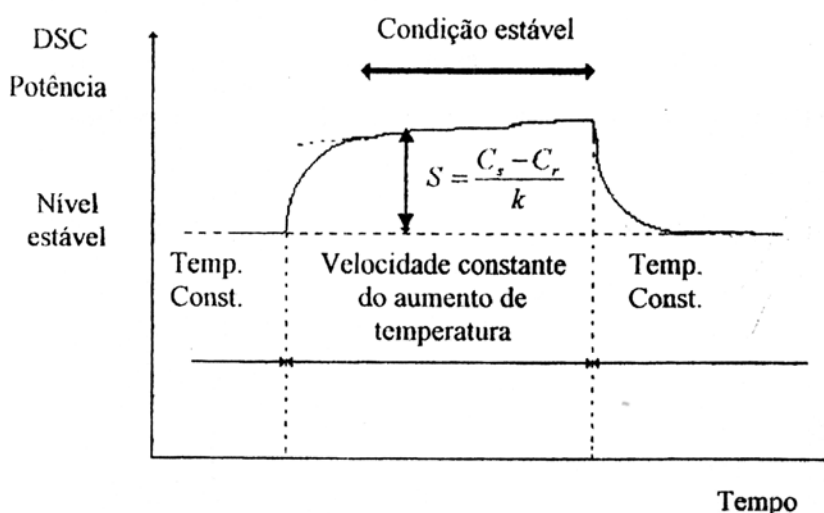


Figura 3.4. Curva DSC para determinação de C_p .

A medida da capacidade calorífica é realizada nas seguintes condições: (i) medida com o recipiente da amostra vazio (branco); (ii) medida do material de referência (capacidade calorífica conhecida, safira); (iii) medida da capacidade calorífica da amostra, de massa m_o (g) no recipiente da amostra.

Se o suporte da amostra e o suporte do material de referência têm suas capacidades caloríficas designadas por C_s^h e C_r^h e os calores específicos do material de referência e da amostra são c_o e c , respectivamente, as seguintes relações são obtidas:

$$(C_s^h - C_r^h) = kS_1 \tag{3.23}$$

$$(C_s^h - m_o c_o) - C_r^h = kS_2 \tag{3.24}$$

$$(C_s^h - mc) - C_r^h = kS_3 \tag{3.25}$$

onde S_1 , S_2 , e S_3 são os deslocamentos térmicos referentes ao branco, referência e amostra, do DSC durante a medida no estado estável, como ilustrado na Figura 2.5.

Conforme mostrado na Figura 3.5, o calor específico da amostra pode ser considerada como:

$$c = \left(\frac{m_o c_o}{m} \right) \left(\frac{S_3 - S_1}{S_2 - S_1} \right) \tag{3.26}$$

Como a capacidade calorífica do material de referência é conhecida, a capacidade calorífica da amostra pode ser determinada. Sendo S_1 , S_2 , e S_3 funções contínuas com relação à temperatura, assim a capacidade calorífica pode ser determinada continuamente.

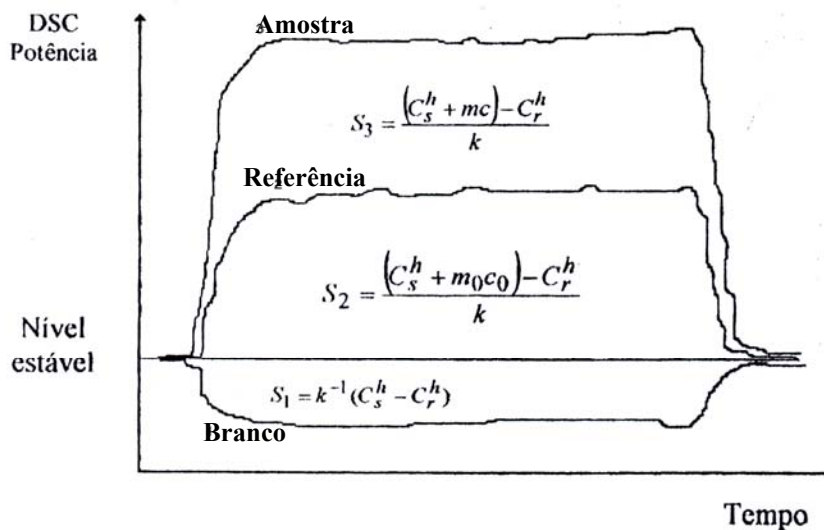


Figura 3.5. Curva DSC resultante das medidas para branco, referência e amostra.

3.8. Parâmetros termodinâmicos de ativação

Os parâmetros termodinâmicos entalpia de ativação (ΔH^*), entropia de ativação (ΔS^*) e energia livre de ativação (ΔG^*) dos complexos foram determinados a partir dos dados cinéticos obtidos pelo método de Coats-Redfern para as curvas TG's não-isotérmicas obtidas à taxa de aquecimento de $10^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$. Foram utilizadas as seguintes equações (KURUP et al., 2000; STRASZKO et al., 2000; SILVA et al., 2004):

$$\Delta H^* = E_a - RT \quad (3.27)$$

$$\Delta S^* = R \left(\ln \frac{hA}{k_B T} - 1 \right) \quad (3.28)$$

$$\Delta G^* = \Delta H^* - T\Delta S^* \quad (3.29)$$

onde: A = fator de frequência; h = constante de Planck; k_B = constante de Boltzmann; T = Temperatura de pico da curva DTG.

Capítulo 4

4. Resultados e Discussão

Neste capítulo serão apresentados e discutidos os resultados referentes à caracterização e ao estudo da cinética de decomposição térmica dos complexos estudados neste trabalho. O capítulo inicia com os dados referentes à caracterização dos complexos pelos métodos: análise elementar de carbono, hidrogênio e nitrogênio, espectroscopia vibracional na região do infravermelho, espectroscopia eletrônica de absorção na região do UV-Visível, termogravimetria, calorimetria exploratória diferencial e capacidade calorífica. Em seguida são apresentados os parâmetros cinéticos (energia de ativação, ordem de reação, fator de frequência e mecanismo de reação) determinados por termogravimetria isotérmica e não-isotérmica.

4.1. Caracterização dos complexos

A reação dos sais de lantanídeos SmCl_3 , GdCl_3 , ErCl_3 e TmCl_3 , com os ligantes: 2,2,6,6-tetrametil-3,5-heptanodiona (Hthd), 1,10-fenantrolina (phen) e 2,2-bipiridina (bipy), originou complexos sólidos em forma de pó de fórmula geral $\text{Ln}(\text{thd})_3\text{L}$. Os complexos sintetizados foram os seguintes: $\text{Sm}(\text{thd})_3\text{bipy}$, $\text{Sm}(\text{thd})_3\text{phen}$, $\text{Gd}(\text{thd})_3\text{bipy}$, $\text{Gd}(\text{thd})_3\text{phen}$, $\text{Er}(\text{thd})_3\text{bipy}$, $\text{Er}(\text{thd})_3\text{phen}$, $\text{Tm}(\text{thd})_3\text{bipy}$ e $\text{Tm}(\text{thd})_3\text{phen}$. A foto dos complexos sintetizados está mostrada na Figura 4.1 e na Tabela 4.1 estão listadas as características físicas e químicas dos complexos sintetizados.

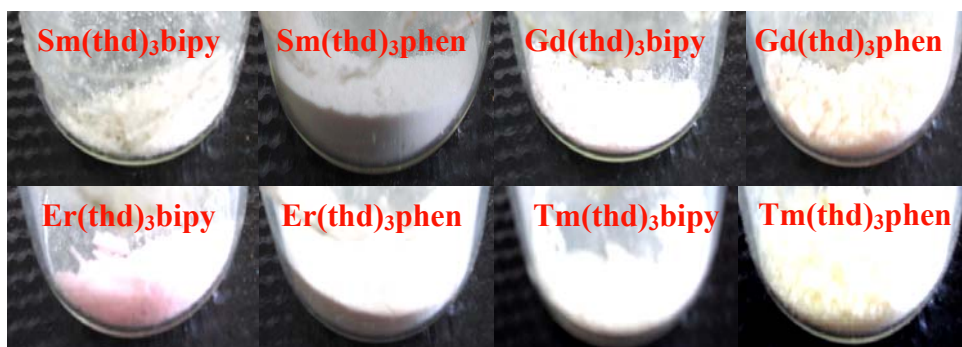


FIGURA 4.1. Foto dos complexos sintetizados.

TABELA 4.1. Características dos complexos sintetizados.

Complexo	Fórmula Molecular	Nomenclatura	Massa Molar (g.mol ⁻¹)	Cor do Complexo	Fusão/Decomposição	
					Temp. (°C)	Observação
Sm(thd) ₃ bipy	Sm(C ₁₁ H ₁₉ O ₂) ₃ C ₁₀ H ₈ N ₂	2,2-bipiridina <i>tris</i> (2,2,6,6-tetrametil-3,5-heptanodionato) de samário (III)	856,32	Branco	194,3-199,2	decomposição seguida de fusão
Sm(thd) ₃ phen	Sm(C ₁₁ H ₁₉ O ₂) ₃ C ₁₂ H ₈ N ₂	1,10-fenantrolina <i>tris</i> (2,2,6,6-tetrametil-3,5-heptanodionato) de samário (III)	880,34	Branco	232,0-236,1	decomposição seguida de fusão
Gd(thd) ₃ bipy	Gd(C ₁₁ H ₁₉ O ₂) ₃ C ₁₀ H ₈ N ₂	2,2-bipiridina <i>tris</i> (2,2,6,6-tetrametil-3,5-heptanodionato) de gadolínio (III)	863,22	Branco	194,5-202,5	decomposição seguida de fusão
Gd(thd) ₃ phen	Gd(C ₁₁ H ₁₉ O ₂) ₃ C ₁₂ H ₈ N ₂	1,10-fenantrolina <i>tris</i> (2,2,6,6-tetrametil-3,5-heptanodionato) de gadolínio (III)	887,24	Salmão	222,5	decomposição
Er(thd) ₃ bipy	Er(C ₁₁ H ₁₉ O ₂) ₃ C ₁₀ H ₈ N ₂	2,2-bipiridina <i>tris</i> (2,2,6,6-tetrametil-3,5-heptanodionato) de érbio (III)	873,23	Róseo	177,6-184,1	decomposição seguida de fusão
Er(thd) ₃ phen	Er(C ₁₁ H ₁₉ O ₂) ₃ C ₁₂ H ₈ N ₂	1,10-fenantrolina <i>tris</i> (2,2,6,6-tetrametil-3,5-heptanodionato) de érbio (III)	897,25	Róseo Claro	224,7	decomposição
Tm(thd) ₃ bipy	Tm(C ₁₁ H ₁₉ O ₂) ₃ C ₁₀ H ₈ N ₂	2,2-bipiridina <i>tris</i> (2,2,6,6-tetrametil-3,5-heptanodionato) de túlio (III)	874,90	Branco	172,4	decomposição
Tm(thd) ₃ phen	Tm(C ₁₁ H ₁₉ O ₂) ₃ C ₁₂ H ₈ N ₂	1,10-fenantrolina <i>tris</i> (2,2,6,6-tetrametil-3,5-heptanodionato) de túlio (III)	898,92	Amarelo	215,3	decomposição

4.1.1. Ponto de fusão

Analisando os dados apresentados na Tabela 4.1, pode-se observar que cinco dos complexos iniciaram a decomposição no estado sólido tendo logo em seguida fundido, enquanto os demais complexos não apresentaram mudança de estado físico e toda a reação de decomposição térmica se processou no estado sólido.

A fusão dos ligantes 2,2-bipiridina e 1,10-fenantrolina ocorre numa faixa de temperatura entre 70-73 e 114-117°C, respectivamente, já a β -dicetona utilizada para a síntese dos complexos apresenta-se no estado líquido à temperatura ambiente, e todos os complexos estudados são sólidos. Estas mudanças físicas dão indícios da ocorrência de coordenação entre os ligantes orgânicos e o íon metálico

4.1.2. Solubilidade

Na Tabela 4.2 estão apresentadas as solubilidades dos complexos em diferentes tipos de solventes. As solubilidades foram obtidas à temperatura de 25°C, utilizando-se a concentração fixa de 5g de complexo para cada litro de solvente (5g.L^{-1}).

TABELA 4.2. Solubilidade dos complexos sintetizados em diferentes solventes.

Solvente	Água	Álcool Etilico	Álcool Metílico	Álcool Isopropílico	N-Hexano	Formaldeído	Acetona	Acetato de Etila	Cloroformio	Éter Etilico	Benzeno
Complexo											
Sm(thd) ₃ bipy	ins.	sol.	sol.	sol.	sol.	ins.	sol.	ins.	sol.	sol.	sol.
Sm(thd) ₃ phen	ins.	sol.	sol.	sol.	sol.	ins.	sol.	ins.	sol.	sol.	sol.
Gd(thd) ₃ bipy	ins.	sol.	sol.	sol.	sol.	ins.	sol.	ins.	sol.	sol.	sol.
Gd(thd) ₃ phen	ins.	sol.	sol.	sol.	sol.	ins.	sol.	ins.	sol.	sol.	sol.
Er(thd) ₃ bipy	ins.	sol.	sol.	sol.	sol.	ins.	sol.	ins.	sol.	sol.	sol.
Er(thd) ₃ phen	ins.	sol.	sol.	sol.	sol.	ins.	sol.	ins.	sol.	sol.	sol.
Tm(thd) ₃ bipy	ins.	sol.	sol.	sol.	sol.	ins.	sol.	ins.	sol.	sol.	sol.
Tm(thd) ₃ phen	ins.	sol.	sol.	sol.	sol.	ins.	sol.	ins.	sol.	sol.	sol.

sol. = solúvel; ins. = insolúvel

Analisando os dados apresentados pode-se observar que todos os complexos sintetizados neste trabalho são insolúveis em água, formaldeído e acetato de etila. Contudo, ficou constatado que os complexos foram bastantes solúveis em outros solventes orgânicos como álcool etílico, metílico e isopropílico, clorofórmio, n-hexano, acetona, éter etílico e benzeno.

4.1.3. Análise dos elementos químicos

Os resultados da análise elementar (carbono, hidrogênio e nitrogênio) e do teor do íon lantanídeo nos complexos sintetizados estão apresentados na Tabela 4.3.

TABELA 4.3. Resultados das análises dos elementos químicos dos complexos.

Complexo	Teórico (%)				Experimental (%)			
	Ln	C	H	N	Ln	C	H	N
Sm(thd) ₃ bipy	17,6	60,3	7,7	3,3	17,4	59,5	7,6	3,1
Sm(thd) ₃ phen	17,1	61,4	7,4	3,2	16,8	60,8	7,4	2,7
Gd(thd) ₃ bipy	18,2	59,8	7,6	3,3	18,2	54,0	6,5	2,4
Gd(thd) ₃ phen	17,7	60,9	7,4	3,2	17,1	58,7	6,8	2,7
Er(thd) ₃ bipy	19,2	59,1	7,5	3,2	19,0	57,7	6,9	3,1
Er(thd) ₃ phen	18,6	60,2	7,3	3,1	18,1	57,4	6,9	2,4
Tm(thd) ₃ bipy	19,3	59,0	7,5	3,2	19,0	56,8	7,0	3,0
Tm(thd) ₃ phen	18,8	60,1	7,3	3,1	18,4	59,1	6,9	3,1

Conforme os resultados apresentados na Tabela 4.3, pode-se observar que para o teor do lantanídeo nos complexos o maior erro relativo foi encontrado para o complexo Gd(thd)₃phen que apresentou uma diferença de 3,4% entre os valores teórico e experimental. Com relação à análise de carbono, hidrogênio e nitrogênio dos complexos verificou-se que os maiores erros relativos foram encontrados para o complexo Gd(thd)₃bipy, visto que o erro relativo dos teores de carbono, hidrogênio e nitrogênio atingiram os patamares de 9,7; 14,5 e 27,3% quando comparado os valores teóricos e experimentais.

De forma geral, pode-se verificar que para os resultados da análise elementar os menores erros relativos foram encontrados para o carbono, no qual a maioria dos valores se situaram abaixo de 5%. Enquanto os maiores erros estão relacionados com o teor de nitrogênio nos complexos sintetizados, principalmente nos complexos $Gd(thd)_3bipy$, $Er(thd)_3phen$, $Sm(thd)_3phen$ e $Gd(thd)_3phen$ cujo valores apresentaram maior discrepância entre os teóricos e experimentais.

4.1.4. Espectroscopia de absorção eletrônica na região do UV-visível

Na Figura 4.2 são mostrados os espectros de absorção eletrônica na região do UV-visível dos complexos sintetizados com a thd e bipy, enquanto na Figura 4.3 está apresentado os espectros dos complexos sintetizados com thd e phen. Os valores máximos das principais bandas de absorção eletrônica dos complexos do tipo $Ln(thd)_3bipy$ estão listados na Tabela 4.4 e na Tabela 4.5 são apresentados os valores máximos das principais bandas dos complexos do tipo $Ln(thd)_3phen$.

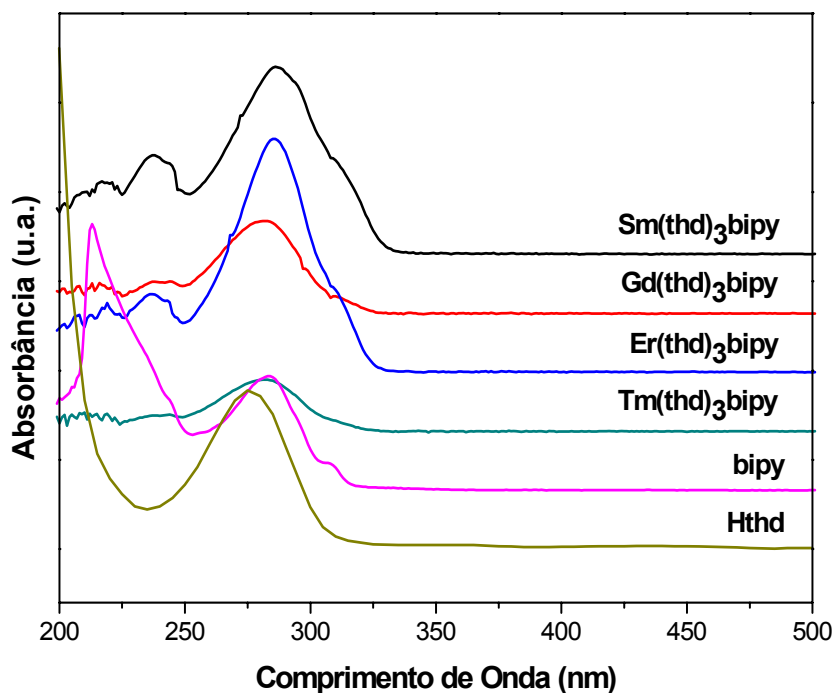


FIGURA 4.2. Espectro de absorção UV-visível dos ligantes e dos complexos do tipo $Ln(thd)_3bipy$.

TABELA 4.4. Máximos das principais bandas de absorção eletrônica dos ligantes livres e dos complexos do tipo $\text{Ln}(\text{thd})_3\text{bipy}$.

Complexo / ligante livre	Região no UV (nm)
Hthd	275
bipy	234; 280
$\text{Sm}(\text{thd})_3\text{bipy}$	237; 286
$\text{Gd}(\text{thd})_3\text{bipy}$	281
$\text{Er}(\text{thd})_3\text{bipy}$	236; 285
$\text{Tm}(\text{thd})_3\text{bipy}$	282

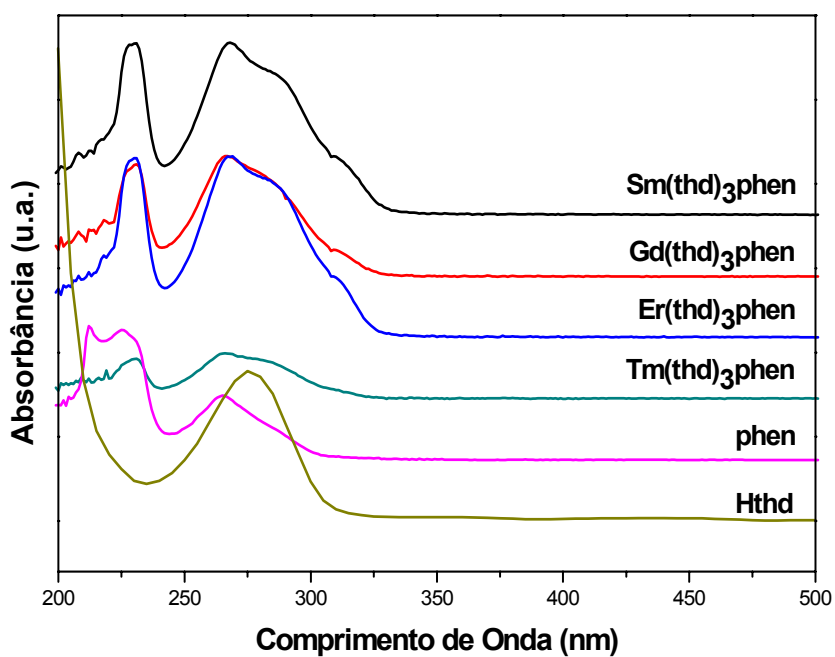


FIGURA 4.3. Espectro de absorção UV-visível dos ligantes e dos complexos do tipo $\text{Ln}(\text{thd})_3\text{phen}$.

TABELA 4.5. Máximos das principais bandas de absorção eletrônica dos ligantes livres e dos complexos do tipo Ln(thd)₃phen.

Complexo / ligante livre	Região no UV (nm)
Hthd	275
phen	224; 262
Sm(thd) ₃ phen	228; 268
Gd(thd) ₃ phen	231; 266
Er(thd) ₃ phen	231; 269
Tm(thd) ₃ phen	231; 266

O grupo carbonila apresenta duas bandas de absorção características que são atribuídas à absorção e excitação eletrônica no átomo de oxigênio do grupo carbonila. Uma dessas bandas está situada próxima de 280 nm e é devida à transição denominada $n \rightarrow \pi^*$, já que o elétron não-ligante (n) é promovido para um orbital antiligante (π^*). E outra banda de absorção situada próxima de 189 nm, que esta associada à transição $\pi \rightarrow \pi^*$ que ocorre quando temos uma transição eletrônica de um orbital ligante para um antiligante. Com relação ao espectro da 2,2-bipiridina e da 1,10-fenantrolina, este também apresenta duas bandas de absorção. Uma banda próxima de 280 nm associada à transição $n \rightarrow \pi^*$ e a outra próxima de 220 nm associada à transição $\pi \rightarrow \pi^*$ (PAVIA *et al.*, 1996).

Bandas de absorção situadas abaixo de 207 nm são características do etanol que foi utilizado como solvente na preparação das soluções. Portanto, não será feita qualquer alusão a esta banda. A banda referente à transição $\pi \rightarrow \pi^*$ que ocorre no grupo carbonila da β -dicetona não foi observada nos espectros, já que o limite de detecção do aparelho era de 190 nm e ela está transição próxima a 189 nm.

Os espectros de absorção no UV-Visível dos ligantes: Hthd, phen e bipy apresentam, respectivamente, as seguintes bandas de absorção intensas com picos em 275 nm; 224 e 262 nm; 234 e 280 nm. Comparando-se os valores dos máximos das principais bandas de absorção dos ligantes com os valores obtidos para os complexos pode-se observar que ocorreu um deslocamento das bandas de

absorção dos ligantes livres em relação aos complexos, sendo isto um indicativo da ocorrência de coordenação entre os ligantes e o íon lantanídeo.

4.1.5. Espectroscopia vibracional de absorção na região do infravermelho

De acordo com a literatura (NAKAMOTO, 1970; PAVIA *et al.*, 1996), quando a β -dicetona 2,2,6,6-tetrametil-3,5-heptanodiona é utilizada como ligante, os complexos formados apresentam um espectro na região do infravermelho bastante característico com a presença da combinação de bandas ligeiramente acopladas envolvendo $C=O$ e $C=C$, que aparecem na região entre 1590–1535 e 1542–1477 cm^{-1} , respectivamente. Todavia, os resultados de técnicas experimentais como ressonância magnética nuclear de ^{13}C e ressonância magnética nuclear de ^{18}O sugerem que a primeira corresponde ao estiramento puro $C=O$ e a segunda ao estiramento puro $C=C$.

Os espectros vibracionais de absorção na região do infravermelho dos ligantes livres e dos complexos do tipo $Ln(thd)_3bipy$ são apresentados na Figura 4.4, enquanto na Figura 4.5 estão apresentados os espectros dos ligantes livres e dos complexos do tipo $Ln(thd)_3phen$. Na Tabela 4.6 e 4.7 estão listadas as principais bandas de absorção dos ligantes e dos complexos do tipo $Ln(thd)_3bipy$ e $Ln(thd)_3phen$ na região do infravermelho, respectivamente.

TABELA 4.6. Principais bandas de absorção no infravermelho dos ligantes livres e dos complexos do tipo $Ln(thd)_3bipy$ (cm^{-1}).

Atribuições	$\nu(C-H)$	$\nu(C=C)$ aromático	$\nu(C-N)$	$\nu(C=C)$ β -dicetona	$\nu(C=O)$ β -dicetona
thd	2966 (F)	---	---	1481 (F)	1605 (m)
bipy	3051 (f)	1454 (m)	1038 (m)	---	---
$Sm(thd)_3bipy$	2962 (m)	1420 (m)	1140 (m)	1504 (F)	1574 (F)
$Gd(thd)_3bipy$	2962 (F)	1423 (m)	1140 (m)	1504 (F)	1574 (F)
$Er(thd)_3bipy$	2962 (F)	1427 (m)	1142 (m)	1504 (F)	1578 (F)
$Tm(thd)_3bipy$	2962 (F)	1427 (m)	1142 (m)	1504 (F)	1589 (F)

(F) = forte; (f) = fraco; (m) = médio.

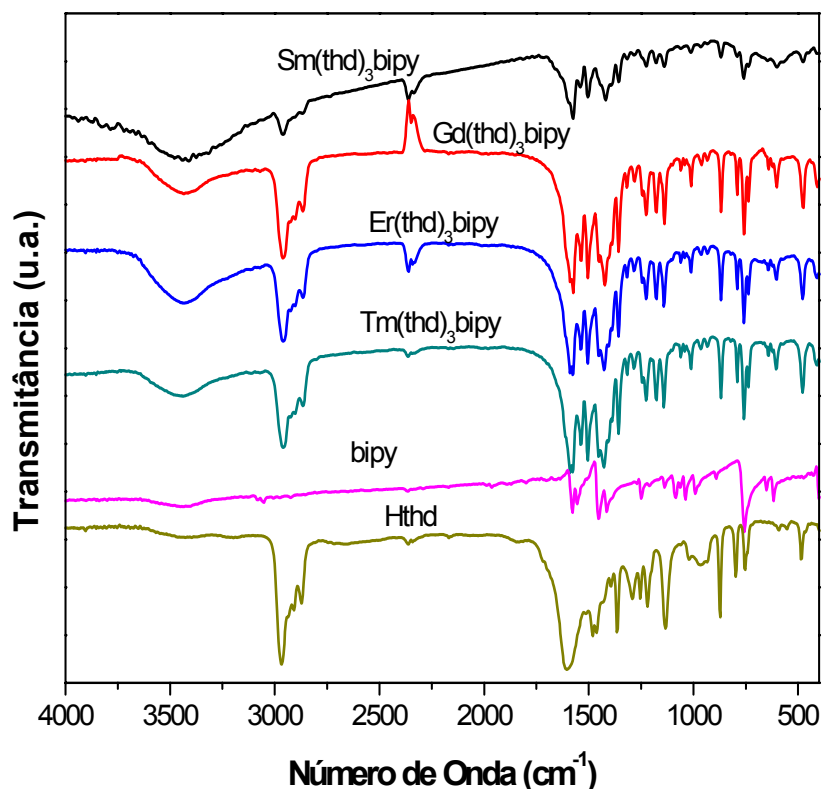


FIGURA 4.4. Espectros vibracionais na região do infravermelho dos ligantes e dos complexos do tipo $\text{Ln}(\text{thd})_3\text{bipy}$.

TABELA 4.7. Principais bandas de absorção no infravermelho dos ligantes livres e dos complexos do tipo $\text{Ln}(\text{thd})_3\text{phen}$ (cm^{-1}).

Atribuições	$\nu(\text{C-H})$	$\nu(\text{C=C})$ aromático	$\nu(\text{C-N})$	$\nu(\text{C=C})$ β -dicetona	$\nu(\text{C=O})$ β -dicetona
thd	2966 (F)	---	---	1481 (F)	1605 (m)
phen	3055 (f)	1420 (m)	1092 (m)	---	---
$\text{Sm}(\text{thd})_3\text{phen}$	2959 (F)	1420 (m)	1140 (m)	1504 (F)	1574 (F)
$\text{Gd}(\text{thd})_3\text{phen}$	2962 (F)	1423 (m)	1140 (m)	1504 (F)	1574 (F)
$\text{Er}(\text{thd})_3\text{phen}$	2962 (F)	1423 (m)	1142 (m)	1504 (F)	1574 (F)
$\text{Tm}(\text{thd})_3\text{phen}$	2959 (F)	1427 (m)	1142 (m)	1504 (F)	1578 (F)

(F) = forte; (f) = fraco; (m) = médio.

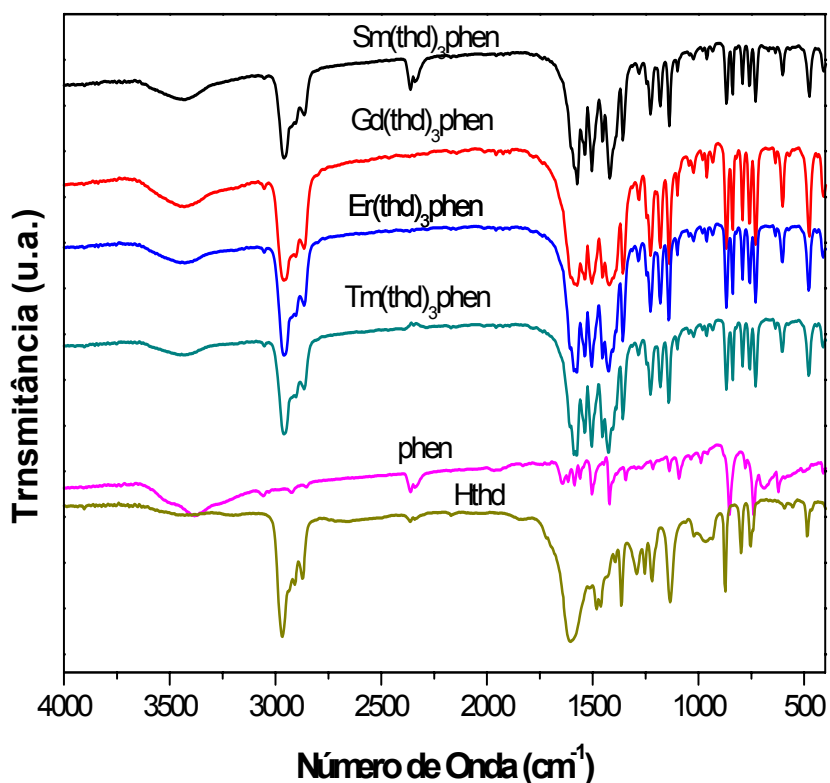


FIGURA 4.5. Espectros vibracionais na região do infravermelho dos ligantes e dos complexos do tipo Ln(thd)₃phen.

Analisando os espectros apresentados nas Figuras 4.4 e 4.5, pode-se constatar a evidência da ocorrência de coordenação envolvendo os íons lantanídeos, a β-dicetona e os ligantes phen e bipy, visto que na Figura 4.5 o espectro da β-dicetona apresenta-se bastante característico com uma banda de absorção próximo de 1622 cm⁻¹ que é atribuída ao estiramento C=O da forma enol que surge devido ao tautomerismo da β-dicetona. Nos espectros dos complexos esta banda não aparece, temos o surgimento de novas bandas situadas na faixa de 1550–1450cm⁻¹, que estão relacionadas com os estiramentos C=O e C=C, como mencionado anteriormente.

4.2. Comportamento térmico

4.2.1. Termogravimetria (TG)

Nas Figuras de 4.6 a 4.13 estão as curvas TG obtidas a diferentes taxas de aquecimento (5, 10 e 15°C.min⁻¹) para os complexos sintetizados.

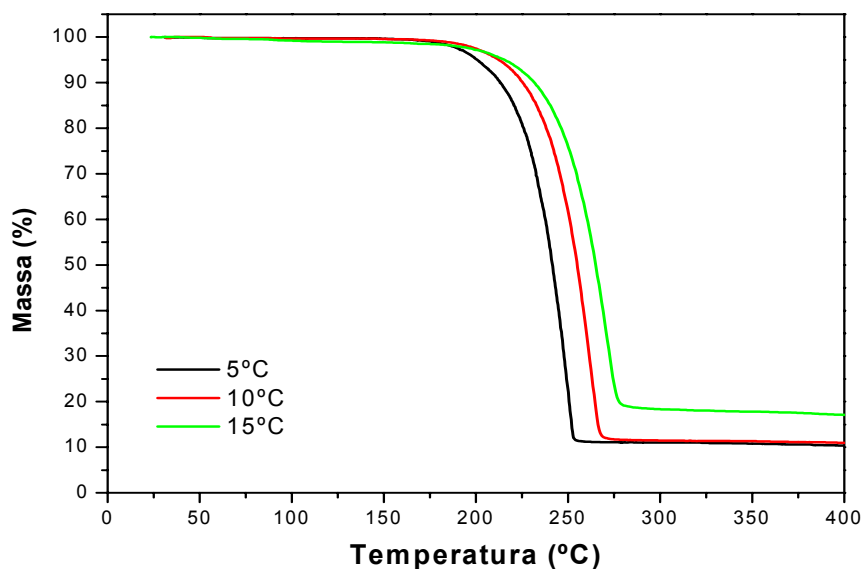


FIGURA 4.6. Sobreposições das curvas termogravimétricas não-isotérmicas obtidas a diferentes razões de aquecimento para o complexo $\text{Sm}(\text{thd})_3\text{bipy}$.

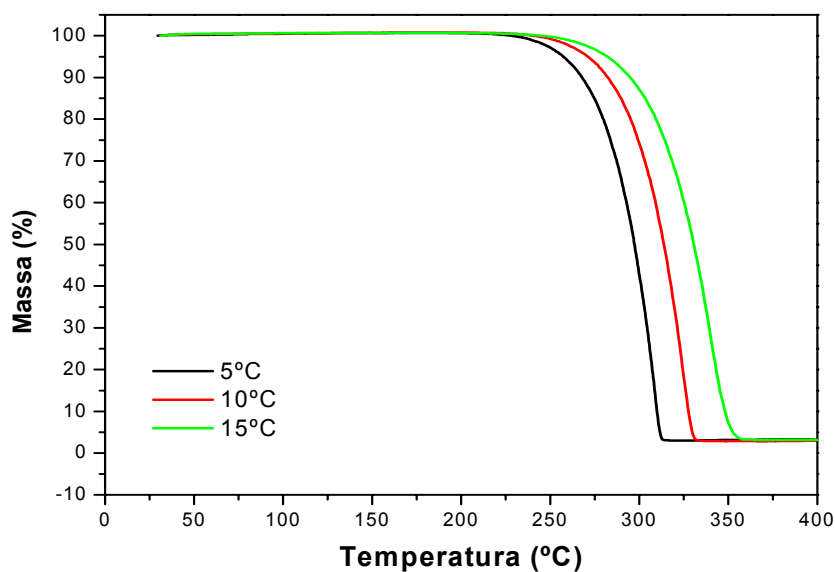


FIGURA 4.7. Sobreposições das curvas termogravimétricas não-isotérmicas obtidas a diferentes razões de aquecimento para o complexo $\text{Sm}(\text{thd})_3\text{phen}$.

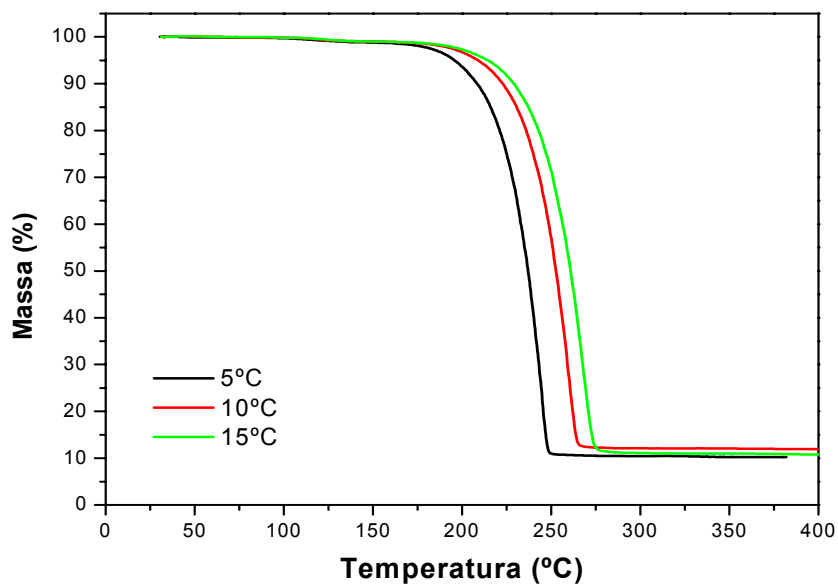


FIGURA 4.8. Sobreposições das curvas termogravimétricas não-isotérmicas obtidas a diferentes razões de aquecimento para o complexo $Gd(thd)_3bipy$.

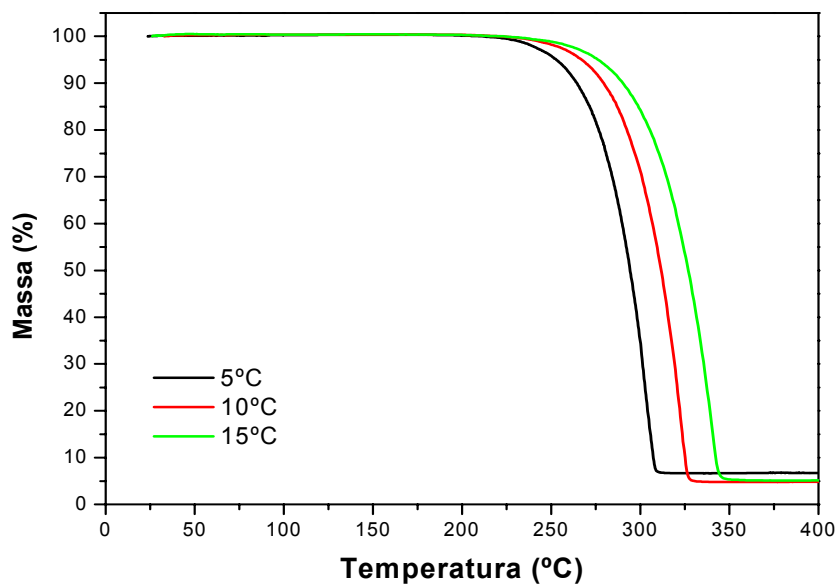


FIGURA 4.9. Sobreposições das curvas termogravimétricas não-isotérmicas obtidas a diferentes razões de aquecimento para o complexo $Gd(thd)_3phen$.

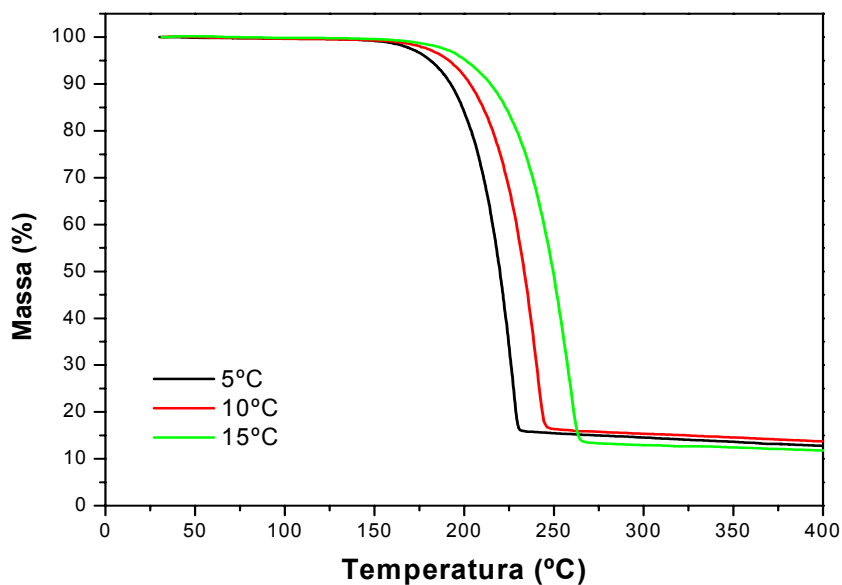


FIGURA 4.10. Sobreposições das curvas termogravimétricas não-isotérmicas obtidas a diferentes razões de aquecimento para o complexo $\text{Er}(\text{thd})_3\text{bipy}$.

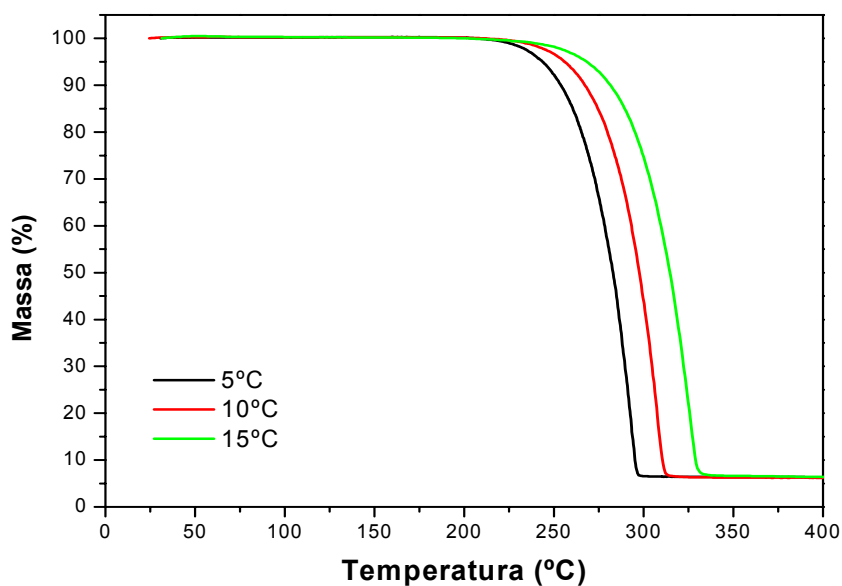


FIGURA 4.11. Sobreposições das curvas termogravimétricas não-isotérmicas obtidas a diferentes razões de aquecimento para o complexo $\text{Er}(\text{thd})_3\text{phen}$.

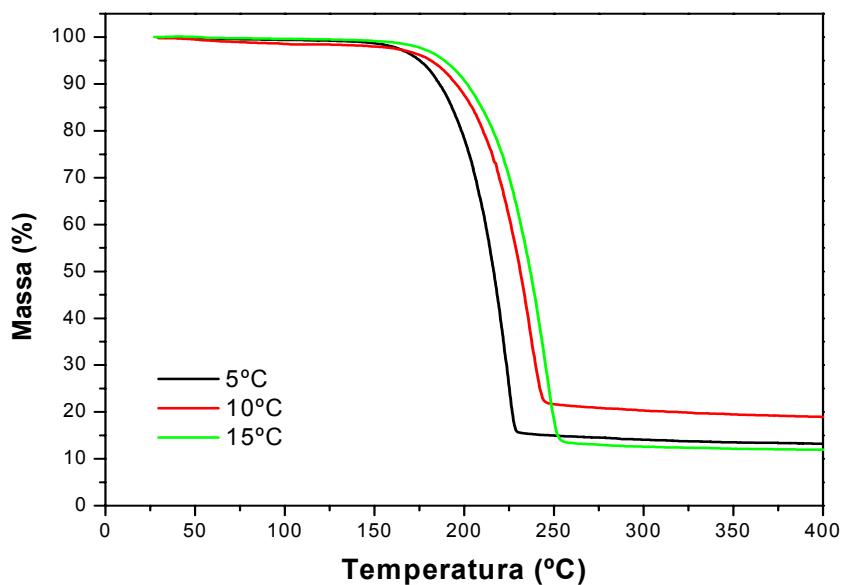


FIGURA 4.12. Sobreposições das curvas termogravimétricas não-isotérmicas obtidas a diferentes razões de aquecimento para o complexo $Tm(thd)_3bipy$.

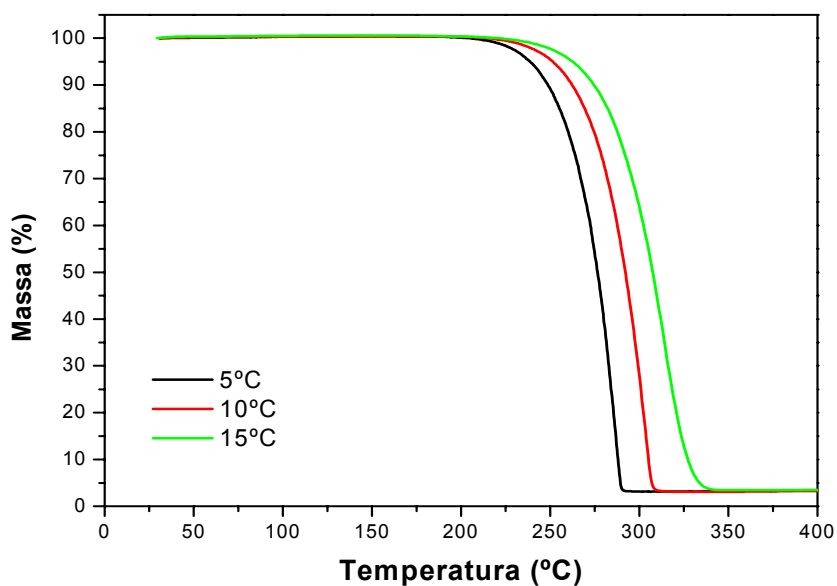


FIGURA 4.13. Sobreposições das curvas termogravimétricas não-isotérmicas obtidas a diferentes razões de aquecimento para o complexo $Tm(thd)_3phen$.

Analisando os perfis das curvas termogravimétricas dos complexos apresentadas nas Figuras 4.6 a 4.13 pode-se observar comportamentos semelhantes entre os complexos sintetizados com os mesmos ligantes. Dois dos complexos onde a bipy foi utilizada como ligante, $Gd(thd)_3bipy$ e $Tm(thd)_3bipy$, apresentaram dois eventos para a reação de decomposição térmica sendo que o primeiro evento apresentou uma perda de massa de aproximadamente 1% e no segundo evento foi que a perda de massa atingiu um patamar de 86,8 e 79,9% para os complexos $Gd(thd)_3bipy$ e $Tm(thd)_3bipy$, respectivamente.

Com relação aos demais complexos ficou que a reação de decomposição térmica se processou em um único evento, com uma perda de massa de aproximadamente 95% para todos os complexos sintetizados com phen e uma perda de massa em torno de 86% para os complexos $Sm(thd)_3bipy$ e $Er(thd)_3bipy$.

Conforme era previsto, observa-se nas Figuras 4.6 a 4.13 a ocorrência de um pequeno deslocamento no perfil das curvas termogravimétricas à medida que a razão de aquecimento é aumentada.

A primeira derivada das curvas termogravimétricas obtidas a $10^{\circ}C.min^{-1}$, dos complexos sintetizados estão apresentadas no Apêndice 7.1.

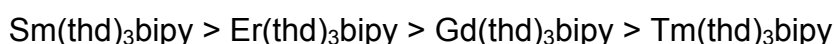
As temperaturas características das reações de decomposição térmica, a perda de massa, assim como, as atribuições relativas a estas perdas para a taxa de aquecimento de $10^{\circ}C.min^{-1}$, estão listadas na Tabela 4.8.

TAVARES (1998) estudou o comportamento térmico dos complexos $Sm(thd)_3$ e $Gd(thd)_3$, enquanto SANTOS (1999) estudou o comportamento térmico dos complexos $Er(thd)_3$ e $Tm(thd)_3$. De acordo com os dados obtidos pelos autores os complexos $Sm(thd)_3$, $Gd(thd)_3$, $Er(thd)_3$ e $Tm(thd)_3$ iniciam a reação de decomposição térmica a 161, 139, 116 e $141^{\circ}C$, respectivamente. Comparando se os dados obtidos pelos autores para a estabilidade térmica destes complexos e os valores obtidos neste trabalho constata-se que a inserção de um outro ligante, phen ou bipy, na esfera de coordenação do metal contribuiu para o aumento da estabilidade térmica dos complexos sintetizados, exceção feita aos complexos $Gd(thd)_3bipy$ e $Tm(thd)_3bipy$ que iniciaram a reação de decomposição térmica a uma temperatura menor que a dos complexos citados.

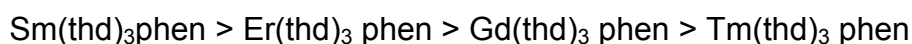
TABELA 4.8. Dados da decomposição térmica dos complexos (taxa de aquecimento de 10°C.min⁻¹).

Complexo	Evento	Intervalo de Temperatura (°C)	Perda de massa (%)		Atribuições
			Exper.	Teórico	
Sm(thd) ₃ bipy	1	161,8 – 436,1	88,9	88,3	1 bipy + 3 thd + ¼ óxido
	Resíduo	> 436,1	11,1	---	¾ óxido
Sm(thd) ₃ phen	1	221,9 – 343,1	97,8	96,6	1 phen + 3 thd + ⁴ / ₅ óxido
	Resíduo	> 343,1	2,2	---	¹ / ₅ óxido
Gd(thd) ₃ bipy	1	94,3 – 139,8	0,8	0,9	¹ / ₂₀ bipy
	2	156,2 – 293,2	86,8	87,0	¹⁹ / ₂₀ bipy + 3 thd + ¹ / ₃ óxido
	Resíduo	> 293,2	12,4	---	² / ₃ óxido
Gd(thd) ₃ phen	1	202,7 – 340,5	95,4	95,6	1 phen + 3 thd + ³ / ₄ óxido
	Resíduo	> 340,5	4,6	---	¹ / ₄ óxido
Er(thd) ₃ bipy	1	124,5 – 390,2	85,7	85,7	1 bipy + 3 thd + ¼ óxido
	Resíduo	> 390,2	14,3	---	¾ óxido
Er(thd) ₃ phen	1	213,9 – 330,2	93,6	93,8	1 phen + 3 thd + ² / ₃ óxido
	Resíduo	> 330,2	6,4	---	¹ / ₃ óxido
Tm(thd) ₃ bipy	1	45,2 – 117,0	1,2	1,2	¹ / ₁₅ bipy
	2	118,0 – 467,5	79,9	79,6	¹⁴ / ₁₅ bipy + 3 thd
	Resíduo	> 467,5	19,0	---	1 óxido
Tm(thd) ₃ phen	1	191,6 – 336,5	97,2	96,2	1 phen + 3 thd + ⁴ / ₅ óxido
	Resíduo	> 336,5	2,8	---	¹ / ₅ óxido

De acordo com os dados obtidos de temperatura de início de decomposição térmica, pode-se sugerir a seguinte ordem de estabilidade térmica para os complexos sintetizados com bipy:



Com relação aos complexos sintetizados com phen, a ordem de estabilidade térmica observada é a seguinte:



Conforme pode ser observado para as duas séries de complexos sintetizados, a ordem de estabilidade é a mesma independente do ligante que foi utilizado.

4.2.2. Calorimetria exploratória diferencial (DSC)

As Figuras 4.14 a 4.21 apresentam a sobreposição das curvas TG/DSC obtidas a taxa de $10^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ para os diferentes complexos.

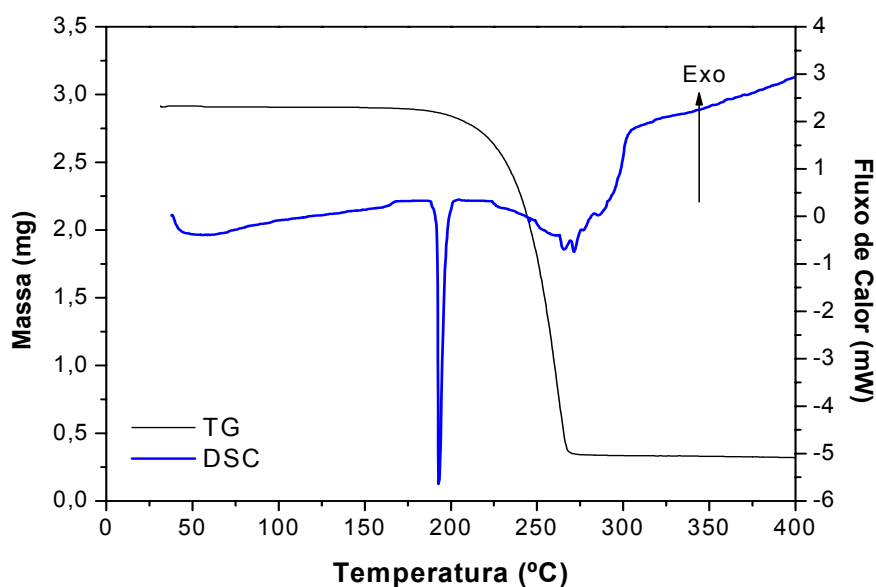


FIGURA 4.14. Sobreposição das curvas TG/DSC obtidas à taxa de aquecimento de $10^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ para o complexo $\text{Sm}(\text{thd})_3\text{bipy}$.

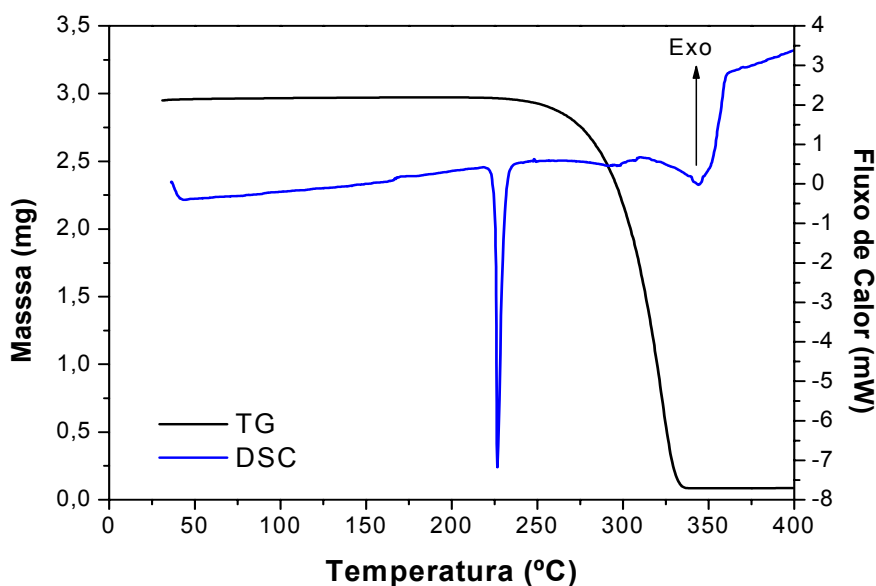


FIGURA 4.15. Sobreposição das curvas TG/DSC obtidas à taxa de aquecimento de $10^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ para o complexo $\text{Sm}(\text{thd})_3\text{phen}$.

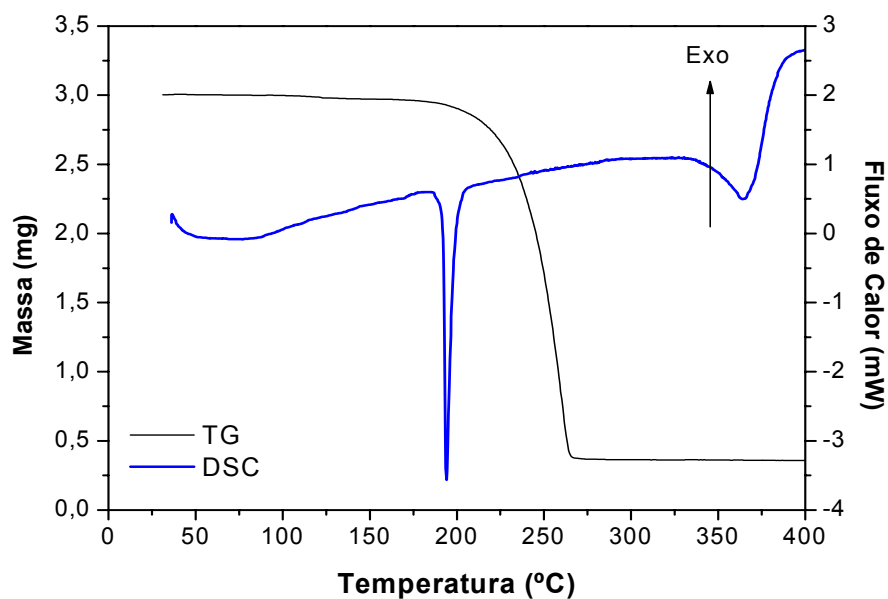


FIGURA 4.16. Sobreposição das curvas TG/DSC obtidas à taxa de aquecimento de $10^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ para o complexo $\text{Gd}(\text{thd})_3\text{bipy}$.

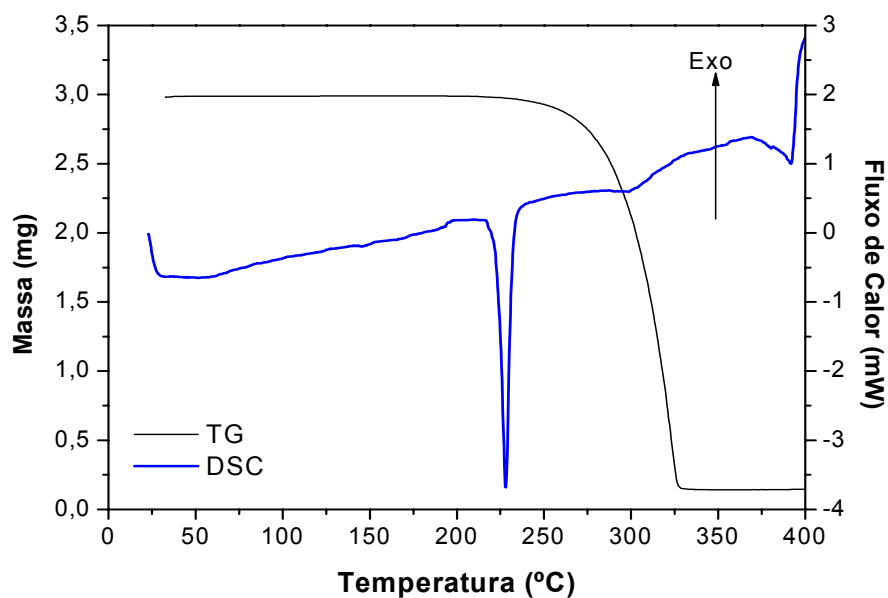


FIGURA 4.17. Sobreposição das curvas TG/DSC obtidas à taxa de aquecimento de $10^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ para o complexo $\text{Gd}(\text{thd})_3\text{phen}$.

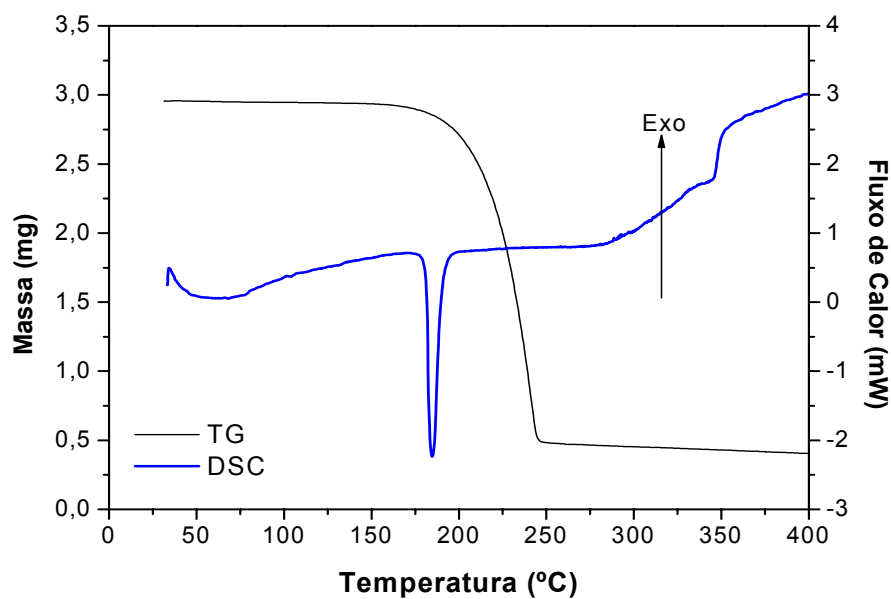


FIGURA 4.18. Sobreposição das curvas TG/DSC obtidas à taxa de aquecimento de $10^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ para o complexo $\text{Er}(\text{thd})_3\text{bipy}$.

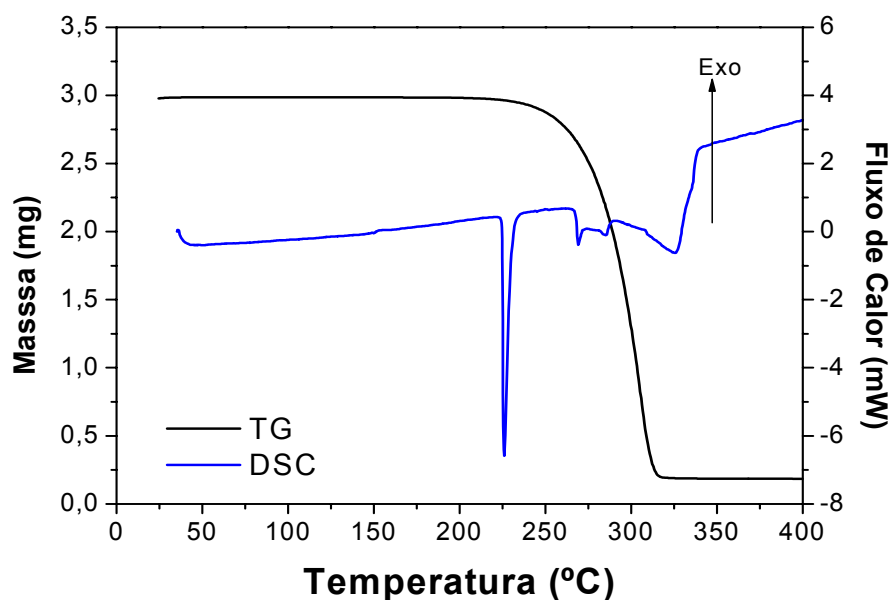


FIGURA 4.19. Sobreposição das curvas TG/DSC obtidas à taxa de aquecimento de $10^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ para o complexo $\text{Er}(\text{thd})_3\text{phen}$.

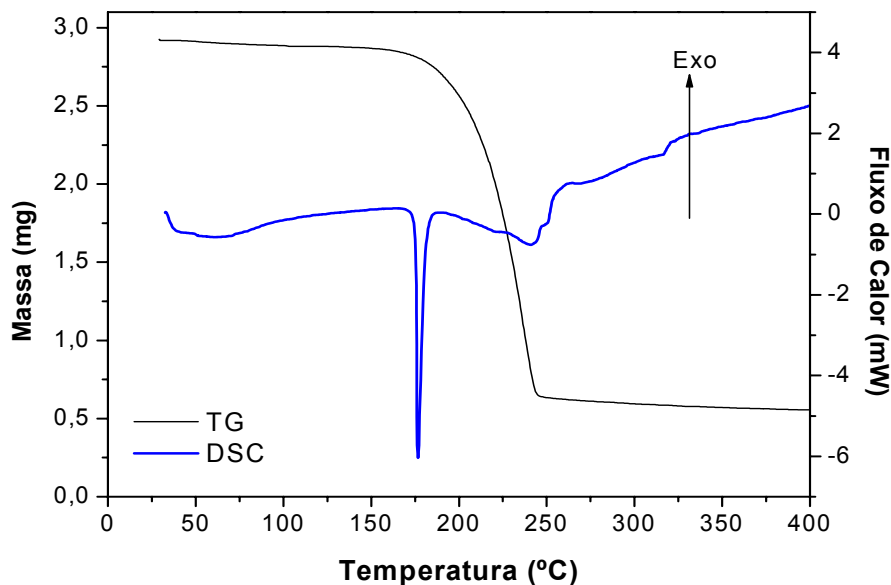


FIGURA 4.20. Sobreposição das curvas TG/DSC obtidas à taxa de aquecimento de $10^{\circ}C.min^{-1}$ para o complexo $Tm(thd)_3bipy$.

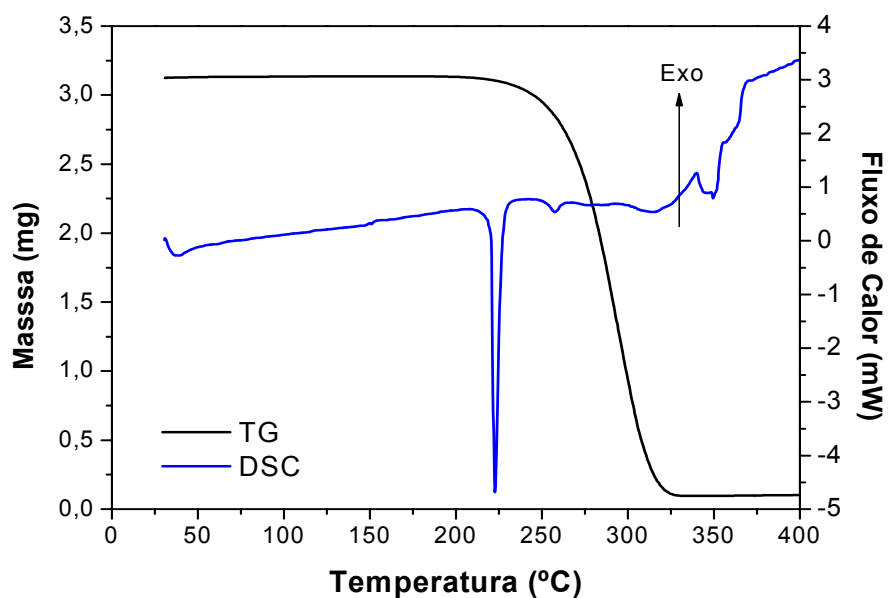


FIGURA 4.21. Sobreposição das curvas TG/DSC obtidas à taxa de aquecimento de $10^{\circ}C.min^{-1}$ para o complexo $Tm(thd)_3phen$.

As sobreposições das curvas TG/DSC dos complexos mostram que as decomposições dos complexos iniciam antes das respectivas fusões, ou seja, os complexos estudados neste trabalho iniciaram as reações de decomposição térmica no estado sólido.

A primeira transição endotérmica observada nas curvas DSC dos complexos corresponde à entalpia de decomposição, ΔH_D . Os valores de entalpia de decomposição obtidos com as curvas DSC estão apresentados na Tabela 4.9.

TABELA 4.9. Entalpia de decomposição dos complexos.

Complexo	Temperatura (°C)	ΔH_D	
		(J.g ⁻¹)	(kJ.mol ⁻¹)
Sm(thd) ₃ bipy	192,9	42,1	36,2
Sm(thd) ₃ phen	226,6	55,4	48,9
Gd(thd) ₃ bipy	194,0	39,6	34,3
Gd(thd) ₃ phen	228,2	49,9	44,4
Er(thd) ₃ bipy	184,7	38,4	33,7
Er(thd) ₃ phen	226,1	47,3	42,6
Tm(thd) ₃ bipy	176,6	46,8	41,1
Tm(thd) ₃ phen	222,7	44,0	39,7

Analisando os dados apresentados na Tabela 4.9 verifica-se que os valores de energia determinados para o primeiro pico endotérmico que aparece nas curvas DSC situaram se próximos de 44 e 36 kJ.mol⁻¹ para os complexos sintetizados com phen e bipy, respectivamente. Observa-se ainda que para os complexos Sm(thd)₃phen e Er(thd)₃phen as temperaturas do pico endotérmico foram bastante próximos, em torno de 226°C, e apesar disto os valores de energia apresentaram valores diferentes. Isto provavelmente pode estar associado à diferença de tamanho dos átomos de samário e érbio, já que os ligantes utilizados são os mesmos.

4.3. Cinética da decomposição térmica dos complexos

4.3.1. Decomposição não-isotérmica

4.3.1.1. Determinação dos parâmetros cinéticos pelos métodos de CR, MD, VK e HM

Os parâmetros cinéticos determinados pelo método dinâmico foram: ordem de reação (n), energia de ativação aparente (E) e fator pré-exponencial (A). A determinação dos parâmetros cinéticos para os complexos em estudo foi realizada utilizando-se a fração decomposta (α) de 0,10 a 0,90.

Com a finalidade de se obter uma maior confiabilidade nos resultados dos parâmetros cinéticos não-isotérmicos foram utilizadas três diferentes taxas de aquecimento, 5, 10 e 15°C/min, nos cálculos destes parâmetros.

Os dados cinéticos obtidos através dos métodos propostos por VAN KREVELEN et al. (1951), HOROWITZ e METZGER (1963), COATS e REDFERN (1964) e MADHUSUDANAN et al. (1993) para os complexos estão apresentados nas Tabelas 4.10 a 4.17.

TABELA 4.10. Parâmetros cinéticos não-isotérmicos obtidos para o complexo Sm(thd)₃bipy, pelas equações de CR, MD, HM e VK.

ϕ	Parâmetro	Método			
		CR	MD	HM	VK
5°C.min ⁻¹	n	0,04	0,01	0,11	0,06
	E (kJ.mol ⁻¹)	114,33	113,53	132,68	125,94
	A (s ⁻¹)	9,789x10 ⁸	8,525x10 ⁸	1,063x10 ¹¹	4,430x10 ¹⁵
	r	1,0000	1,0000	0,9998	1,0000
10°C.min ⁻¹	n	0,01	0,07	0,13	0,22
	E (kJ.mol ⁻¹)	112,59	114,79	133,13	124,61
	A (s ⁻¹)	6,222x10 ⁸	1,148x10 ⁹	1,025x10 ¹¹	3,201x10 ¹⁵
	r	1,0000	1,0000	1,0000	0,9889
15°C.min ⁻¹	n	0,32	0,31	0,48	0,32
	E (kJ.mol ⁻¹)	113,33	113,20	134,68	120,37
	A (s ⁻¹)	7,917x10 ⁸	8,212x10 ⁸	1,486x10 ¹¹	1,169x10 ¹⁵
	r	0,9999	0,9999	0,9999	0,9981

ϕ = razão de aquecimento (°C/min); n = ordem de reação; r = coeficiente de correlação linear; E = energia de ativação (kJ.mol⁻¹); A = fator de frequência (s⁻¹); CR = Coats-Redfern; MD = Madhusudan et al.; HM = Horowitz-Metzger e VK = Van Krevelen.

TABELA 4.11. Parâmetros cinéticos não-isotérmicos obtidos para o complexo $\text{Sm}(\text{thd})_3\text{phen}$, pelas equações de CR, MD, HM e VK.

ϕ	Parâmetro	Método			
		CR	MD	HM	VK
$5^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$	n	0,22	0,12	0,37	0,32
	E ($\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$)	132,01	128,91	157,23	151,66
	A (s^{-1})	$2,807 \times 10^9$	$1,466 \times 10^9$	$7,532 \times 10^{11}$	$7,070 \times 10^{16}$
	r	1,0000	1,0000	0,9999	0,9999
$10^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$	n	0,14	0,05	0,27	0,22
	E ($\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$)	127,15	124,08	151,41	140,23
	A (s^{-1})	$8,319 \times 10^8$	$4,483 \times 10^8$	$1,564 \times 10^{11}$	$4,795 \times 10^{15}$
	r	1,0000	1,0000	1,0000	1,0000
$15^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$	n	0,17	0,15	0,33	0,19
	E ($\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$)	119,16	118,69	144,37	129,34
	A (s^{-1})	$1,092 \times 10^8$	$1,057 \times 10^8$	$2,290 \times 10^{10}$	$3,323 \times 10^{14}$
	r	1,0000	1,0000	0,9999	1,0000

ϕ = razão de aquecimento ($^\circ\text{C}/\text{min}$); n = ordem de reação; r = coeficiente de correlação linear; E = energia de ativação ($\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$); A = fator de frequência (s^{-1}); CR = Coats-Redfern; MD = Madhusudanam et al.; HM = Horowitz-Metzger e VK = Van Krevelen.

TABELA 4.12. Parâmetros cinéticos não-isotérmicos obtidos para o complexo Gd(thd)₃bipy, pelas equações de CR, MD, HM e VK.

ϕ	Parâmetro	Método			
		CR	MD	HM	VK
5°C.min ⁻¹	n	0,10	0,06	0,09	0,13
	E (kJ.mol ⁻¹)	117,80	116,65	133,31	123,90
	A (s ⁻¹)	2,996x10 ⁹	2,383x10 ⁹	1,658x10 ¹¹	3,465x10 ¹⁵
	r	1,0000	1,0000	0,9999	0,9899
10°C.min ⁻¹	n	0,23	0,14	0,39	0,33
	E (kJ.mol ⁻¹)	118,41	115,46	140,19	131,20
	A (s ⁻¹)	3,084x10 ⁹	1,578x10 ⁹	6,926x10 ¹¹	1,850x10 ¹⁶
	r	0,9997	0,9996	0,9999	1,0000
15°C.min ⁻¹	n	0,07	0,09	0,26	0,22
	E (kJ.mol ⁻¹)	111,19	112,05	133,68	127,96
	A (s ⁻¹)	5,030x10 ⁸	6,665x10 ⁸	1,304x10 ¹¹	6,654x10 ¹⁵
	r	0,9999	0,9999	0,9999	1,0000

ϕ = razão de aquecimento (°C/min); n = ordem de reação; r = coeficiente de correlação linear; E = energia de ativação (kJ.mol⁻¹); A = fator de frequência (s⁻¹); CR = Coats-Redfern; MD = Madhusudan et al.; HM = Horowitz-Metzger e VK = Van Krevelen.

TABELA 4.13. Parâmetros cinéticos não-isotérmicos obtidos para o complexo Gd(thd)₃phen, pelas equações de CR, MD, HM e VK.

ϕ	Parâmetro	Método			
		CR	MD	HM	VK
5°C.min ⁻¹	n	0,22	0,03	0,25	0,23
	E (kJ.mol ⁻¹)	131,63	124,83	151,34	146,33
	A (s ⁻¹)	3,131x10 ⁹	6,976x10 ⁸	2,626x10 ¹¹	2,597x10 ¹⁶
	r	0,9997	0,9994	0,9999	1,0000
10°C.min ⁻¹	n	0,20	0,23	0,29	0,18
	E (kJ.mol ⁻¹)	128,15	129,56	150,50	138,78
	A (s ⁻¹)	1,199x10 ⁹	1,753x10 ⁹	1,571x10 ¹¹	3,972x10 ¹⁵
	r	1,0000	1,0000	0,9999	0,9999
15°C.min ⁻¹	n	0,24	0,08	0,26	0,16
	E (kJ.mol ⁻¹)	118,52	113,33	138,23	127,43
	A (s ⁻¹)	1,193x10 ⁸	4,079x10 ⁷	8,209x10 ⁹	2,377x10 ¹⁴
	r	1,0000	1,0000	0,9999	0,9999

ϕ = razão de aquecimento (°C/min); n = ordem de reação; r = coeficiente de correlação linear; E = energia de ativação (kJ.mol⁻¹); A = fator de frequência (s⁻¹); CR = Coats-Redfern; MD = Madhusudan et al.; HM = Horowitz-Metzger e VK = Van Krevelen.

TABELA 4.14. Parâmetros cinéticos não-isotérmicos obtidos para o complexo Er(thd)₃bipy, pelas equações de CR, MD, HM e VK.

ϕ	Parâmetro	Método			
		CR	MD	HM	VK
5°C.min ⁻¹	n	0,06	0,20	0,28	0,20
	E (kJ.mol ⁻¹)	106,86	111,50	129,53	118,84
	A (s ⁻¹)	5,545x10 ⁶	2,040x10 ⁹	2,156x10 ¹¹	2,970x10 ¹⁵
	r	0,9999	0,9999	0,9999	0,9999
10°C.min ⁻¹	n	0,24	0,24	0,31	0,18
	E (kJ.mol ⁻¹)	107,18	107,38	125,54	111,80
	A (s ⁻¹)	6,179x10 ⁸	6,970x10 ⁸	6,543x10 ¹⁰	4,813x10 ¹⁴
	r	1,0000	1,0000	0,9999	0,9999
15°C.min ⁻¹	n	0,10	0,24	0,36	0,21
	E (kJ.mol ⁻¹)	91,58	95,77	115,15	100,12
	A (s ⁻¹)	8,385x10 ⁶	2,635x10 ⁷	3,106x10 ⁹	1,852x10 ¹³
	r	0,9999	1,0000	0,9999	0,9895

ϕ = razão de aquecimento (°C/min); n = ordem de reação; r = coeficiente de correlação linear; E = energia de ativação (kJ.mol⁻¹); A = fator de frequência (s⁻¹); CR = Coats-Redfern; MD = Madhusudan et al.; HM = Horowitz-Metzger e VK = Van Krevelen.

TABELA 4.15. Parâmetros cinéticos não-isotérmicos obtidos para o complexo Er(thd)₃phen, pelas equações de CR, MD, HM e VK.

ϕ	Parâmetro	Método			
		CR	MD	HM	VK
5°C.min ⁻¹	n	0,27	0,10	0,27	0,32
	E (kJ.mol ⁻¹)	132,98	126,80	151,23	155,81
	A (s ⁻¹)	8,019x10 ⁹	2,004x10 ⁹	4,977x10 ¹¹	4,229x10 ¹⁶
	r	1,0000	1,0000	0,9998	1,0000
10°C.min ⁻¹	n	0,19	0,21	0,24	0,11
	E (kJ.mol ⁻¹)	132,14	133,10	152,48	132,58
	A (s ⁻¹)	5,778x10 ⁹	7,686x10 ⁹	5,404x10 ¹¹	1,976x10 ¹⁵
	r	1,0000	1,0000	0,9999	0,9819
15°C.min ⁻¹	n	0,27	0,25	0,35	0,31
	E (kJ.mol ⁻¹)	129,36	128,79	150,64	140,88
	A (s ⁻¹)	2,104x10 ⁹	1,981x10 ⁹	2,264x10 ¹¹	8,273x10 ¹⁵
	r	1,0000	1,0000	0,9999	1,0000

ϕ = razão de aquecimento (°C/min); n = ordem de reação; r = coeficiente de correlação linear; E = energia de ativação (kJ.mol⁻¹); A = fator de frequência (s⁻¹); CR = Coats-Redfern; MD = Madhusudan et al.; HM = Horowitz-Metzger e VK = Van Krevelen.

TABELA 4.16. Parâmetros cinéticos não-isotérmicos obtidos para o complexo Tm(thd)₃bipy, pelas equações de CR, MD, HM e VK.

ϕ	Parâmetro	Método			
		CR	MD	HM	VK
5°C.min ⁻¹	n	0,24	0,33	0,32	0,32
	E (kJ.mol ⁻¹)	99,20	102,16	117,12	111,65
	A (s ⁻¹)	1,009x10 ⁸	2,407x10 ⁸	1,114x10 ¹⁰	2,945x10 ¹⁴
	r	0,9997	0,9998	0,9999	1,0000
10°C.min ⁻¹	n	0,25	0,23	0,41	0,43
	E (kJ.mol ⁻¹)	91,79	91,43	111,81	100,01
	A (s ⁻¹)	1,576x10 ⁹	1,545x10 ⁷	2,770x10 ⁹	3,289x10 ¹³
	r	1,0000	1,0000	1,0000	0,9799
15°C.min ⁻¹	n	0,14	0,15	0,35	0,37
	E (kJ.mol ⁻¹)	86,13	86,63	107,53	98,52
	A (s ⁻¹)	3,942x10 ⁶	4,859x10 ⁶	9,564x10 ⁸	3,645x10 ¹³
	r	0,9999	0,9999	0,9999	1,0000

ϕ = razão de aquecimento (°C/min); n = ordem de reação; r = coeficiente de correlação linear; E = energia de ativação (kJ.mol⁻¹); A = fator de frequência (s⁻¹); CR = Coats-Redfern; MD = Madhusudan et al.; HM = Horowitz-Metzger e VK = Van Krevelen.

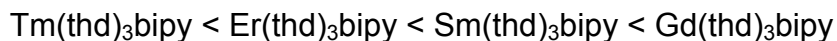
TABELA 4.17. Parâmetros cinéticos não-isotérmicos obtidos para o complexo Tm(thd)₃phen, pelas equações de CR, MD, HM e VK.

ϕ	Parâmetro	Método			
		CR	MD	HM	VK
5°C.min ⁻¹	n	0,11	0,03	0,12	0,18
	E (kJ.mol ⁻¹)	130,19	127,45	148,52	135,33
	A (s ⁻¹)	5,465x10 ⁹	3,043x10 ⁹	3,814x10 ¹¹	5,339x10 ¹⁵
	r	1,0000	1,0000	0,9999	0,9784
10°C.min ⁻¹	n	0,95	0,79	1,01	0,95
	E (kJ.mol ⁻¹)	144,00	136,76	162,25	148,88
	A (s ⁻¹)	1,440x10 ¹¹	2,882x10 ¹⁰	8,392x10 ¹²	1,321x10 ¹⁷
	r	1,0000	1,0000	1,0000	0,9929
15°C.min ⁻¹	n	0,51	0,42	0,60	0,60
	E (kJ.mol ⁻¹)	131,11	127,61	151,69	153,76
	A (s ⁻¹)	4,472x10 ⁹	2,175x10 ⁹	4,310x10 ¹¹	2,210x10 ¹⁶
	r	1,0000	1,0000	0,9999	1,0000

ϕ = razão de aquecimento (°C/min); n = ordem de reação; r = coeficiente de correlação linear; E = energia de ativação (kJ.mol⁻¹); A = fator de frequência (s⁻¹); CR = Coats-Redfern; MD = Madhusudanam et al.; HM = Horowitz-Metzger e VK = Van Krevelen.

Analisando as Tabelas 4.10 a 4.17, pode-se observar que os parâmetros cinéticos obtidos pelos métodos utilizados neste trabalho apresentaram sempre valores de coeficiente de correlação bastante próximos de 1,0. Observa-se também que os parâmetros cinéticos obtidos pelos métodos integrais (CR e MD) apresentaram valores próximos entre si. O mesmo fato aconteceu com os parâmetros obtidos pelos métodos de aproximação (HM e VK). Entretanto, os valores obtidos pelos métodos integrais sempre foram menores que aqueles obtidos por métodos aproximados, estes dois fatos estão relacionados com os diferentes tipos de tratamento matemático pelo qual as equações de cada método passam para serem resolvidas.

Considerando os valores obtidos para as energias de ativação dos complexos em estudo, analisando todos os métodos e todas as taxas de aquecimento, para o evento com maior perda de massa dos complexos sintetizados com bipy, pode-se sugerir a seguinte ordem crescente de estabilidade:



Com relação aos complexos sintetizados com phen, a ordem de estabilidade varia aleatoriamente para os diferentes íons lantanídeos e as diferentes taxas de aquecimento utilizadas.

Vale salientar que é comum não se observar a mesma ordem de estabilidade térmica dos complexos baseada na temperatura inicial de decomposição, com a ordem de estabilidade baseada na energia de ativação obtida pelos diferentes métodos empregados, visto que se trata de dois parâmetros completamente distintos.

4.3.1.2. Determinação dos parâmetros cinéticos pelo método de Ozawa

Um outro método para calcular parâmetros cinéticos, a partir de dados termogravimétricos dinâmicos, utilizado neste trabalho foi o proposto por OZAWA (1965). Para obtenção dos dados por este método foram utilizadas três curvas TG com diferentes taxas de aquecimento.

Os gráficos referentes à aplicação do método de Ozawa para determinação dos parâmetros cinéticos da decomposição térmica dos complexos estudados estão mostrados no Apêndice 7.2.

Os valores de energia de ativação, fator de frequência e ordem de reação para obtidos para os complexos através do método proposto por Ozawa estão apresentados na Tabela 4.18.

TABELA 4.18. Parâmetros cinéticos obtidos pelo método de Ozawa.

Complexo	Parâmetro Cinético				
	E (kJ.mol ⁻¹)	n	A (min ⁻¹)	s (kJ.mol ⁻¹)	CV (%)
Sm(thd) ₃ bipy	101,78	0,0	2,985x10 ⁹	3,946	3,878
Sm(thd) ₃ phen	88,81	0,0	1,586x10 ⁷	2,838	3,196
Gd(thd) ₃ bipy	96,49	0,0	1,050x10 ⁹	1,115	1,155
Gd(thd) ₃ phen	90,02	0,0	2,329x10 ⁷	3,080	3,421
Er(thd) ₃ bipy	76,40	0,0	1,697x10 ⁷	5,121	6,703
Er(thd) ₃ phen	87,29	0,0	2,059x10 ⁷	0,669	0,766
Tm(thd) ₃ bipy	103,33	0,0	1,290x10 ¹⁰	6,238	6,037
Tm(thd) ₃ phen	85,01	0,1	1,526x10 ⁷	1,744	2,051

TAVARES (1998) e SANTOS (1999) determinaram a energia de ativação pelo método de Ozawa para os complexos Sm(thd)₃, Gd(thd)₃, Er(thd)₃ e Tm(thd)₃, os autores encontraram os seguintes valores: 106,96; 98,00; 87,35 e 89,97kJ.mol⁻¹, respectivamente. De acordo com os dados apresentados na Tabela 4.17 pode-se constatar que os valores da energia de ativação dos complexos com os ligantes bipy e phen foram inferiores aos valores encontrados pelos dois autores em seus estudos, com exceção do complexo Tm(thd)₃bipy que apresentou uma energia de ativação um pouco maior que o complexos Tm(thd)₃.

4.3.1.3. Determinação do mecanismo de reação pelo método de Coats-Redfern

Os resultados dos parâmetros cinéticos obtidos pela aplicação de funções $g(\alpha)$ à equação de COATS e REDFERN (1964) para os complexos que foram estudados neste trabalho estão apresentados nas Tabelas 4.19 à 4.26.

TABELA 4.19. Parâmetros cinéticos obtidos pela aplicação de funções $g(\alpha)$ à equação de Coats-Redfern para o complexo $\text{Sm}(\text{thd})_3\text{bipy}$.

ϕ	Parâmetro	Mecanismos			
		D1	D2	R1	R2
5°C.min ⁻¹	E (kJ.mol ⁻¹)	234,14	255,66	112,88	130,27
	A (s ⁻¹)	1,60x10 ²¹	1,74x10 ²³	6,81x10 ⁸	2,82x10 ¹⁰
	r	0,9996	0,9992	0,9996	0,9982
	s	0,0329	0,0553	0,0164	0,0426
10°C.min ⁻¹	E (kJ.mol ⁻¹)	233,10	254,73	112,25	129,74
	A (s ⁻¹)	6,02x10 ²⁰	5,94x10 ²²	5,75x10 ⁸	2,21x10 ¹⁰
	r	0,9998	0,9994	0,9998	0,9984
	s	0,0253	0,0486	0,0126	0,0402
15°C.min ⁻¹	E (kJ.mol ⁻¹)	214,20	235,16	102,73	119,73
	A (s ⁻¹)	4,73x10 ¹⁸	3,74x10 ²⁰	5,86x10 ⁷	1,91x10 ⁹
	r	0,9990	0,9997	0,9998	0,9995
	s	0,0576	0,0349	0,0290	0,0236

TABELA 4.20. Parâmetros cinéticos obtidos pela aplicação de funções $g(\alpha)$ à equação de Coats-Redfern para o complexo $\text{Sm}(\text{thd})_3\text{phen}$.

ϕ	Parâmetro	Mecanismos			
		D1	D4	R1	R2
5°C.min ⁻¹	E (kJ.mol ⁻¹)	258,88	288,79	124,80	142,02
	A (s ⁻¹)	1,10x10 ²¹	1,06x10 ²³	5,36x10 ⁸	1,41x10 ¹⁰
	r	0,9996	0,9997	0,9997	0,9995
	s	0,0354	0,0386	0,0179	0,0254
10°C.min ⁻¹	E (kJ.mol ⁻¹)	253,52	286,93	121,97	141,24
	A (s ⁻¹)	1,44x10 ²⁰	2,42x10 ²²	2,62x10 ⁸	9,64x10 ⁹
	r	0,9998	0,9994	0,9998	0,9991
	s	0,0240	0,0473	0,0122	0,0297
15°C.min ⁻¹	E (kJ.mol ⁻¹)	236,44	267,70	113,29	131,33
	A (s ⁻¹)	1,46x10 ¹⁸	1,33x10 ²⁰	3,03x10 ⁷	7,82x10 ⁸
	r	0,9997	0,9995	0,9997	0,9993
	s	0,0297	0,0416	0,0151	0,0267

TABELA 4.21. Parâmetros cinéticos obtidos pela aplicação de funções $g(\alpha)$ à equação de Coats-Redfern para o complexo $Gd(thd)_3bipy$.

ϕ	Parâmetro	Mecanismos			
		D1	D2	R1	R2
5°C.min ⁻¹	E (kJ.mol ⁻¹)	237,13	258,81	114,41	131,90
	A (s ⁻¹)	5,33x10 ²¹	6,30x10 ²³	1,26x10 ⁹	5,56x10 ¹⁰
	r	0,9998	0,9993	0,9998	0,9984
	s	0,0225	0,0482	0,0112	0,0396
10°C.min ⁻¹	E (kJ.mol ⁻¹)	229,73	251,74	110,58	128,43
	A (s ⁻¹)	3,53x10 ²⁰	3,92x10 ²²	4,38x10 ⁸	1,88x10 ¹⁰
	r	0,9993	0,9996	0,9996	0,9992
	s	0,0482	0,0367	0,0242	0,0292
15°C.min ⁻¹	E (kJ.mol ⁻¹)	226,42	248,02	108,86	126,34
	A (s ⁻¹)	1,04x10 ²⁰	9,71x10 ²¹	2,85x10 ⁸	1,05x10 ¹⁰
	r	0,9996	0,9997	0,9997	0,9991
	s	0,0351	0,0340	0,0176	0,0306

TABELA 4.22. Parâmetros cinéticos obtidos pela aplicação de funções $g(\alpha)$ à equação de Coats-Redfern para o complexo $Gd(thd)_3phen$.

ϕ	Parâmetro	Mecanismos			
		D1	D2	R1	R2
5°C.min ⁻¹	E (kJ.mol ⁻¹)	256,65	280,47	123,70	142,93
	A (s ⁻¹)	9,76x10 ²⁰	1,08x10 ²³	5,04x10 ⁸	2,11x10 ¹⁰
	r	0,9998	0,9998	0,9998	0,9991
	s	0,0220	0,0271	0,0111	0,0300
10°C.min ⁻¹	E (kJ.mol ⁻¹)	251,21	274,90	120,83	140,00
	A (s ⁻¹)	1,13x10 ²⁰	1,05x10 ²²	2,33x10 ⁸	8,54x10 ⁹
	r	0,9998	0,9998	0,9998	0,9991
	s	0,0245	0,0267	0,0124	0,0304
15°C.min ⁻¹	E (kJ.mol ⁻¹)	230,51	252,18	110,37	127,87
	A (s ⁻¹)	6,30x10 ¹⁷	3,43x10 ¹⁹	1,98x10 ⁷	4,70x10 ⁸
	r	0,9998	0,9997	0,9998	0,9990
	s	0,0225	0,0292	0,0114	0,0309

TABELA 4.23. Parâmetros cinéticos obtidos pela aplicação de funções $g(\alpha)$ à equação de Coats-Redfern para o complexo $\text{Er}(\text{thd})_3\text{bipy}$.

ϕ	Parâmetro	Mecanismos			
		D1	D2	R1	R2
5°C.min ⁻¹	E (kJ.mol ⁻¹)	218,02	238,61	105,00	121,65
	A (s ⁻¹)	3,91x10 ²⁰	4,29x10 ²²	3,39x10 ⁸	1,42x10 ¹⁰
	r	0,9997	0,9998	0,9998	0,9991
	s	0,0262	0,0257	0,0132	0,0290
10°C.min ⁻¹	E (kJ.mol ⁻¹)	207,87	227,54	99,82	115,73
	A (s ⁻¹)	1,56x10 ¹⁹	1,20x10 ²¹	9,09x10 ⁷	2,88x10 ⁹
	r	0,9997	0,9998	0,9998	0,9991
	s	0,0274	0,0273	0,0139	0,0299
15°C.min ⁻¹	E (kJ.mol ⁻¹)	186,13	204,04	88,83	103,33
	A (s ⁻¹)	2,60x10 ¹⁶	1,16x10 ¹⁸	4,15x10 ⁶	8,45x10 ⁷
	r	0,9996	0,9997	0,9997	0,9991
	s	0,0323	0,0310	0,0164	0,0302

TABELA 4.24. Parâmetros cinéticos obtidos pela aplicação de funções $g(\alpha)$ à equação de Coats-Redfern para o complexo $\text{Er}(\text{thd})_3\text{phen}$.

ϕ	Parâmetro	Mecanismos			
		D1	D2	R1	R2
5°C.min ⁻¹	E (kJ.mol ⁻¹)	255,05	278,79	122,99	142,15
	A (s ⁻¹)	2,20x10 ²¹	2,65x10 ²³	7,70x10 ⁸	3,45x10 ¹⁰
	r	0,9995	0,9998	0,9999	0,9994
	s	0,0360	0,0202	0,0181	0,0246
10°C.min ⁻¹	E (kJ.mol ⁻¹)	259,03	283,30	124,85	144,48
	A (s ⁻¹)	2,32x10 ²¹	2,73x10 ²³	1,10x10 ⁹	4,88x10 ¹⁰
	r	0,9998	0,9997	0,9999	0,9990
	s	0,0203	0,0303	0,0103	0,0323
15°C.min ⁻¹	E (kJ.mol ⁻¹)	248,23	271,94	119,32	138,51
	A (s ⁻¹)	7,15x10 ¹⁹	6,53x10 ²¹	2,24x10 ⁸	8,12x10 ⁹
	r	0,9995	0,9999	0,9995	0,9994
	s	0,0364	0,0173	0,0184	0,0235

TABELA 4.25. Parâmetros cinéticos obtidos pela aplicação de funções $g(\alpha)$ à equação de Coats-Redfern para o complexo $Tm(thd)_3bipy$.

ϕ	Parâmetro	Mecanismos			
		D1	D4	R1	R2
5°C.min ⁻¹	E (kJ.mol ⁻¹)	192,57	218,76	92,31	107,42
	A (s ⁻¹)	9,40x10 ¹⁷	1,08x10 ²⁰	1,57x10 ⁷	4,66x10 ⁸
	r	0,9995	0,9994	0,9995	0,9994
	s	0,0371	0,0349	0,0188	0,0232
10°C.min ⁻¹	E (kJ.mol ⁻¹)	177,72	202,76	84,78	99,24
	A (s ⁻¹)	1,33x10 ¹⁶	9,88x10 ¹⁷	2,45x10 ⁶	5,71x10 ⁷
	r	0,9991	0,9998	0,9990	0,9996
	s	0,0524	0,0287	0,0265	0,0189
15°C.min ⁻¹	E (kJ.mol ⁻¹)	173,18	197,20	82,45	96,32
	A (s ⁻¹)	3,49x10 ¹⁵	1,87x10 ¹⁷	1,50x10 ⁶	2,88x10 ⁷
	r	0,9994	0,9994	0,9994	0,9994
	s	0,0410	0,0366	0,0208	0,0236

TABELA 4.26. Parâmetros cinéticos obtidos pela aplicação de funções $g(\alpha)$ à equação de Coats-Redfern para o complexo $Tm(thd)_3phen$.

ϕ	Parâmetro	Mecanismos			
		D1	D2	R1	R2
5°C.min ⁻¹	E (kJ.mol ⁻¹)	261,04	285,13	126,03	145,47
	A (s ⁻¹)	1,49x10 ²²	2,04x10 ²⁴	2,05x10 ⁹	1,02x10 ¹¹
	r	0,9999	0,9996	0,9999	0,9990
	s	0,0145	0,0368	0,0074	0,0353
10°C.min ⁻¹	E (kJ.mol ⁻¹)	219,34	242,45	105,04	123,87
	A (s ⁻¹)	6,77x10 ¹⁷	6,67x10 ¹⁹	1,72x10 ⁷	6,92x10 ⁸
	r	0,9942	0,9974	0,9936	0,9988
	s	0,1386	0,1009	0,0695	0,0359
15°C.min ⁻¹	E (kJ.mol ⁻¹)	232,26	255,88	111,38	130,58
	A (s ⁻¹)	4,06x10 ¹⁸	3,86x10 ²⁰	5,19x10 ⁷	2,00x10 ⁹
	r	0,9979	0,9995	0,9977	0,9999
	s	0,0827	0,0420	0,0416	0,0104

A escolha do mecanismo que melhor descreve a reação de decomposição térmica dos complexos em estudo foi realizada com base nos dados de coeficiente de correlação e desvio padrão. Dentre os modelos estudados, o escolhido foi aquele que apresentou maior coeficiente de correlação e menor desvio padrão. A escolha de um determinado modelo, porém, não descarta os demais, haja vista, estes apresentarem valores para os parâmetros cinéticos bastante próximos.

Os complexos cujo modelo escolhido foi o R1 foram os seguintes: Sm(thd)₃bipy, Sm(thd)₃phen, Gd(thd)₃bipy, Gd(thd)₃phen, Er(thd)₃bipy, Er(thd)₃phen e Tm(thd)₃bipy. E apenas para o complexo Tm(thd)₃phen o modelo que melhor se ajustou foi o R2. Os modelos R1 e R2 são baseados em modelos geométricos com crescimento nuclear unidimensional com simetria plana e crescimento nuclear bidimensional com simetria cilíndrica, respectivamente.

4.3.2. Decomposição isotérmica

A Tabela 4.27 mostra os intervalos de temperatura utilizados nas curvas termogravimétricas isotérmicas para cada complexo sintetizado neste trabalho.

TABELA 4.27. Intervalos de temperatura utilizados na termogravimetria isotérmica.

Complexos	Intervalo de temperatura (°C)
Sm(thd) ₃ bipy	205 – 225
Sm(thd) ₃ phen	265 – 285
Gd(thd) ₃ bipy	200 – 220
Gd(thd) ₃ phen	260 – 280
Er(thd) ₃ bipy	185 – 205
Er(thd) ₃ phen	250 – 270
Tm(thd) ₃ bipy	180 – 200
Tm(thd) ₃ phen	240 – 260

As faixas de temperatura apresentadas na Tabela 4.27 foram determinadas a partir das curvas TG não-isotérmicas a 10°C.min⁻¹, apresentadas nas Figuras de 4.6 a 4.13, a partir da temperatura do início da decomposição foi

determinada à primeira isoterma e as demais foram realizadas com um aumento de temperatura de 5°C entre as isotermas.

A identificação dos mecanismos se deu com base nos diferentes modelos das reações heterogêneas no estado sólido (Tabela 3.1). Os dados experimentais foram tratados por técnicas de regressão linear utilizando-se a relação $g(\alpha) = kt + k_0$.

Devido à experiência não apresentar características isotérmicas no seu início, os ajustes foram feitos para valores de fração decomposta, α superiores a 0,10. Dessa forma, para o estudo da cinética de decomposição isotérmica foi utilizado um intervalo de α entre 0,10 e 0,90, e com base no melhor ajuste do coeficiente de correlação linear determinamos os modelos que apresentaram um melhor resultado.

Para o método isotérmico foram utilizados os mesmos critérios, citados anteriormente para o não-isotérmico, para escolha do mecanismo de reação para a decomposição térmica dos complexos. A escolha do modelo foi feita tomando-se como referencial o modelo com maior coeficiente de correlação e menor desvio.

4.3.2.1. Complexo $\text{Sm}(\text{thd})_3\text{bipy}$

A Figura 4.22 mostra os perfis das curvas TG isotérmicas do complexo $\text{Sm}(\text{thd})_3\text{bipy}$ obtidas a diferentes temperaturas.

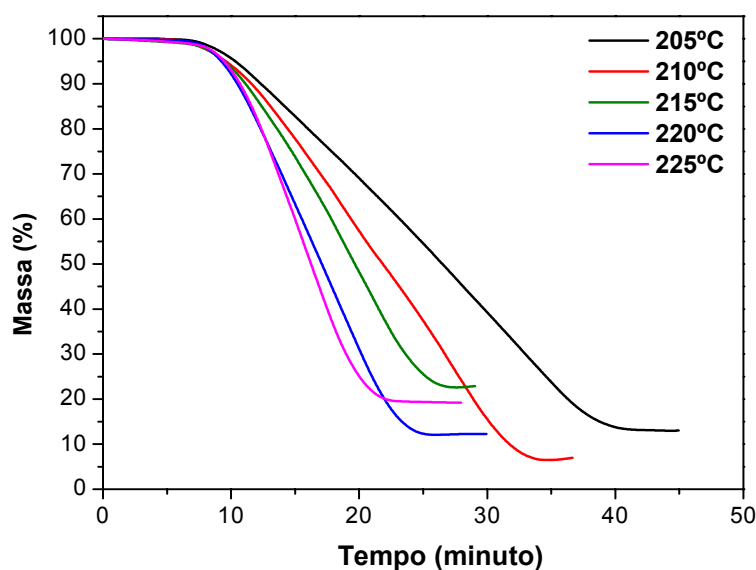


FIGURA 4.22. Curvas TG isotérmicas do complexo $\text{Sm}(\text{thd})_3\text{bipy}$.

Os modelos que melhor se adequaram aos dados experimentais do complexo foram A3, A4, R1 e R2. Através destes modelos foram obtidas as constantes de velocidades, k , os coeficientes de correlação linear, r , e os desvios padrões, s , entre as curvas teóricas e experimentais. Os valores destes parâmetros encontram-se na Tabela 4.28.

TABELA 4.28. Valores da constante de velocidade (k), do coeficiente de correlação linear (r) e do desvio padrão (s) obtidos a partir da equação $g(\alpha)=kt+k_0$ para o complexo $\text{Sm}(\text{thd})_3\text{bipy}$.

Modelo	Parâmetro	Temperatura da Isoterma (°C)				
		205	210	215	220	225
A3	k	$5,37 \times 10^{-4}$	$6,99 \times 10^{-4}$	$1,02 \times 10^{-3}$	$1,14 \times 10^{-3}$	$1,49 \times 10^{-3}$
	r	0,9978	0,9977	0,9975	0,9987	0,9993
	s	0,0148	0,0153	0,0163	0,0119	$9,15 \times 10^{-3}$
A4	k	$4,19 \times 10^{-4}$	$5,46 \times 10^{-4}$	$7,93 \times 10^{-4}$	$8,92 \times 10^{-4}$	$1,16 \times 10^{-3}$
	r	0,9983	0,9981	0,9988	0,9989	0,9997
	s	0,0101	0,0109	$8,85 \times 10^{-3}$	$8,58 \times 10^{-3}$	$4,82 \times 10^{-3}$
R1	k	$5,61 \times 10^{-4}$	$7,29 \times 10^{-4}$	$1,05 \times 10^{-3}$	$1,19 \times 10^{-3}$	$1,53 \times 10^{-3}$
	r	0,9996	0,9997	0,9986	0,9998	0,9992
	s	$6,26 \times 10^{-3}$	$5,74 \times 10^{-3}$	0,0128	$4,65 \times 10^{-3}$	$9,94 \times 10^{-3}$
R2	k	$4,19 \times 10^{-4}$	$5,42 \times 10^{-4}$	$7,84 \times 10^{-4}$	$8,93 \times 10^{-4}$	$1,15 \times 10^{-3}$
	r	0,9889	0,9891	0,9856	0,9908	0,9904
	s	0,0260	0,0259	0,0305	0,0245	0,0260

Os parâmetros cinéticos, energia de ativação (E) e fator de frequência (A), foram determinados graficamente através da equação de Arrhenius e os valores dos parâmetros cinéticos para todos os modelos estão apresentados na Tabela 4.29.

TABELA 4.29. Parâmetros cinéticos determinados por termogravimetria isotérmica segundo a Lei de Arrhenius para o complexo $\text{Sm}(\text{thd})_3\text{bipy}$ utilizando os modelos A3, A4, R1 e R2.

Parâmetros	Mecanismos			
	A3	A4	R1	R2
E (kJ.mol ⁻¹)	100,17	100,05	99,12	100,24
A (s ⁻¹)	4,87x10 ⁷	3,68x10 ⁷	3,90x10 ⁷	3,84x10 ⁷
r	0,9910	0,9907	0,9910	0,9920
s	0,0623	0,0633	0,0619	0,0588

O modelo que melhor se ajustou aos dados experimentais do complexo foi o modelo R2, baseado nos modelos geométricos com crescimento nuclear bidimensional e simetria cilíndrica.

A partir dos dados experimentais e de curvas teóricas dos modelos escolhidos foram construídos gráficos de α em função do tempo, para analisar o ajuste dos dados experimentais aos teóricos. Na Figura 4.23 está representada a curva de decomposição isotérmica do complexo segundo o modelo R2. As Figuras com os demais modelos A3, A4 e R1 são mostradas no Apêndice 7.3.

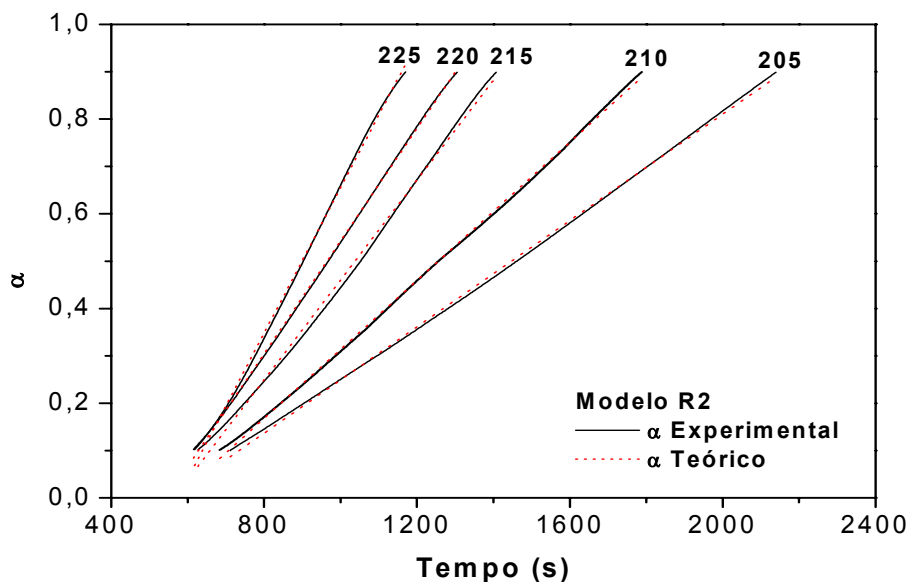


FIGURA 4.23. Decomposição isotérmica para o complexo $\text{Sm}(\text{thd})_3\text{bipy}$ segundo o modelo R2.

Na Figura 4.24 é mostrada a Lei de Arrhenius para o complexo $\text{Sm}(\text{thd})_3\text{bipy}$ segundo o modelo R2. As Figuras com os demais modelos são mostradas no Apêndice 7.4.

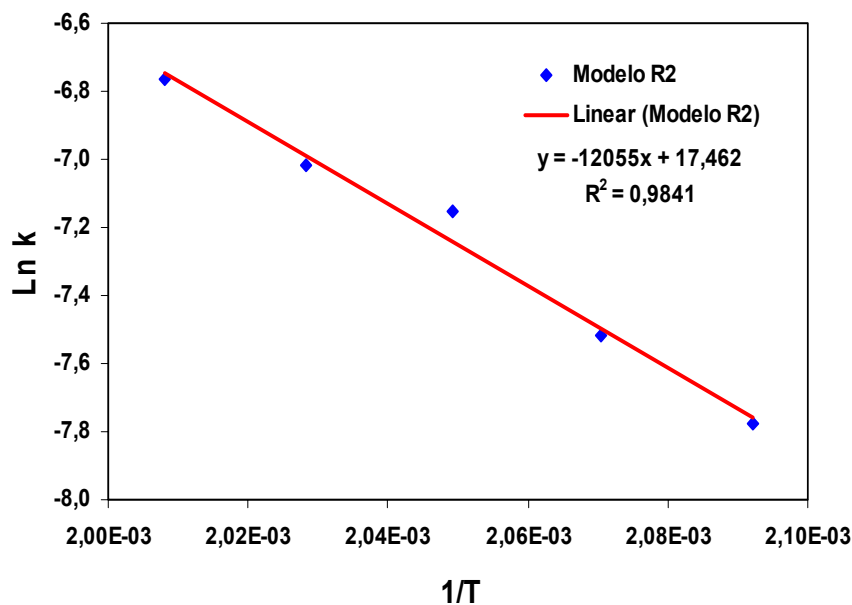


FIGURA 4.24. Lei de Arrhenius para o complexo $\text{Sm}(\text{thd})_3\text{bipy}$ segundo o modelo R2.

4.3.2.2. Complexo $\text{Sm}(\text{thd})_3\text{phen}$

A Figura 4.25 mostra os perfis das curvas TG isotérmicas do complexo $\text{Sm}(\text{thd})_3\text{phen}$ obtidas a diferentes temperaturas.

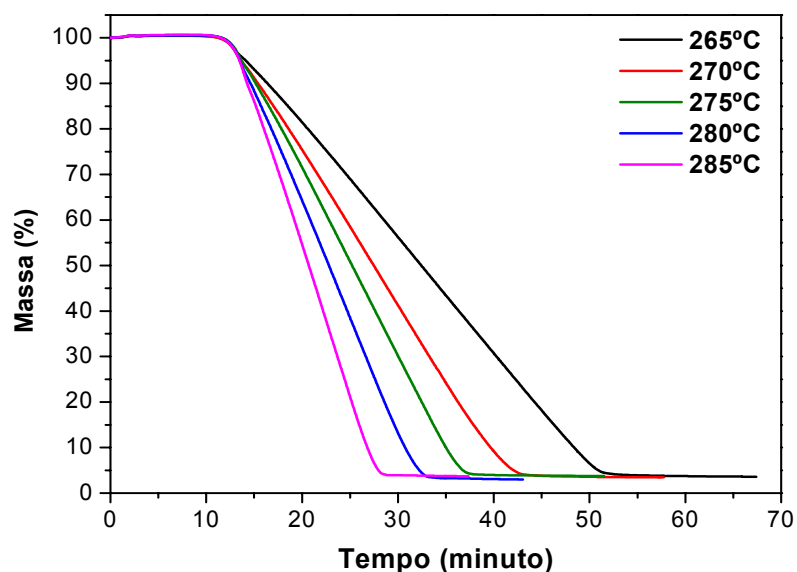


FIGURA 4.25. Curvas TG isotérmicas do complexo $\text{Sm}(\text{thd})_3\text{phen}$.

Os modelos que melhor se adequaram aos dados experimentais do complexo foram A3, A4, R1 e R2. Através destes modelos foram obtidas as constantes de velocidades, k , os coeficientes de correlação linear, r , e os desvios padrões, s , entre as curvas teóricas e experimentais. Os valores destes parâmetros encontram-se na Tabela 4.30.

TABELA 4.30. Valores da constante de velocidade (k), do coeficiente de correlação linear (r) e do desvio padrão (s) obtidos a partir da equação $g(\alpha)=kt+k_0$ para o complexo $\text{Sm}(\text{thd})_3\text{phen}$.

Modelo	Parâmetro	Temperatura da Isoterma (°C)				
		265	270	275	280	285
A3	k	$4,20 \times 10^{-4}$	$5,61 \times 10^{-4}$	$6,79 \times 10^{-4}$	$8,35 \times 10^{-4}$	$1,08 \times 10^{-3}$
	r	0,9985	0,9987	0,9985	0,9985	0,9984
	s	0,0123	0,0116	0,0124	0,0126	0,0130
A4	k	$3,27 \times 10^{-4}$	$4,36 \times 10^{-4}$	$5,29 \times 10^{-4}$	$6,50 \times 10^{-4}$	$8,42 \times 10^{-4}$
	r	0,9983	0,9986	0,9985	0,9986	0,9986
	s	0,0101	$9,26 \times 10^{-3}$	$9,58 \times 10^{-3}$	$9,31 \times 10^{-3}$	$9,21 \times 10^{-3}$
R1	k	$4,37 \times 10^{-4}$	$5,84 \times 10^{-4}$	$7,08 \times 10^{-4}$	$8,70 \times 10^{-4}$	$1,13 \times 10^{-3}$
	r	0,9999	0,9999	0,9999	0,9999	0,9998
	s	$1,77 \times 10^{-3}$	$2,71 \times 10^{-3}$	$2,95 \times 10^{-3}$	$3,76 \times 10^{-3}$	$4,83 \times 10^{-3}$
R2	k	$3,28 \times 10^{-4}$	$4,39 \times 10^{-4}$	$5,30 \times 10^{-4}$	$6,52 \times 10^{-4}$	$8,41 \times 10^{-4}$
	r	0,9920	0,9920	0,9913	0,9909	0,9902
	s	0,0224	0,0226	0,0233	0,0240	0,0249

Os parâmetros cinéticos, energia de ativação (E) e fator de frequência (A), foram determinados graficamente através da equação de Arrhenius e os valores dos parâmetros cinéticos para todos os modelos estão apresentados na Tabela 4.31.

TABELA 4.31. Parâmetros cinéticos determinados por termogravimetria isotérmica segundo a Lei de Arrhenius para o complexo $\text{Sm}(\text{thd})_3\text{phen}$ utilizando os modelos A3, A4, R1 e R2.

Parâmetros	Mecanismos			
	A3	A4	R1	R2
E (kJ.mol ⁻¹)	114,34	114,51	114,27	113,69
A (s ⁻¹)	5,39x10 ⁷	4,36x10 ⁷	5,53x10 ⁷	3,65x10 ⁷
r	0,9977	0,9978	0,9978	0,9976
s	0,0279	0,0277	0,0276	0,0286

O modelo que melhor se ajustou aos dados experimentais do complexo foi o modelo R1, baseado nos modelos geométricos com crescimento nuclear unidimensional e simetria plana.

A partir dos dados experimentais e de curvas teóricas dos modelos escolhidos foram construídos gráficos de α em função do tempo, para analisar o ajuste dos dados experimentais aos teóricos. Na Figura 4.26 está representado a curva de decomposição isotérmica do complexo segundo o modelo R1. As Figuras com os demais modelos A3, A4 e R2 são mostradas no Apêndice 7.3.

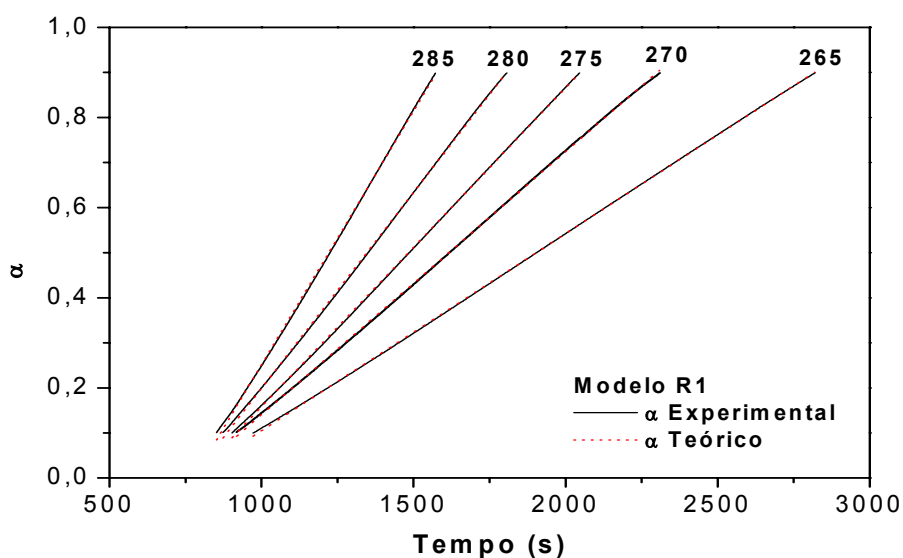


FIGURA 4.26. Decomposição isotérmica para o complexo $\text{Sm}(\text{thd})_3\text{phen}$ segundo o modelo R1.

Na Figura 4.27 é mostrada a Lei de Arrhenius para o complexo $\text{Sm}(\text{thd})_3\text{bipy}$ segundo o modelo R1. As Figuras com os demais modelos são mostradas no Apêndice 7.4.

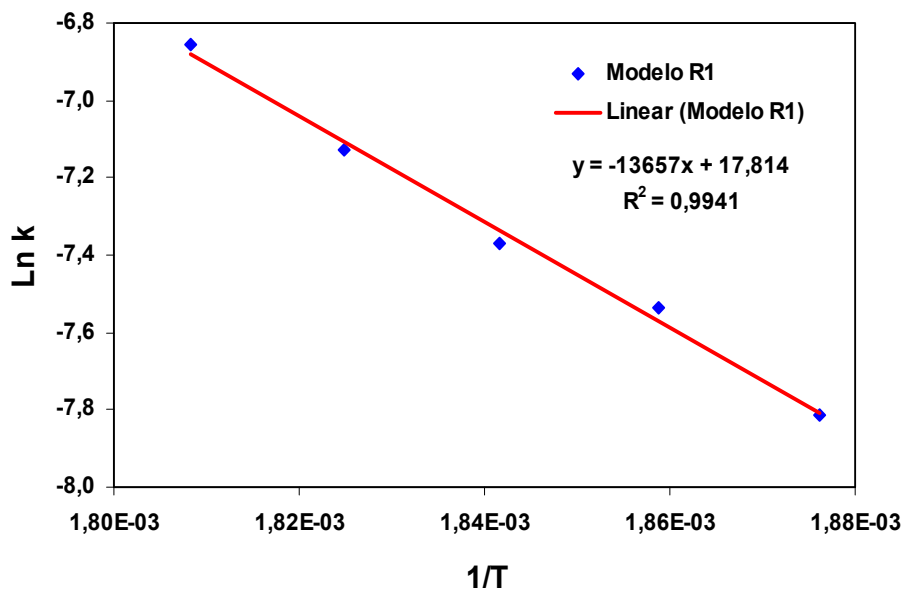


FIGURA 4.27. Lei de Arrhenius para o complexo $\text{Sm}(\text{thd})_3\text{phen}$ segundo o modelo R1.

4.3.2.3. Complexo $\text{Gd}(\text{thd})_3\text{bipy}$

A Figura 4.28 mostra os perfis das curvas TG isotérmicas do complexo $\text{Gd}(\text{thd})_3\text{bipy}$ obtidas a diferentes temperaturas.

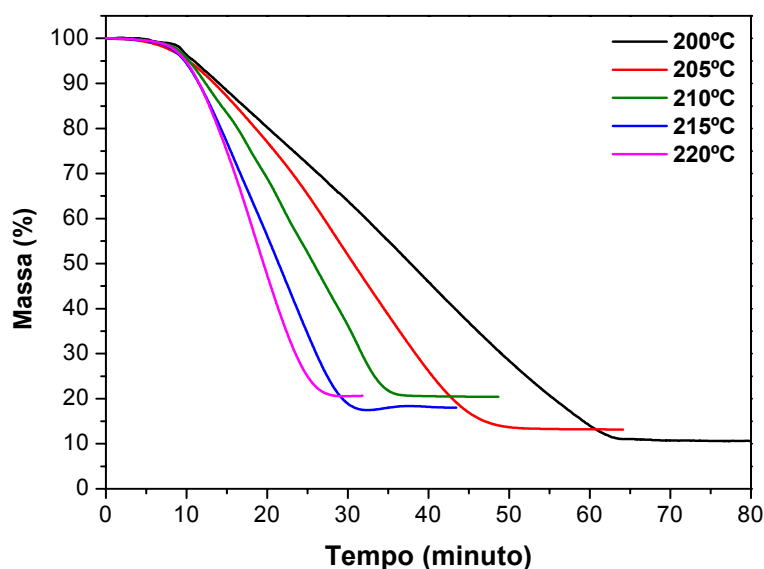


FIGURA 4.28. Curvas TG isotérmicas do complexo $\text{Gd}(\text{thd})_3\text{bipy}$.

Os modelos que melhor se adequaram aos dados experimentais do complexo foram A3, A4, R1 e R2. Através destes modelos foram obtidas as constantes de velocidades, k , os coeficientes de correlação linear, r , e os desvios padrões, s , entre as curvas teóricas e experimentais. Os valores destes parâmetros encontram-se na Tabela 4.32.

TABELA 4.32. Valores da constante de velocidade (k), do coeficiente de correlação linear (r) e do desvio padrão (s) obtidos a partir da equação $g(\alpha)=kt+k_0$ para o complexo $Gd(thd)_3bipy$.

Modelo	Parâmetro	Temperatura da Isoterma (°C)				
		200	205	210	215	220
A3	k	$3,08 \times 10^{-4}$	$4,56 \times 10^{-4}$	$6,26 \times 10^{-4}$	$8,10 \times 10^{-4}$	$1,05 \times 10^{-3}$
	r	0,9987	0,9984	0,9981	0,9985	0,9990
	s	0,0114	0,0132	0,0140	0,0125	0,0106
A4	k	$2,39 \times 10^{-4}$	$3,56 \times 10^{-4}$	$4,89 \times 10^{-4}$	$6,31 \times 10^{-4}$	$8,21 \times 10^{-4}$
	r	0,9989	0,9994	0,9989	0,9988	0,9997
	s	$8,44 \times 10^{-3}$	$6,41 \times 10^{-3}$	$8,27 \times 10^{-3}$	$8,89 \times 10^{-3}$	$4,88 \times 10^{-3}$
R1	k	$3,21 \times 10^{-4}$	$4,73 \times 10^{-4}$	$6,53 \times 10^{-4}$	$8,41 \times 10^{-4}$	$1,09 \times 10^{-3}$
	r	0,9998	0,9987	0,9991	0,9998	0,9990
	s	$4,74 \times 10^{-4}$	0,0121	$9,98 \times 10^{-3}$	$5,21 \times 10^{-3}$	0,0112
R2	k	$2,42 \times 10^{-4}$	$3,53 \times 10^{-4}$	$4,82 \times 10^{-4}$	$6,29 \times 10^{-4}$	$8,16 \times 10^{-4}$
	r	0,9915	0,9876	0,9878	0,9902	0,9891
	s	0,0234	0,0286	0,0272	0,0251	0,0274

Os parâmetros cinéticos, energia de ativação (E) e fator de frequência (A), foram determinados graficamente através da equação de Arrhenius e os valores dos parâmetros cinéticos para todos os modelos estão apresentados na Tabela 4.33.

TABELA 4.33. Parâmetros cinéticos determinados por termogravimetria isotérmica segundo a Lei de Arrhenius para o complexo $Gd(thd)_3bipy$ utilizando os modelos A3, A4, R1 e R2.

Parâmetros	Mecanismos			
	A3	A4	R1	R2
E (kJ.mol ⁻¹)	117,72	117,96	117,28	116,77
A (s ⁻¹)	3,23x10 ⁹	2,67x10 ⁹	3,00x10 ⁹	1,98x10 ⁹
r	0,9967	0,9964	0,9964	0,9975
s	0,0447	0,0467	0,0466	0,0386

O modelo que melhor se ajustou aos dados experimentais do complexo foi o modelo R2, baseado nos modelos geométricos com crescimento nuclear bidimensional e simetria cilíndrica.

A partir dos dados experimentais e de curvas teóricas dos modelos escolhidos foram construídos gráficos de α em função do tempo, para analisar o ajuste dos dados experimentais aos teóricos. Na Figura 4.29 está representada a curva de decomposição isotérmica do complexo segundo o modelo R2. As Figuras com os demais modelos A3, A4 e R1 são mostradas no Apêndice 7.3.

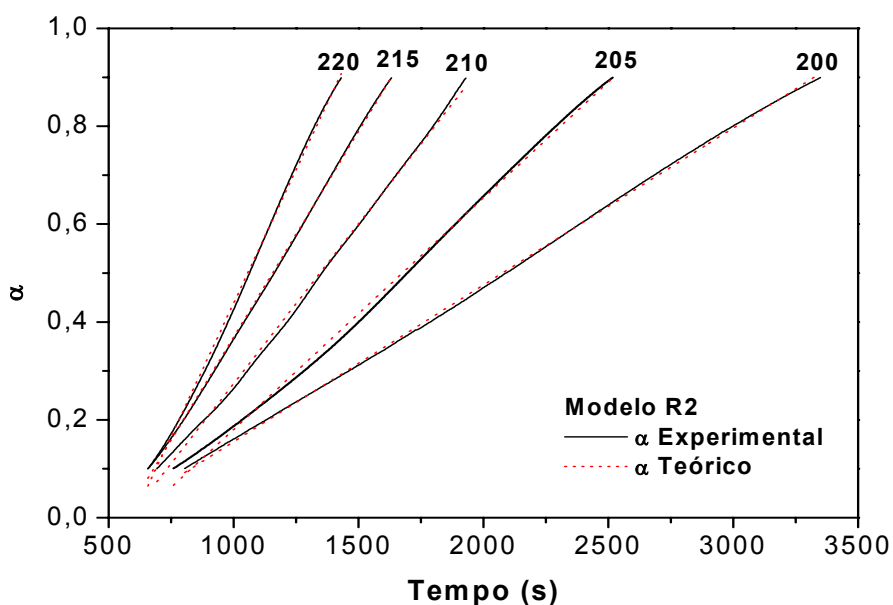


FIGURA 4.29. Decomposição isotérmica para o complexo $Gd(thd)_3bipy$ segundo o modelo R2.

Na Figura 4.30 é mostrada a Lei de Arrhenius para o complexo $Gd(thd)_3bipy$ segundo o modelo R2. As Figuras com os demais modelos são mostradas no Apêndice 7.4.

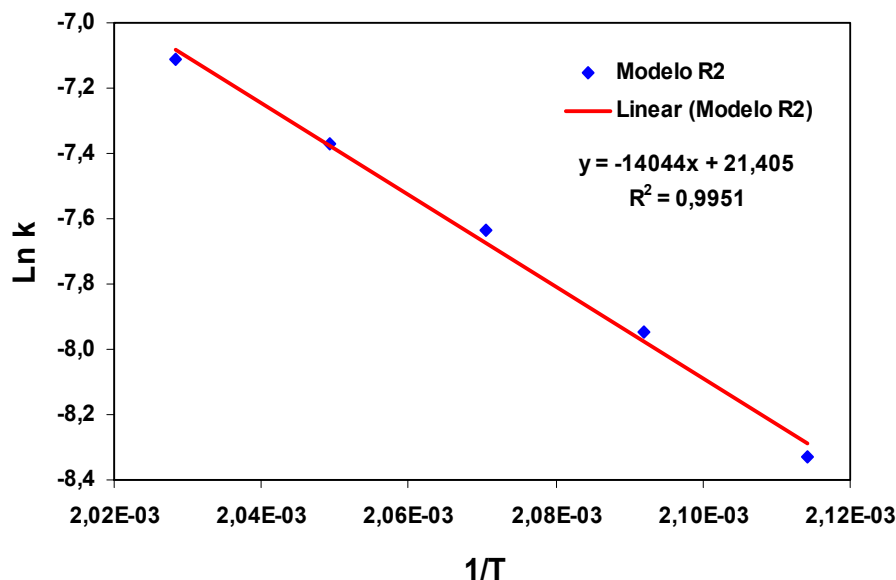


FIGURA 4.30. Lei de Arrhenius para o complexo $Gd(thd)_3bipy$ segundo o modelo R2.

4.3.2.4. Complexo $Gd(thd)_3phen$

A Figura 4.31 mostra os perfis das curvas TG isotérmicas do complexo $Gd(thd)_3phen$ obtidas a diferentes temperaturas.

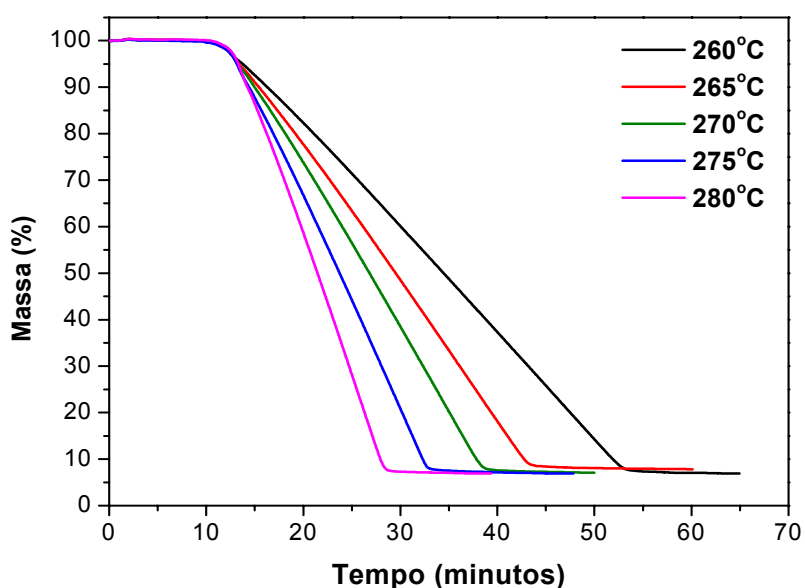


FIGURA 4.31. Curvas TG isotérmicas do complexo $Gd(thd)_3phen$.

Os modelos que melhor se adequaram aos dados experimentais do complexo foram A3, A4, R1 e R2. Através destes modelos foram obtidas as constantes de velocidades, k , os coeficientes de correlação linear, r , e os desvios padrões, s , entre as curvas teóricas e experimentais. Os valores destes parâmetros encontram-se na Tabela 4.34.

TABELA 4.34. Valores da constante de velocidade (k), do coeficiente de correlação linear (r) e do desvio padrão (s) obtidos a partir da equação $g(\alpha)=kt+k_0$ para o complexo $Gd(thd)_3phen$.

Modelo	Parâmetro	Temperatura da Isoterma (°C)				
		260	265	270	275	280
A3	k	$3,88 \times 10^{-4}$	$5,11 \times 10^{-4}$	$6,05 \times 10^{-4}$	$7,68 \times 10^{-4}$	$1,01 \times 10^{-3}$
	r	0,9982	0,9981	0,9981	0,9981	0,9981
	s	0,0131	0,0137	0,0138	0,0139	0,0140
A4	k	$3,02 \times 10^{-4}$	$3,98 \times 10^{-4}$	$4,71 \times 10^{-4}$	$5,98 \times 10^{-4}$	$7,86 \times 10^{-4}$
	r	0,9983	0,9984	0,9984	0,9984	0,9985
	s	0,0100	$9,77 \times 10^{-3}$	$9,79 \times 10^{-3}$	$9,76 \times 10^{-3}$	$9,32 \times 10^{-3}$
R1	k	$4,05 \times 10^{-4}$	$5,32 \times 10^{-4}$	$6,31 \times 10^{-4}$	$8,01 \times 10^{-4}$	$1,05 \times 10^{-3}$
	r	0,9999	0,9998	0,9998	0,9997	0,9995
	s	$2,93 \times 10^{-3}$	$4,70 \times 10^{-3}$	$4,89 \times 10^{-3}$	$5,52 \times 10^{-3}$	$7,20 \times 10^{-3}$
R2	k	$3,02 \times 10^{-4}$	$3,97 \times 10^{-4}$	$4,70 \times 10^{-4}$	$5,96 \times 10^{-4}$	$7,79 \times 10^{-4}$
	r	0,9910	0,9899	0,9898	0,9895	0,9887
	s	0,0235	0,0249	0,0251	0,0254	0,0263

Os parâmetros cinéticos, energia de ativação (E) e fator de frequência (A), foram determinados graficamente através da equação de Arrhenius e os valores dos parâmetros cinéticos para todos os modelos estão apresentados na Tabela 4.35.

TABELA 4.35. Parâmetros cinéticos determinados por termogravimetria isotérmica segundo a Lei de Arrhenius para o complexo $Gd(thd)_3phen$ utilizando os modelos A3, A4, R1 e R2.

Parâmetros	Mecanismos			
	A3	A4	R1	R2
E (kJ.mol ⁻¹)	113,50	113,77	113,55	112,62
A (s ⁻¹)	5,17x10 ⁷	4,27x10 ⁷	5,45x10 ⁷	3,30x10 ⁷
r	0,9970	0,9970	0,9971	0,9972
s	0,0324	0,0327	0,0324	0,0314

O modelo que melhor se ajustou aos dados experimentais do complexo foi o modelo R2, baseado nos modelos geométricos com crescimento nuclear bidimensional e simetria cilíndrica.

A partir dos dados experimentais e de curvas teóricas dos modelos escolhidos foram construídos gráficos de α em função do tempo, para analisar o ajuste dos dados experimentais aos teóricos. Na Figura 4.32 está representado a curva de decomposição isotérmica do complexo segundo o modelo R2. As Figuras com os demais modelos A3, A4 e R1 são mostradas no Apêndice 7.3.

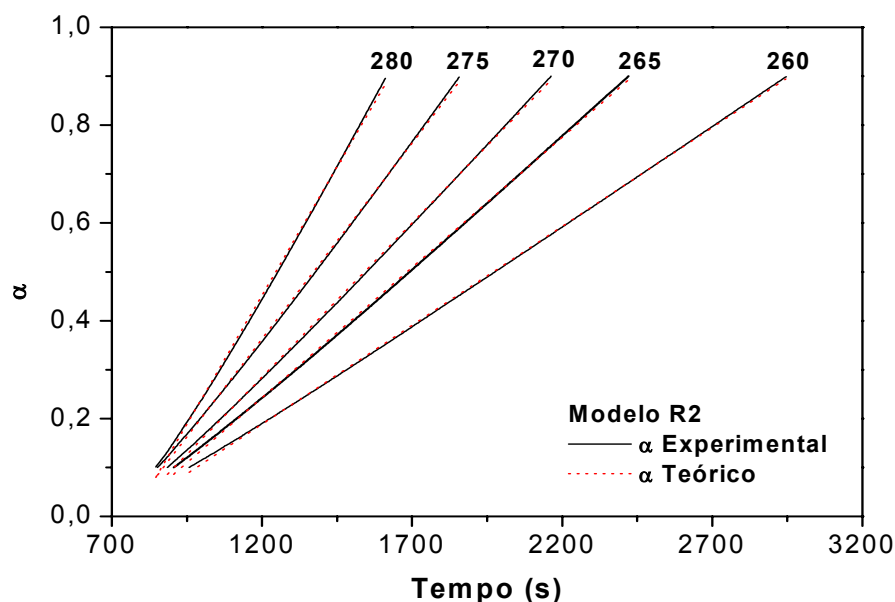


FIGURA 4.32. Decomposição isotérmica para o complexo $Gd(thd)_3phen$ segundo o modelo R2.

Na Figura 4.33 é mostrada a Lei de Arrhenius para o complexo $Gd(thd)_3phen$ segundo o modelo R2. As Figuras com os demais modelos são mostradas no Apêndice 7.4.

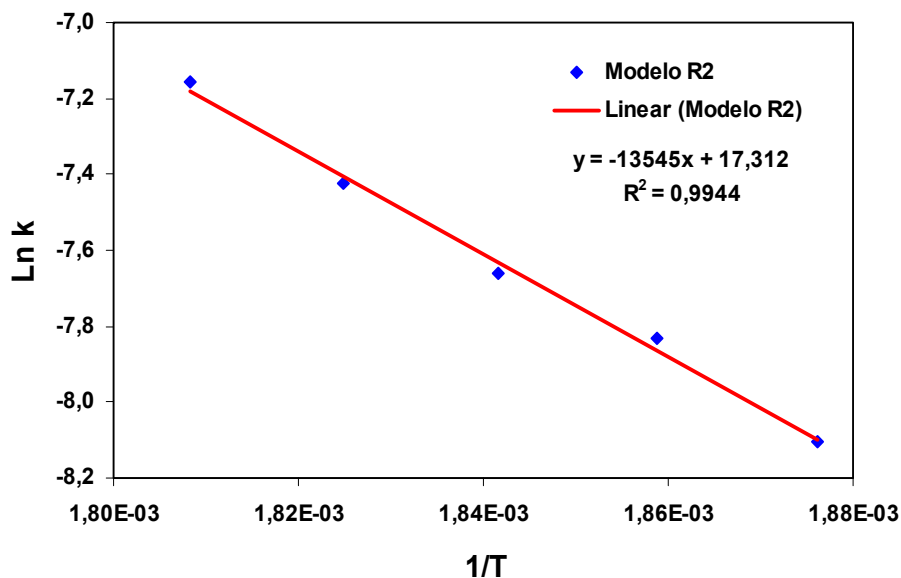


FIGURA 4.33. Lei de Arrhenius para o complexo $Gd(thd)_3phen$ segundo o modelo R2.

4.3.2.5. Complexo $Er(thd)_3bipy$

A Figura 4.34 mostra os perfis das curvas TG isotérmicas do complexo $Er(thd)_3bipy$ obtidas a diferentes temperaturas.

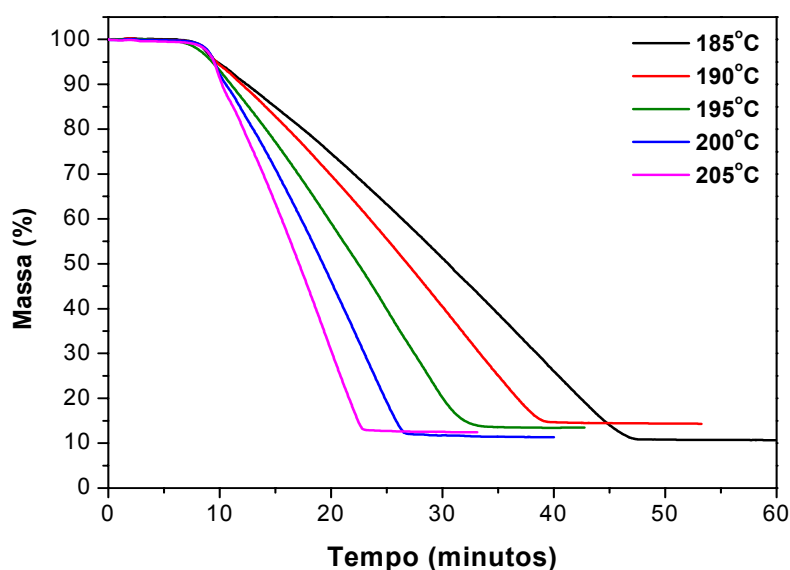


FIGURA 4.34. Curvas TG isotérmicas do complexo $Er(thd)_3bipy$.

Os modelos que melhor se adequaram aos dados experimentais do complexo foram A3, A4, R1 e R2. Através destes modelos foram obtidas as constantes de velocidades, k , os coeficientes de correlação linear, r , e os desvios padrões, s , entre as curvas teóricas e experimentais. Os valores destes parâmetros encontram-se na Tabela 4.36.

TABELA 4.36. Valores da constante de velocidade (k), do coeficiente de correlação linear (r) e do desvio padrão (s) obtidos a partir da equação $g(\alpha)=kt+k_0$ para o complexo $\text{Er}(\text{thd})_3\text{bipy}$.

Modelo	Parâmetro	Temperatura da Isoterma (°C)				
		185	190	195	200	205
A3	k	$4,21 \times 10^{-4}$	$5,32 \times 10^{-4}$	$6,83 \times 10^{-4}$	$8,89 \times 10^{-4}$	$1,12 \times 10^{-3}$
	r	0,9977	0,9977	0,9978	0,9974	0,9972
	s	0,0152	0,0153	0,0150	0,0164	0,0165
A4	k	$3,28 \times 10^{-4}$	$4,15 \times 10^{-4}$	$5,32 \times 10^{-4}$	$6,94 \times 10^{-4}$	$8,70 \times 10^{-4}$
	r	0,9986	0,9986	0,9986	0,9985	0,9984
	s	$9,30 \times 10^{-3}$	$9,30 \times 10^{-3}$	$9,38 \times 10^{-3}$	$9,68 \times 10^{-3}$	$9,78 \times 10^{-3}$
R1	k	$4,39 \times 10^{-4}$	$5,54 \times 10^{-4}$	$7,12 \times 10^{-4}$	$9,26 \times 10^{-4}$	$1,17 \times 10^{-3}$
	r	0,9992	0,9992	0,9993	0,9989	0,9990
	s	$9,35 \times 10^{-3}$	$9,45 \times 10^{-3}$	$8,49 \times 10^{-3}$	0,0111	0,0106
R2	k	$3,26 \times 10^{-4}$	$4,11 \times 10^{-4}$	$5,29 \times 10^{-4}$	$6,86 \times 10^{-4}$	$8,66 \times 10^{-4}$
	r	0,9873	0,9873	0,9878	0,9861	0,9864
	s	0,0280	0,0281	0,0274	0,0293	0,0289

Os parâmetros cinéticos, energia de ativação (E) e fator de frequência (A), foram determinados graficamente através da equação de Arrhenius e os valores dos parâmetros cinéticos para todos os modelos estão apresentados na Tabela 4.37.

TABELA 4.37. Parâmetros cinéticos determinados por termogravimetria isotérmica segundo a Lei de Arrhenius para o complexo $\text{Er}(\text{thd})_3\text{bipy}$ utilizando os modelos A3, A4, R1 e R2.

Parâmetros	Mecanismos			
	A3	A4	R1	R2
E (kJ.mol ⁻¹)	89,69	89,63	89,82	89,91
A (s ⁻¹)	7,06x10 ⁶	5,42x10 ⁶	7,61x10 ⁶	5,77x10 ⁶
r	0,9996	0,9996	0,9997	0,9997
s	0,0120	0,0123	0,0116	0,0109

O modelo que melhor se ajustou aos dados experimentais do complexo foi o modelo R2, baseado nos modelos geométricos com crescimento nuclear bidimensional e simetria cilíndrica.

A partir dos dados experimentais e de curvas teóricas dos modelos escolhidos foram construídos gráficos de α em função do tempo, para analisar o ajuste dos dados experimentais aos teóricos. Na Figura 4.35 está representada a curva de decomposição isotérmica do complexo segundo o modelo R2. As Figuras com os demais modelos A3, A4 e R1 são mostradas no Apêndice 7.3.

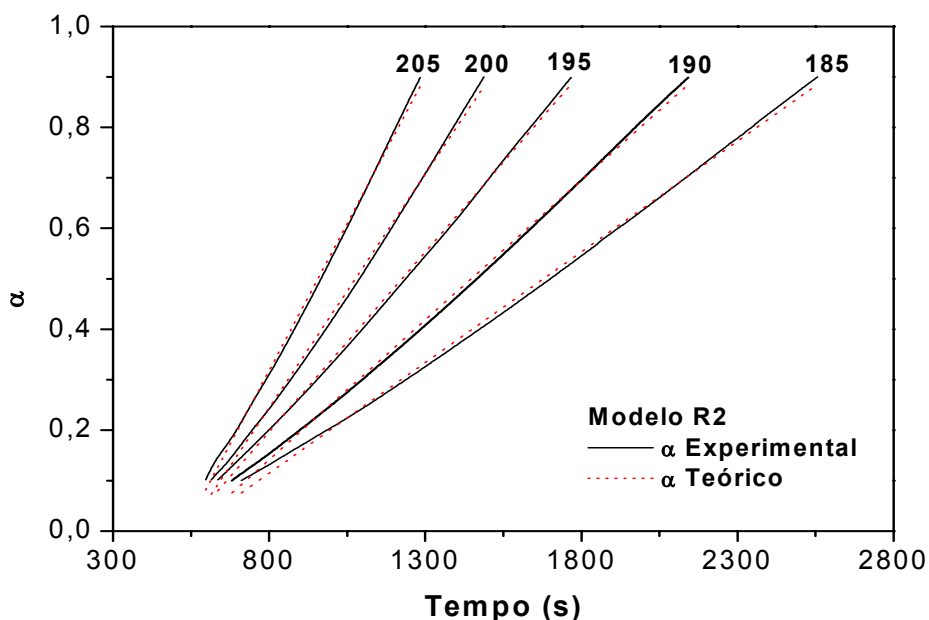


FIGURA 4.35. Decomposição isotérmica para o complexo $\text{Er}(\text{thd})_3\text{bipy}$ segundo o modelo R2.

Na Figura 4.36 é mostrada a Lei de Arrhenius para o complexo $\text{Er}(\text{thd})_3\text{bipy}$ segundo o modelo R2. As Figuras com os demais modelos são mostradas no Apêndice 7.4.

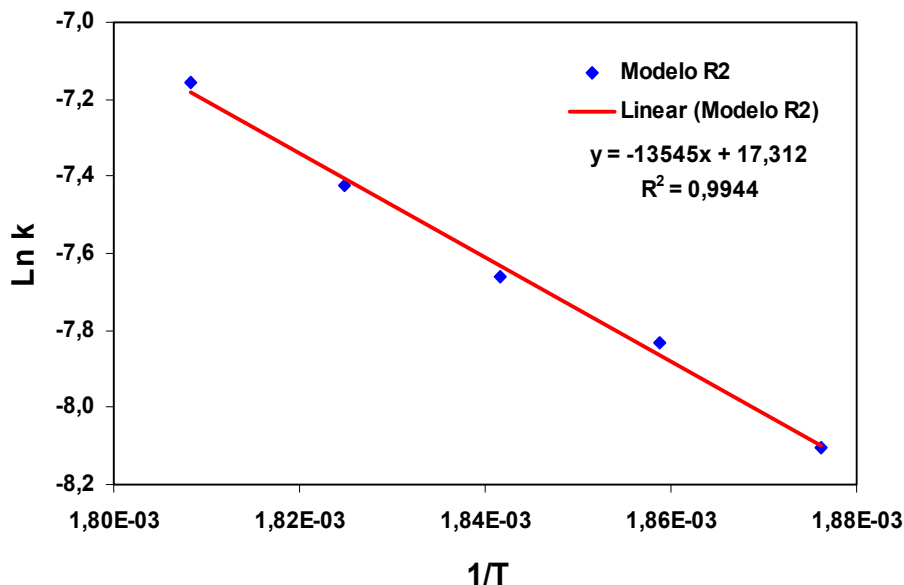


FIGURA 4.36. Lei de Arrhenius para o complexo $\text{Er}(\text{thd})_3\text{bipy}$ segundo o modelo R2.

4.3.2.6. Complexo $\text{Er}(\text{thd})_3\text{phen}$

A Figura 4.37 mostra os perfis das curvas TG isotérmicas do complexo $\text{Er}(\text{thd})_3\text{phen}$ obtidas a diferentes temperaturas.

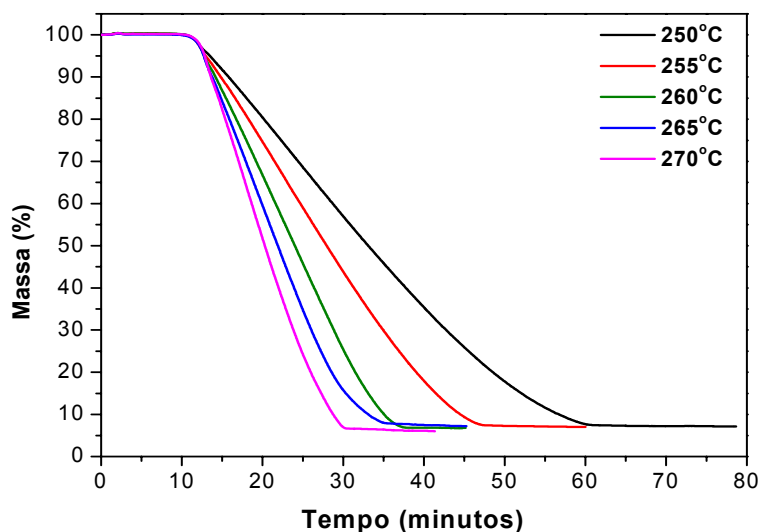


FIGURA 4.37. Curvas TG isotérmicas do complexo $\text{Er}(\text{thd})_3\text{phen}$.

Os modelos que melhor se adequaram aos dados experimentais do complexo foram A3, A4, R1 e R2. Através destes modelos foram obtidas as constantes de velocidades, k , os coeficientes de correlação linear, r , e os desvios padrões, s , entre as curvas teóricas e experimentais. Os valores destes parâmetros encontram-se na Tabela 4.38.

TABELA 4.38. Valores da constante de velocidade (k), do coeficiente de correlação linear (r) e do desvio padrão (s) obtidos a partir da equação $g(\alpha)=kt+k_0$ para o complexo $Er(thd)_3phen$.

Modelo	Parâmetro	Temperatura da Isoterma (°C)				
		250	255	260	265	270
A3	k	$3,72 \times 10^{-4}$	$5,06 \times 10^{-4}$	$7,04 \times 10^{-4}$	$8,33 \times 10^{-4}$	$9,81 \times 10^{-4}$
	r	0,9988	0,9991	0,9990	0,9994	0,9993
	s	0,0112	$9,79 \times 10^{-3}$	0,0103	$8,31 \times 10^{-3}$	$8,87 \times 10^{-3}$
A4	k	$2,88 \times 10^{-4}$	$3,92 \times 10^{-4}$	$5,46 \times 10^{-4}$	$6,45 \times 10^{-4}$	$7,59 \times 10^{-4}$
	r	0,9972	0,9979	0,9986	0,9984	0,9980
	s	0,0133	0,0117	$9,27 \times 10^{-3}$	0,0101	0,0115
R1	k	$3,85 \times 10^{-4}$	$5,24 \times 10^{-4}$	$7,31 \times 10^{-4}$	$8,61 \times 10^{-4}$	$1,01 \times 10^{-3}$
	r	0,9985	0,9991	0,9999	0,9992	0,9987
	s	0,0131	0,0100	$3,81 \times 10^{-3}$	$9,37 \times 10^{-3}$	0,0123
R2	k	$2,96 \times 10^{-4}$	$4,00 \times 10^{-4}$	$5,53 \times 10^{-4}$	$6,59 \times 10^{-4}$	$7,78 \times 10^{-4}$
	r	0,9974	0,9963	0,9932	0,9956	0,9968
	s	0,0132	0,0156	0,0210	0,0174	0,0147

Os parâmetros cinéticos, energia de ativação (E) e fator de frequência (A), foram determinados graficamente através da equação de Arrhenius e os valores dos parâmetros cinéticos para todos os modelos estão apresentados na Tabela 4.39.

TABELA 4.39. Parâmetros cinéticos determinados por termogravimetria isotérmica segundo a Lei de Arrhenius para o complexo $\text{Er}(\text{thd})_3\text{phen}$ utilizando os modelos A3, A4, R1 e R2.

Parâmetros	Mecanismos			
	A3	A4	R1	R2
E ($\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$)	115,32	115,37	115,10	115,04
A (s^{-1})	$1,29 \times 10^8$	$1,01 \times 10^8$	$1,27 \times 10^8$	$9,57 \times 10^7$
r	0,9883	0,9878	0,9877	0,9899
s	0,0687	0,0703	0,0703	0,0636

O modelo que melhor se ajustou aos dados experimentais do complexo foi o modelo R2, baseado nos modelos geométricos com crescimento nuclear bidimensional e simetria cilíndrica.

A partir dos dados experimentais e de curvas teóricas dos modelos escolhidos foram construídos gráficos de α em função do tempo, para analisar o ajuste dos dados experimentais aos teóricos. Na Figura 4.38 está representada a curva de decomposição isotérmica do complexo segundo o modelo R2. As Figuras com os demais modelos A3, A4 e R1 são mostradas no Apêndice 7.3.

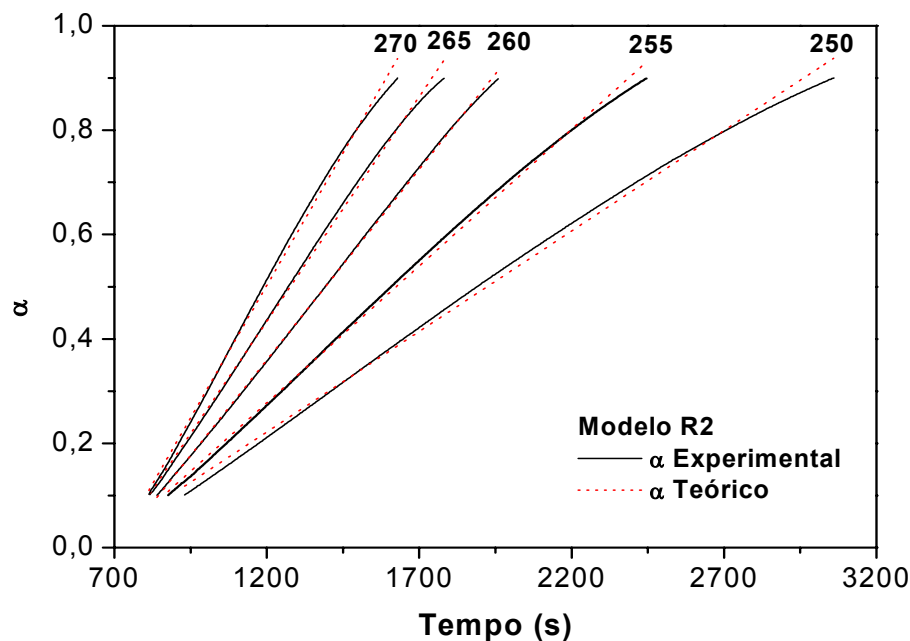


FIGURA 4.38. Decomposição isotérmica para o complexo $\text{Er}(\text{thd})_3\text{phen}$ segundo o modelo R2.

Na Figura 4.39 é mostrada a Lei de Arrhenius para o complexo $\text{Er}(\text{thd})_3\text{phen}$ segundo o modelo R2. As Figuras com os demais modelos são mostradas no Apêndice 7.4.

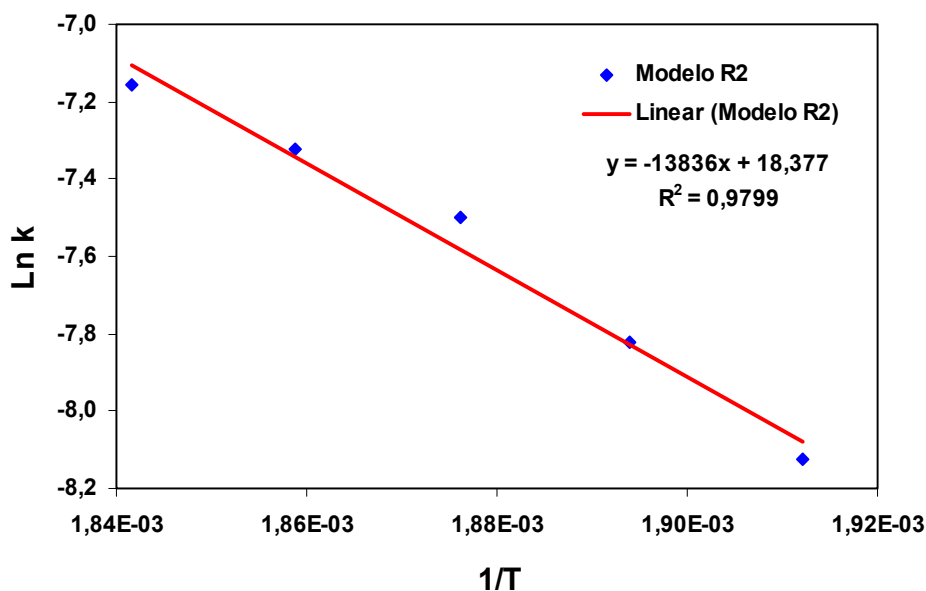


FIGURA 4.39. Lei de Arrhenius para o complexo $\text{Er}(\text{thd})_3\text{phen}$ segundo o modelo R2.

4.3.2.7. Complexo $\text{Tm}(\text{thd})_3\text{bipy}$

A Figura 4.40 mostra os perfis das curvas TG isotérmicas do complexo $\text{Tm}(\text{thd})_3\text{bipy}$ obtidas a diferentes temperaturas.

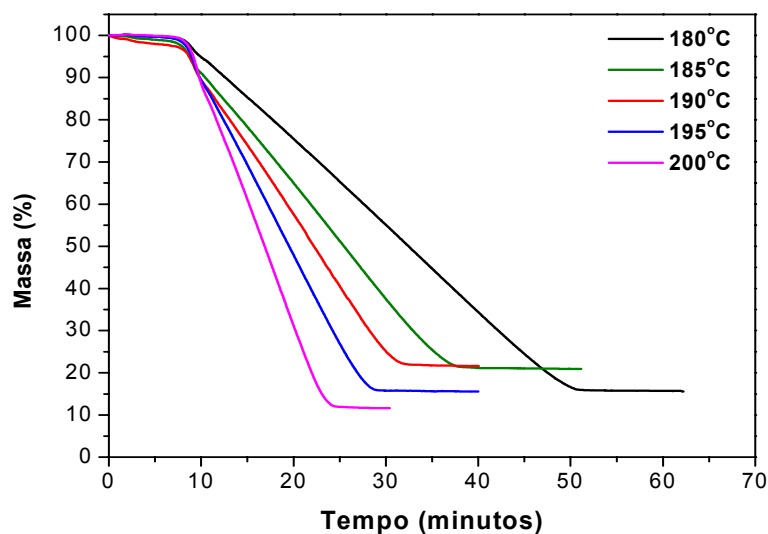


FIGURA 4.40. Curvas TG isotérmicas do complexo $\text{Tm}(\text{thd})_3\text{bipy}$.

Os modelos que melhor se adequaram aos dados experimentais do complexo foram A3, A4, R1 e R2. Através destes modelos foram obtidas as constantes de velocidades, k , os coeficientes de correlação linear, r , e os desvios padrões, s , entre as curvas teóricas e experimentais. Os valores destes parâmetros encontram-se na Tabela 4.40.

TABELA 4.40. Valores da constante de velocidade (k), do coeficiente de correlação linear (r) e do desvio padrão (s) obtidos a partir da equação $g(\alpha)=kt+k_0$ para o complexo $Tm(thd)_3bipy$.

Modelo	Parâmetro	Temperatura da Isoterma (°C)				
		180	185	190	195	200
A3	k	$3,86 \times 10^{-4}$	$5,45 \times 10^{-4}$	$6,69 \times 10^{-4}$	$7,97 \times 10^{-4}$	$1,05 \times 10^{-3}$
	r	0,9984	0,9985	0,9982	0,9986	0,9983
	s	0,0126	0,0124	0,0134	0,0121	0,0130
A4	k	$3,00 \times 10^{-4}$	$4,23 \times 10^{-4}$	$5,20 \times 10^{-4}$	$6,19 \times 10^{-4}$	$8,14 \times 10^{-4}$
	r	0,9984	0,9986	0,9985	0,9986	0,9987
	s	$9,97 \times 10^{-3}$	$9,45 \times 10^{-3}$	$9,36 \times 10^{-3}$	$9,20 \times 10^{-3}$	$8,92 \times 10^{-3}$
R1	k	$4,03 \times 10^{-4}$	$5,67 \times 10^{-4}$	$6,99 \times 10^{-4}$	$8,31 \times 10^{-4}$	$1,09 \times 10^{-3}$
	r	0,9999	0,9999	0,9998	0,9999	0,9998
	s	$2,03 \times 10^{-3}$	$3,17 \times 10^{-3}$	$4,29 \times 10^{-3}$	$2,69 \times 10^{-3}$	$4,85 \times 10^{-3}$
R2	k	$3,02 \times 10^{-4}$	$4,26 \times 10^{-4}$	$5,26 \times 10^{-4}$	$6,25 \times 10^{-4}$	$8,21 \times 10^{-4}$
	r	0,9916	0,9913	0,9905	0,9916	0,9904
	s	0,0228	0,0235	0,0243	0,0230	0,0244

Os parâmetros cinéticos, energia de ativação (E) e fator de frequência (A), foram determinados graficamente através da equação de Arrhenius e os valores dos parâmetros cinéticos para todos os modelos estão apresentados na Tabela 4.41.

TABELA 4.41. Parâmetros cinéticos determinados por termogravimetria isotérmica segundo a Lei de Arrhenius para o complexo $Tm(thd)_3bipy$ utilizando os modelos A3, A4, R1 e R2.

Parâmetros	Mecanismos			
	A3	A4	R1	R2
E (kJ.mol ⁻¹)	84,72	84,67	84,90	84,93
A (s ⁻¹)	2,36x10 ⁶	1,81x10 ⁶	2,59x10 ⁶	1,96x10 ⁶
r	0,9940	0,9940	0,9940	0,9940
s	0,0479	0,0479	0,0478	0,0477

O modelo que melhor se ajustou aos dados experimentais do complexo foi o modelo R2, baseado nos modelos geométricos com crescimento nuclear bidimensional e simetria cilíndrica.

A partir dos dados experimentais e de curvas teóricas dos modelos escolhidos foram construídos gráficos de α em função do tempo, para analisar o ajuste dos dados experimentais aos teóricos. Na Figura 4.41 está representada a curva de decomposição isotérmica do complexo segundo o modelo R2. As Figuras com os demais modelos A3, A4 e R1 são mostradas no Apêndice 7.3.

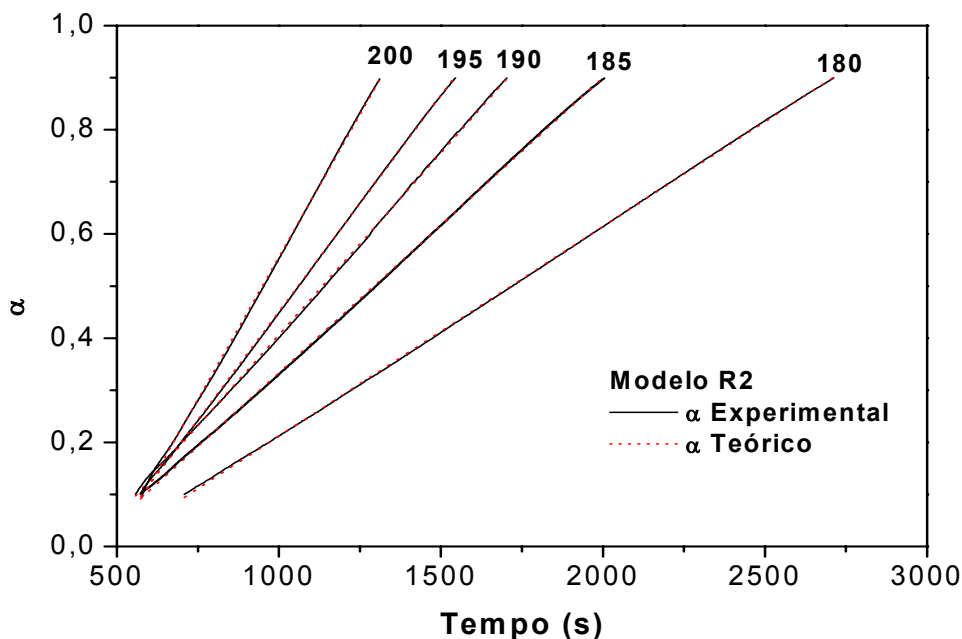


FIGURA 4.41. Decomposição isotérmica para o complexo $Tm(thd)_3bipy$ segundo o modelo R2.

Na Figura 4.42 é mostrada a Lei de Arrhenius para o complexo $Tm(thd)_3bipy$ segundo o modelo R2. As Figuras com os demais modelos são mostradas no Apêndice 7.4.

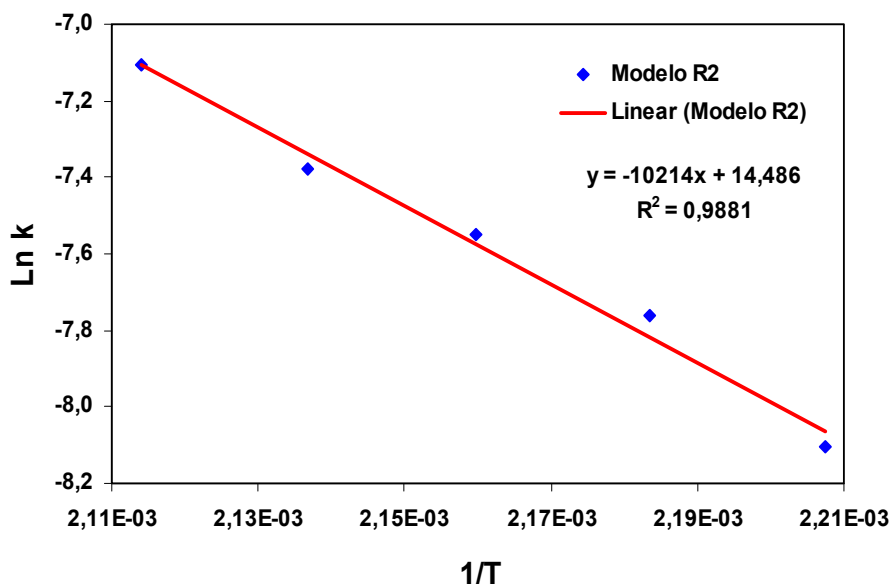


FIGURA 4.42. Lei de Arrhenius para o complexo $Tm(thd)_3bipy$ segundo o modelo R2.

4.3.2.8. Complexo $Tm(thd)_3phen$

A Figura 4.43 mostra os perfis das curvas TG isotérmicas do complexo $Tm(thd)_3phen$ obtidas a diferentes temperaturas.

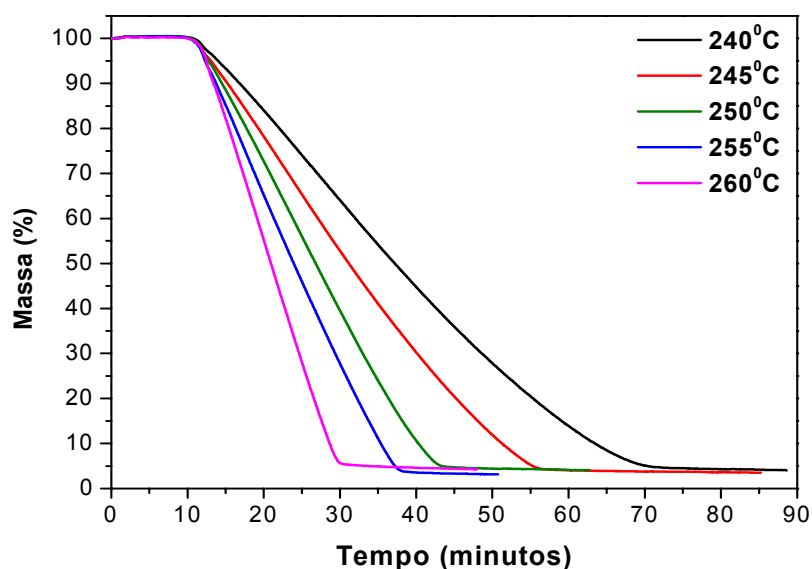


FIGURA 4.43. Curvas TG isotérmicas do complexo $Tm(thd)_3phen$.

Os modelos que melhor se adequaram aos dados experimentais do complexo foram A3, A4, R1 e R2. Através destes modelos foram obtidas as constantes de velocidades, k , os coeficientes de correlação linear, r , e os desvios padrões, s , entre as curvas teóricas e experimentais. Os valores destes parâmetros encontram-se na Tabela 4.42.

TABELA 4.42. Valores da constante de velocidade (k), do coeficiente de correlação linear (r) e do desvio padrão (s) obtidos a partir da equação $g(\alpha)=kt+k_0$ para o complexo $Tm(thd)_3phen$.

Modelo	Parâmetro	Temperatura da Isoterma (°C)				
		240	245	250	255	260
A3	k	$3,03 \times 10^{-4}$	$3,85 \times 10^{-4}$	$5,39 \times 10^{-4}$	$6,23 \times 10^{-4}$	$8,99 \times 10^{-4}$
	r	0,9986	0,9986	0,9990	0,9985	0,9988
	s	0,0121	0,0122	$9,99 \times 10^{-3}$	0,0122	0,0112
A4	k	$2,34 \times 10^{-4}$	$2,98 \times 10^{-4}$	$4,18 \times 10^{-4}$	$4,83 \times 10^{-4}$	$6,99 \times 10^{-4}$
	r	0,9968	0,9969	0,9985	0,9975	0,9985
	s	0,0141	0,0140	$9,86 \times 10^{-3}$	0,0123	$9,78 \times 10^{-3}$
R1	k	$3,13 \times 10^{-4}$	$3,99 \times 10^{-4}$	$5,60 \times 10^{-4}$	$6,48 \times 10^{-4}$	$9,36 \times 10^{-4}$
	r	0,9981	0,9984	0,9998	0,9996	0,9999
	s	0,0144	0,0134	$4,95 \times 10^{-3}$	$6,60 \times 10^{-3}$	$2,64 \times 10^{-3}$
R2	k	$2,41 \times 10^{-4}$	$3,06 \times 10^{-4}$	$4,24 \times 10^{-4}$	$4,92 \times 10^{-4}$	$7,03 \times 10^{-4}$
	r	0,9978	0,9975	0,9942	0,9952	0,9927
	s	0,0121	0,0127	0,0194	0,0175	0,0216

Os parâmetros cinéticos, energia de ativação (E) e fator de frequência (A), foram determinados graficamente através da equação de Arrhenius e os valores dos parâmetros cinéticos para todos os modelos estão apresentados na Tabela 4.43.

TABELA 4.43. Parâmetros cinéticos determinados por termogravimetria isotérmica segundo a Lei de Arrhenius para o complexo $Tm(thd)_3phen$ utilizando os modelos A3, A4, R1 e R2.

Parâmetros	Mecanismos			
	A3	A4	R1	R2
E (kJ.mol ⁻¹)	120,93	121,54	121,46	119,02
A (s ⁻¹)	6,16x10 ⁸	5,49x10 ⁸	7,21x10 ⁸	3,13x10 ⁸
r	0,9934	0,9933	0,9935	0,9940
s	0,0557	0,0566	0,0558	0,0526

O modelo que melhor se ajustou aos dados experimentais do complexo foi o modelo R2, baseado nos modelos geométricos com crescimento nuclear bidimensional e simetria cilíndrica.

A partir dos dados experimentais e de curvas teóricas dos modelos escolhidos foram construídos gráficos de α em função do tempo, para analisar o ajuste dos dados experimentais aos teóricos. Na Figura 4.44 está representada a curva de decomposição isotérmica do complexo segundo o modelo R2. As Figuras com os demais modelos A3, A4 e R1 são mostradas no Apêndice 7.3.

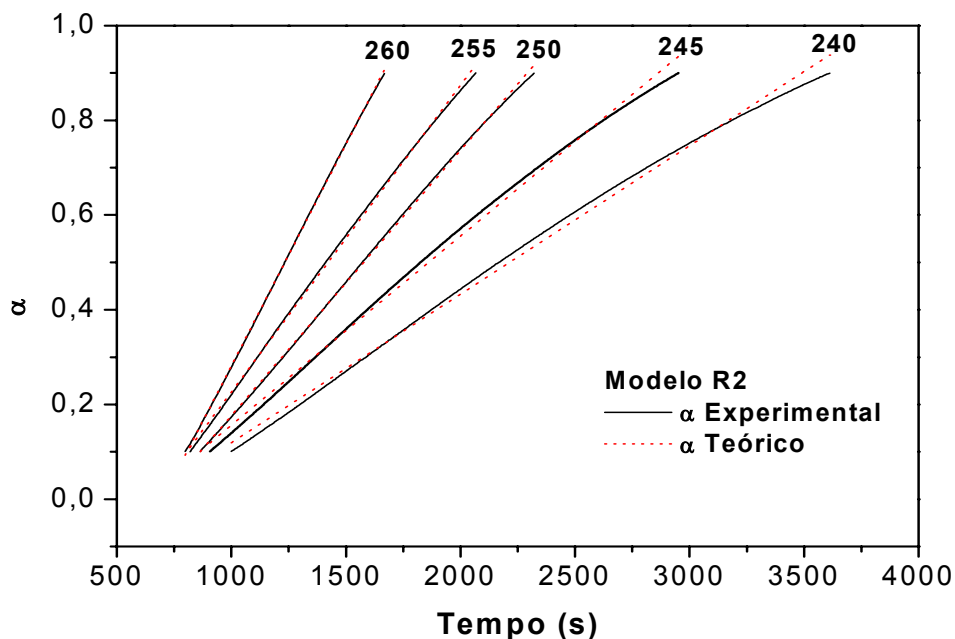


FIGURA 4.44. Decomposição isotérmica para o complexo $Tm(thd)_3phen$ segundo o modelo R2.

Na Figura 4.45 é mostrada a Lei de Arrhenius para o complexo $Tm(thd)_3phen$ segundo o modelo R2. As Figuras com os demais modelos são mostradas no Apêndice 7.4.

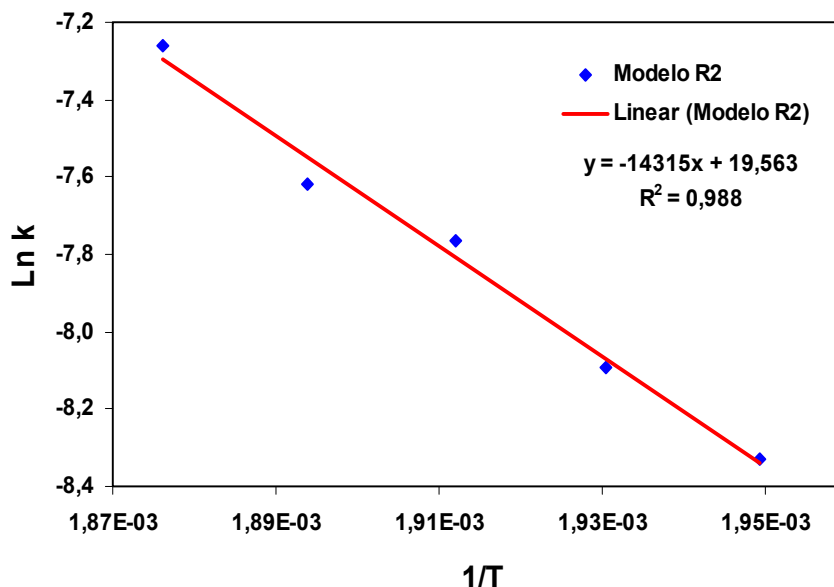
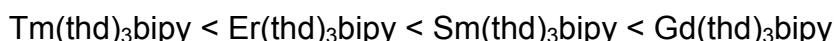


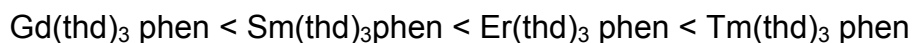
FIGURA 4.45. Lei de Arrhenius para o complexo $Tm(thd)_3phen$ segundo o modelo R2.

Os modelos escolhidos para representar a reação de decomposição térmica dos complexos sob condições isotérmicas foram R1 e R2, haja vista os dados experimentais dos complexos estudados se ajustaram melhor ao modelo R2, com exceção do complexo $Sm(thd)_3phen$ cujo modelo que melhor representa a reação de decomposição térmica sob condições isotérmicas é o modelo R1.

Considerando os valores obtidos para as energias de ativação aparente dos complexos em estudo obtidos isotermicamente pode-se sugerir a seguinte ordem crescente de estabilidade para os complexos no qual a bipy foi utilizada na síntese:



Com relação aos complexos no qual a síntese foi realizada com phen, a ordem de estabilidade é a seguinte:



4.3.3. Comparação entre os parâmetros cinéticos obtidos pelos métodos não-isotérmicos e isotérmicos

Conforme mencionado anteriormente os parâmetros cinéticos obtidos através da termogravimetria vêm recebendo críticas de alguns autores que têm questionado a validade dos dados obtidos, assim como, as aproximações e considerações que são feitas durante os cálculos (L'VOV, 2001; GALWEY, 2004). Dessa forma, o estudo cinético realizado através dos métodos isotérmicos e não-isotérmicos, com a comparação dos parâmetros obtidos entre os dois métodos tem sido a maneira proposta por diversos autores para validar os dados obtidos, caso os parâmetros cinéticos obtidos pelos dois métodos coincidam, eles serão válidos.

Na Tabela 4.44 estão apresentados os valores de energia de ativação e o mecanismo pelo qual a reação se processa, para os complexos estudados neste trabalho, obtidos pelos métodos não-isotérmicos e isotérmicos.

Analisando os dados da Tabela 4.44 pode-se observar que com relação ao mecanismo pela qual a reação de decomposição térmica se processa os dois métodos estudados, não-isotérmico e isotérmico, apresentaram mecanismos de reação baseados em modelos geométricos, que foi R1 ou R2. Para o método não-isotérmico a maioria dos complexos se ajustou melhor ao modelo R1, enquanto no método isotérmico a maioria se ajustou melhor ao modelo R2. Apenas os complexos Sm(thd)phen e Tm(thd)phen se ajustaram ao mesmo modelo independente do método utilizado na determinação dos parâmetros cinéticos, sendo que para o complexo Sm(thd)₃phen o modelo escolhido foi o R1 e para o complexo Tm(thd)₃phen foi escolhido o R2.

De uma forma geral os valores de energia de ativação apresentaram boa concordância entre os diferentes métodos utilizados. Sendo que os valores de energia de ativação obtidos pelo método de Coats-Redfern a 15°C.min⁻¹ se aproximaram mais dos valores obtidos pelo método isotérmico.

TABELA 4.44. Valores de energia de ativação e mecanismo de reação para os complexos obtidos por diferentes métodos.

Complexo	Método Não-isotérmico					Método Isotérmico	
	Método de Coats-Redfern			Método de Ozawa			
	E (kJ.mol ⁻¹)			Mecanismo	E (kJ.mol ⁻¹)	E (kJ.mol ⁻¹)	Mecanismo
	5°C.min ⁻¹	10°C.min ⁻¹	15°C.min ⁻¹				
Sm(thd) ₃ bipy	112,88	112,25	102,73	R1	101,78	100,24	R2
Sm(thd) ₃ phen	124,80	121,97	113,29	R1	88,81	114,27	R1
Gd(thd) ₃ bipy	114,41	110,58	108,86	R1	96,49	116,77	R2
Gd(thd) ₃ phen	123,70	120,83	110,37	R1	90,02	112,62	R2
Er(thd) ₃ bipy	105,00	99,82	88,83	R1	76,40	89,91	R2
Er(thd) ₃ phen	122,99	124,85	119,32	R1	87,29	115,04	R2
Tm(thd) ₃ bipy	92,31	84,78	82,45	R1	103,33	84,93	R2
Tm(thd) ₃ phen	145,47	123,87	130,58	R2	85,01	119,02	R2

4. 3. Capacidade calorífica

Nas determinações das capacidades caloríficas dos complexos em fase sólida, procurou-se estabelecer uma faixa de temperatura antes da decomposição dos complexos. As faixas de temperatura utilizadas para determinação das capacidades caloríficas estão listadas na Tabela 4.45.

TABELA 4.45. Programa de temperatura utilizado para determinação da capacidade calorífica.

Complexo	Taxa de aquecimento (°C.min ⁻¹)	Temperatura (°C)	Tempo (min)
Sm(thd) ₃ bipy	5,0	50	5
	2,0	120	5
Sm(thd) ₃ phen	5,0	50	5
	2,5	200	5
Gd(thd) ₃ bipy	5,0	50	5
	1,5	90	5
Gd(thd) ₃ phen	5,0	50	5
	2,5	200	5
Er(thd) ₃ bipy	5,0	50	5
	2,0	120	5
Er(thd) ₃ phen	5,0	50	5
	2,5	200	5
Tm(thd) ₃ phen	5,0	50	5
	2,5	200	5

Os valores das capacidades caloríficas dos complexos obtidas no estado sólido a diferentes temperaturas estão apresentados na Tabela 4.46.

As curvas da capacidade calorífica no estado sólido em função da temperatura para os complexos estudados estão apresentadas no Apêndice 7.5.

TABELA 4.46. Capacidades caloríficas dos complexos obtidas no estado sólido.

Sm(thd) ₃ bipy		Sm(thd) ₃ phen		Gd(thd) ₃ bipy		Gd(thd) ₃ phen		Er(thd) ₃ bipy		Er(thd) ₃ phen		Tm(thd) ₃ phen	
T (°C)	Cp (J.g ⁻¹ K ⁻¹)	T (°C)	Cp (J.g ⁻¹ K ⁻¹)	T (°C)	Cp (J.g ⁻¹ K ⁻¹)	T (°C)	Cp (J.g ⁻¹ K ⁻¹)	T (°C)	Cp (J.g ⁻¹ K ⁻¹)	T (°C)	Cp (J.g ⁻¹ K ⁻¹)	T (°C)	Cp (J.g ⁻¹ K ⁻¹)
55,0	4,097	55,0	0,989	50,0	1,228	55,0	0,888	50,0	10,684	55,0	0,965	55,0	0,772
60,0	6,068	60,0	0,960	52,5	1,297	60,0	0,839	55,0	9,779	60,0	0,977	60,0	0,759
65,0	2,390	65,0	0,945	55,0	1,159	65,0	0,877	60,0	10,942	65,0	0,990	65,0	0,740
70,0	3,425	70,0	1,016	57,5	0,791	70,0	0,891	65,0	4,353	70,0	1,027	70,0	0,728
72,5	3,400	75,0	1,006	60,0	0,786	75,0	0,894	70,0	5,990	75,0	1,062	75,0	0,798
75,0	4,793	80,0	1,029	62,5	0,791	80,0	0,912	72,5	7,639	80,0	1,086	80,0	0,802
80,0	2,337	85,0	1,070	65,0	1,039	85,0	0,938	75,0	8,713	85,0	1,144	85,0	0,781
85,0	2,253	90,0	0,987	67,5	1,469	90,0	0,860	80,0	4,112	90,0	1,079	90,0	0,769
90,0	2,968	95,0	1,111	70,0	0,831	95,0	0,964	85,0	3,203	95,0	1,070	95,0	0,774
95,0	1,791	100,0	1,127	72,5	0,941	100,0	0,993	90,0	4,344	100,0	1,205	100,0	0,804
97,5	1,588	110,0	1,118	75,0	1,259	110,0	0,999	95,0	2,513	110,0	1,152	110,0	0,887
100,0	1,841	120,0	1,048	77,5	1,564	120,0	0,894	100,0	2,465	120,0	1,054	120,0	0,810
105,0	1,828	140,0	1,110	80,0	1,583	140,0	1,002	105,0	2,577	140,0	1,103	140,0	0,910
110,0	2,137	160,0	1,131	82,5	1,581	160,0	1,047	110,0	3,264	160,0	1,089	160,0	0,994
115,0	2,629	180,0	1,145	85,0	1,821	180,0	1,084	115,0	3,132	180,0	1,079	180,0	1,001

A capacidade calorífica no estado sólido foi determinada para sete dos oito complexos estudados, visto que o complexo $Tm(thd)_3bipy$ iniciou a reação de decomposição térmica a $45,2^{\circ}C$ o que impossibilitou a obtenção de dados suficientes para determinação deste parâmetro no complexo.

Analisando os dados apresentados na Tabela 4.46 pode-se verificar que os complexos $Sm(thd)_3phen$, $Gd(thd)_3phen$ e $Er(thd)_3phen$ apresentaram capacidades caloríficas próximas de $1,0 J.g^{-1}K^{-1}$ na faixa de temperatura estudada. Observa-se ainda que de forma geral houve aumento dos valores de capacidade calorífica destes complexos em função do aumento da temperatura.

Para o complexo $Tm(thd)_3phen$ os valores de capacidade calorífica situaram-se entre $0,728$ e $1,001 J.g^{-1}K^{-1}$ para as temperaturas estudadas, também foi observado a tendência deste parâmetro aumentar com o aumento da temperatura.

Com relação aos complexos sintetizados com $bipy$ observa-se que ocorreu uma variação bem mais acentuada nos valores de capacidade calorífica em função da temperatura. Para os complexos $Sm(thd)_3bipy$ e $Er(thd)_3bipy$ a variação foi de aproximadamente $1,6-6,1 J.g^{-1}K^{-1}$ e $2,5-10,9 J.g^{-1}K^{-1}$, respectivamente.

4. 4. Parâmetros Termodinâmicos de Ativação

Os parâmetros termodinâmicos de ativação obtidos para a decomposição térmica dos complexos dos complexos foram calculados a partir da energia de ativação obtida pelo método não-isotérmico proposto por COATS e REDFERN (1964) à taxa de aquecimento de $10^{\circ}C.min^{-1}$. Na Tabela 4.47 são apresentados os parâmetros termodinâmicos obtidos para os complexos estudados neste trabalho.

TABELA 4.47. Parâmetros termodinâmicos de ativação para os complexos sintetizados.

Complexo	T _{pico} (K)	ΔH* (kJ.mol ⁻¹)	ΔS*(J.mol ⁻¹ .K ⁻¹)	ΔG* (kJ.mol ⁻¹)
Sm(thd) ₃ bipy	533,2	108,16	-89,71	155,99
Sm(thd) ₃ phen	596,2	122,20	-88,23	174,80
Gd(thd) ₃ bipy	529,0	114,01	-76,34	154,39
Gd(thd) ₃ phen	592,6	123,22	-85,14	173,68
Er(thd) ₃ bipy	510,9	102,93	-89,42	148,61
Er(thd) ₃ phen	578,2	127,33	-71,86	168,88
Tm(thd) ₃ bipy	507,6	87,57	-81,58	128,97
Tm(thd) ₃ phen	567,9	139,28	-44,97	164,82

Conforme os dados apresentados na Tabela 4.47, pode se constatar que os valores de entropia de ativação (ΔS^*) para todos os complexos foram negativos. Os valores negativos da entropia de ativação indicam que a decomposição no estado ativado possui uma estrutura mais ordenada que antes da decomposição térmica dos complexos e que as reações no estado ativado são mais lentas do que o normal (NAIR e RADHAKRISHNAN, 1997).

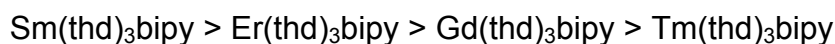
Capítulo 5

5. Conclusões

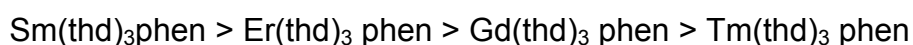
Foram sintetizados oito novos complexos mistos de lantanídeos (Sm^{+3} , Gd^{+3} , Er^{+3} e Tm^{+3}) com a β -dicetona 2,2,6,6-tetrametil-3,5-heptanodiona e os ligantes 2,2-bipiridina ou 1,10-fenantrolina. Após a síntese, caracterização e estudo cinético por termogravimetria não-isotérmica e isotérmica dos complexos obtidos neste trabalho, foi possível concluir que:

- ✓ os complexos obtidos em forma de pó, são insolúveis em água, mas são solúveis em solventes orgânicos, como álcool e acetona à temperatura de 25°C à concentração de 5g.L⁻¹;
- ✓ a análise elementar (carbono, hidrogênio e nitrogênio) e a análise do teor do íon lantanídeo nos complexos estão em boa concordância com as fórmulas gerais propostas ($\text{Ln}(\text{thd})_3\text{L}$), onde Ln representa o íon lantanídeo, thd o íon β -dicetonato e L representa a 2,2-bipiridina ou 1,10-fenantrolina;
- ✓ os espectros eletrônicos de absorção na região do UV-visível dos complexos são praticamente superposições das bandas dos respectivos ligantes livres, sendo observado apenas um pequeno deslocamento dos complexos em relação aos ligantes livres, o que pode ser atribuído à coordenação do ligante;
- ✓ os espectros vibracionais na região do IV indicam que a β -dicetona (thd) se coordena aos íons lantanídeos pelos átomos de oxigênio, o que ficou constatado pelo aparecimento das bandas características da β -dicetona. Com relação aos ligantes bipy e phen verificou-se que a ligação ocorre através dos átomos de nitrogênio da piridina;

- ✓ os complexos estudados neste trabalho iniciam a reação de decomposição térmica no estado sólido. Baseado na temperatura inicial de decomposição pode-se sugerir a seguinte ordem de estabilidade térmica para os complexos sintetizados com bipy:



- ✓ com relação aos complexos sintetizados com phen, a ordem de estabilidade térmica obtida foi:



- ✓ o modelo que melhor se ajustou aos dados termogravimétricos não-isotérmicos para todos os complexos foi o modelo R1, com exceção dos complexos $\text{Tm}(\text{thd})_3\text{phen}$, cujo melhor modelo foi o R2, ambos os modelos são baseados em modelos geométricos com crescimento nuclear unidimensional para R1 e bidimensional para R2;
- ✓ comparando se os dados obtidos por TAVARES (1998) e SANTOS (1999) para a estabilidade térmica dos complexos do tipo $\text{Ln}(\text{thd})_3$ e os valores obtidos neste trabalho, constata-se que a inserção de um outro ligante na esfera de coordenação do metal contribuiu para o aumento da estabilidade térmica dos complexos sintetizados, exceção feita aos complexos $\text{Gd}(\text{thd})_3\text{bipy}$ e $\text{Tm}(\text{thd})_3\text{bipy}$ que iniciaram a reação de decomposição térmica numa temperatura menor que a dos complexos citados;
- ✓ com relação à termogravimetria isotérmica os modelos escolhidos para representar a reação de decomposição térmica dos complexos também foram os modelos R1 e R2. Sendo que apenas o complexo $\text{Sm}(\text{thd})_3\text{phen}$ ajustou se melhor ao modelo R1, para os demais complexos foi escolhido o modelo R2;

- ✓ os valores de energia de ativação apresentaram boa concordância entre os diferentes métodos utilizados. Sendo que os valores de energia de ativação obtidos pelo método de Coats-Redfern a $15^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ se aproximaram mais dos valores obtidos pelo método isotérmico;
- ✓ os valores de entropia de ativação (ΔS^*) para todos os complexos foram negativos, o que indica que a decomposição no estado ativado possui uma estrutura mais ordenada que antes da decomposição térmica dos complexos.

Perspectivas futuras

Visando dar continuidade a este trabalho, sugerem-se as seguintes propostas:

- ✓ sintetizar novos complexos do tipo $\text{Ln}(\text{thd})_3\text{L}$ utilizando os demais íons lantanídeos, principalmente os íons európio e térbio, já que apresentam excelentes propriedades luminescentes;
- ✓ estudar as interações dos complexos com os ligantes em solução através de calorimetria objetivando a determinação dos parâmetros termodinâmicos, como energia de dissociação da ligação lantanídeo – oxigênio;
- ✓ realizar o estudo cinético da decomposição isotérmica e não-isotérmica utilizando amostras com controle granulométrico, visto que todos os complexos iniciaram a reação de decomposição térmica no estado sólido. Recomenda-se ainda, estudar a influência da atmosfera do forno;
- ✓ realizar os estudos espectroscópicos dos complexos estudados neste trabalho para determinação dos rendimentos quânticos.

Capítulo 6

6. Referências Bibliográficas

1. ALEXANDER, V. Design and synthesis of macrocyclic ligands and their complexes of lanthanides and actinides. *Chemical Reviews*, 95 (2) (1995) 273-342.
2. ALVES JR., S. Estudos espectroscópicos de complexos mistos de β -dicetonas com íons lantanídeos (III), Tese de Doutorado, UFPE, 1998.
3. ANDRADE, A.V.M.; COSTA JR., N.B.; SIMAS, A.M.; LONGO, R.L.; MALTA, O.L.; DE SÁ, G.F. Uma metodologia para o projeto teórico de conversores moleculares de luz. *Química Nova*, 21 (1) (1998) 51-59.
4. BATISTA, H.J.; ANDRADE, A.V.M.; LONGO, R.L.; SIMAS, A.M.; DE SÁ, G.F.; THOMPSON, L.C. Synthesis, crystal structure determination and theoretical prediction of the structure and electronic spectrum of $\text{Eu}(\text{btfa})_3\text{bipy}$. *Journal of Luminescence*, 72-74 (1997) 159-161.
5. BELLUSCI, A.; BARBERIO, G.; CRISPINI, A.; GHEDINI, M.; DEDA, M.L.; PUCCI, D. Synthesis and Luminescent Properties of Novel Lanthanide(III) β -Diketone Complexes with Nitrogen *p,p'*-Disubstituted Aromatic Ligands. *Inorganic Chemistry*, 44 (2005) 1818 -1825.
6. BESSONOV, A.A.; FEDOSSEEV, A.M.; KRUPA, J.-C.; SHIROKOVA, I.B.; BUDANTSEVA, N.A. Rare earth tungsten bronzes: a new method of synthesis. Perspectives for their application as inert matrices for transmutation of long-life actinide elements. *Journal of Solid State Chemistry*, 169 (2002) 182-188.
7. BLEIC, D.; ZIVROVIK, Z.D.; MARTINOVIK, M. A new method for the determination of reaction kinetics from DTA and TG curves. Part I. Definition of the method. *Thermochimica Acta*, 60 (1) (1983) 61-68.

8. BOUDREAUX, E.A.; CHEN, W.G. Thermochemistry of 2,2,6,6-tetramethyl-3,5-heptanedione chelates of lanthanide group elements. *Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry*, 39 (1977) 595-598.
9. BRITO, H.F.; MALTA, O.L.; SOUZA, L.R.; MENEZES, J.F.S.; CARVALHO, C.A.A. Luminescence of the films of europium (III) with thenoyltrifluoroacetate and macrocyclics. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 247 (1999) 129-133.
10. BÜNZLI, J.C.; CHOPPIN, G.R. Lanthanides probe in life, Medical and Environmental Science, Eds. Elsevier, Amsterdam, 1989.
11. CARCELLI, M.; IANELLI, S.; PELAGATTI, P.; PELIZZI, G.; ROGOLINO, D.; SOLINAS, C.; TEGONI, M. Synthesis and characterization of new lanthanide complexes with hexadentate hydrazonic ligands. *Inorganica Chimica Acta*, 358 (2005) 903-911.
12. CHEN, S.; XIE, G.; FAN, G.; GAO, S.; SHI, Q. Thermochemistry of the ternary complex $\text{Eu}(\text{Et}_2\text{dte})_3(\text{phen})$. *Journal of Chemical Thermodynamics*, 37 (2005) 397-404.
13. CHU, B.; LI, W.L.; WEI, H.Z.; WANG, D.Y.; LI, M.T.; ZHANG, Z.Q.; HU, Z.Z.; LEE, C.S.; LEE, S.T. Photovoltaic effects of diodes containing lanthanide complexes. *Journal of Alloys and Compounds*, 389 (2005) 252-255.
14. COATS, A.W.; REDFERN, J.P. Kinetic parameters from thermogravimetric data. *Nature*, 201 (1964) 68-69.
15. COTTON, F.A.; WILKINSON, G. Advanced inorganic chemistry. John Wiley & Sons, New York, 1980.
16. CRAMER, R.E.; FURUIKE, C.K.; DUBOIS, R. Comments on the sensitivity of lanthanide-induced shifts to the metal substrate distance. *Journal of Magnetic Resonance*, 19 (1969) 382-384.

17. CURTIS, J.M.; DERRICK, P.J.; SCHNELL, A.; CONSTANTIN, E.; GALLAGHER, R.T.; CHAPMAN, J.R. Electrospray mass spectrometry of lanthanide β -diketone complexes Part 1. Ligand exchange processes involving acetate ions and Ln(thd)₃ complexes (Ln=Eu, Gd, Yb; THD=2,2,6,6-tetramethyl-3,5-heptanedione). *Inorganica Chimica Acta*, 201 (1992) 197-201.
18. DE SÁ, G.F.; ALVES JR, S.; SILVA, B.J.P.; SILVA JR., E.F. A novel fluorinated Eu(III) β -diketone complex as thin film for optical device applications. *Optical Materials*, 11 (1998) 23-28.
19. DE SÁ, G.F.; MALTA, O.L.; MELLO DONEGÁ, C.; SIMAS, A.M.; LONGO, R.L.; SANTA-CRUZ, P.A.; SILVA JR., E.F. Spectroscopic properties and design of highly luminescent lanthanide coordination complexes. *Coordination Chemistry Reviews* 196 (1) (2000) 165-195.
20. DOLLIMORE, D.; GAMLEM, G.A.; TAYLOR, T.J. Mass spectrometric evolved gas analysis – an overview. *Thermochimica Acta*, 75 (1-2) (1984) 59-69.
21. DOLLIMORE, D. The applications of thermal analysis in studying the thermal decomposition of solids. *Thermochimica Acta*, 203 (1992) 7-23.
22. DONG, D.; JIANG, B. Preparation and luminescence properties of ternary europium complex and its silica-based composites. *Materials Chemistry and Physics*, 78 (2002) 501-506.
23. DOPPELT, P. Why is coordination chemistry stretching the limits of microelectronics technology? *Coordination Chemistry Reviews*, 178-180 (2) (1998) 1785-1809.
24. DREW, M.G.B.; FOREMAN, M.R.StJ.; HUDSON, M.J.; KENNEDY, K.F. Structural studies of lanthanide complexes with tetradentate nitrogen ligands. *Inorganica Chimica Acta*, 357 (2004) 4102-4112.
25. FAN, X.; WANG, Z.; WANG, M. Luminescence behavior of the Eu(TTFA)₃ and TbSSA co-doped xerogel. *Journal of Luminescence*, 99 (2002) 247-254.

26. FARIAS, R.F. Para gostar de ler a história da química. Editora Átomo, Campinas/SP, 2003.
27. FARIAS, R.F.; AIROLDI, C.; SCATENA JR., H. Empirical correlations involving calorimetric, thermogravimetric and infrared data for zinc halides adducts. *Polyhedron*, 00 (2002) 1-5.
28. FAUSTINO, W.M.; ROCHA, G.B.; GONÇALVES E SILVA, F.R.; MALTA, O.L.; DE SÁ, G.F.; SIMAS, A.M. Design of ligands to obtain lanthanide ion complexes displaying high quantum efficiencies of luminescence using the sparkle model. *Journal of Molecular Structure*, 527 (2000) 245-251.
29. FERNÁNDEZ, J.F.; SÁNCHEZ, C.R. Simultaneous TDS–DSC measurements in magnesium hydride. *Journal of Alloys and Compounds*, 356-357 (2003) 348-352.
30. FERRILLO, R.G.; GRANZOW, A. A thermogravimetric study of the flame retardant system cyagard RF-1/ammonium polyphosphate. *Thermochimica Acta*, 38 (1980) 27-36.
31. FLYNN, J.H. Thermal analysis kinetics – past, present and future. *Thermochimica Acta*, 203 (1992) 519-526.
32. GALWEY, A.K. Is the science of thermal analysis kinetics based on solid foundations? A literature appraisal. *Thermochimica Acta*, 413 (2004) 139-183.
33. GAMEIRO, G.F.; SILVA JR., E.F.; ALVES JR., S.; DE SÁ, G.F.; SANTA-CRUZ, P.A. Molecular dosimeter developed from high efficient rare-earth complexes: UV-A, UV-B and UV-C responses. *Material Science Forum*, 315-317 (1999) 249-256.
34. GIERA, E. Standard molar enthalpies of formation of eight lanthanide(III) 2,2,6,6-tetramethyl-3,5-heptanedione chelates in the crystalline and gaseous states: mean Ln–O bond dissociation enthalpies. *Journal of Chemistry Thermodynamics*, 32 (2000) 821-833.

35. GIOLITO, I.; IANASHIRO, M. *Cerâmica*, 34 (225) (1988) 163.
36. GOICOECHEA, H.; ROY, B.C.; SANTOS, M.; CAMPIGLIA, A.D.; MALLIK, S. Evaluation of two lanthanide complexes for qualitative and quantitative analysis of target proteins via partial least squares analysis. *Analytical Biochemistry*, 336 (2005) 64-74.
37. GUINHOS, F.C.; NÓBREGA, P.C.; SANTA-CRUZ, P.A. Compositional dependence of up-conversion process in Tm^{3+} - Yb^{3+} codoped oxyfluoride glasses and glass-ceramics. *Journal of Alloys and Compounds*, 323-324 (2001) 358-361.
38. HALL, B.J.; BRODBELT, J.S. Study of diketone/metal ion complexes by electrospray ionization mass spectrometry: influence of keto-enol tautomerism and chelation. *Journal of American Society for Mass Spectrometry*, 10 (1999) 402-413.
39. HATAKEYAMA, T. AND QUINN, F.X. Thermal Analysis: Fundamentals and applications to polymer science. New York, John Wiley and Sons, 1994.
40. HIRAYAMA, C.; CHARLES, R.G.; STRAW, R.D.; SULLIVAN, P.G. Mass spectra of tris-2,2,6,6-tetramethyl-3,5-heptanodinegadolinium. *Thermochimica Acta*, 88 (1985) 407-414.
41. HOROWITZ, H.H.; METZGER, G. A new analysis of thermo gravimetric traces. *Analytic Chemistry*, 35 (1963) 1464-1468.
42. HOARE, I.C.; HURST, H.J. The evaluation of kinetics parameters from thermogravimetric curves. *Thermochimica Acta*, 203 (1992) 127-135.
43. HOLLAND, B.J.; HAY, J.N. The value and limitations of non-isothermal kinetics in the study of polymer degradation. *Thermochimica Acta*, 388 (2002) 253-273.
44. HOUSE JR., J. E.; BECK, D. G. Sensitivity of the mechanism determined by isothermal methods to errors in α . *Thermochimica Acta*, 156 (1989) 101-106.

45. HURST, H. J. The thermal decomposition of magnesite in nitrogen. *Thermochimica Acta*, 189 (1991) 91-96.
46. JIN, Q.H.; RICARD, L.; NIEF, F. Lanthanide complexes with a chelation methylenediphosphonate. *Polyhedron*, 24 (2005) 549-555.
47. KREMER, C.; TORRES, J.; DOMÍNGUEZ, S.; MEDEROS, A. Structure and thermodynamic stability of lanthanide complexes with amino acids and peptides. *Coordination Chemistry Review*, 249 (2005) 567-590.
48. KÖRBL, J.; PIRIBIL, R. Xilenol orange: new indicator for EDTA titration, Ed. Chemist analiyst, New Jersey, 1990.
49. KRÜGER, P. On the relation between non-isothermal and isothermal Kolmogorov-Johnson-Mehl-Avrami crystallization kinetics. *Journal Physic Chemistry Solids*, 54 (11) (1993) 1549-1555.
50. KURUP, M.R.P.; LUKOSE, E.; MURALEEDHARAN, K. Synthesis, characterization and thermal studies of some iron(III) complexes of vanillin oxime. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 59 (2000) 815-825.
51. LEES, A.M.J.; PLATT, A.W.G. Preparation and strutures of polimeric lanthanide nitrate complexes of $\text{CH}_3\text{C}[\text{CH}_2\text{P}(\text{O})\text{Ph}_2]_3$. *Polyedron*, 24 (2005) 427-433.
52. LEHN, J.M. Supramolecular Chemistry: concepts and perspectives, VCH, Weinheim, 1995.
53. L'VOV, B.V. The physical approach to the interpretation of the kinetics and mechanisms of the thermal decomposition of solids: the state of the art. *Thermochimica Acta*, 373 (2001) 97-124.
54. LIU, S.G.; LIU, W.; ZUO, J.L.; LI, Y.Z.; YOU, X.Z. Synthesis, structure and luminescent properties of lanthanide (III) polymeric complex constructed by citric acid. *Inorganic Chemistry Communications*, 8 (2005) 328-330.

55. LI, C.R.; TANG, T.B. A new method for analysing non-isothermal thermoanalytical data from solid-state reactions. *Thermochimica Acta*, 325 (1999) 43-46.
56. LI, H.R.; ZHANG, H.J.; MENG, Q.G.; FU, L.S.; LIN, J. Luminescence properties of lanthanide complexes doped in hybrid material from tetraethoxysilane and 3-glycidioxypropyl-trimethoxysilane. *Materials Letters*, 56 (2002a) 624-627.
57. LI, H.R.; FU, L.S.; LIN, J. ZHANG, H.J. Luminescence properties of transparent hybrid thin film covalently linked with lanthanide complexes. *Thin Solid Films*, 416 (2002b) 197-200.
58. LOPES, W.S.; MORAIS, C.R.S.; SOUZA, A.G.; LEITE, V.D. Synthesis and non-isothermal kinetic study of the thermal decomposition of gadolinium(III) complexes. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 79 (2005) 343-347.
59. LYON, R.E. An integral method of nonisothermal kinetic analysis. *Thermochimica Acta*, 297 (1997) 117-124.
60. MADHUSUDANAN, P.M.; KRISHNAN, K.; NINAN, K.N. New equations for kinetics analysis of non-isothermal reactions. *Thermochimica Acta*, 221 (1993) 13-21.
61. MEI, L. The cyanosilylation of prochiral aldehydes catalyzed by lanthanide complexes. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 227 (2005) 183-186.
62. MOELLER, T. The chemistry of the lanthanides, Pergamon Texts in Inorganic Chemistry, Vol. 26, Pergmon Press, New York, 1975.
63. MORAIS, C.R.S. Síntese, caracterização e estudo cinético da termodecomposição de complexos de íons lantanídeos (III) com β -dicetonas e ligantes mistos. Tese de Doutorado, UFPE, 2002.
64. MORAIS, C.R.S.; SOUZA, A.G.; SANTA-CRUZ, P.A. Kinetic study of the thermal decomposition of Eu^{3+} with β -diketone ligands and 1,10-phenanthroline or 2,2-dipyridine. *Journal of Alloys and Compounds*, 344 (2002) 101-104.

65. MORAIS, C.S.M.; LOPES, W.S.; SOUZA, A.G.; SANTA-CRUZ, P.A. Synthesis, characterization and thermal decomposition of samarium complexes. *Journal of metastable and nanocrystalline materials*, 20-21 (2004) 462-467.
66. MOTHÉ, C.G.; AZEVEDO, A.D. Análise térmica de materiais. iEditora, São Paulo, 2002.
67. MU, P.; WANG, R.; ZHAO, L.; ZHU, Z.; GUO, Y. Studies on the non-isothermal kinetics of thermal decomposition of binuclear europium *m*-methyl benzoate ternary complex with 1,10-phenantroline. *Thermochimica Acta*, 306 (1997) 77-80.
68. NAKAMOTO, K. Infrared spectra of inorganic and coordination compounds, Wiley Interscience, New York, 1970.
69. NAIR, M.K.M.; RADHAKRISHNAN, P.K. Thermal decomposition kinetics and mechanism of lanthanide perchlorate complexes of 4-N-(4'-antipyrylmethylidene)aminoantipyrine. *Thermochimica Acta*, 292 (1997) 115-122.
70. NOVA, S.P.V.; PEREIRA, G.A.L.; DE SÁ, G.F.; ALVES JR., S.; BAZIN, H.; AUTIERO, H.; MATHIS, G. Síntese e propriedades espectroscópicas de criptatos de lantanídeos do tipo $[Ln-(bipy)_2py(CO_2Et)_2]^{3+}$. *Química Nova*, 27 (5) (2004) 709-714.
71. NUNES, L.M. Cinética da decomposição térmica de complexos dialquilditiocarbomatos de cádmio (II) no estado sólido, Dissertação de Mestrado, UFPB, 1995.
72. OGDEN, M.I.; SKELTON, B.W.; WHITE, A.H. Synthesis and structural studies of a lanthanide complex of a calyx[4]arene tris-amide. *Comptes Rendus Chimie*, 8 (2005)181-187.
73. OKADA, K.; WANG, Y.F.; NAKAYA, T. A novel red organic electroluminescent device using Eu complex as an emitting layer. *Synthetic Metals*, 97 (1998) 113-116.

74. OURIQUES, H.R.C. Comportamento térmico, estimativa de parâmetros cinéticos não-isotérmicos e mecanismos de reação de cloretos de dialquilamônio por TG e DSC, Dissertação de Mestrado, UFPB, 1995.
75. OZAWA, T. Bulletin of the Chemical Society of Japan, 38 (1965) 1881.
76. PÄIVÄSAARI, J.; PUTKONEN, M.; NIINISTÖ, L. A comparative study on lanthanide oxide thin films grown by atomic layer deposition. *Thin Solid Films*, 472 (2005) 275-281.
77. PARK, J.W.; KIM, J.T.; KOO, S.M.; KIM, C.G.; KIM, Y.S. Strontium β -diketonate complexes with polyamine donor ligands: the synthesis and structural characterization of $[\text{Sr}(\text{thd})_2(\text{L})]_n$ ($n = 2$; L = diethylenetriamine, $n = 1$; L = triethylenetetramine, tetraethylenepentamine and tris(2-aminoethyl)amine) complex. *Polyhedron*, 19 (2000) 2547-2555.
78. PAVIA, D.L.; LAMPMAN, G.M.; KRIZ, G.S. Introduction to spectroscopy: a guide for students of organic chemistry. Second Edition, Harcourt Brace College Publishers, New York, 1996.
79. PETTINARI, C.; MARCHETTI, F.; CINGOLANI, A.; DROZDOV, A.; TROYANOV, S.I.; TIMOKHIN, I.; VERTLIB, V. Lanthanide metal complexes containing the first structurally characterized β -diketonate acid stabilized by hydrogen bonding. *Inorganic Chemistry Communications*, 6 (2003) 48–51.
80. PETTINARI, C.; MARCHETTI, F.; CINGOLANI, A.; DROZDOV, A.; TIMOKHIN, I.; TROYANOV, S.; TSARYUK, V.; ZOLIN, V. Syntheses, structural and spectroscopic investigation (IR, NMR, and luminescence) of new terbium and europium acylpyrazolonates. *Inorganica Chimica Acta*, 357 (2004) 4181-4190.
81. PRASAD, T.P.; KANUNGO, S.B.; RAY, H.S. Non-isothermal kinetics: some merits and limitations. *Thermochimica Acta*, 203 (1992) 503-514.

82. QUICI, S.; CAVAZZINI, M.; MARZANNI, G.; ACCORSI, G.; ARMAROLI, N.; VENTURA, B.; BARIGELLETTI, F. Visible and Near-Infrared Intense Luminescence from Water-Soluble Lanthanide [Tb(III), Eu(III), Sm(III), Dy(III), Pr(III), Ho(III), Yb(III), Nd(III), Er(III)] Complexes. *Inorganic Chemistry*, 44 (2005), 529 -537.
83. QUICI, S.; MARZANNI, G.; FOMI, A.; ACCORSI, G.; BARIGELLETTI, F. New Lanthanide Complexes for Sensitized Visible and Near-IR Light Emission: Synthesis, ^1H NMR, and X-ray Structural Investigation and Photophysical Properties. *Inorganic Chemistry*, 43 (2004), 1294 -1301.
84. RANGEL, J.H.G.; OLIVEIRA, S.F.; ESPÍNOLA, J.G.P.; SOUZA, A.G. Kinetics of the thermal decomposition of *bis*(dialkyldithiocarbamate) of palladium(II) complexes in isothermal and nonisothermal conditions. *Thermochimica Acta*, 328 (1999) 187-194.
85. RAYNER-CANHAM, G. Descriptive inorganic chemistry. W. H. Freeman and Company, New York, 1996.
86. RIZZO, F.; PAPAGNI, A.; MEINARDI, F.; TURBINO, R.; OTTONELLI, M.; MUSSO, G.F.; DELLEPIANE, G. Novel lanthanide complexes for visible and IR emission. *Synthetic Metals*, 147 (2004) 143-147
87. SABBATINI, N.; GUARDIGLI, M.; LEHN, J.M. Luminescent lanthanide complexes as photochemical supramolecular devices. *Coordination Chemistry Reviews*, 123 (1993) 201-228.
88. SABBATINI, N.; GUARDIGLI, M.; MANET, I.; UNGARO, R.; CASNATI, A.; ZIESSEL, R.; ULRICH, G.; ASFARI, Z.; LEHN, J.M. Lanthanide complexes of encapsulating ligands: luminescent devices at the molecular level. *Pure Applied Chemistry*, 67 (1995) 135-140.
89. SALVADOR, A.R.; CALVO, E.G. Kinetic analysis of non-isothermal solid decomposition reactions. An approach to the treatment of experimental data. *Thermochimica Acta*, 203 (1992) 67-76.

90. SANTOS, J.G. Estudo cinético da reação de termodecomposição de complexos tris(2,2,6,6-tetrametil-3,5-heptadionato) lantanídeos (III), em condições isotérmicas e não-isotérmicas, Dissertação de Mestrado, UFPB, 1999.
91. SANTOS JR., L.S.S.; PETRUCELLI, G.P.; AIROLDI, C. Thermochemistry of 2,2,6,6-tetramethyl-3,5-heptanedione chelates of lanthanide group elements. *Polyhedron*, 18 (1999) 969-977.
92. SANTOS JR., L.S.S.; ROCA, S.; AIROLDI, C. Thermochemical studies of 2,2,6,6-tetramethyl-3,5-heptanedione chelates of scandium group elements. *Journal Chemistry Thermodynamics*, 29 (1997) 661-668.
93. SAREEN, V.; GUPTA, R. Studies in fluorinated 1,3-diketones and related compounds. Part XVIII. Synthesis of some new tris(1,3-diketonato) lantjanide complexes. *Journal of Fluorine Chemistry*, 76 (1996) 149-150.
94. SESTÁK, J. Errors of kinetic data obtained from thermogravimetric curves at increasing temperature. *Talanta*, 13 (1966) 567-579.
95. SHRIVER, D.F.; ATKINS, P.W. Química inorgânica. Tradução Gomes, M.A.B. et al., 3ª Edição, Bookman, Porto Alegre, 2003.
96. SILVA, M.C.D. Estudo termoanalítico e cinético dos complexos bis(dialquilditiocarbamato)Zn(II), Dissertação de Mestrado, UFPB, João Pessoa, 2000.
97. SILVA, S.A.; PRASAD, S.; SILVA, M.C.D.; FERNANDES JR., V.J.; ARAÚJO, A.S.; SINFÔNIO, F.S.M.; CONCEIÇÃO, M.M.; SOUZA, A.G. Thermal analysis of the power and the bran of algaroba. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 75 (2004) 411-471.
98. SNEZHKO, N.; MOROZ, S.; PETCHUROVA, N. Metal chelates of some β -diketones as volatile precursors. *Materials Science and Engineering*, B18 (1993) 230-231.

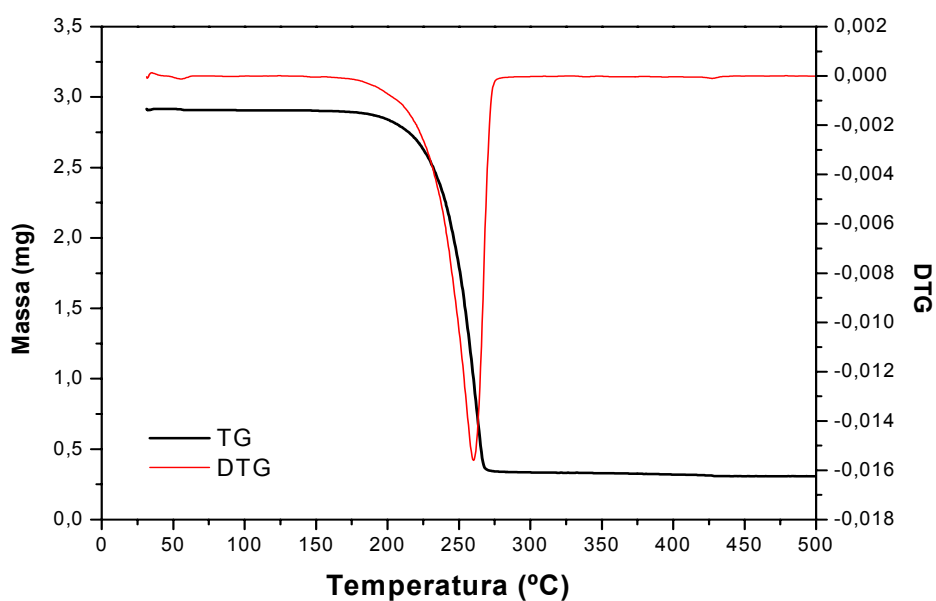
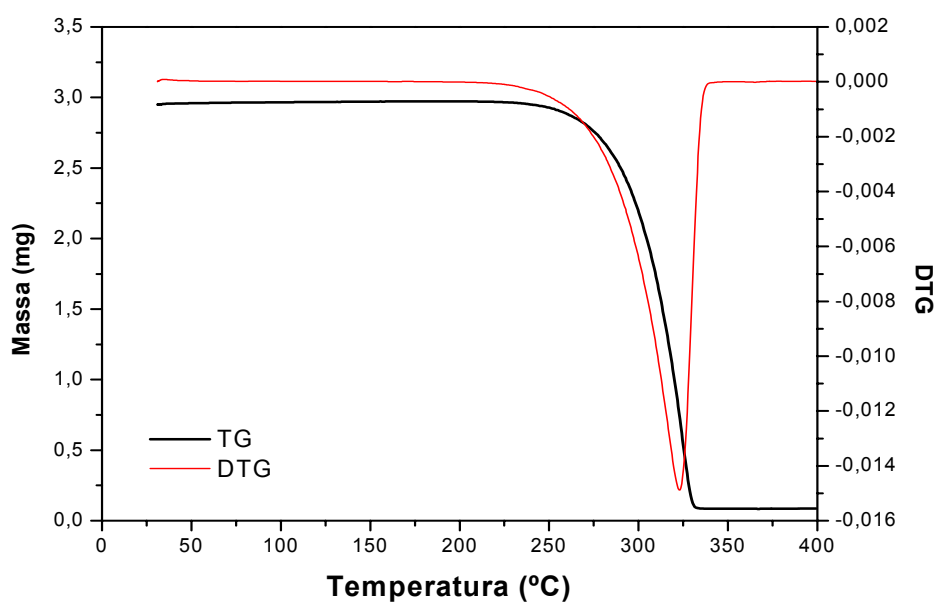
99. SOUZA, A.G.; TAVARES, M.L.A.; MELO, D.M.A.; CONCEIÇÃO, M.M.; ESPINOLA, J.G.P.; AIROLDI, C. Kinetic study of chelates of 2,2,6,6-tetramethyl-3,5-heptanedione with some lanthanide elements. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 67 (2002) 351-357.
100. STAVEREN, D.R.V.; ALBADA, G.A.V.; HAASNOOT, J.G.; KOOIJMAN, H.; LANFREDI, A.M.M.; NIEUWENHUIZEN, P.J.; SPEK, A.L.; UGOZZOLI, F.; WEYHERMÜLLER, T.; REEDIJK, J. Increase in coordination number of lanthanide complexes with 2,2'-bipyridine and 1,10-phenanthroline by using β -diketonates with electron-withdrawing groups. *Inorganica Chimica Acta*, 315 (2001) 163-171.
101. STRASKO, J.; OLSZAK-HUMIENIK, M.; MOZEJKO, J. Study of the mechanism and kinetic parameter of the thermal decomposition of cobalt sulphate hexahydrate. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 59 (2000) 935-942.
102. TANAKA, H.; OHSHIMA, S.C.; NEGITA, H. The problem of discerning kinetic models for solid decompositions from isothermal analyses. *Thermochimica Acta*, 53 (1982) 387-390.
103. TAVARES, M.L.A. Estudo cinético no estado sólido da termodecomposição de quelatos de 2,2,6,6-tetrametil-3,5-heptanodiona com elementos lantanídicos, em condições isotérmicas e não-isotérmicas, Dissertação de Mestrado, UFPB, João Pessoa, 1998.
104. THOMPSON, L.C. In Handbook on the Physics and Chemistry of de Rare Earths, Chapter 25, Gscheneider, K.A., Eyring, L. Eds., North-Holland, Amsterdam, 1979.
105. THOMPSON, L.C.; BERRY, S. Structure and emission spectrum of the o-phenanthroline adduct of tris(6-methyl-2,4-heptanedionato)europium(III). *Journal of Alloys and Compounds*, 323-324 (2001) 177-180.
106. TSUKUDA, T.; SUZUKI, T.; KAIZAKI, S. Synthesis, structure and magnetic properties of lanthanide (III) complexes with new imidazole-substituted imino nitroxide radical. *Inorganica Chimica Acta*, 358 (2005) 1253-1257.

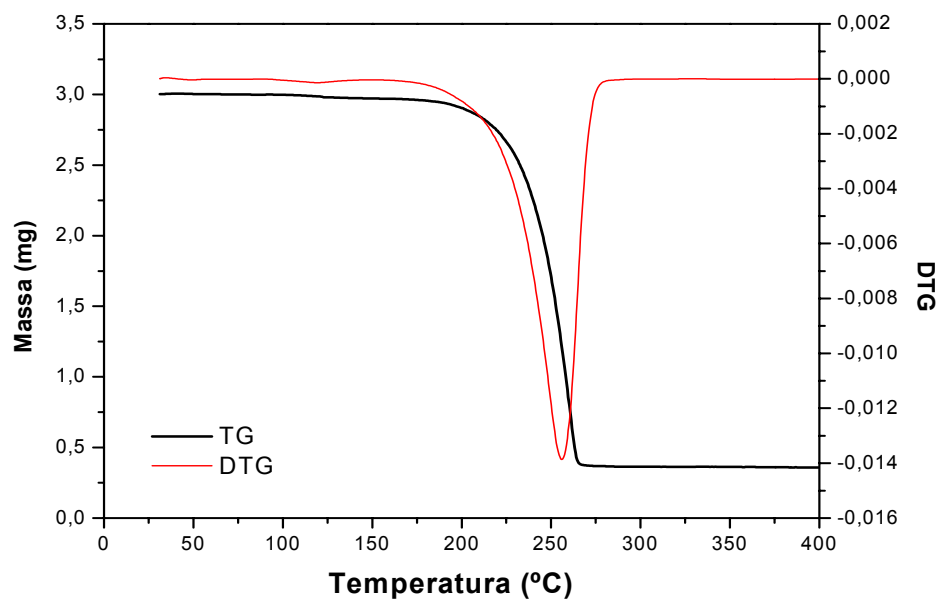
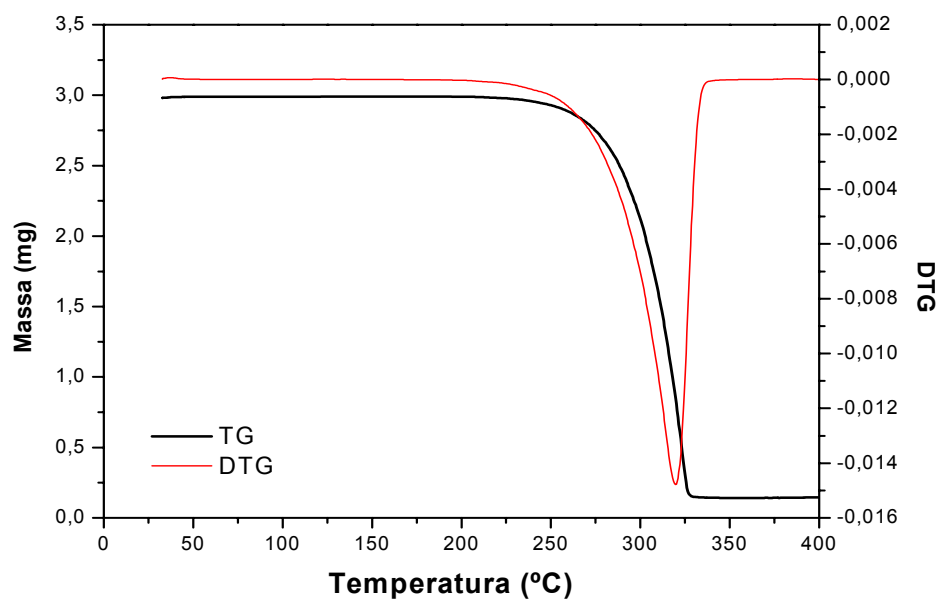
107. UMETANI, S.; KAWASE, Y.; LE, Q.T.H.; MATSUI, M. Role of the intramolecular hydrogen bond and ligand rigidity in the complexation of trifluoroacetylcyloalkanones with lanthanides: novel strategy for the design of ligands of high selectivity. *Inorganica Chimica Acta*, 267 (1998) 291-207.
108. URBANOVICI, E.; SEGAL, E. Iterative integral method to evaluate the classical non-isothermal kinetic parameters from a single curve obtained at constant heating rate using integration over small intervals of variables and the least-squares method. *Thermochimica Acta*, 141 (1989) 9-18.
109. VOGEL, A.I. Análise química quantitativa. Quinta edição. Rio de Janeiro, RJ. Editora Guanabara Koogan, 1992.
110. VAN KREVELEN, D.W.; VAN HEERDEN, C.; HUTJENS, F.J. Kinetics study by thermogravimetry. *Fuel*, 30 (1951) 253-258.
111. WENDLANT, W.W. Thermal Analyses, Third Edition. New York, Jonh Wiley and Sons, 1986.
112. WERTS, M.H.V.; HOFSTRAAT, J.W.; GEURTS, F.A.J.; VERHOEVEN, J.W. *Chemistry and Physics Letters*, 276 (1997) 196-201.
113. WU, F.B.; ZHANG, C. A new europium β -diketone chelate for ultrasensitive time-resolved fuorescence immunoassays. *Analytical Biochemistry*, 311 (2002) 57-67.
114. YOSHIDA, M. I. Cinética e mecanismo de reação de decomposição térmica no estado sólido: Influências e variações estruturais no ligante sobre os parâmetros cinéticos, Tese de Doutorado, ICEX-UFMG, Belo Horizonte, 1993.
115. YU, J.; ZHOU, L.; ZHANG, H.; ZHENG, Y.; LI, H.; DENG, R.; PENG, Z.; LI, Z. Efficient Electroluminescence from New Lanthanide (Eu^{3+} , Sm^{3+}) Complexes. *Inorganic Chemistry*, 44 (2005) 1611 -1618.
116. YUETAO, Y.; SHUYI, Z. Study of lanthanide complexes in silica gels by photoacoustic spectroscopy. *Materials Science and Engineering B*, 116 (2005) 82-86.

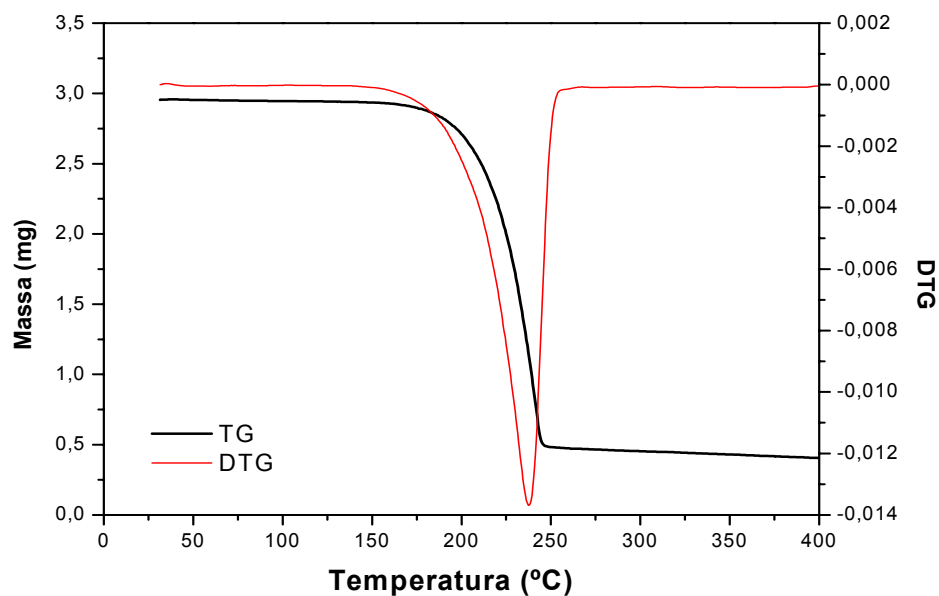
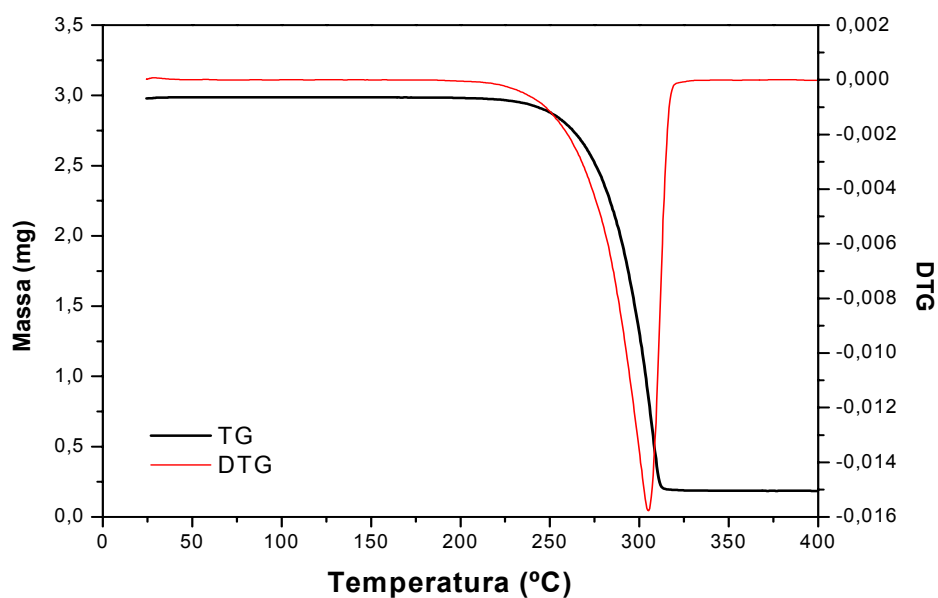
117. ZIESSEL, R.; CHARBONNIÈRE, L.J. Lanthanide probes for luminescence microscopy and anion sensing. *Journal of Alloys and Compounds*, 374 (2004) 283-288.
118. ZSAKÓ, J. Kinetic analysis of thermogravimetric data. *Journal of Physical Chemistry*, 72 (7) (1968) 2406-2411.

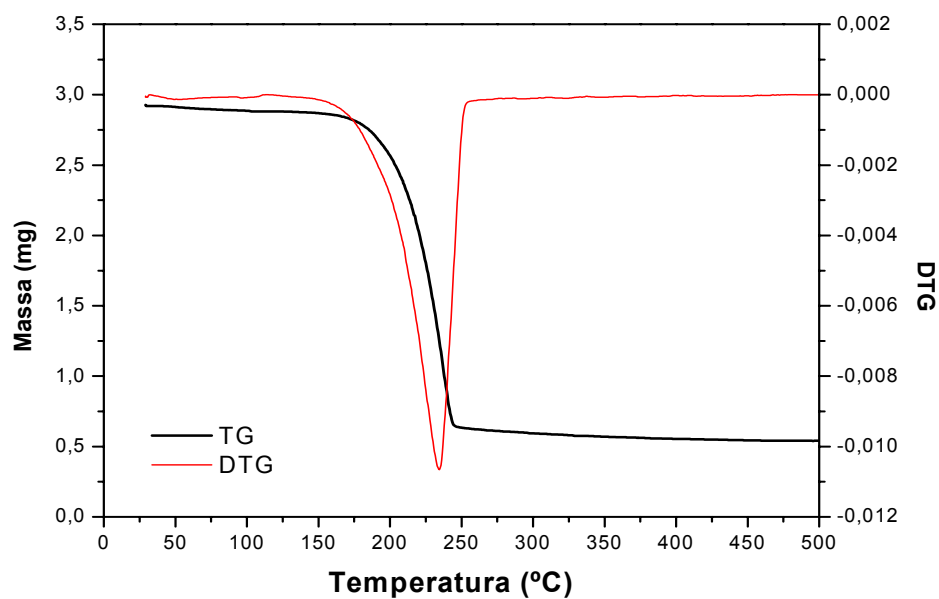
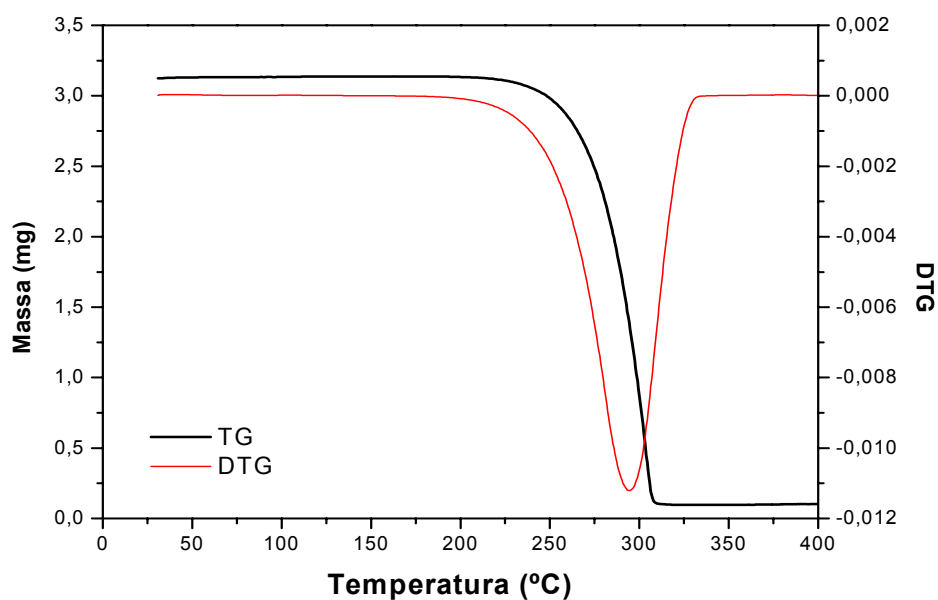
Capítulo 7

7.1. Sobreposição das curvas TG/DTG

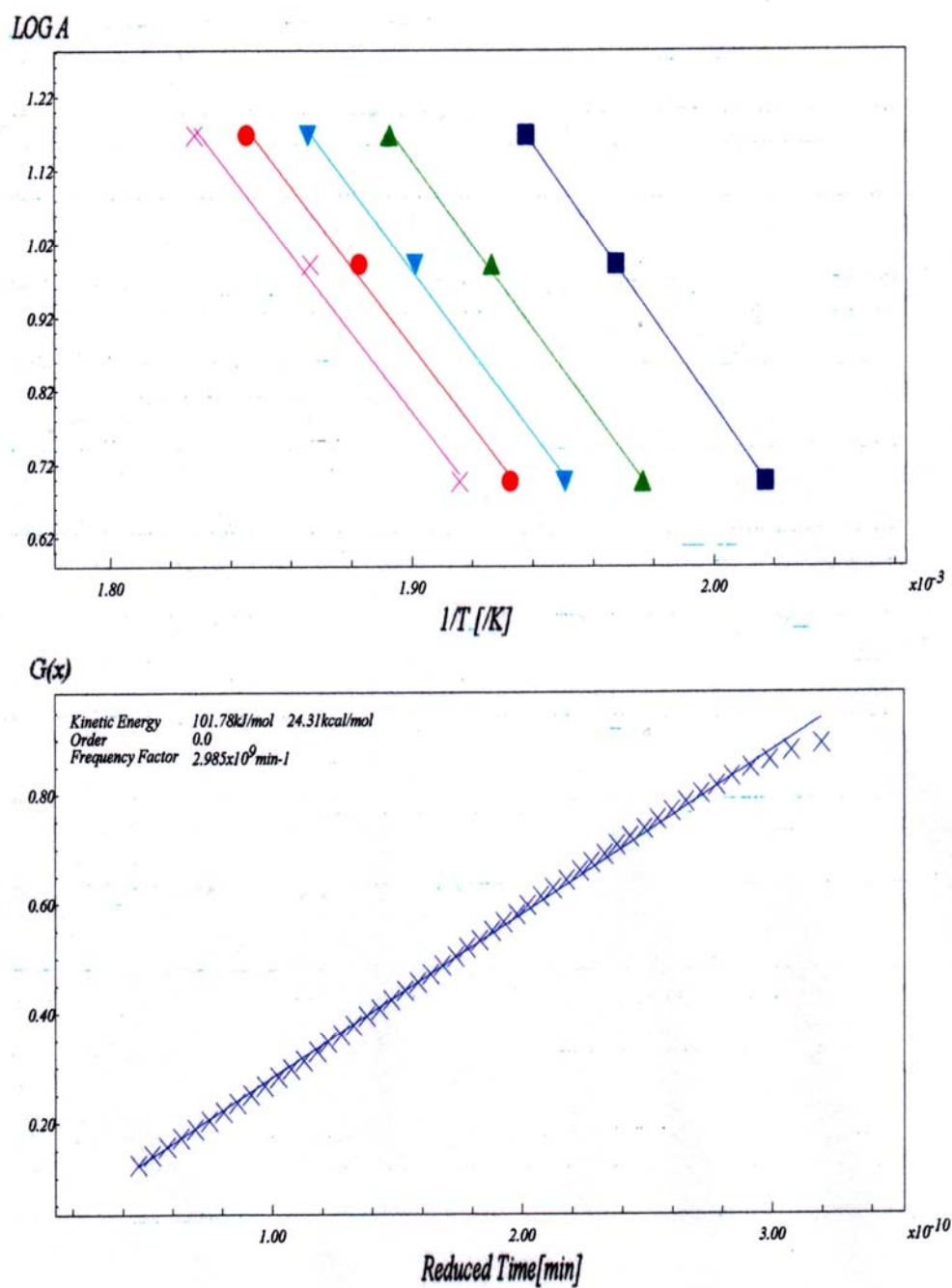
FIGURA 7.1. Sobreposição das curvas TG/DTG do complexo $\text{Sm}(\text{thd})_3\text{bipy}$.FIGURA 7.2. Sobreposição das curvas TG/DTG do complexo $\text{Sm}(\text{thd})_3\text{phen}$.

FIGURA 7.3. Sobreposição das curvas TG/DTG do complexo Gd(thd)₃bipy.FIGURA 7.4. Sobreposição das curvas TG/DTG do complexo Gd(thd)₃phen.

FIGURA 7.5. Sobreposição das curvas TG/DTG do complexo Er(thd)₃bipy.FIGURA 7.6. Sobreposição das curvas TG/DTG do complexo Er(thd)₃phen.

FIGURA 7.7. Sobreposição das curvas TG/DTG do complexo $Tm(thd)_3bipy$.FIGURA 7.8. Sobreposição das curvas TG/DTG do complexo $Tm(thd)_3phen$.

7.2. Aplicação do método de Ozawa

FIGURA 7.9. Aplicação do método de Ozawa para o complexo Sm(thd)₃bipy.

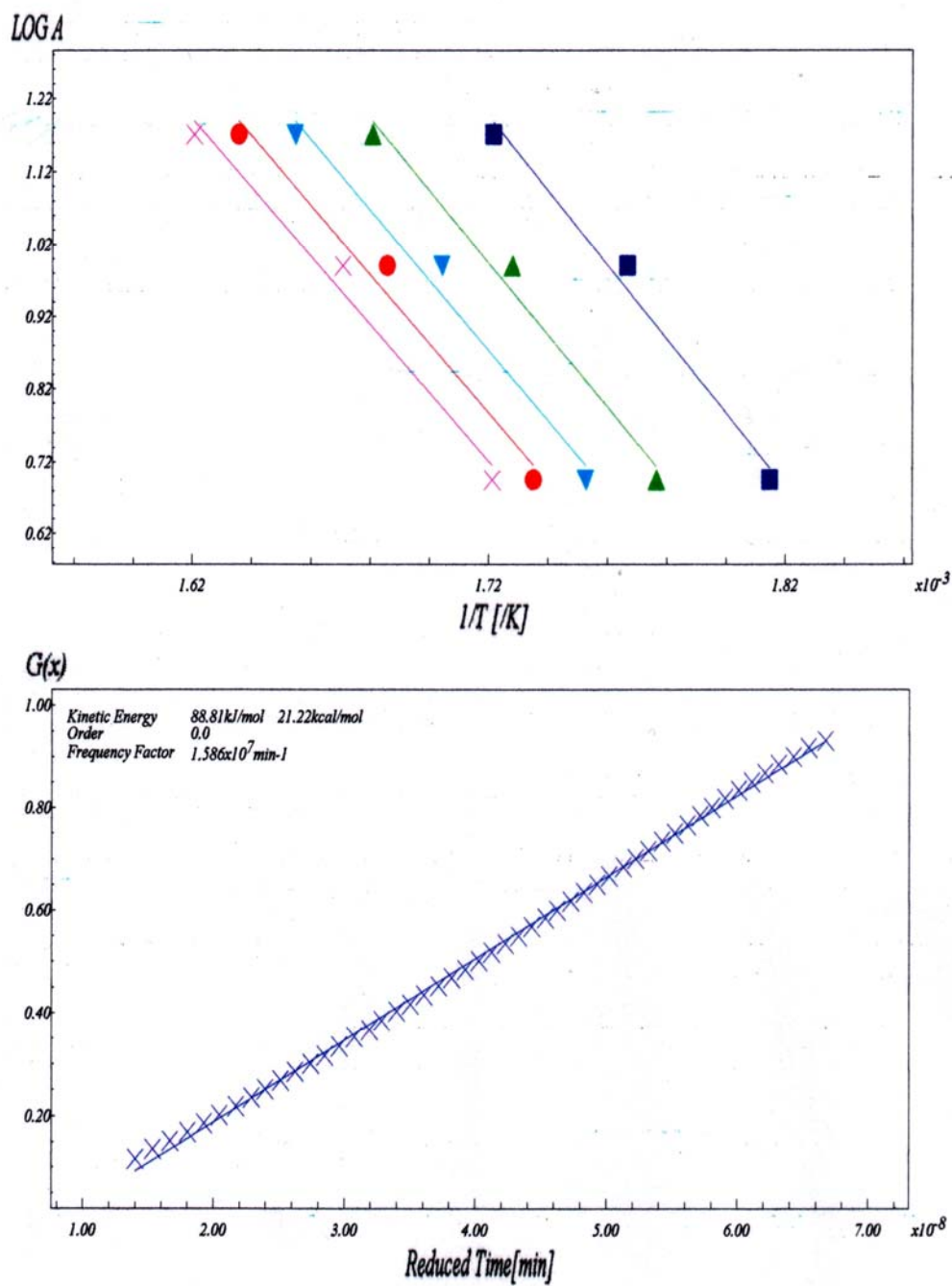


FIGURA 7.10. Aplicação do método de Ozawa para o complexo Sm(thd)₃phen.

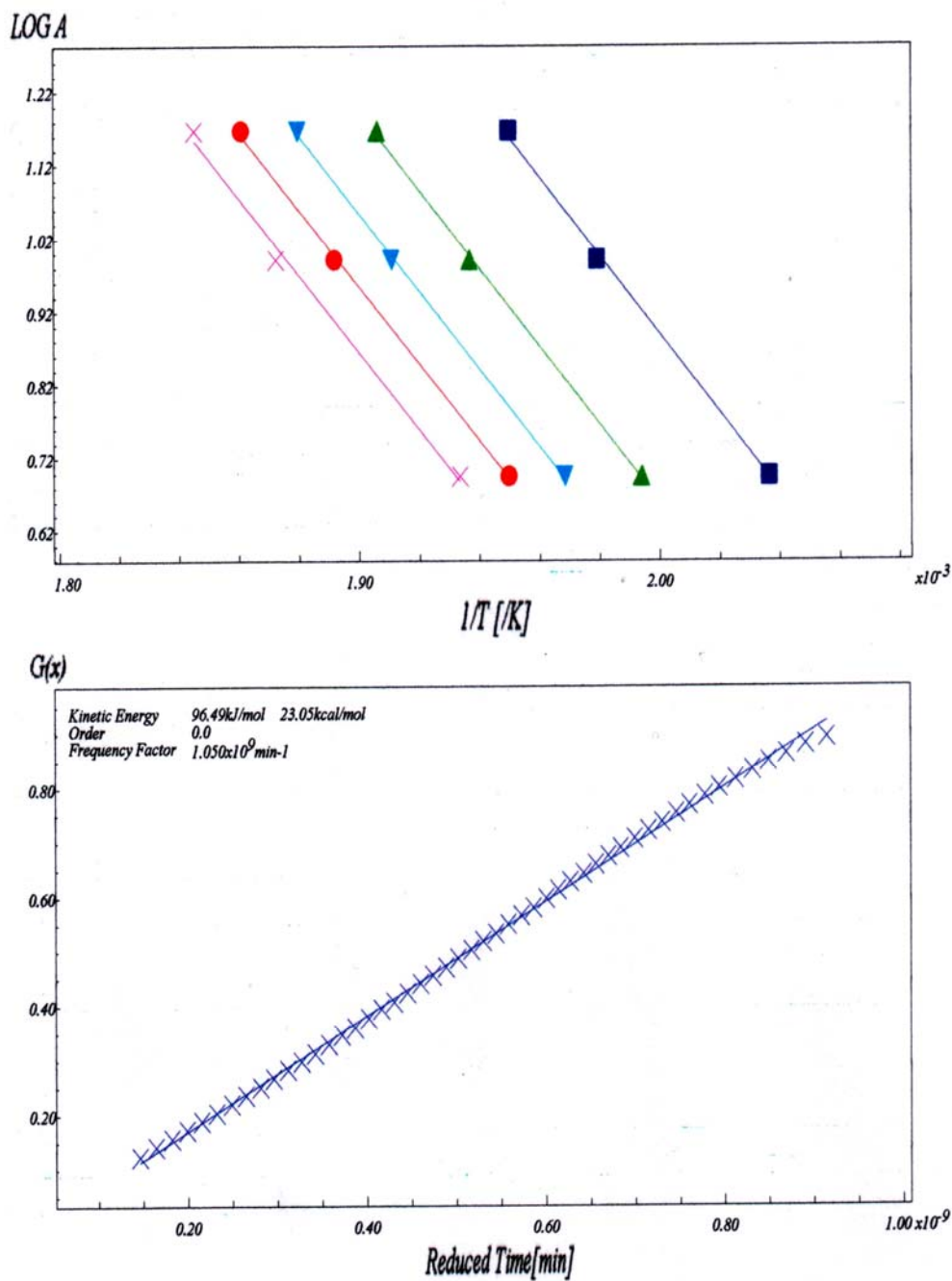


FIGURA 7.11. Aplicação do método de Ozawa para o complexo Gd(thd)₃bipy.

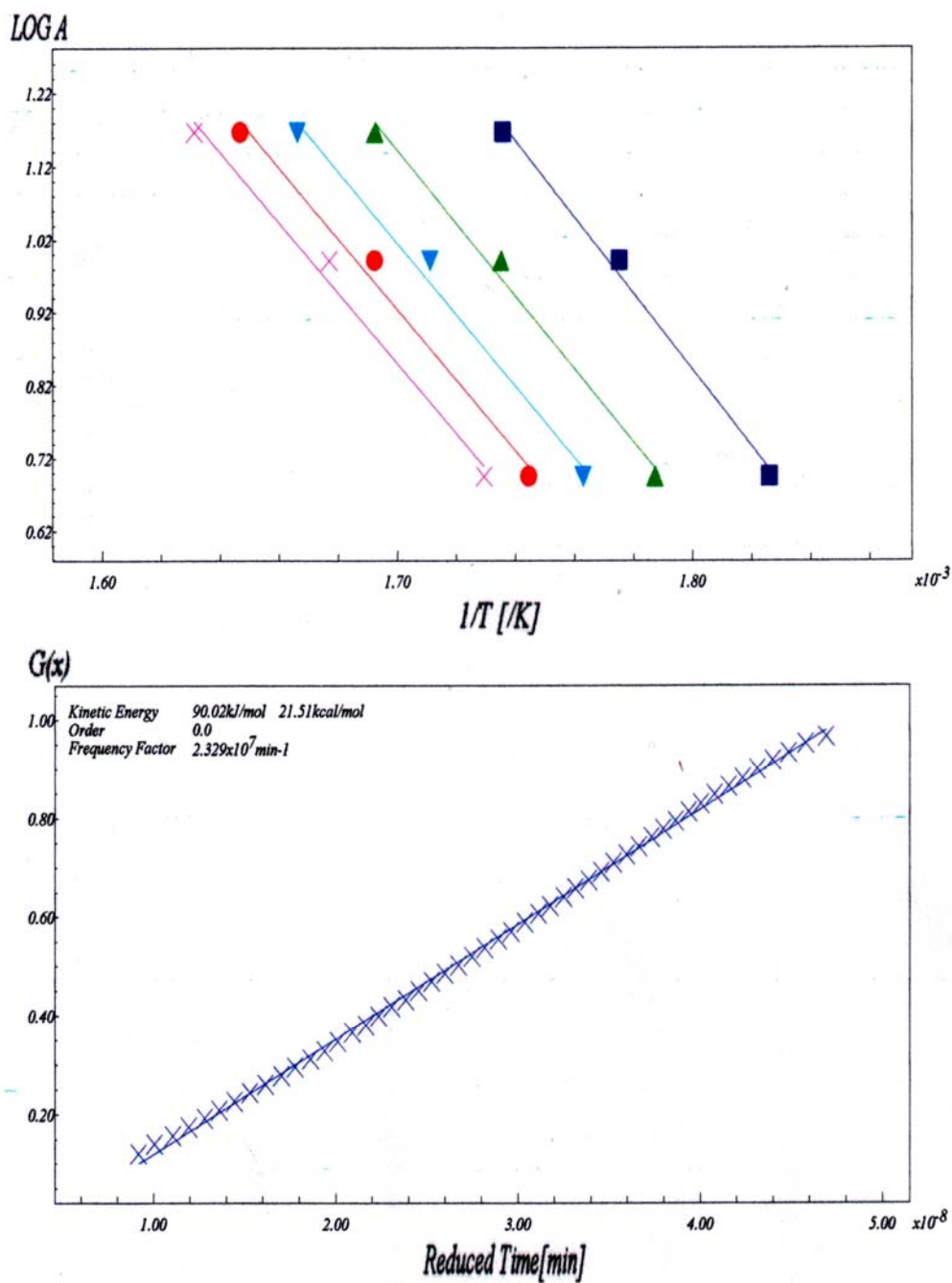


FIGURA 7.12. Aplicação do método de Ozawa para o complexo Gd(thd)₃phen.

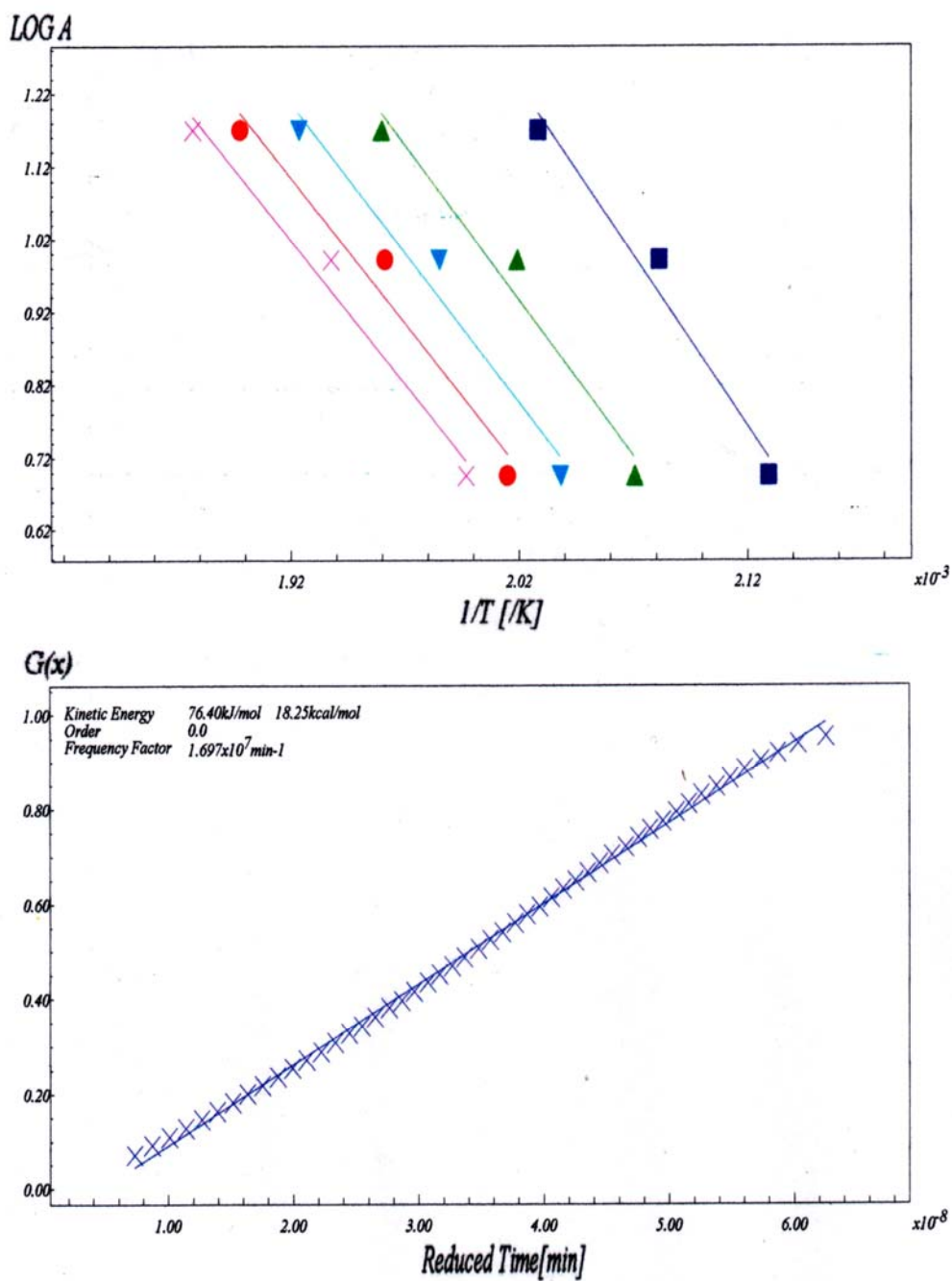


FIGURA 7.13. Aplicação do método de Ozawa para o complexo $\text{Er}(\text{thd})_3\text{bipy}$.

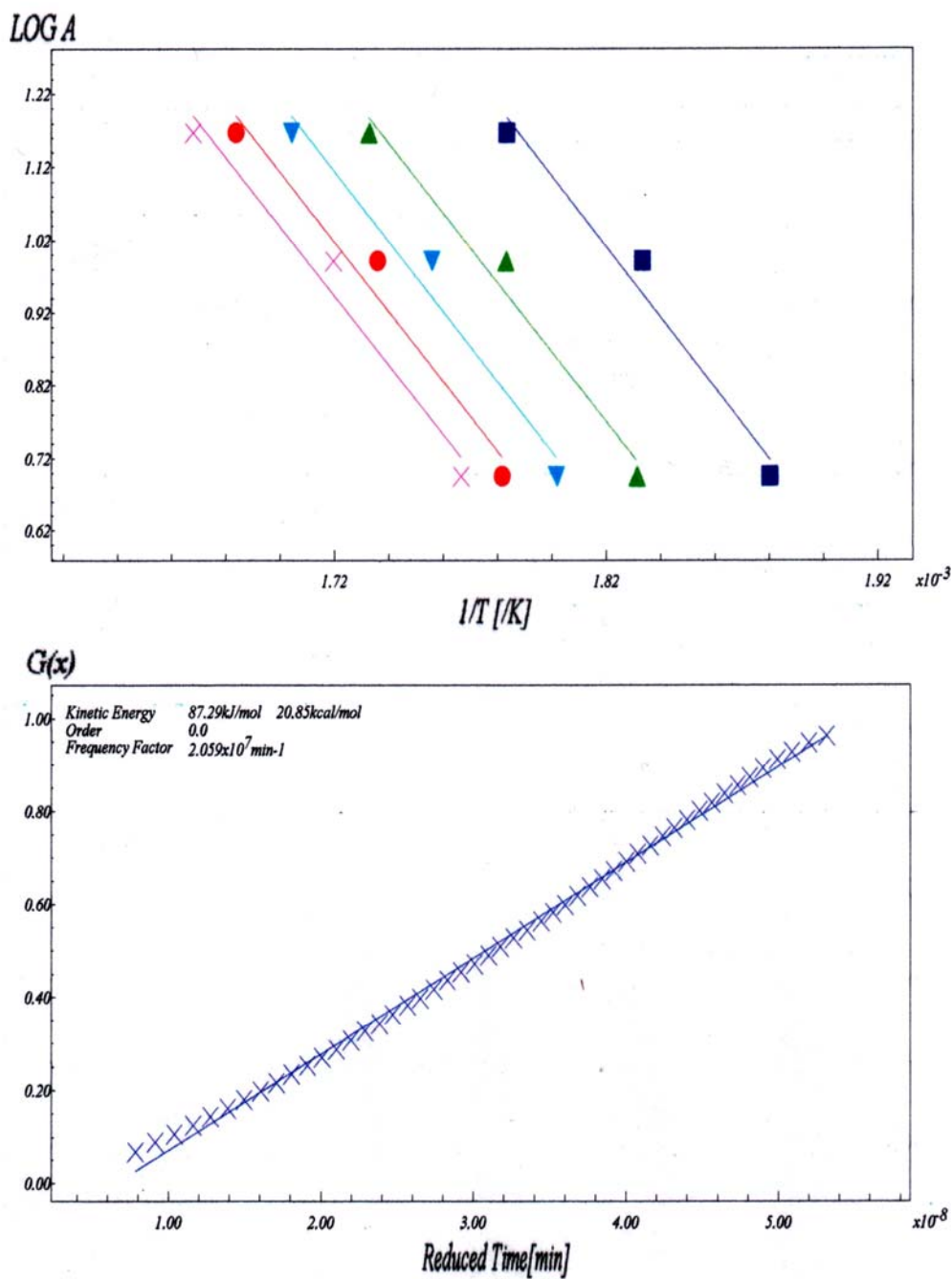


FIGURA 7.14. Aplicação do método de Ozawa para o complexo Er(thd)₃phen.

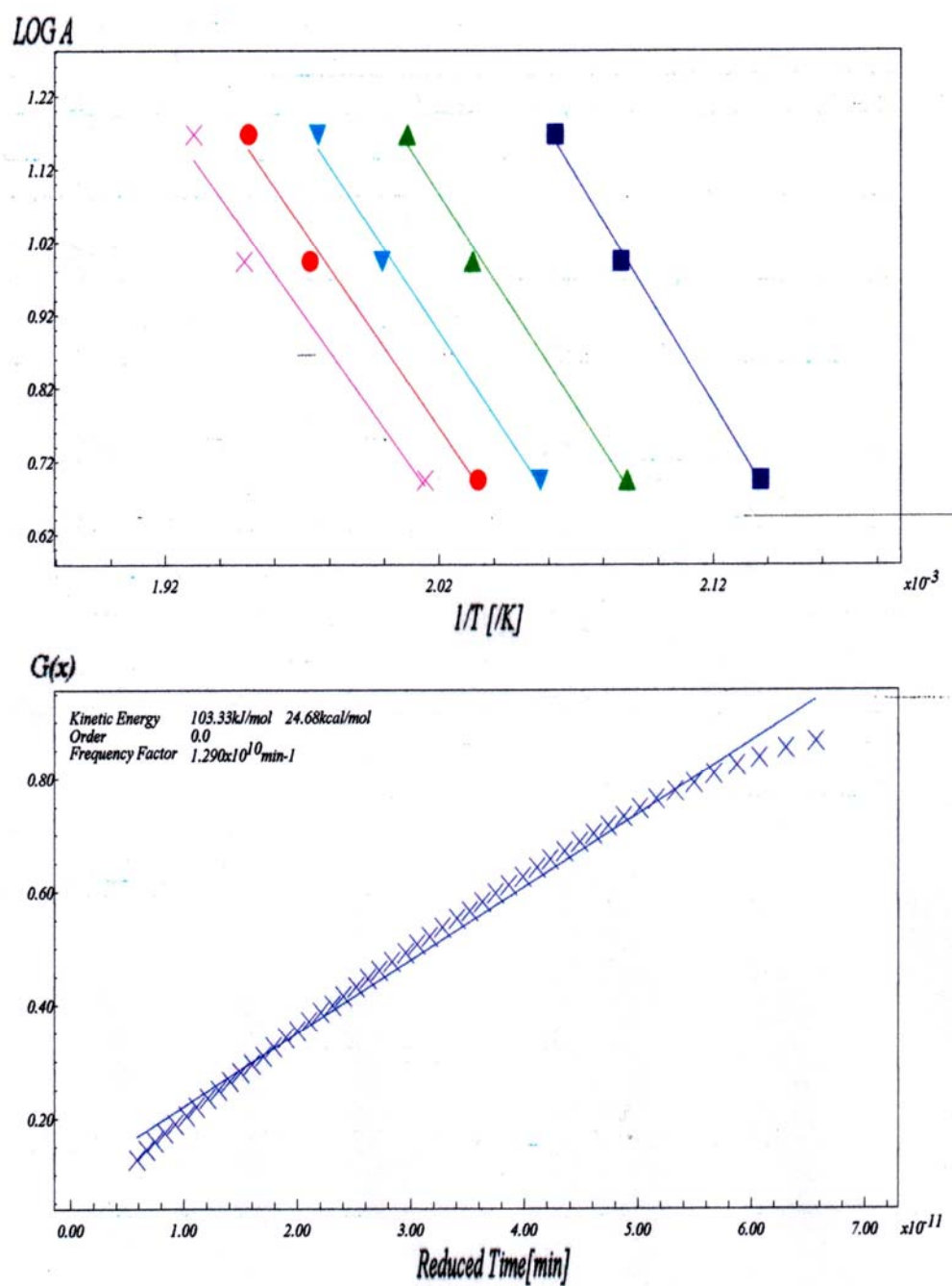


FIGURA 7.15. Aplicação do método de Ozawa para o complexo Tm(thd)₃bipy.

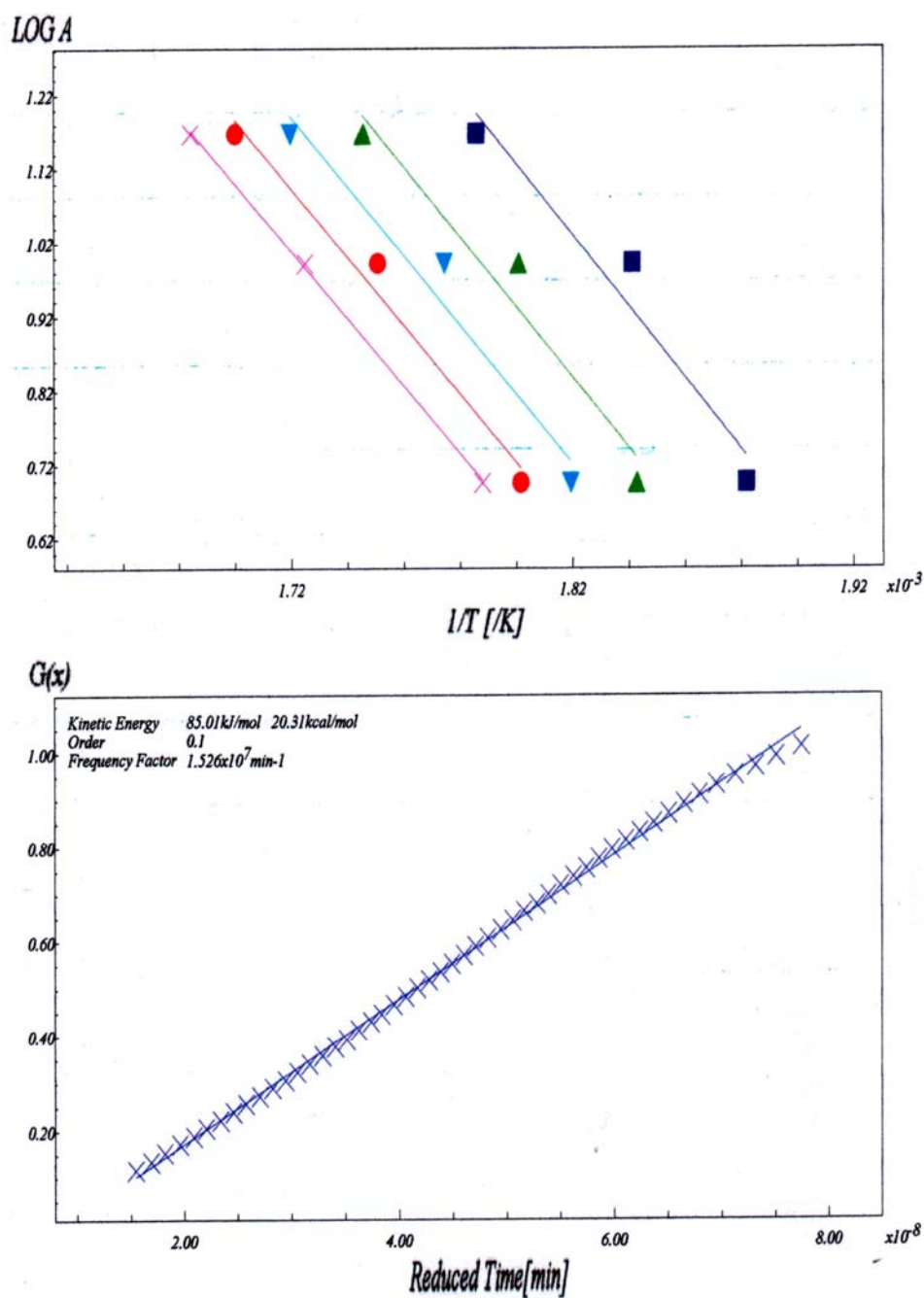


FIGURA 7.16. Aplicação do método de Ozawa para o complexo Tm(thd)₃phen.

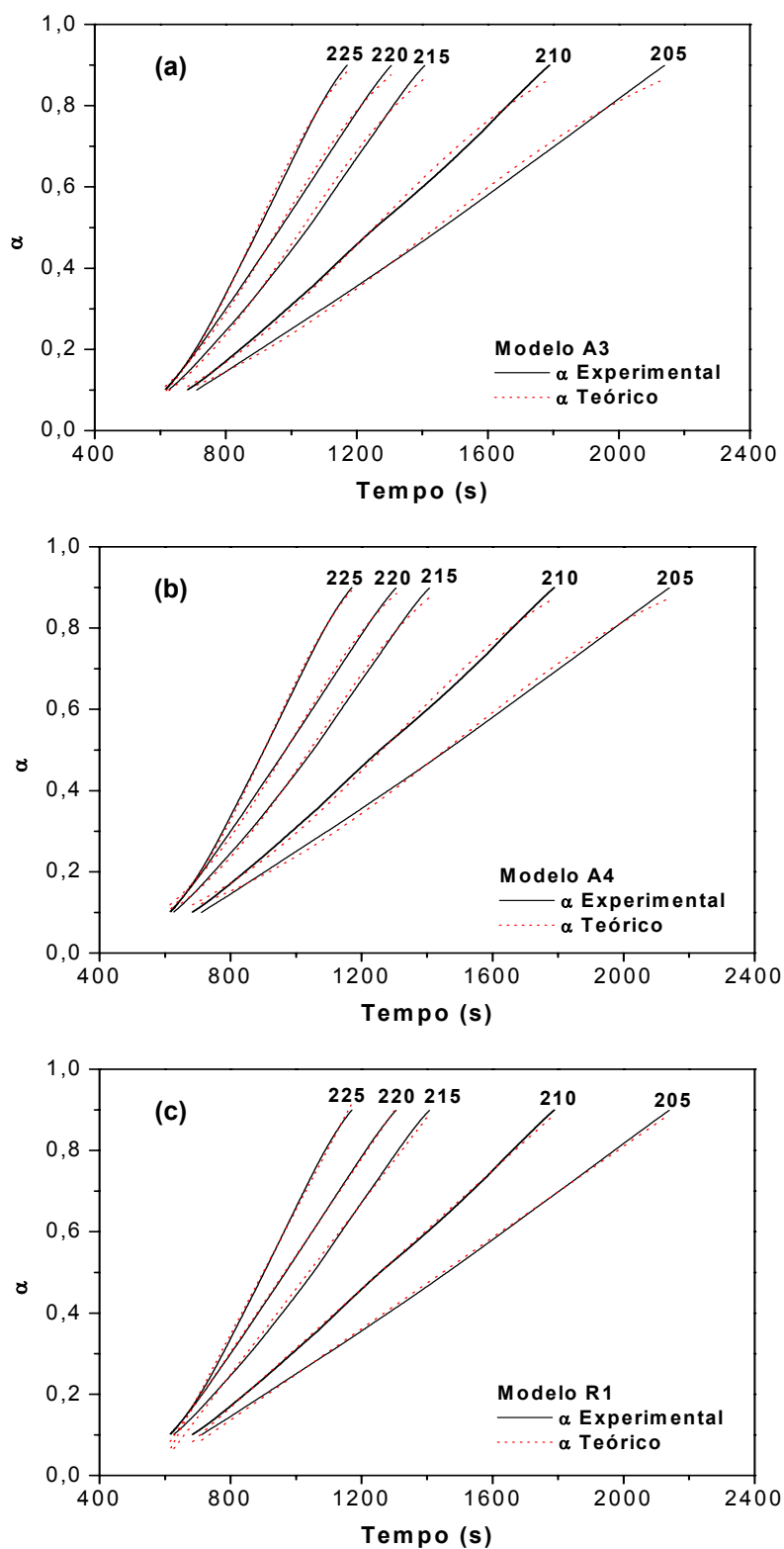
7.3. Curvas α_{xt} para decomposição isotérmica dos complexos

FIGURA 7.17. Decomposição isotérmica para o complexo $\text{Sm}(\text{thd})_3\text{bipy}$ segundo o (a) modelo A3, (b) modelo A4 e (c) modelo R1.

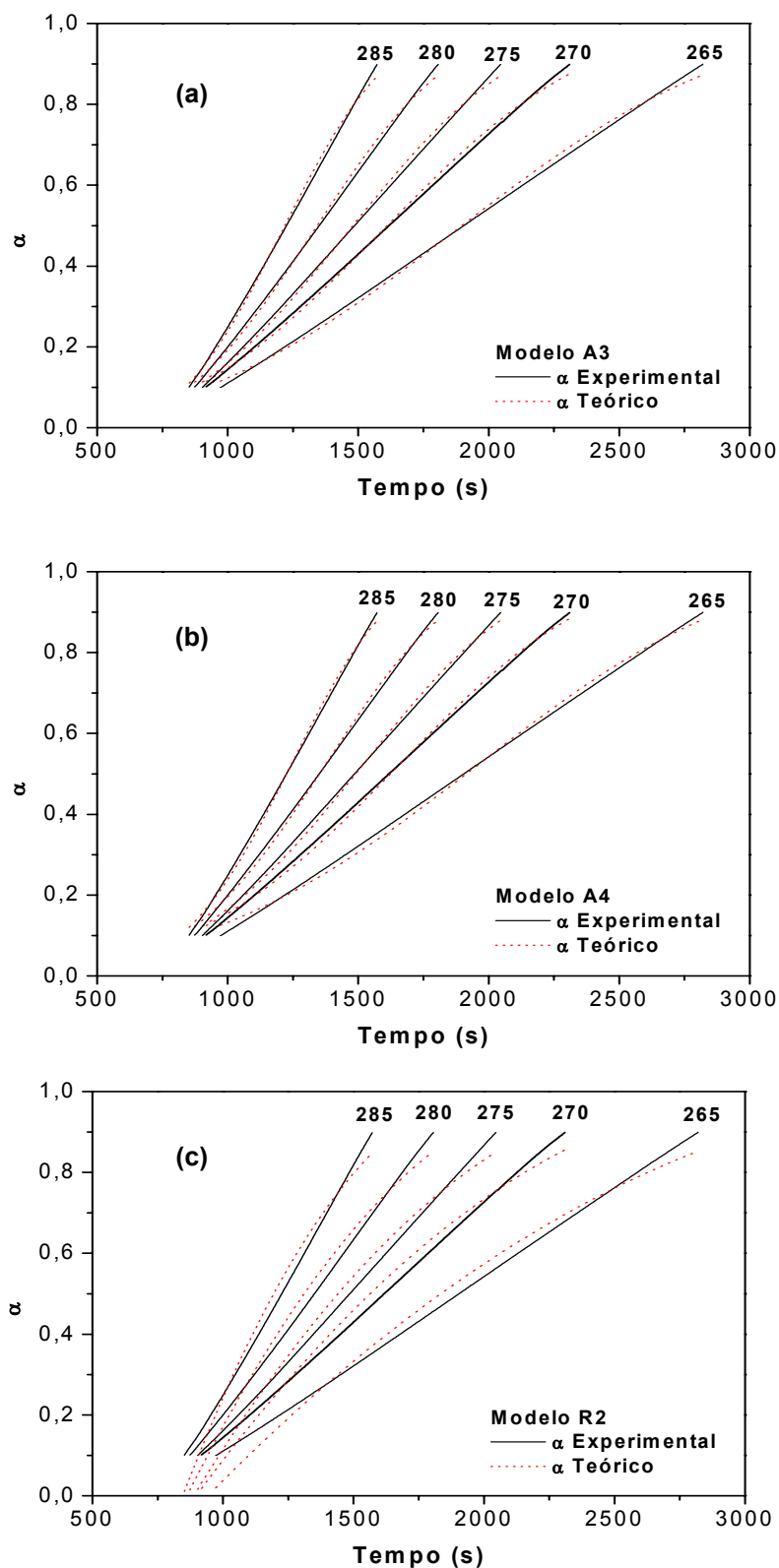


FIGURA 7.18. Decomposição isotérmica para o complexo $\text{Sm}(\text{thd})_3\text{phen}$ segundo o (a) modelo A3, (b) modelo A4 e (c) modelo R2.

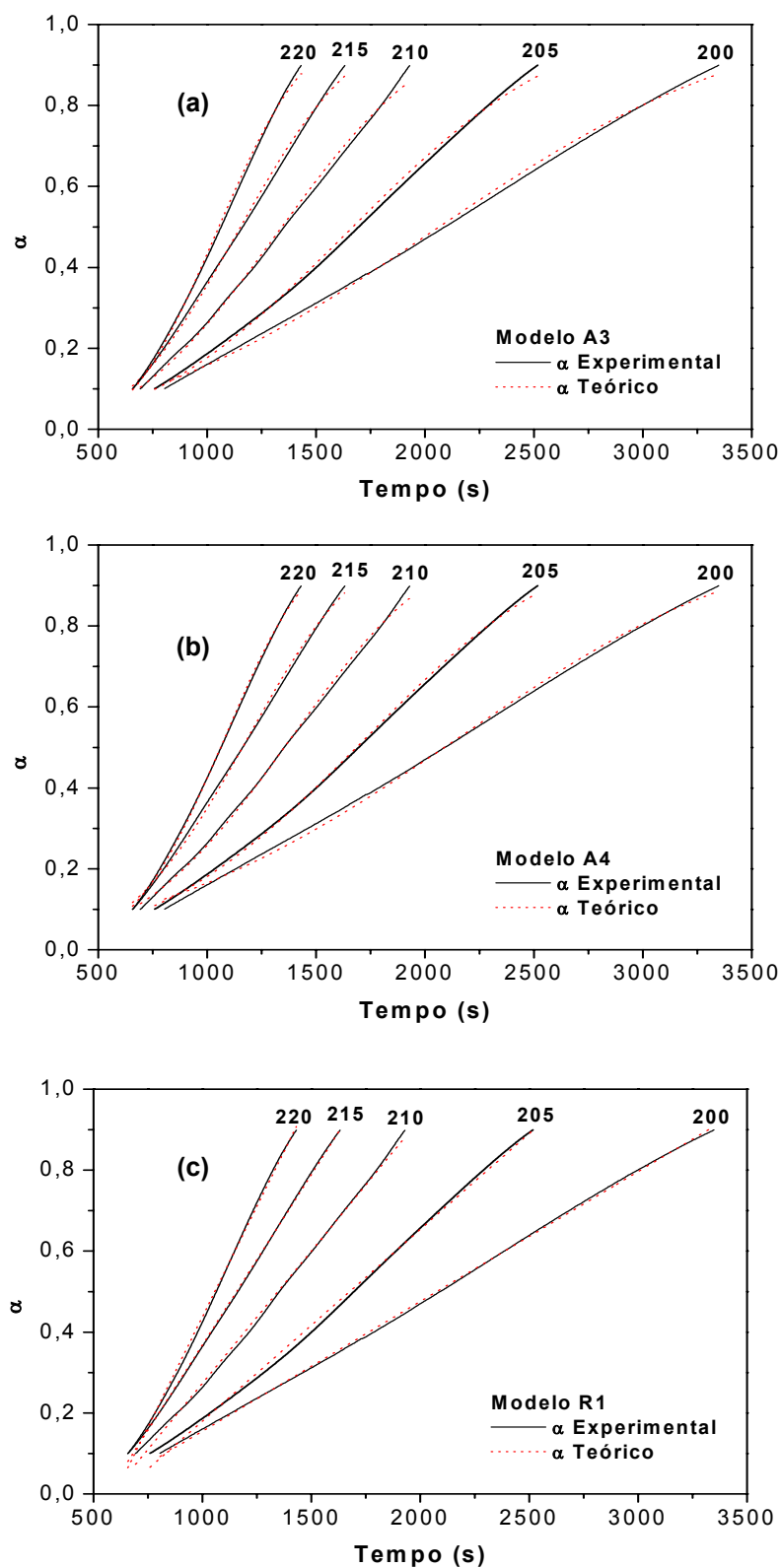


FIGURA 7.19. Decomposição isotérmica para o complexo $Gd(thd)_3bipy$ segundo o (a) modelo A3, (b) modelo A4 e (c) modelo R1.

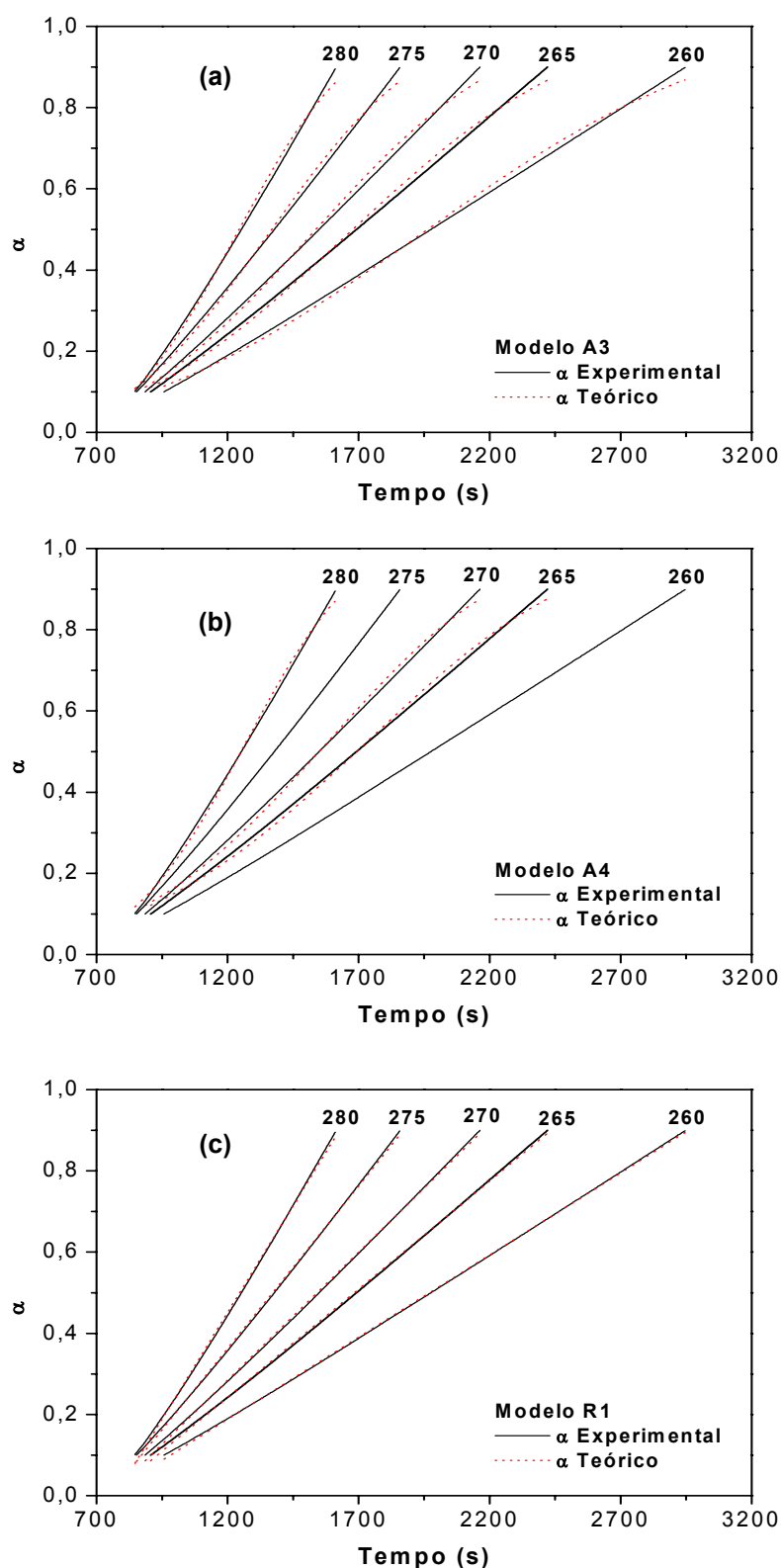


FIGURA 7.20. Decomposição isotérmica para o complexo $Gd(thd)_3phen$ segundo o (a) modelo A3, (b) modelo A4 e (c) modelo R1.

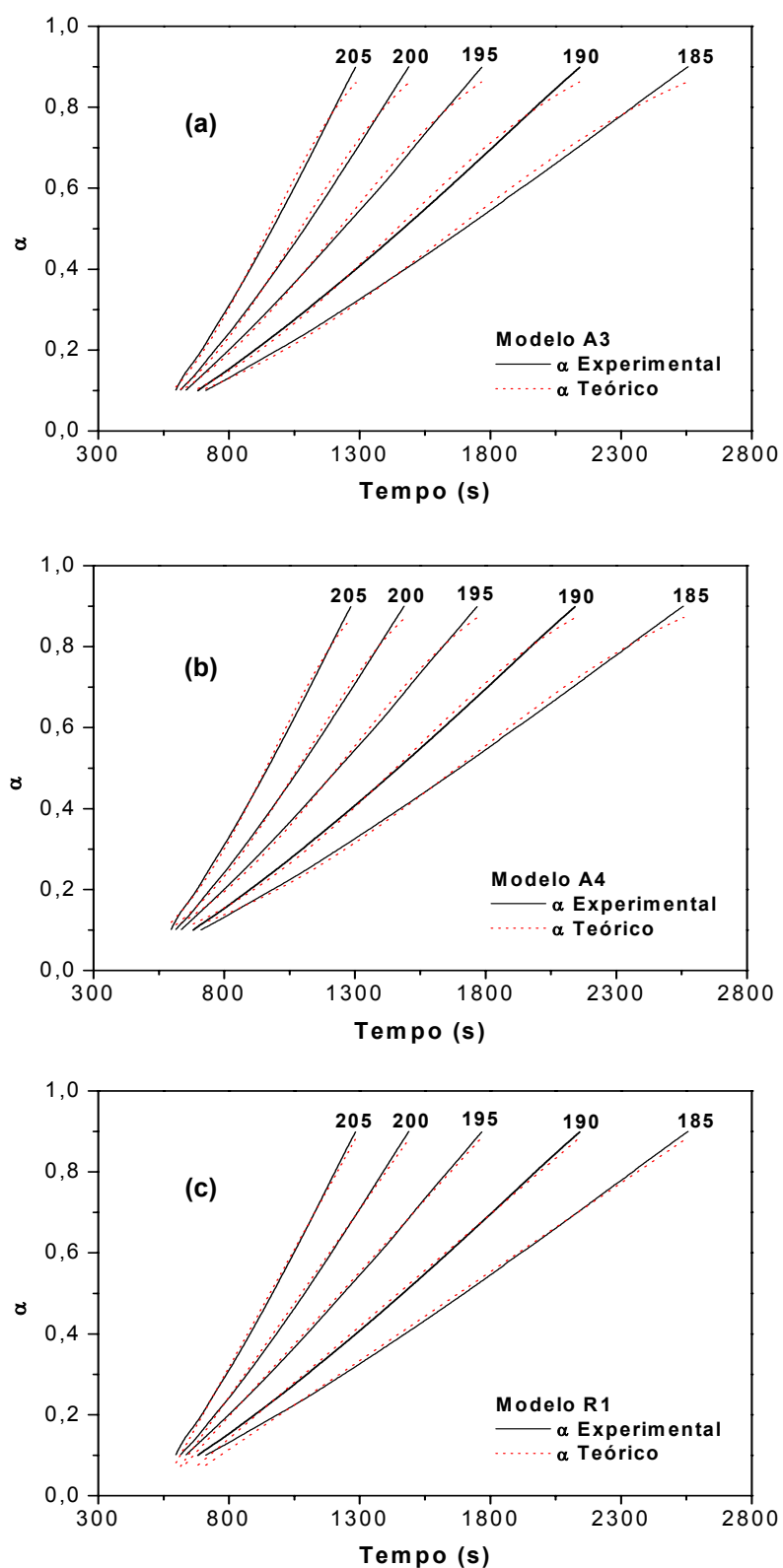


FIGURA 7.21. Decomposição isotérmica para o complexo $\text{Er}(\text{thd})_3\text{bipy}$ segundo o (a) modelo A3, (b) modelo A4 e (c) modelo R1.

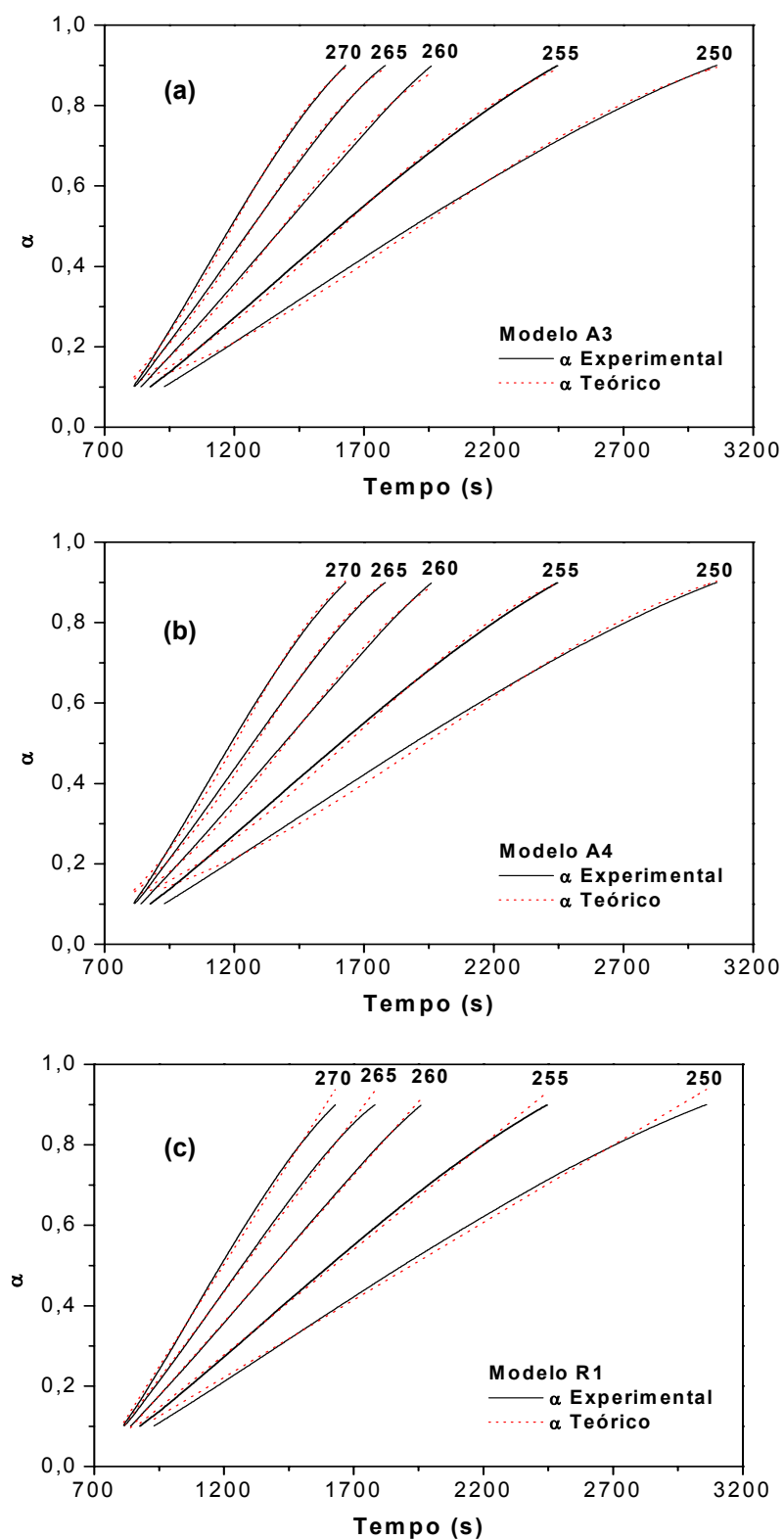


FIGURA 7.22. Decomposição isotérmica para o complexo $\text{Er}(\text{thd})_3\text{phen}$ segundo o (a) modelo A3, (b) modelo A4 e (c) modelo R1.

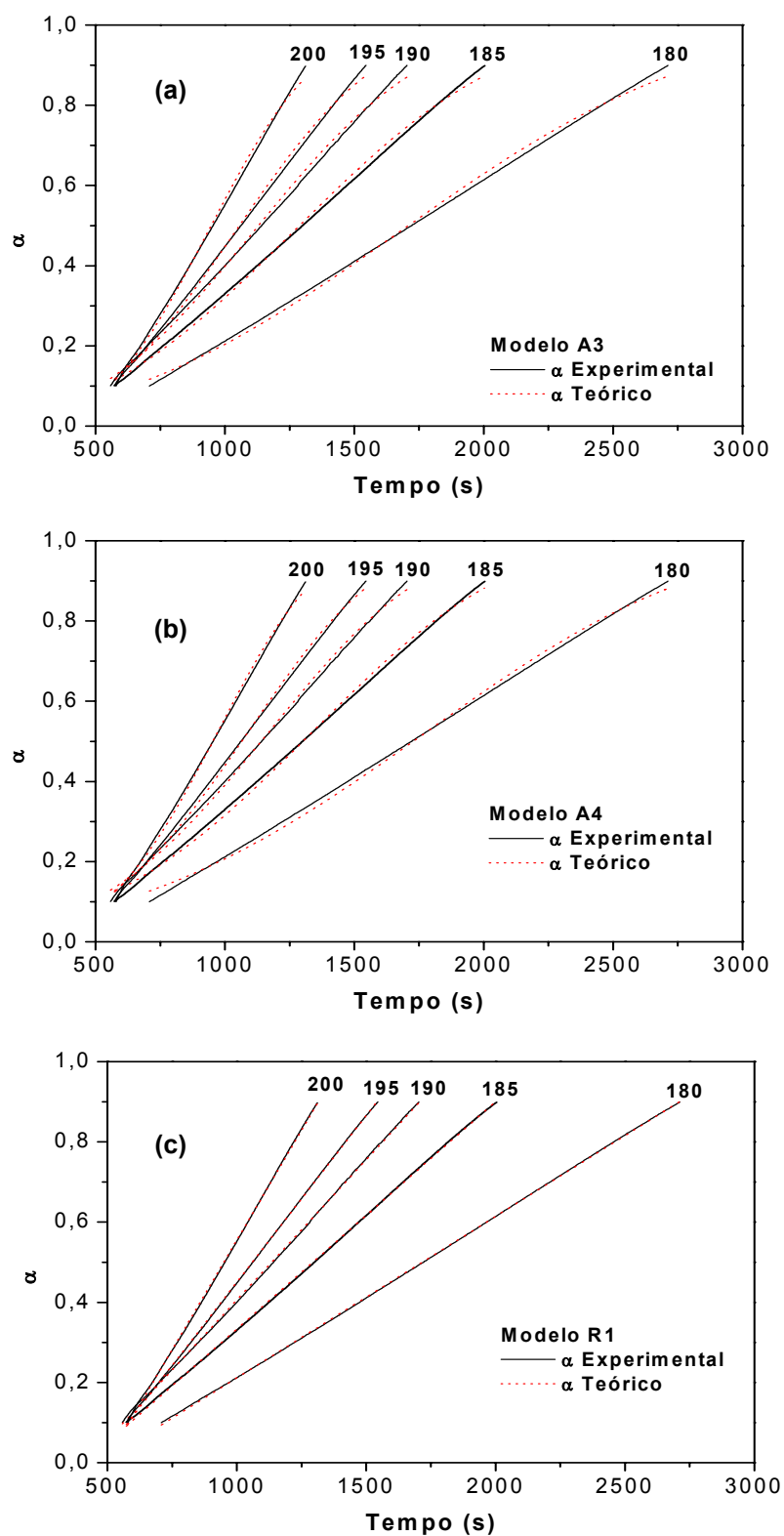


FIGURA 7.23. Decomposição isotérmica para o complexo $Tm(thd)_3bipy$ segundo o (a) modelo A3, (b) modelo A4 e (c) modelo R1.

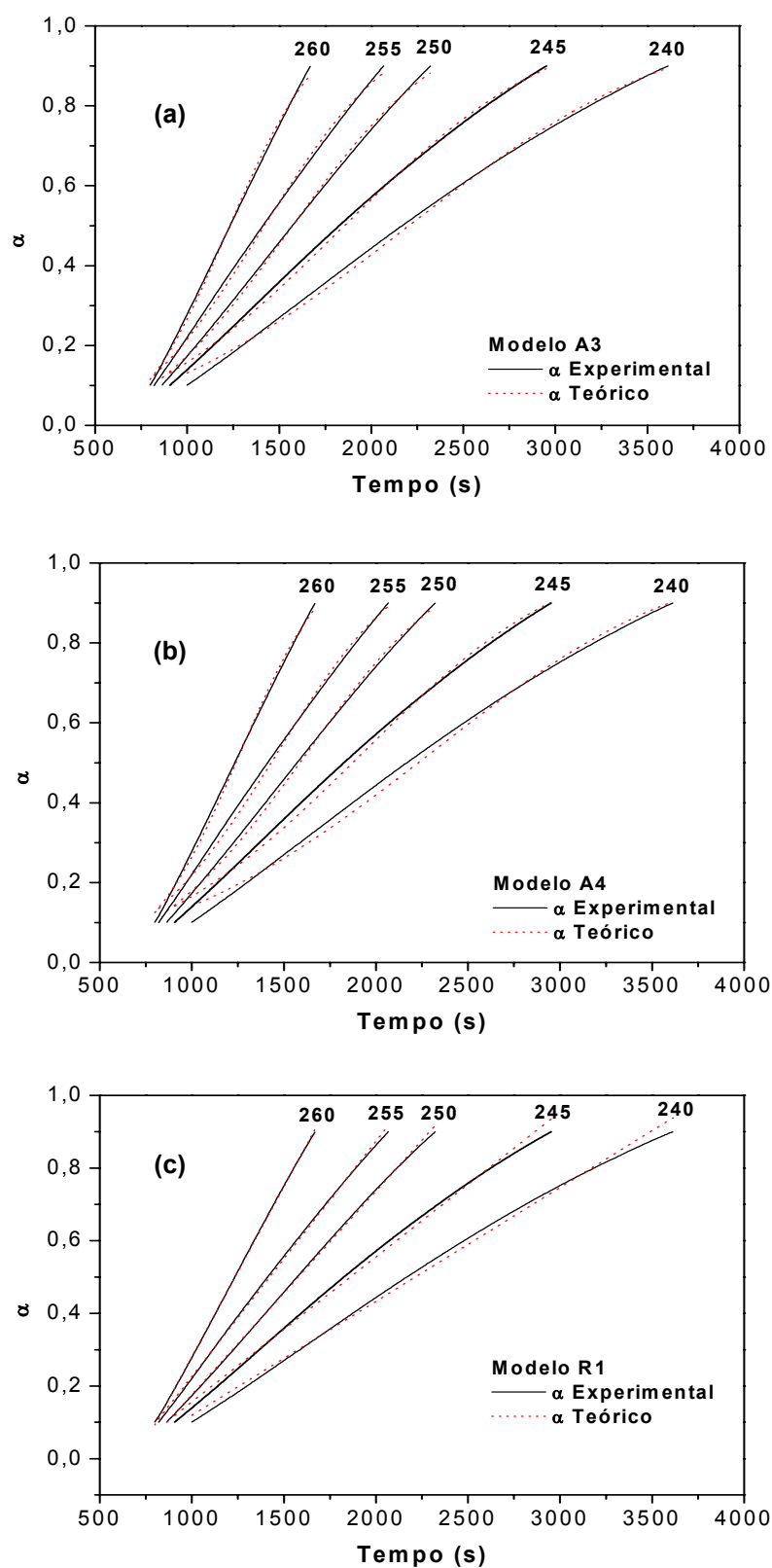


FIGURA 7.24. Decomposição isotérmica para o complexo $Tm(thd)_3phen$ segundo o (a) modelo A3, (b) modelo A4 e (c) modelo R1.

7.4. Lei de Arrhenius para os complexos

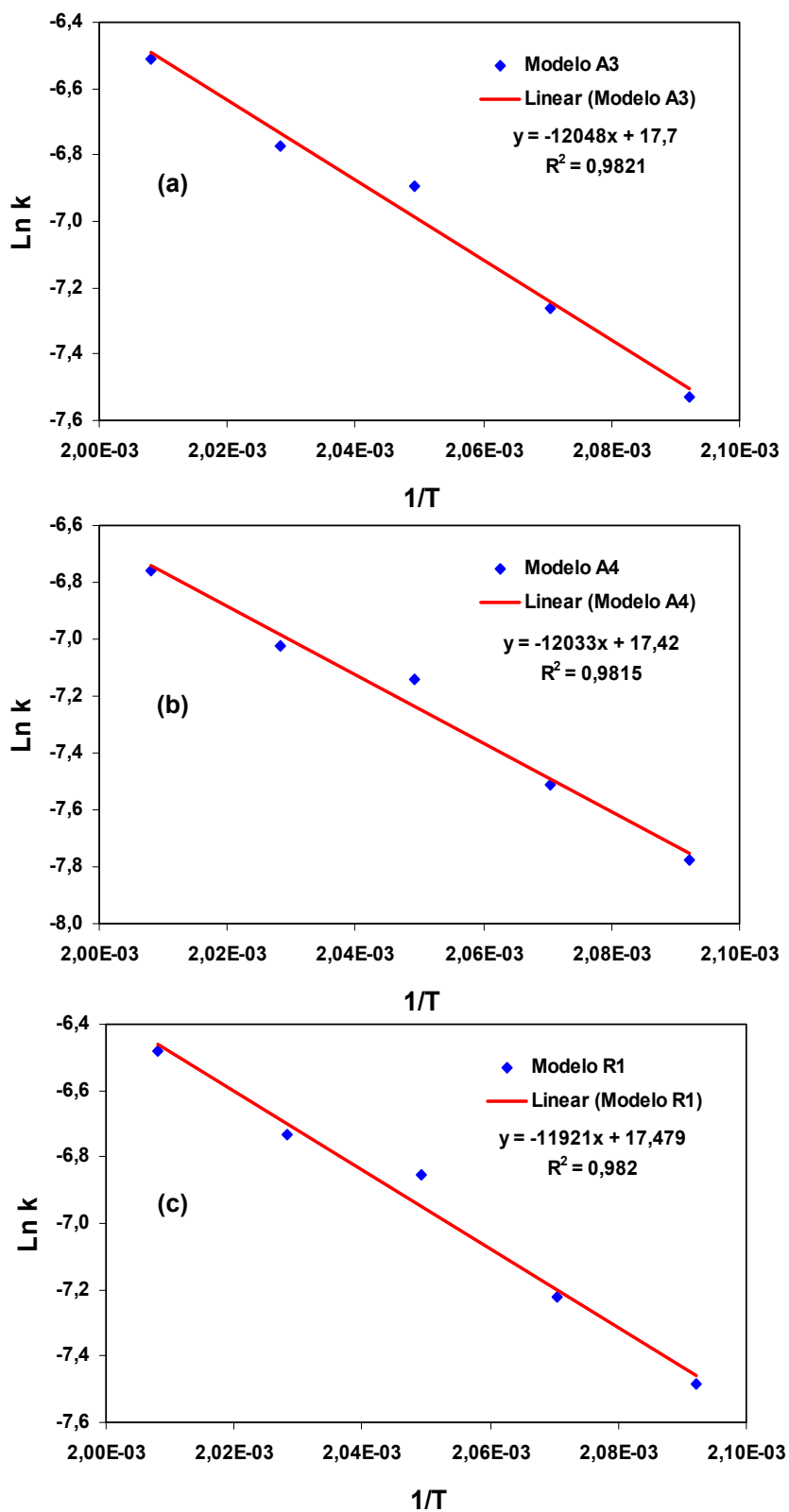


FIGURA 7.25. Lei de Arrhenius para o complexo $\text{Sm}(\text{thd})_3\text{bipy}$ segundo o (a) modelo A3, (b) modelo A4 e (c) modelo R1.

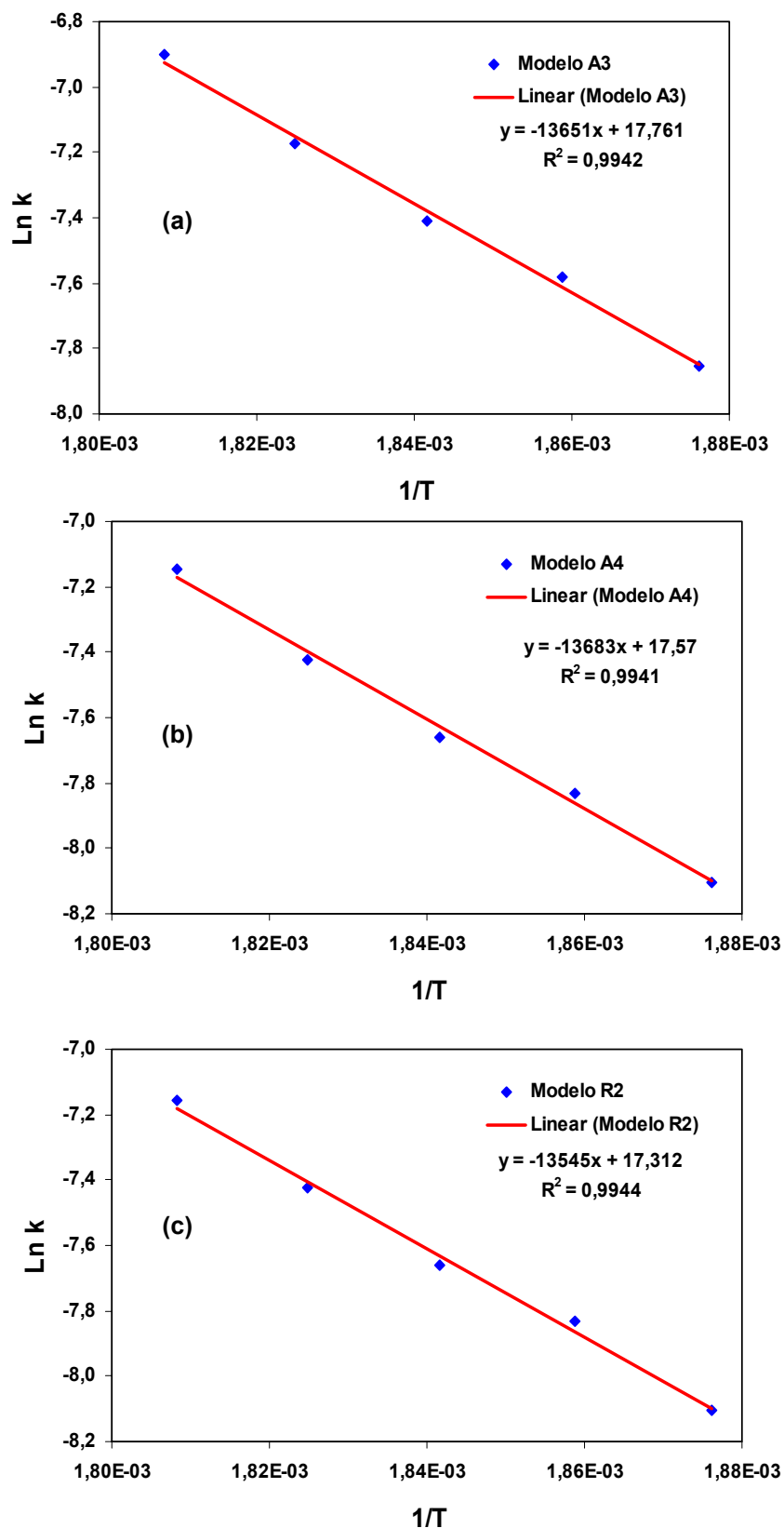


FIGURA 7.26. Lei de Arrhenius para o complexo $\text{Sm}(\text{thd})_3\text{phen}$ segundo o (a) modelo A3, (b) modelo A4 e (c) modelo R2.

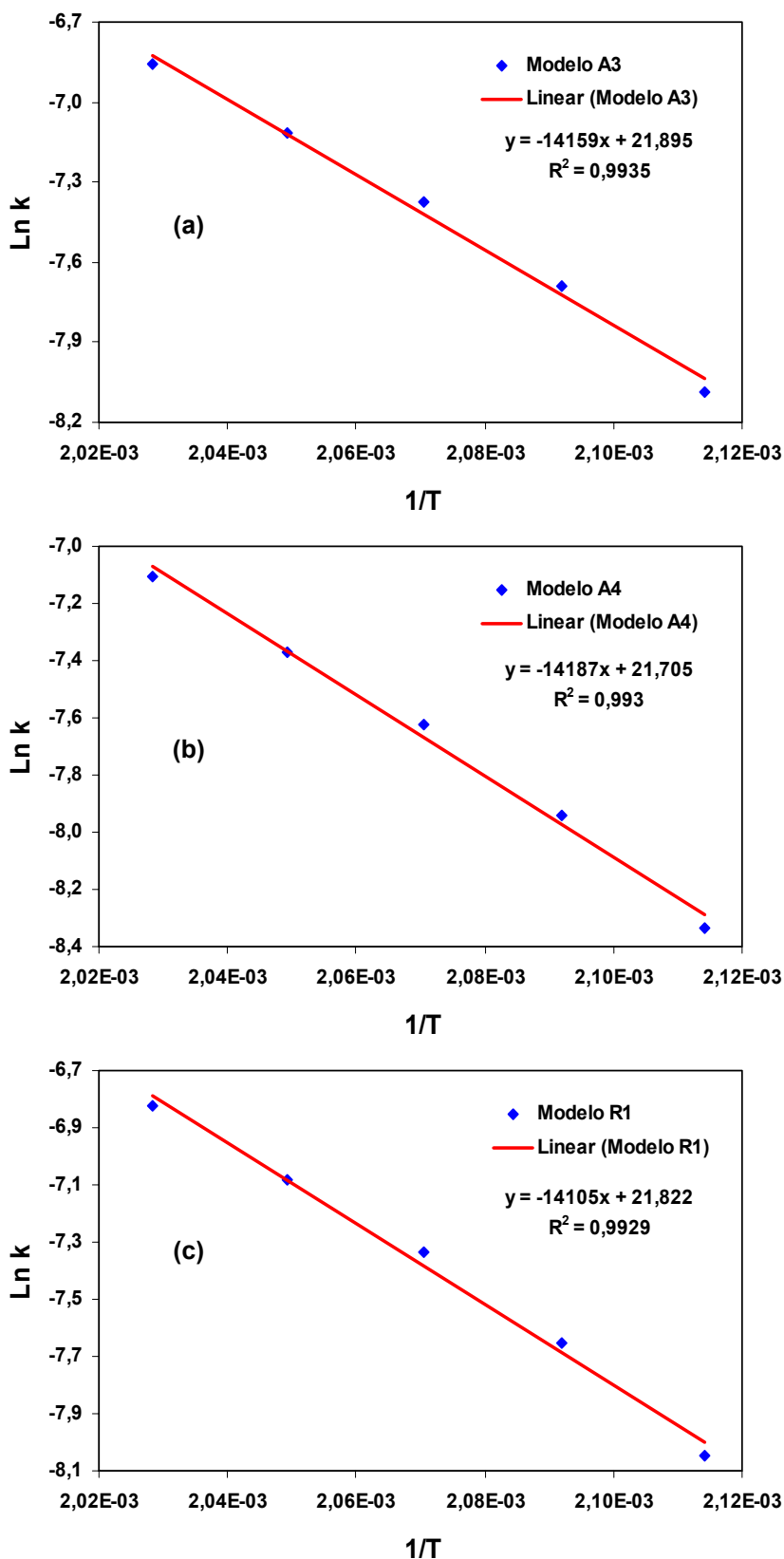


FIGURA 7.27. Lei de Arrhenius para o complexo $Gd(thd)_3bipy$ segundo o (a) modelo A3, (b) modelo A4 e (c) modelo R1.

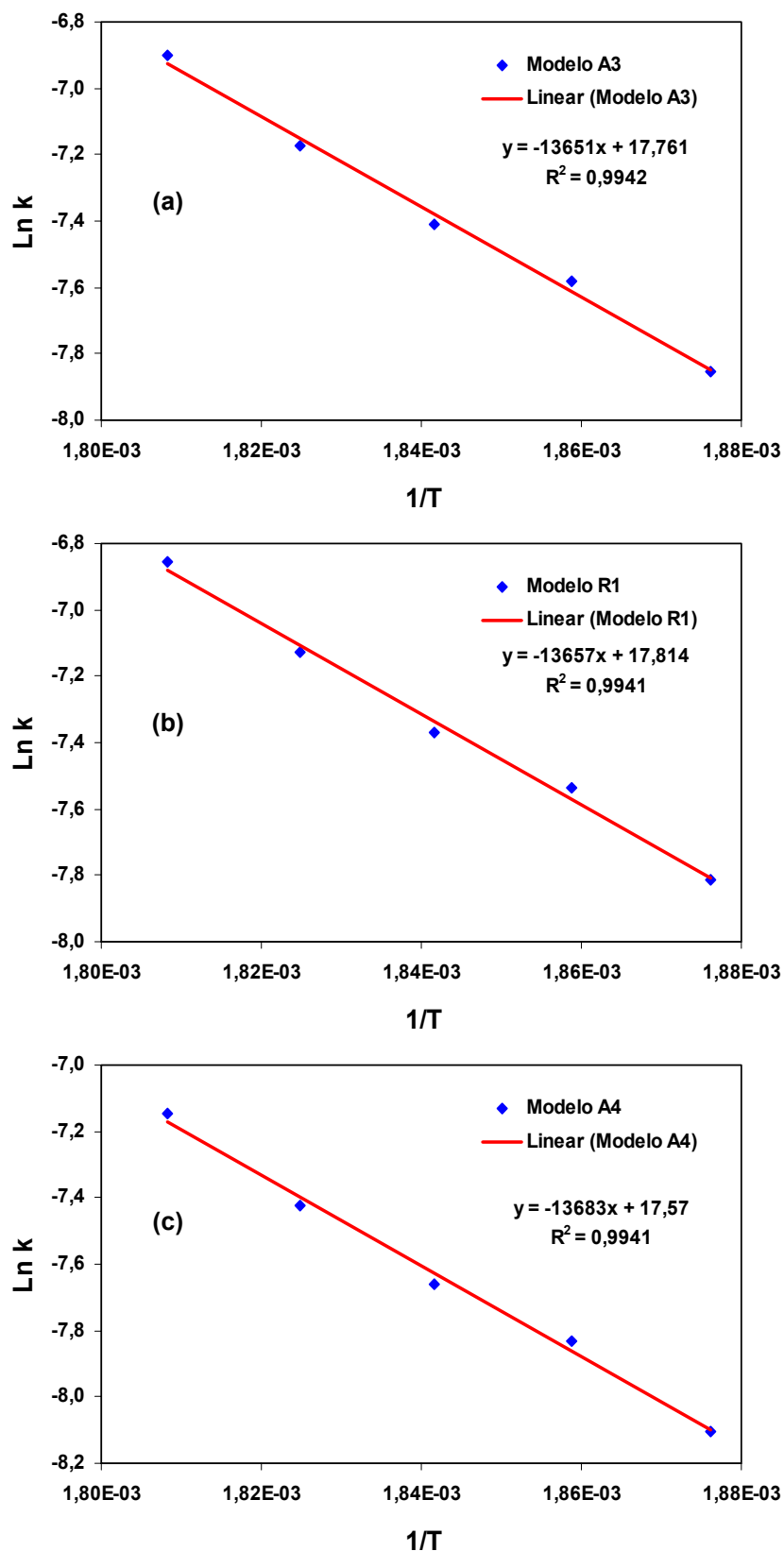


FIGURA 7.28. Lei de Arrhenius para o complexo $Gd(thd)_3phen$ segundo o (a) modelo A3, (b) modelo A4 e (c) modelo R1.

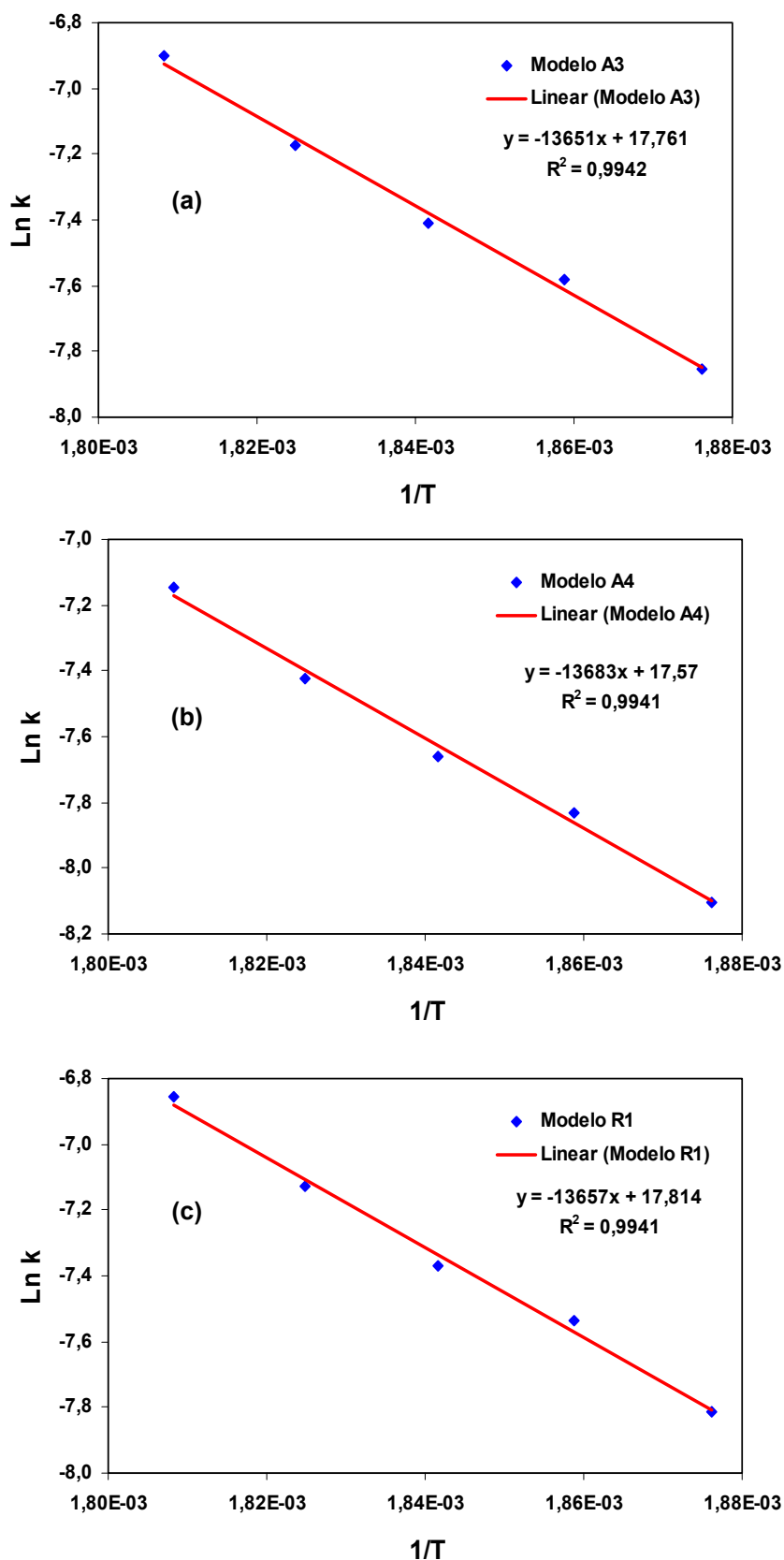


FIGURA 7.29. Lei de Arrhenius para o complexo $\text{Er}(\text{thd})_3\text{bipy}$ segundo o (a) modelo A3, (b) modelo A4 e (c) modelo R1.

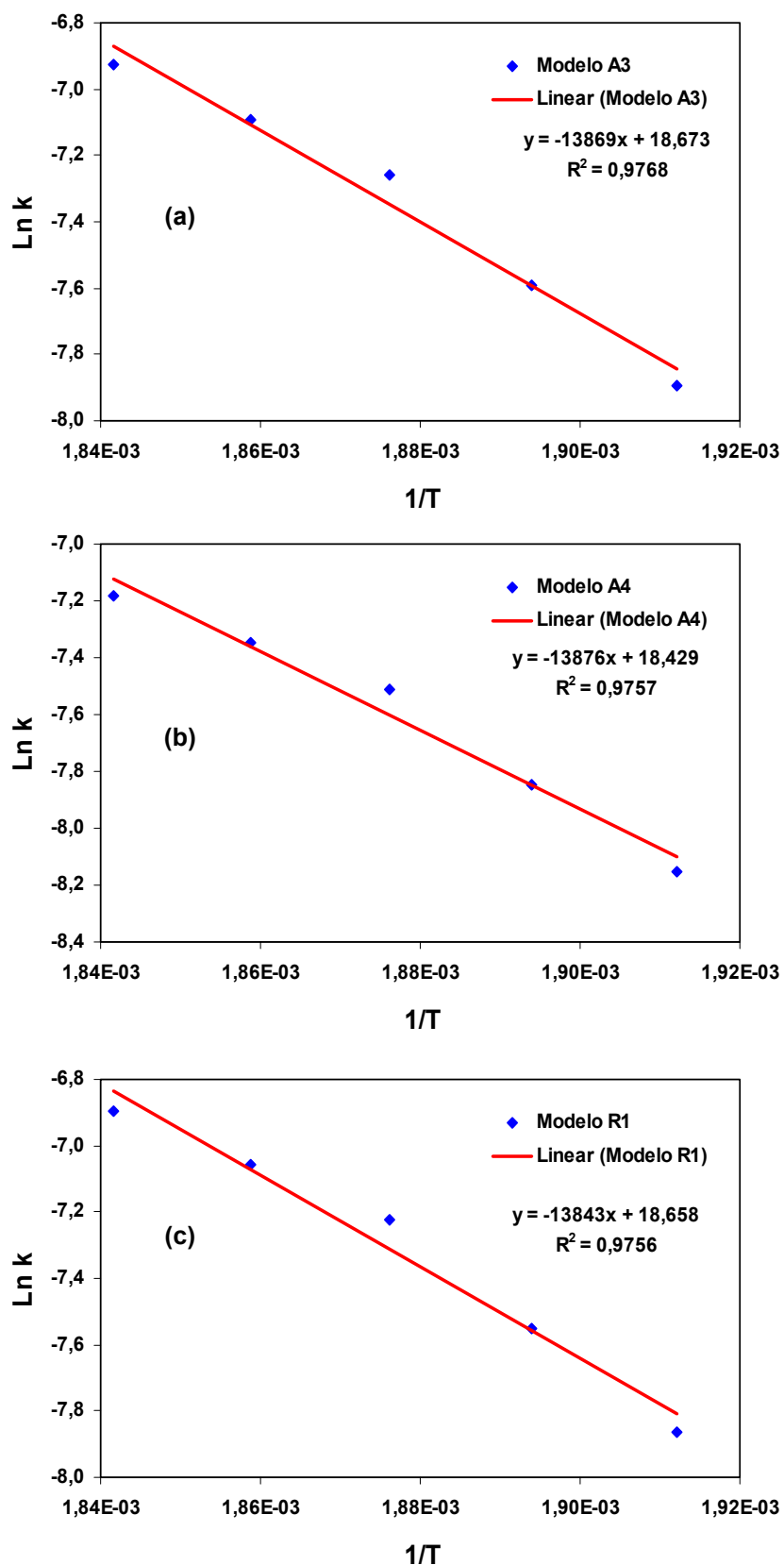


FIGURA 7.30. Lei de Arrhenius para o complexo $\text{Er}(\text{thd})_3\text{phen}$ segundo o (a) modelo A3, (b) modelo A4 e (c) modelo R1.

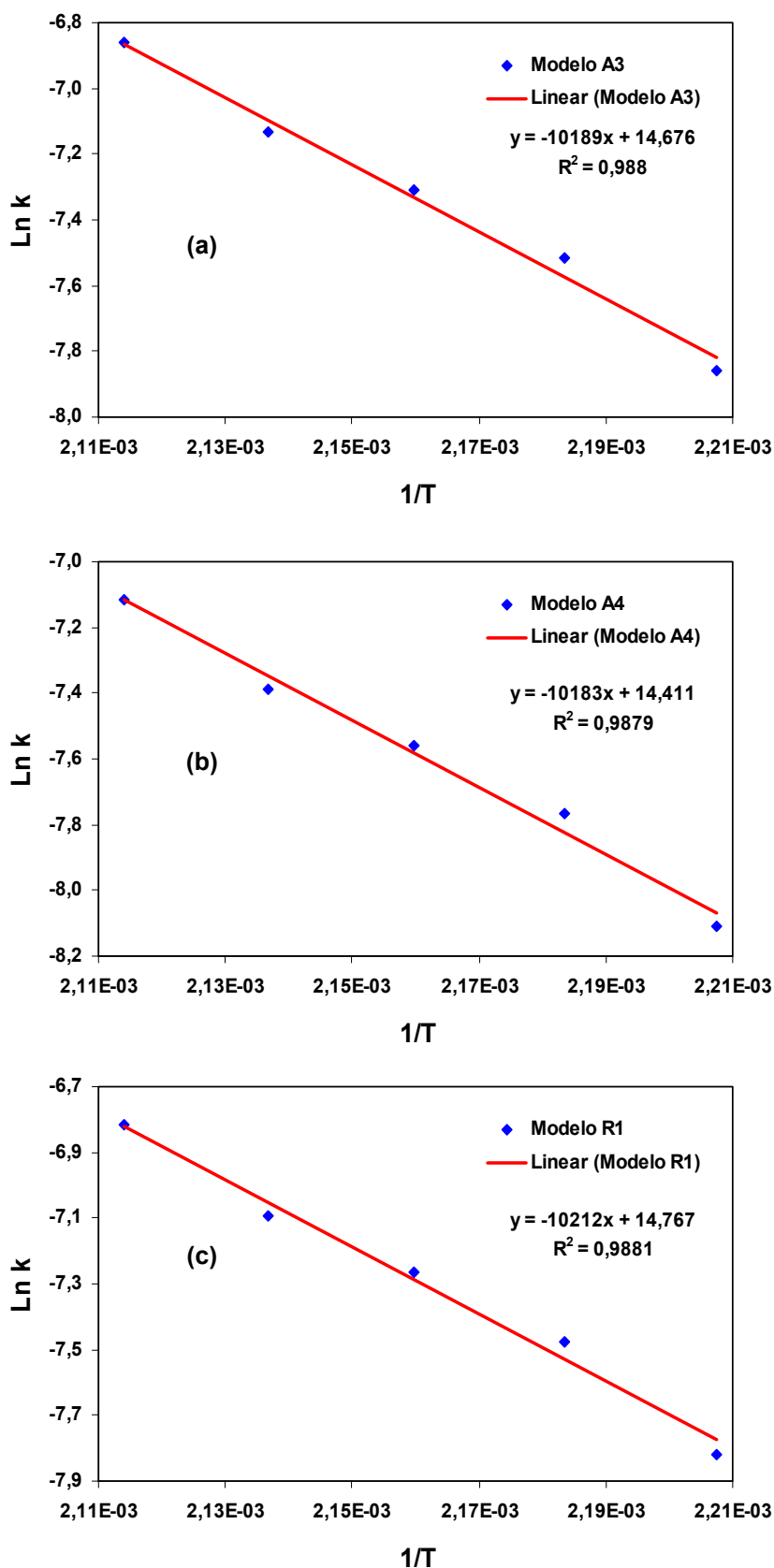


FIGURA 7.31. Lei de Arrhenius para o complexo $Tm(thd)_3bipy$ segundo o (a) modelo A3, (b) modelo A4 e (c) modelo R1.

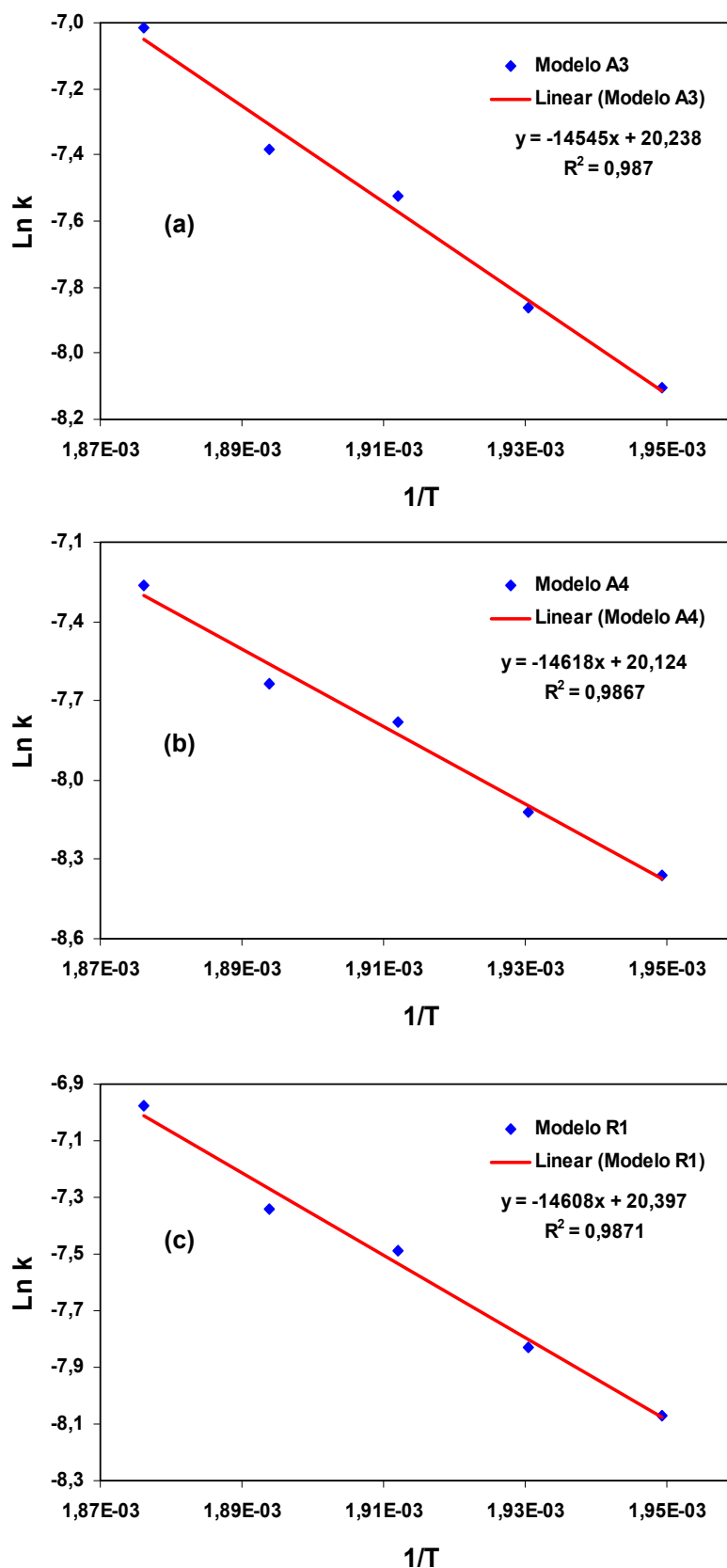
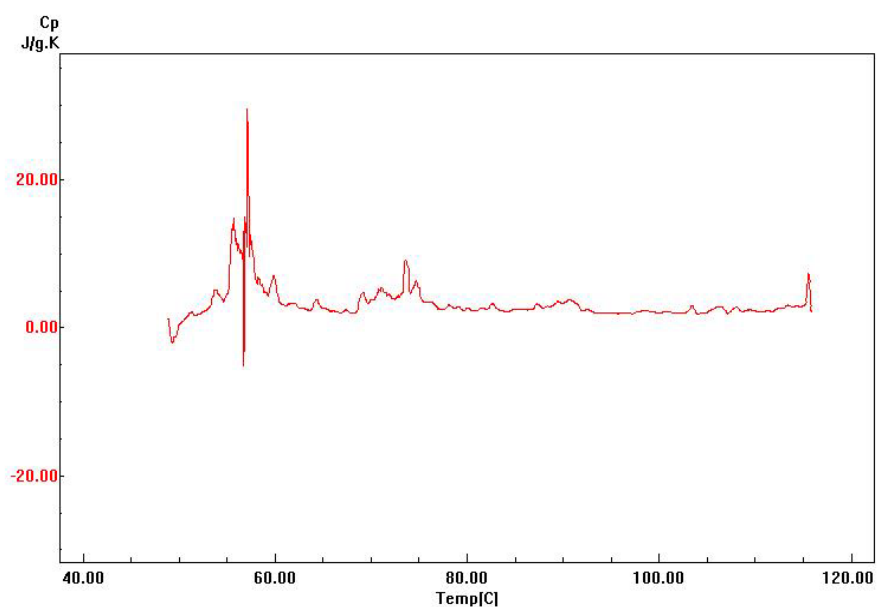
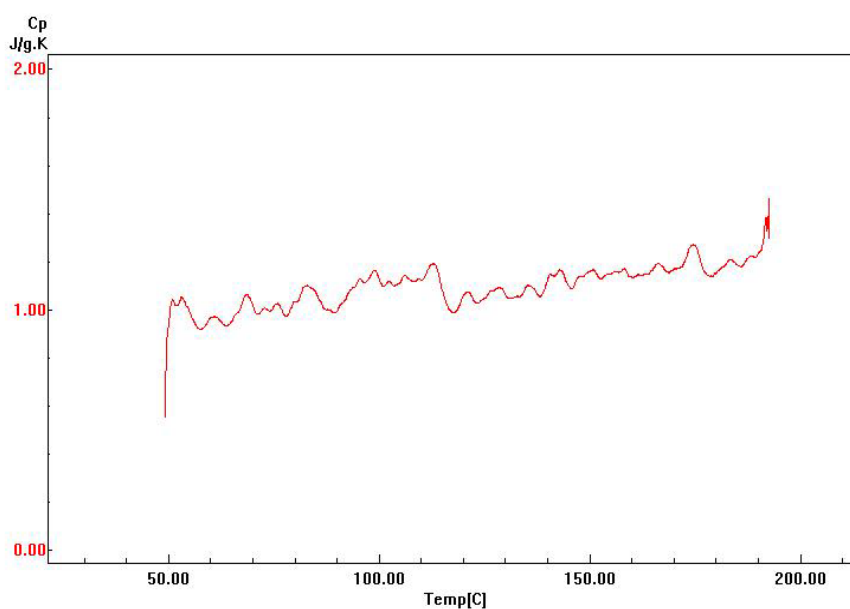


FIGURA 7.32. Lei de Arrhenius para o complexo $Tm(thd)_3phen$ segundo o (a) modelo A3, (b) modelo A4 e (c) modelo R1.

7.5. Curvas de C_p no estado sólido para os complexosFIGURA 7.33. Curva C_p no estado sólido do complexo $\text{Sm}(\text{thd})_3\text{bipy}$.FIGURA 7.34. Curva C_p no estado sólido do complexo $\text{Sm}(\text{thd})_3\text{phen}$.

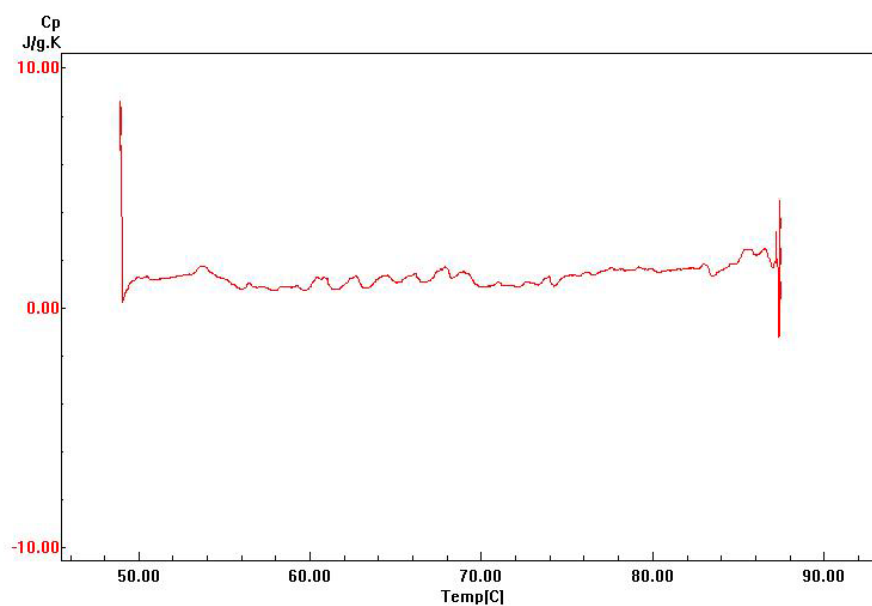


FIGURA 7.35. Curva C_p no estado sólido do complexo $Gd(thd)_3bipy$.

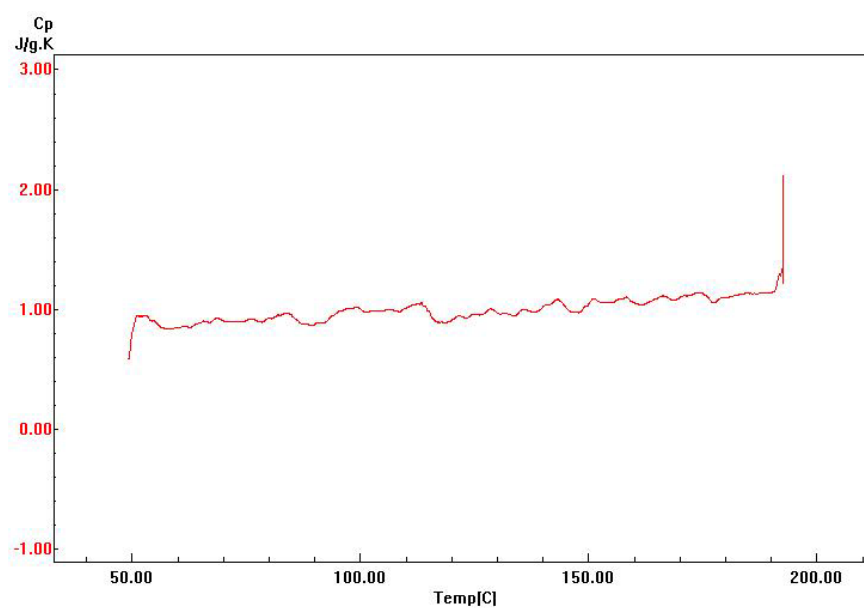


FIGURA 7.36. Curva C_p no estado sólido do complexo $Gd(thd)_3phen$.

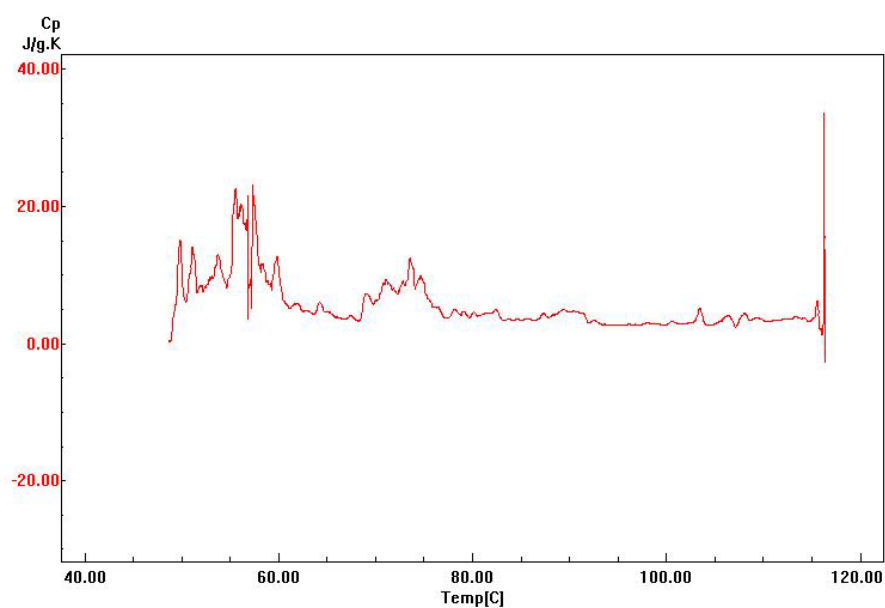


FIGURA 7.37. Curva C_p no estado sólido do complexo $\text{Er}(\text{thd})_3\text{bipy}$.

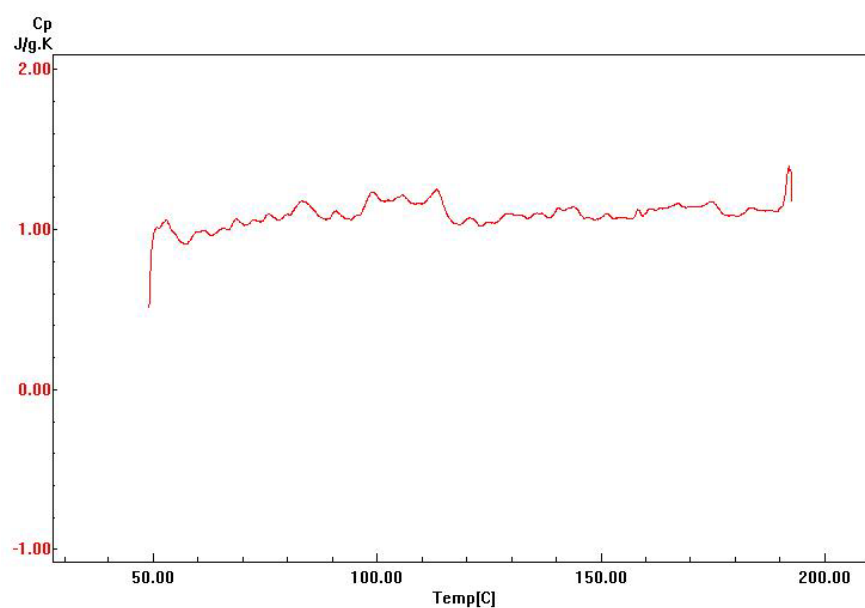


FIGURA 7.38. Curva C_p no estado sólido do complexo $\text{Er}(\text{thd})_3\text{phen}$.

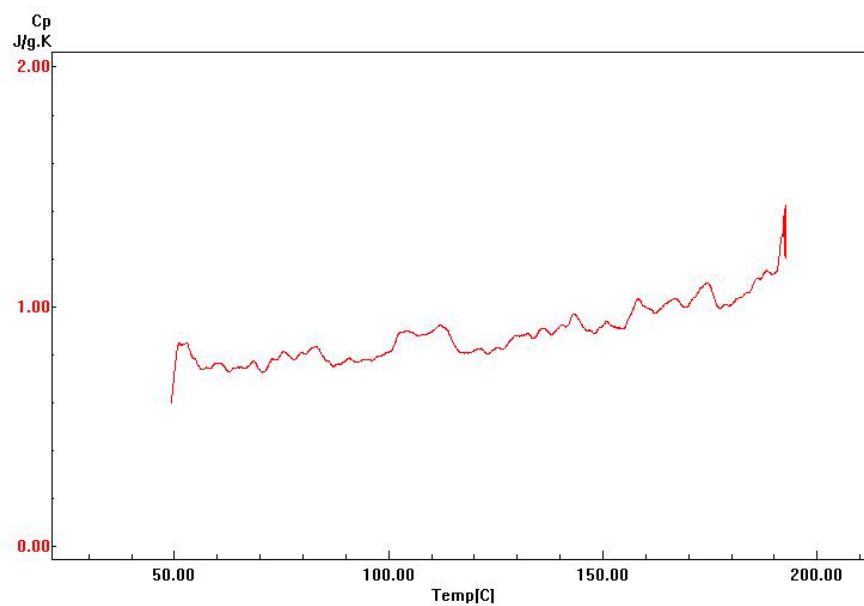


FIGURA 7.39. Curva C_p no estado sólido do complexo $Tm(thd)_3phen$.

Livros Grátis

(<http://www.livrosgratis.com.br>)

Milhares de Livros para Download:

[Baixar livros de Administração](#)

[Baixar livros de Agronomia](#)

[Baixar livros de Arquitetura](#)

[Baixar livros de Artes](#)

[Baixar livros de Astronomia](#)

[Baixar livros de Biologia Geral](#)

[Baixar livros de Ciência da Computação](#)

[Baixar livros de Ciência da Informação](#)

[Baixar livros de Ciência Política](#)

[Baixar livros de Ciências da Saúde](#)

[Baixar livros de Comunicação](#)

[Baixar livros do Conselho Nacional de Educação - CNE](#)

[Baixar livros de Defesa civil](#)

[Baixar livros de Direito](#)

[Baixar livros de Direitos humanos](#)

[Baixar livros de Economia](#)

[Baixar livros de Economia Doméstica](#)

[Baixar livros de Educação](#)

[Baixar livros de Educação - Trânsito](#)

[Baixar livros de Educação Física](#)

[Baixar livros de Engenharia Aeroespacial](#)

[Baixar livros de Farmácia](#)

[Baixar livros de Filosofia](#)

[Baixar livros de Física](#)

[Baixar livros de Geociências](#)

[Baixar livros de Geografia](#)

[Baixar livros de História](#)

[Baixar livros de Línguas](#)

[Baixar livros de Literatura](#)
[Baixar livros de Literatura de Cordel](#)
[Baixar livros de Literatura Infantil](#)
[Baixar livros de Matemática](#)
[Baixar livros de Medicina](#)
[Baixar livros de Medicina Veterinária](#)
[Baixar livros de Meio Ambiente](#)
[Baixar livros de Meteorologia](#)
[Baixar Monografias e TCC](#)
[Baixar livros Multidisciplinar](#)
[Baixar livros de Música](#)
[Baixar livros de Psicologia](#)
[Baixar livros de Química](#)
[Baixar livros de Saúde Coletiva](#)
[Baixar livros de Serviço Social](#)
[Baixar livros de Sociologia](#)
[Baixar livros de Teologia](#)
[Baixar livros de Trabalho](#)
[Baixar livros de Turismo](#)