



Eclética Química

ISSN: 0100-4670

atadorno@iq.unesp.br

Universidade Estadual Paulista Júlio de  
Mesquita Filho  
Brasil

Boccatto Payolla, Filipe; Lima Ribeiro, Sidney Jose; Massabni, Antonio Carlos  
Síntese e caracterização de sabões metálicos de lantanídeos (III)

Eclética Química, vol. 40, 2015, pp. 155-165

Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho

Araraquara, Brasil

Disponível em: <http://www.redalyc.org/articulo.oa?id=42955129016>

- Como citar este artigo
- Número completo
- Mais artigos
- Home da revista no Redalyc

redalyc.org

Sistema de Informação Científica

Rede de Revistas Científicas da América Latina, Caribe, Espanha e Portugal

Projeto acadêmico sem fins lucrativos desenvolvido no âmbito da iniciativa Acesso Aberto

## Síntese e caracterização de sabões metálicos de lantanídeos (III)

Filipe Boccato Payolla<sup>1</sup>, Sidney Jose Lima Ribeiro<sup>1</sup>, Antonio Carlos Massabni<sup>2</sup>

**Resumo:** Este trabalho descreve a síntese e a caracterização parcial de complexos de behenatos de  $\text{Eu}^{3+}$ ,  $\text{Nd}^{3+}$ ,  $\text{Dy}^{3+}$ ,  $\text{Tb}^{3+}$  e  $\text{Yb}^{3+}$ . Os compostos obtidos foram analisados por IR, TG-DTG, DSC, análise elementar, DR-X, luminescência e MEV. Os resultados confirmam a pureza dos complexos. Os picos de DR-X e as imagens obtidas pela MEV confirmaram a cristalinidade dos complexos. As análises de TG-DTG e DSC não indicam um comportamento de cristal líquido, propriedade observada para outros sabões de lantanídeos. As perdas de massas durante o aquecimento até  $1.000^\circ\text{C}$  indicam que os compostos perdem fragmentos dos ligantes em temperaturas específicas. Os DR-X dos compostos, após o aquecimento, mostram que os resíduos finais são correspondentes aos óxidos dos íons lantanídeos utilizados. A análise de luminescência mostrou uma apreciável emissão dos complexos contendo  $\text{Eu}^{3+}$ ,  $\text{Nd}^{3+}$  e  $\text{Tb}^{3+}$ . Os parâmetros de Judd-Ofelt para o complexo de  $\text{Eu}^{3+}$  são próximos dos valores encontrados na literatura para complexos semelhantes. Não foi possível obter os complexos em sua forma vítrea pois é difícil impedir sua cristalização mesmo utilizando nitrogênio líquido. Dados dos DR-X dos complexos indicam um dos eixos com  $52\text{ \AA}$  de comprimento, valor previsto para ligações behenato-íon lantanídeo-behenato. As estruturas dos complexos não foram totalmente elucidadas e análises mais aprofundadas serão necessárias. Os complexos apresentaram proporção molar 3:1 (L:M) e foram formulados como  $\text{Bh}_3\text{Eu}$ ,  $\text{Bh}_3\text{Nd}$ ,  $\text{Bh}_3\text{Dy}$ ,  $\text{Bh}_3\text{Tb}$  e  $\text{Bh}_3\text{Yb}$  (Bh = ânion behenato).

**Palavras-chave:** sabões metálicos, behenato, ácido behênico, lantanídeos

**Abstract:** The present study describes synthesis and partial characterization of  $\text{Eu}^{3+}$ ,  $\text{Nd}^{3+}$ ,  $\text{Dy}^{3+}$ ,  $\text{Tb}^{3+}$  and  $\text{Yb}^{3+}$  behenate complexes. The compounds were analyzed using IR-Spectroscopy, TG-DTG, DSC, elemental analysis, XRD, luminescence and SEM. The results show the purity of the compounds. The XRD analysis and the SEM images show the high cristallinity of the complexes. TG-DTG and DSC analyses do not show a liquid crystal behavior, as occurs with other lanthanide metallic soaps. The mass loses until  $1000^\circ\text{C}$  show that the compounds lose ligand fragments at specific temperatures. XRD of the residues are compatible with the respective lanthanide oxides. The luminescence analysis shows that the  $\text{Eu}^{3+}$ ,  $\text{Nd}^{3+}$  and  $\text{Tb}^{3+}$  complexes presents appreciable emission. The Judd-Ofelt parameters obtained are compatible with the values found in the literature. It was not possible to obtain the complexes in a glass-form because it is difficult to prevent the crystallization of the complexes even using liquid nitrogen. The XDR data indicate that one of the complexes axis has  $52\text{ \AA}$  of length, agreeing with a structure containing behenate-lanthanide ion-behenate. The structures of the complexes were not fully elucidated and more analyses are necessary. The complexes presented a molar ratio of 3:1 (L:M) and were formulated as  $\text{Bh}_3\text{Eu}$ ,  $\text{Bh}_3\text{Nd}$ ,  $\text{Bh}_3\text{Dy}$ ,  $\text{Bh}_3\text{Tb}$  e  $\text{Bh}_3\text{Yb}$  (Bh = behenate anion).

**Keywords:** metallic soaps, behenate, behenic acid, lanthanides

<sup>1</sup> Instituto de Química, UNESP – Araraquara/SP, Brasil

<sup>2</sup> Centro Universitário de Araraquara, UNIARA - Araraquara/SP, Brasil

## INTRODUÇÃO

### Sabões metálicos

Um sabão, como o termo é comumente usado, é o sal de sódio ou de potássio de ácidos orgânicos de alta massa molecular, como, por exemplo, palmitato de sódio, estearato de potássio e oleato de sódio [1]. Os sabões metálicos diferem dos sabões comuns pelo fato de apresentarem em suas composições outros metais não pertencentes à família dos metais alcalinos. Eles apresentam algumas propriedades dos sabões comuns: são insolúveis em água e, em geral, sua solubilidade cresce com a cadeia em solventes orgânicos apolares [2,3].

Os sabões metálicos têm sido utilizados industrialmente há mais de um século. Estão presentes em tintas, vernizes, graxas, lubrificantes, secantes, cosméticos, produtos farmacêuticos e plásticos [2,4]. Na década de 1950, eram utilizados cerca de 27 metais e 12 ácidos graxos para a obtenção de sabões metálicos e sua preparação era limitada pela produção de ácidos graxos de alto grau de pureza. Os principais sabões obtidos eram os estearatos, linoleatos, palmitatos, oleatos e naftenatos de  $Al^{3+}$ ,  $Ca^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$ ,  $Mg^{2+}$ ,  $Pb^{2+}$ ,  $Mn^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$  e  $Co^{2+}$  [2].

As propriedades físicas e químicas dos sabões metálicos dependem dos metais e dos ácidos graxos utilizados. Sabões de ácidos saturados são, em geral, sólidos amorfos quando finamente divididos. As cores são similares às cores dos sais dos respectivos cátions. Por exemplo, os sais de  $Ni^{2+}$  são verdes, de  $Cu^{2+}$  são verde-azulados, de  $Co^{2+}$  são roxos, de  $Fe^{3+}$  são marrom-avermelhados, de  $Al^{3+}$ ,  $Zn^{2+}$  e  $Pb^{2+}$  são brancos [2,4,5].

Os sabões metálicos não possuem pontos de fusão característicos, mas sim faixas de temperaturas nas quais ocorre a fusão. A temperatura de fusão é mais dependente do número de átomos de carbono e da presença ou não de insaturações do que do metal presente no sabão. As temperaturas de fusão descritas na literatura nem sempre estão em concordância entre si, pois sabões isentos de ácidos graxos livres ou de sais/óxidos do metal que não reagiram são de difícil obtenção [5-8].

### Sabões metálicos de lantanídeos

Embora os sabões de terras-raras sejam estudados há muito tempo, a ocorrência de mesomorfismo (do grego *mesos morphe*: entre dois estados) foi constatada apenas recentemente. Marques *et al.* [9] encontraram características de cristais líquidos em sabões de Ce (III). Binnemans *et al.* [10] descreveram o comportamento de mesofases de tetradecanoatos de lantanídeos (III) e homólogos de cadeias maiores.

O processo de vitrificação de complexos de ânions de ácidos graxos com lantanídeos é pouco conhecido. Binnemans *et al.* [11] descreveram a formação de materiais vítreos resfriando complexos líquido-cristalinos de lantanídeos e Corkery e Martin [12] obtiveram decanoatos de európio (III) vitrificados e decanoatos de lantanídeos (III) dopados com európio (III). A característica comum desses complexos é a presença de longas cadeias alquílicas que dificultam a cristalização dos compostos fundidos.

Vidros dopados com lantanídeos têm atraído muito interesse pelo seu potencial uso em *lasers* ou componentes ativos em dispositivos fotônicos [13-15]. Esses materiais são obtidos pela fusão, seguida de rápido resfriamento.

Cristais líquidos apresentam propriedades características tanto de líquidos como de sólidos. Eles são fluidos como os líquidos, mas se orientam como cristais [15]. As várias fases dos cristais líquidos (mesofases) podem ser caracterizadas pelo seu arranjo posicional (moléculas ordenadas em uma estrutura) ou quanto à sua orientação (moléculas apontando para a mesma direção).

Alguns sabões de lantanídeos apresentam propriedades de cristais líquidos o que é de grande interesse tecnológico. Dodecanoatos de lantânio, cério, praseodímio e neodímio apresentam características de materiais mesógenos [16]. Sabões de terras-raras e suas combinações de propriedades óptico-luminescentes e magnéticas com a organização supramolecular dos cristais líquidos podem permitir a obtenção de materiais funcionais com propriedades físicas especiais [15-17].

### Ácido behênico e behenatos

O ácido docosanóico, mais conhecido como ácido behênico, é um ácido graxo saturado (monocarboxílico) de cadeia linear contendo 22 átomos de carbono e um grupo COOH. O behenato de prata é comumente usado como material térmico-fotográfico.

Os carboxilatos de prata de cadeia linear apresentam uma estrutura em camadas e, mesmo que essa estrutura ainda não esteja totalmente esclarecida, houve muitos avanços na sua elucidação [18]. O behenato de prata está entre os behenatos mais estudados, pois ele é usado como referência para calibração de difratômetros de raios-X. A aplicação mais conhecida do ácido behênico é na obtenção de nanopartículas de prata. Liu *et al.* [19] estudaram a decomposição térmica do behenato de prata e a formação de nanopartículas. É possível obter nanopartículas de 7 nm de diâmetro aquecendo-se o behenato de prata a 190° C. O aumento da temperatura acarreta a formação de nanopartículas maiores.

Outra característica interessante do ácido behênico e dos ácidos graxos em geral é sua capacidade de formar dímeros. Os dímeros do ácido behênico podem ser *cis* ou *trans* e eles coexistem na fase cristalina em todas as temperaturas. É possível alterar a proporção das formas *cis* e *trans* variando-se a temperatura. A forma *trans* é favorecida em baixas temperaturas sendo 96% da composição total a uma temperatura de 10 K [20].

### PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS

Os complexos foram obtidos utilizando-se cloretos e nitratos dos íons lantanídeos preparados a partir dos respectivos óxidos de neodímio, európio, disprósio, térbio e itérbio (Lumitech, 99,5%), ácido esteárico (Sigma-Aldrich, 95%) e ácido behênico (Sigma-Aldrich, 99%).

Os 5 complexos com ácido esteárico descritos por Binnemans *et al.* [11] foram preparados para comparação. Os complexos apresentam composição molar 3:1 (L:M), coloração esbranquiçada e os resultados das caracterizações apresentaram resultados similares para todos os 5 complexos.

O ácido graxo selecionado foi adicionado a 100 mL de uma solução de água, etanol e pentanol 1:1:1 (v/v/v) sob aquecimento e agitação constantes. Após a dissolução, foi adicionada quantidade equimolar de hidróxido de sódio (solução 0,50 mol.L<sup>-1</sup>), gota a gota. O aquecimento foi interrompido e a agitação foi mantida por 1 hora. Após o período de agitação, foi adicionada a solução de cloreto/nitrato do íon lantanídeo, em proporção molar de 1:3 (M:L), gota a gota, sob constante agitação até ocorrer a precipitação de um sólido aparentemente branco. A solução contendo o precipitado foi mantida em repouso por 24 horas, para garantir uma melhor formação de sólido cristalino. Após esse período, o sólido foi separado por filtração e a lavagem do precipitado foi feita com água, etanol, pentanol e acetona, 3 vezes cada. Após a lavagem, o complexo resultante foi mantido em dessecador contendo sílicagel por 3 dias. Os complexos foram macerados e armazenados em frascos eppendorf.

Os espectros no infravermelho do sal de sódio e dos complexos foram obtidos usando-se um espectrômetro FT-IR Vertex 70 da Bruker com acessório ATR e o espectro do ácido puro foi obtido usando-se o espectrômetro FT IR Nicolet iS5 da Thermo Fischer Scientific Inc. em pastilhas de KBr. A região analisada em todos os casos foi de 4.000 a 400 cm<sup>-1</sup>.

As curvas de DSC foram obtidas usando-se o TA Instruments Differential Scanning Calorimeter (DSC-2920) com fluxo de nitrogênio de 70 mL/min, sendo que os eventos exotérmicos estão direcionados para cima. Todas as curvas foram obtidas usando-se uma programação cíclica de aquecimento e resfriamento.

As curvas termogravimétricas dos complexos foram registradas utilizando-se o equipamento SEIKO EXSTAR 6000 Simultaneous DTA-TGA. Os compostos foram analisados de acordo com as seguintes condições experimentais: atmosfera de ar sintético, taxa de aquecimento de 20° C / min e intervalo de temperatura de 25° C a 900° C. As amostras foram colocadas em cadinhos de  $\alpha$ -alumina.

As análises de luminescência foram obtidas utilizando-se um fluorímetro da Horiba Jobin Yvon, modelo Spex Fluorolog-3 com lâmpada de xenônio de 400 W.

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

### Espectros no infravermelho

Os cinco compostos analisados apresentaram proporção molar 3:1 (L:M) e foram formulados como  $\text{Bh}_3\text{Nd}$ ,  $\text{Bh}_3\text{Eu}$ ,  $\text{Bh}_3\text{Dy}$ ,  $\text{Bh}_3\text{Tb}$  e  $\text{Bh}_3\text{Yb}$  (onde Bh = ânion behenato).

As análises de IR mostraram resultados similares para os 5 complexos de behenato de lantanídeos e para confirmar a coordenação do ligante behenato foi utilizada a diferença ( $\Delta$ ) entre as bandas relativas aos estiramentos antissimétrico ( $\nu_a$ ) e simétrico ( $\nu_s$ ) do grupo  $\text{COO}^-$ .

O behenato de sódio é um composto iônico e seu  $\Delta$  foi utilizado como referência. Valores de  $\Delta$  maiores indicam que o behenato apresenta coordenação a um íon metálico por apenas um dos átomos de oxigênio (monodentado), valores de  $\Delta$  menores indicam coordenação a um íon metálico por dois átomos de oxigênio (bidentado) e valores de  $\Delta$  ligeiramente menores indicam coordenação a dois íons metálicos por dois átomos de oxigênio do mesmo ligante (ligação por ponte) [21].

O espectro no infravermelho do behenato de sódio da Figura 1 apresenta bandas características e comuns ao behenato de prata já conhecido da literatura [22]. As duas bandas intensas em 2.487 e

2.918  $\text{cm}^{-1}$  do behenato de prata foram atribuídas às vibrações simétrica  $\nu_s(\text{CH}_2)$  e antissimétricas  $\nu_a(\text{CH}_2)$  do grupo metileno, respectivamente. Os dois picos estreitos e intensos em 1.556 e 1.418  $\text{cm}^{-1}$  foram atribuídos aos estiramentos simétricos  $\nu_s(\text{CO}_2^-)$  e antissimétricos  $\nu_a(\text{CO}_2^-)$  do grupo carboxilato, respectivamente. O pico em 717  $\text{cm}^{-1}$  foi atribuído à vibração no plano do grupo  $\text{CH}_2$  quando existem mais de 4 grupos  $\text{CH}_2$  no ligante e as bandas bem resolvidas entre 1.400 e 1.100  $\text{cm}^{-1}$  indicam que as cadeias alquílicas do behenato de sódio estão na conformação *trans*.

É possível observar, para os cinco complexos, a banda larga do estiramento do grupo O–H da água em 3500  $\text{cm}^{-1}$ , o que demonstra que a síntese de complexos totalmente isentos de água é difícil de ocorrer. O tempo e as condições de armazenamento das amostras mostraram a tendência de os complexos absorverem moléculas de água e apresentarem uma (mono) ou meia (hemi) molécula de água na fórmula molecular.

O  $\Delta_{\text{BhNa}}$  foi de 138  $\text{cm}^{-1}$  e esse valor foi usado para identificar o tipo de ligação entre os átomos de oxigênio do ligante behenato e o íon lantanídeo.

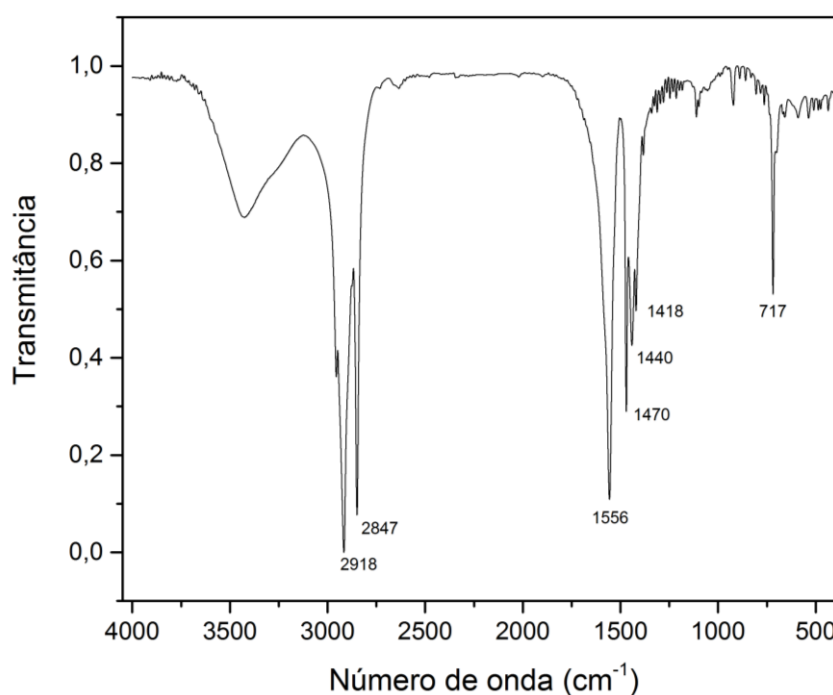
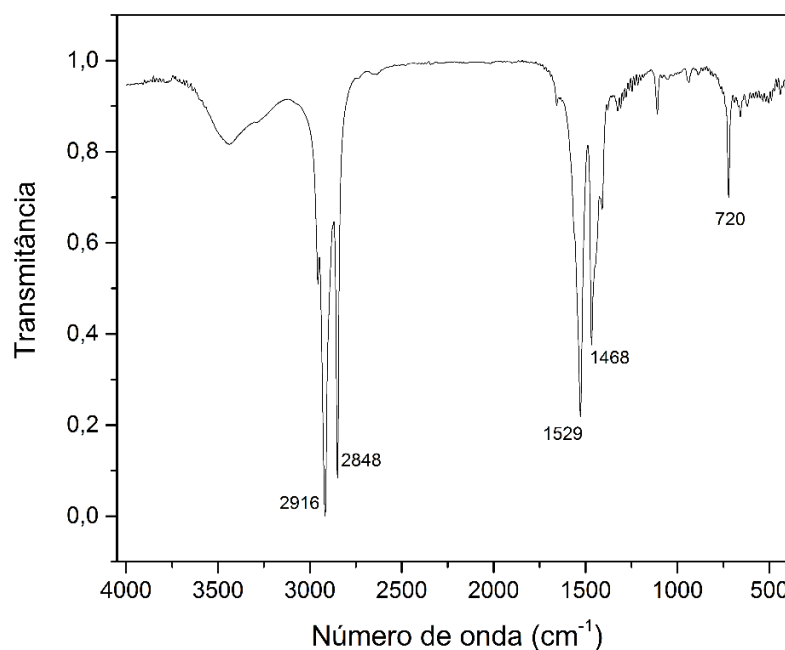


Figura 1 – Espectro no infravermelho do behenato de sódio.

Na Figura 2, está o espectro no infravermelho do behenato de neodímio ( $\text{Bh}_3\text{Nd}$ ) e a identificação das bandas foi feita de modo semelhante ao do behenato de sódio. As duas bandas intensas em 2916 e 2848  $\text{cm}^{-1}$  foram atribuídas a  $\nu_s(\text{CH}_2)$  e a  $\nu_a(\text{CH}_2)$ . Os picos estreitos em 1529 e 1468  $\text{cm}^{-1}$  foram atribuídos a  $\nu_s(\text{CO}_2^-)$  e a  $\nu_a(\text{CO}_2^-)$  e o pico estreito em 720  $\text{cm}^{-1}$  aos grupos  $\text{CH}_2$ , o que parece indicar um empacotamento da cadeia cristalina numa estrutura triclinica ou hexagonal como ocorre com alguns carboxilatos de prata.



**Figura 2** – Espectro no infravermelho do behenato de neodímio

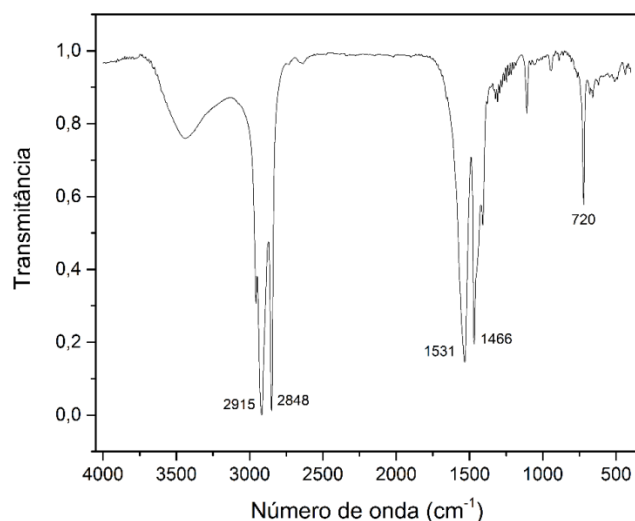
O espectro do behenato de európio ( $\text{Bh}_3\text{Eu}$ ) da Figura 3 não apresenta bandas diferentes do behenato de neodímio, evidenciando, assim, a semelhança na coordenação do behenato nos dois complexos. As bandas em 2915 e 2848  $\text{cm}^{-1}$  foram atribuídas a  $\nu_s(\text{CH}_2)$  e  $\nu_a(\text{CH}_2)$ , respectivamente. As bandas em 1531 e 1466  $\text{cm}^{-1}$  são referentes a  $\nu_s(\text{CO}_2^-)$  e  $\nu_a(\text{CO}_2^-)$ , respectivamente. O pico estreito e intenso em 720  $\text{cm}^{-1}$  indica o empacotamento cristalino triclinico ou hexagonal dos behenatos ligados ao íon  $\text{Eu}^{3+}$ . Novamente a banda larga em 3.500  $\text{cm}^{-1}$  indica a

A banda característica do estiramento da ligação O–H em 3.500  $\text{cm}^{-1}$  evidencia a presença de água mas não é possível esclarecer qual o número de moléculas de água por íon metálico.

O  $\Delta_{\text{BhNd}}$  obtido foi de 61  $\text{cm}^{-1}$ , aproximadamente metade do valor obtido para o behenato de sódio, e indica que cada ligante behenato deve estar ligado ao neodímio pelos dois átomos de oxigênio (como ligante bidentado).

presença de água na amostra. O  $\Delta_{\text{BhEu}}$  obtido para o behenato de európio foi de 65  $\text{cm}^{-1}$  evidenciando a presença de behenato coordenado por ambos os oxigênios do grupo  $\text{COO}^-$  na forma de ligante bidentado.

O espectro do behenato de disprósio ( $\text{Bh}_3\text{Dy}$ ) da Figura 4 também não difere muito dos espectros dos outros complexos de lantanídios obtidos, o que permite concluir que os grupos  $\text{COO}^-$  estão coordenados ao Dy como no complexo de Nd.



**Figura 3** – Espectro no infravermelho do behenato de európio

Os espectros no infravermelho dos outros 3 complexos  $\text{Bh}_3\text{Dy}$ ,  $\text{Bh}_3\text{Tb}$  e  $\text{Bh}_3\text{Yb}$  também são muito semelhantes aos dos complexos  $\text{Bh}_3\text{Nd}$  e  $\text{Bh}_3\text{Eu}$  e, portanto, devem ter as mesmas características estruturais.

As frequências  $\nu_s(\text{COO}^-)$  e  $\nu_{as}(\text{COO}^-)$  no infravermelho dos 5 complexos e os valores de  $\Delta$  estão na Tabela I.

**Tabela I** – Frequência de estiramento do grupo  $\text{COO}^-$  para  $\text{BhNa}^+$  e os 5 complexos

Complexo	$\nu_s \text{ cm}^{-1}$	$\nu_{as} \text{ cm}^{-1}$	$\Delta \text{ cm}^{-1}$
$\text{BhNa}^+$ (sal)	1556	1418	138
$\text{Bh}_3\text{Nd}$	1529	1468	61
$\text{Bh}_3\text{Eu}$	1531	1466	65
$\text{Bh}_3\text{Dy}$	1541	1469	72
$\text{Bh}_3\text{Tb}$	1541	1467	74
$\text{Bh}_3\text{Yb}$	1539	1467	72

Para os 5 complexos é observada uma banda larga em  $3.500 \text{ cm}^{-1}$  característica do estiramento O-H da água. Nos espectros no infravermelho do sal de  $\text{Na}^+$  e dos 5 complexos não foi observada a banda em  $1.700 \text{ cm}^{-1}$  característica do grupo  $\text{COOH}$  livre, o que significa que em todos os compostos a coordenação se dá através do  $\text{COO}^-$  e o ligante está na forma aniônica.

Os valores de  $\Delta$  para os 5 complexos estão na faixa  $60\text{-}75 \text{ cm}^{-1}$ , bem abaixo do  $\Delta$  do sal de  $\text{Na}^+$  ( $138 \text{ cm}^{-1}$ ), o que reforça a proposição de que os  $\text{COO}^-$  estão coordenados ao metal na forma bidentada.

### Análise Elementar

O íon lantanídio foi analisado por titulação com Edta (conc.  $0,010 \text{ mol/L}$ ) após tratamento para decomposição do complexo. Os valores obtidos são próximos dos valores calculados para 4 amostras: behenatos de neodímio, európio, disprosio e itérbio (*vide* Tabela II). Na Tabela II, estão incluídos também os resultados das análises de %C e %H para os 6 compostos.



**Tabela II** – Resultados das análises de C e H para o sal e para os 5 complexos de behenatos de lantanídeos

Complexos	Massa Molar	Calculados		Obtidos	
		%C	%H	%C	%H
BhNa	362,58	73%	12%	70%	13%
Bh <sub>3</sub> Nd	1161,20	68%	11%	66%	11%
Bh <sub>3</sub> Eu	1168,96	68%	11%	66%	12%
Bh <sub>3</sub> Dy	1179,50	67%	11%	66%	13%
Bh <sub>3</sub> Tb	1175,92	67%	11%	62%	11%
Bh <sub>3</sub> Yb	1190,04	67%	11%	66%	13%

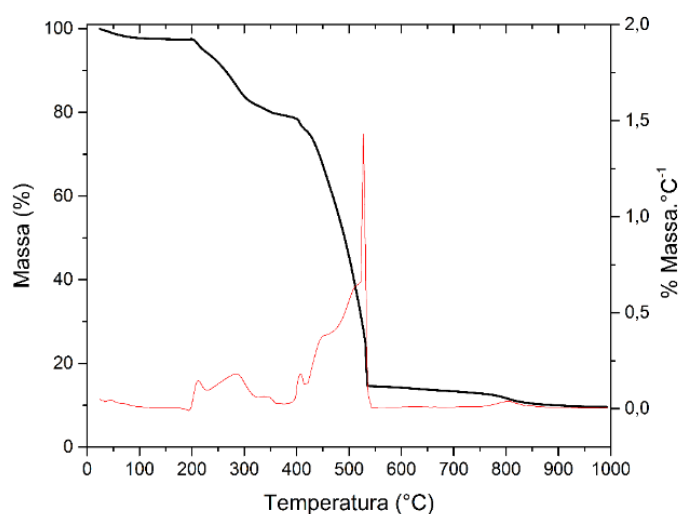
Os valores obtidos são muito próximos dos valores calculados para uma composição molar 3L:1M.

#### Análise Termogravimétrica (TG)

A análise termogravimétrica do behenato de sódio (*vide* Figura 4), indica que no aquecimento ocorre uma perda de massa de aproximadamente 2,6% que pode ser identificada como perda de água da amostra. Como a temperatura em que ocorre a perda é baixa, fica evidente que a água presente é de hidratação. Na segunda etapa, ocorre a perda de aproximadamente 20% da massa total da amostra e na terceira etapa ocorre a perda de 64% da massa. Há ainda uma perda final de 5% e comprova-se que o resíduo final, Na<sub>2</sub>O, corresponde a uma massa de 8,5% da massa inicial. O valor calculado foi de 9,5.

O behenato de neodímio apresentou 3 etapas de perda de massa. A primeira etapa pode ser identificada como perda de água de cristalização ou de hidratação, devido à temperatura em que ela ocorre. A segunda etapa é uma perda de 28% da massa total e a terceira etapa é uma perda de 58% que resulta numa massa final de 12,6% da massa inicial. A massa do resíduo foi calculada como sendo 14,5% da massa inicial, valor muito próximo do valor experimental.

Resultados semelhantes foram obtidos para os complexos Bh<sub>3</sub>Eu, Bh<sub>3</sub>Dy, Bh<sub>3</sub>Tb e Bh<sub>3</sub>Yb. Para estes 4 complexos, ocorre perda de água (cerca de 2% da massa inicial) abaixo de 100° C, perda de massa do ligante acima de 180° C e o resíduo final (cerca de 15% da massa inicial) corresponde ao óxido do lantanídeo respectivo (Eu<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Dy<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Tb<sub>4</sub>O<sub>7</sub> e Yb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>).



**Figura 4** – TG-DTG do behenato de sódio

#### Análises de Calorimetria Diferencial Exploratória (DSC)

As análises de calorimetria diferencial exploratória (DSC) foram utilizadas para se observar a fusão dos complexos, evidenciar a presença de água e avaliar o comportamento dos complexos quando aquecidos e resfriados em seguida. Os resultados são muito semelhantes para os 5 complexos: um fenômeno endotérmico em temperaturas próximas de 110° C na etapa de aquecimento e um evento exotérmico próximo de 90° C na etapa de resfriamento. Tais resultados mostram que os 5 complexos não apresentam comportamento de cristal líquido. Mostram também que ocorreu a complexação dos behenatos, já que a temperatura de fusão dos complexos é maior que a temperatura de fusão do ácido behênico. Além disso, os resultados mostram também que ocorre a cristalização das amostras indicando que o aquecimento e o resfriamento são processos reversíveis para os 5 complexos.

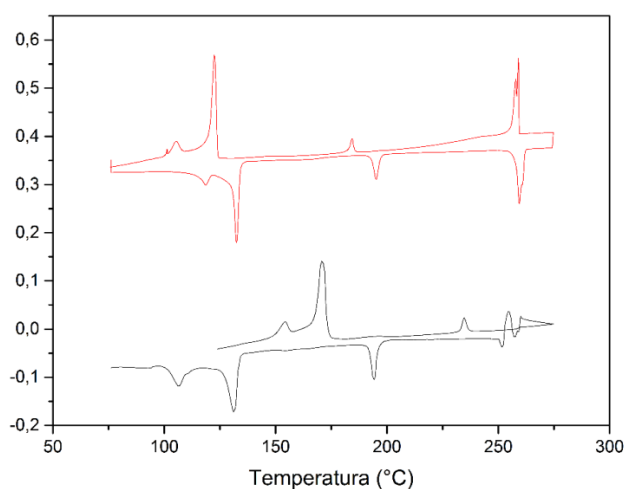


As fusões ocorrem em intervalos de cerca de 5° C e se iniciam nas seguintes temperaturas:  $\text{Bh}_3\text{Eu}$ : 110° C,  $\text{Bh}_3\text{Nd}$ : 105,  $\text{Bh}_3\text{Dy}$ : 94°C,  $\text{Bh}_3\text{Tb}$ : 94°C e  $\text{Bh}_3\text{Yb}$ : 95° C. Esses resultados mostram também que houve formação dos complexos e ausência de ácido behênico livre nos cinco casos.

A Figura 5 mostra dois ciclos de DSC para o behenato de sódio.

Como se pode observar em ambas as curvas (em preto para o primeiro ciclo e vermelho para o segundo ciclo), o comportamento do behenato de sódio indica mudanças de fase durante o aquecimento e o resfriamento. Não é possível afirmar exatamente quais mudanças ocorrem devido ao aquecimento e ao resfriamento, mas é possível identificar quatro eventos endotérmicos durante o aquecimento e quatro eventos exotérmicos durante o resfriamento. Supõe-se que o primeiro evento endotérmico seja a fusão do behenato de sódio e os eventos endotérmicos subsequentes sejam reorientações das moléculas e mudanças de fase. Os eventos exotérmicos são, provavelmente, a mudança para a fase mais estável na temperatura do evento.

Para o sal de  $\text{BhNa}$  observou-se ainda que ao pressionar a amostra utilizando um pastilhador ocorre uma mudança de fase. O sólido branco fica transparente e sem coloração, o que pode permitir a sua utilização como filme com propriedades de cristal líquido.



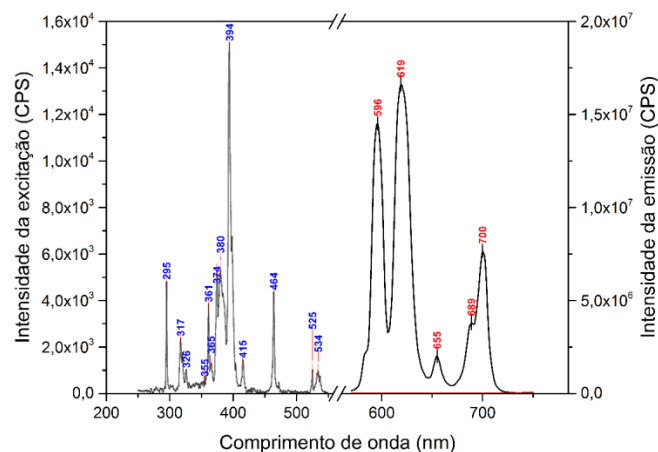
Vermelho: primeiro ciclo. Preto: segundo ciclo

**Figura 5** – DSC do behenato de sódio.

## Espectros de Excitação e Emissão

Foram obtidos os espectros de excitação e de emissão dos 5 complexos mas apenas os resultados do behenato de európio serão discutidos neste artigo.

Os espectros de excitação e de emissão do behenato de európio estão na Figura 6 e a discussão dos resultados será feita utilizando-se os valores obtidos dessa análise.



**Figura 6** – Espectro de excitação (393 nm) e emissão (619 nm) do behenato de európio a 298 K.

Na Tabela III, é possível observar as transições eletrônicas atribuídas aos picos dos espectros de absorção e de emissão do behenato de európio.

**Tabela III** – Transições eletrônicas obtidas pelos espectros de excitação e de emissão do behenato de európio a 298 K.

Excitação		Emissão	
Comprimento de onda (nm)	Transição	Comprimento de onda (nm)	Transição
317, 326	$^7F_0 \rightarrow ^5H_3$	596	$^5D_0 \rightarrow ^7F_1$
355, 361, 365	$^7F_0 \rightarrow ^5D_4$	619	$^5D_0 \rightarrow ^7F_2$
374, 380	$^7F_0 \rightarrow ^5L_7$	655	$^5D_0 \rightarrow ^7F_3$
394	$^7F_0 \rightarrow ^5L_6$	689, 700	$^5D_0 \rightarrow ^7F_4$
464	$^7F_0 \rightarrow ^5D_2$		

Foram utilizados os espectros não corrigidos para que fosse possível obter os parâmetros de Judd-Ofelt. As áreas das bandas foram integradas e pela divisão da área da transição  $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$  pela área da transição  $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$  pode-se supor que existem mais íons  $Eu^{3+}$

em posições que não têm centro de simetria do que em posições que têm centro de simetria (75% e 25%, respectivamente). Os valores obtidos estão na Tabela IV.

**Tabela IV** – Valores utilizados para calcular os parâmetros de emissão de Judd-Ofelt do behenato de európio a 298 K.

Emissão $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$		Emissão $^5D_0 \rightarrow ^7F_4$	
Área da transição	18,86	Área da transição	8,23
$A_{02}$	83,48	$A_{04}$	36,42
Judd-Ofelt ( $\Omega_2/10^{-20} \text{ cm}^2$ )	2,8	Judd-Ofelt ( $\Omega_2/10^{-20} \text{ cm}^2$ )	2,5
$A_{RAD}$	176,30		
$A_{TOTAL\ 0,81}$	1234,57		
$A_{TOTAL\ 0,17}$	5649,72		
$\eta_{maior}$	14%		
$\eta_{menor}$	3%		

Os valores obtidos para os complexos são aproximadamente 6 vezes menores que os parâmetros de Judd-Ofelt descritos para alguns tipos de vidro [11]. Não foi possível obter os complexos vitrificados. Tentativas iniciais não resultaram em materiais uniformes para o estudo da luminescência.

### Difratometria de Raios-X

Os resultados das análises de difratometria de raios-X dos resíduos obtidos ao final das análises termogravimétricas são concordantes com as fichas cristalográficas dos óxidos  $Nd_2O_3$ ,  $Eu_2O_3$ ,  $Dy_2O_3$ ,  $Tb_4O_7$  e  $Yb_2O_3$ .

Através de análises preliminares dos difratogramas dos complexos, foi possível identificar os seguintes parâmetros de rede para o behenato de európio ( $Bh_3Eu$ ):  $a = 5.78$ ,  $b = 59.71$ ,  $c = 7.53$ , Volume =  $1967 \text{ \AA}^3$ .

### CONCLUSÕES

Foram obtidos compostos sólidos dos behenatos de  $Eu^{3+}$ ,  $Nd^{3+}$ ,  $Dy^{3+}$ ,  $Tb^{3+}$  e  $Yb^{3+}$  de composição molar 3L:1M ( $Bh_3Ln$ ). Os complexos têm aparência de pós esbranquiçados. As análises de IR comprovaram a pureza dos complexos bem como sua cristalinidade. As bandas características do grupo  $COO^-$  no infravermelho permitiram identificar que este grupo está coordenado ao metal na forma bidentada.

As análises de TG e DSC também confirmaram o grau de pureza dos complexos. Os complexos não apresentam comportamento de cristal líquido provavelmente devido à longa cadeia carbônica saturada do ligante. O behenato de sódio apresenta um comportamento muito interessante, quando aquecido e resfriado, em seguida. Ao aplicar pressão sobre o

behenato de sódio ocorre uma mudança de fase e o sal fica transparente.

Comparando-se os behenatos de lantanídeos com os estearatos de lantanídeos descritos por Binnemans *et al.* [11] fica evidente a similaridade entre eles. Visualmente, os behenatos e os estearatos são muito semelhantes. As bandas de excitação e de emissão dos estearatos e dos behenatos, na forma de pó, ocorrem

nos mesmos comprimentos de onda e têm praticamente as mesmas intensidades. Como os espectros de emissão e de excitação dos behenatos na forma vítrea não foram obtidos, não foi possível comparar suas frequências de excitação e de emissão com os complexos correspondentes com ácido esteárico.

## REFERÊNCIAS

- [1] INTERNATIONAL UNION OF PURE AND APPLIED CHEMISTRY. **IUPAC compendium of chemical terminology – the gold book**. 1997. Disponível em: <<http://goldbook.iupac.org/>>. Acesso em: 05 jun. 2015.
- [2] BOSSERT, R. G. The metallic soaps. **Journal of Chemical Education**, v. 27, n. 1, p. 10-15, 1950.
- [3] ROBINET, L.; CORBEIL, M. C. The characterization of metal soaps. **Studies in Conservation**, v. 48, n. 1, p. 23-40, 2003.
- [4] WENDT, R. E.; WAGNER, E. F. Applications of fatty acids in metallic soaps. **Journal of the American Oil Chemists Society**, v. 31, n. 11, p. 590-593, 1954.
- [5] WHITMORE, W. F.; LAURO, M. Metallic soaps—their uses, preparation, and properties. **Industrial and Engineering Chemistry**, v. 22, n. 6, p. 646-649, 1930.
- [6] KOENIG, A. E. On the stearates and palmitates of the heavy metals with remarks concerning instantaneous precipitations in insulating solutions. **Journal of the American Chemical Society**, v. 36, n. 5, p. 951-961, 1914.
- [7] RAUE, R.; KUNDE, K.; ENGEL, A. Azo dyes, 4. Cationic dyes. In: ELVERS, B. et al. (Ed.). **Ullmann's encyclopedia of industrial chemistry**. 7th ed. Weinheim: Wiley-VCH, 2011. v. 4, chap. 4, p. 577-598.
- [8] DALEN, M. B.; MAMZA, P. A. P. Some physico-chemical properties of prepared metallic soap-driers of aluminium, copper and zinc. **Science World Journal**, v. 4, n. 3, p. 7-9, 2009.
- [9] MARQUES, E. F.; BURROWS, H. D.; MIGUEL, M. da G. The structure and thermal behavior of some long chain cerium (III) carboxylates. **Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions**, v. 94, n. 12, p. 1729-1736, 1998.
- [10] BINNEMANS, K. et al. Influence of the lanthanide contraction on the transition temperatures of rare-earth containing metallomesogens with Schiff base ligands. **Chemical Physics Letters**, v. 300, n. 3, p. 509-514, 1999.
- [11] BINNEMANS, K.; JONGEN, L.; GÖRLLER-WALRAND, C. Optical properties of vitrified rare-earth soaps. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 3, n. 21, p. 4796-4799, 2001.
- [12] CORKERY, R. W.; MARTIN, J. P. D. Laser spectroscopy and hole burning of europium laurate and europium-doped lanthanum laurate. **Journal of Luminescence**, v. 82, n. 1, p. 1-8, 1999.
- [13] MINISCALCO, W. J. Optical and electronic properties of rare earth ions in glasses In: DIGONNET, M. J. F. (Ed.). **Rare earth doped fiber lasers and amplifiers**. New York: Marcel Dekker, 1993. Chap. 2.

doi:10.1201/9780203904657.ch2.

- [14] WEBER, M. J. Rare earth lasers. In: GSCHNEIDNER, K. A.; EYRING, L. (Ed.). **Handbook on the physics and chemistry of rare earths**. Amsterdam, 1979, v. 4, chap. 35, p. 275-316.
- [15] GAN, F. **Optical and spectroscopic properties of glass**. Berlin: Springer-Verlag, 1992. 283 p.
- [16] LI, H. et al. Self-assembled multibilayers of europium alkanoates: structure, photophysics, and mesomorphic behavior. **The Journal of Physical Chemistry B**, v. 109, n. 46, p. 21669-21676, 2005.
- [17] BYLINA, D. V.; MIRNAYA, T. A.; VOLKOV, S. V. Phase diagrams of liquid-crystal binary systems of lanthanum (III) laurate with some divalent metal laurates. **Russian Journal of Inorganic Chemistry**, v. 51, n. 4, p. 639-641, 2006.
- [18] MEHROTRA, K. N.; CHAUHAN, M.; SHUKLA, R. K. Viscosity of lanthanide soaps in mixed organic solvents. **Tenside, Surfactants, Detergents**, v. 33, n. 4, p. 319-322, 1996.
- [19] LIU, X. et al. Thermal decomposition process of silver behenate. **Thermochimica Acta**, v. 440, n. 1, p. 1-6, 2006.
- [20] BELYI, V. I. et al. Photoluminescence from a system of multimolecular layers of the rare earth metal behenates. **Thin Solid Films**, v. 419, n. 1, p. 189-193, 2002.
- [21] NAKAMOTO, K. Applications in inorganic chemistry. In: \_\_\_\_\_. **Infrared and Raman spectra of inorganic and coordination compounds**. 5th ed. New York: John Wiley and Sons, 1997. Part B, section IV-3, p. 265-273.
- [22] LIU, X. et al. Preparation, characterization and thermal behavior of silver behenate nanocrystals. **Chinese Science Bulletin**, v. 51, n. 5, p. 515-520, 2006.