FUNDAÇÃO UNIVERSIDADE FEDERAL DE MATO GROSSO DO SUL PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM SAÚDE E DESENVOLVIMENTO NA REGIÃO CENTRO-OESTE

HECTOR MARCELL GUERREIRO

ESTUDO DA ANÁLISE TÉRMICA DO HEXAHIDRATO DE NITRATO DE LANTÂNIO La(NO₃)₃·6H₂O

CAMPO GRANDE 2021

HECTOR MARCELL GUERREIRO

ESTUDO DA ANÁLISE TÉRMICA DO HEXAHIDRATO DE NITRATO DE LANTÂNIO La(NO₃)₃·6H₂O

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Saúde e Desenvolvimento na Região Centro-Oeste da Universidade Federal de Mato Grosso do Sul, para a obtenção do título de Mestre.

Orientador: Prof. Dr. Valter Aragão do Nascimento Coorientador: Prof. Dr. Petr Melnikov

CAMPO GRANDE 2021

ESTUDO DA ANÁLISE TÉRMICA DO HEXAHIDRATO DE NITRATO DE LANTÂNIO La(NO3)3·6H2O

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Saúde e Desenvolvimento na Região Centro-Oeste da Universidade Federal de Mato Grosso do Sul, para a obtenção do título de Mestre.

A banca examinadora, após a avaliação do trabalho, atribuiu ao candidato o conceito

_____•

Campo Grande, MS, 29 de Abril de 2021.

BANCA EXAMINADORA

Prof. Dr. Prof. Dr. Valter Aragão do Nascimento Universidade Federal de Mato Grosso do Sul - UFMS

Prof. Dr. Durval Batista Palhares Universidade Federal de Mato Grosso do Sul - UFMS

Prof. Dr. Augustin Malzac Universidade Federal de Mato Grosso do Sul – UFMS

> Prof. Dr. Wellington Rodrigues Guimarães Grupo Educacional Drummond – GED

Dedico este trabalho à família amada e amigos queridos, pelo apoio incondicional.

AGRADECIMENTOS

A Deus, pelo dom da vida e sapiência de Seus ensinamentos. Por sempre acolher-nos em momentos de dificuldades e perdoar-nos mesmo pelos pecados mais medíocres. Pela condução nos caminhos sombrios e sinuosos da vida. Pelo acolhimento em sua morada eterna após nossa morte. E por colocar, na jornada de minha vida, não apenas um apenas um grande professor, mas, também, um grande amigo.

Agradeço a toda família e amigos. Especialmente à Gleicy, esposa amada, e também aos amados filhos, Hector Filho e Isabella. Pois todos estavam rumando ao meu lado durante o trajeto deste curso. E que, de tal forma, sempre estavam dispostos a incentivar e auxiliar nos esforços necessários para a edificação desse grande objetivo profissional. Com certeza foram tempos cansativos para todos, mas vividos com intensidade. Dias exaustivos, tristes, alegres. Dias em que o sentimento da derrota era evidente, pois a decepção abatia. Dias angustiantes, onde a ansiedade tomava conta de meus pensamentos, especialmente na publicação do artigo. É difícil expressar tanta gratidão, mas mesmo em poucas palavras o sentimento é imensurável. Muito obrigado a todos pelo apoio.

Agradeço também aos entes queridos que não estão entre nós, avós, tios e padrinho, mas que com certeza fizeram parte da construção do meu caráter. Tenho certeza que eles estão orgulhosos.

A toda comunidade da Fundação Universidade Federal de Mato Grosso do Sul e do Programa de Pós-Graduação em Saúde e Desenvolvimento na Região Centro-Oeste. Obrigado professores pelos ensinamentos e conhecimentos compartilhados. Aos colegas do programa, que muitas vezes partilham das mesmas dificuldades, angustias entre outras, mas que ao mesmo tempo indicam a melhor saída, para problemas difíceis. Obrigado a todos.

Ao Prof. Dr. Valter Aragão do Nascimento, que aceitou o desafio de ser o meu orientador em um momento muito delicado e de incertezas. Muito obrigado.

E finalmente ao Prof. Dr. Petr Melnikov, pelos ensinamentos e lições durante todo este projeto, desde o processo seletivo até a confecção da dissertação. Pela sua orientação, paciência, companheirismo e tempo dedicado a mim durante todo este curso. Pela simplicidade durante as consultas, mesmo diante de gigantesca sabedoria. E ainda pela descomplicada amizade. Muito obrigado.

Ainda que eu ande pelo vale da sombra da morte, não temerei mal algum, pois tu estás comigo. (Salmo 23:4)

RESUMO

A decomposição térmica do hexahidrato de nitrato de lantânio, La(NO₃)₃·6H₂O, foi estudada pela técnica termogravimétrica, calorimetria diferencial de varredura, espectroscopia infravermelha e difratometria de raios-X. No início todo este processo complexo envolve a hidrólise interna na fase líquida e os processos característicos para os membros leves da série dos lantanídeos. No primeiro estágio, a condensação é acompanhada pela remoção de água para formar clusters intermediários contendo grupos O-La-OH. Os hidratos inferiores não foram detectados. Os dados experimentais se ajustam melhor na suposição da existência de oxinitratos intermediários contendo seis átomos de lantânio. Em temperaturas mais altas, esses produtos continuam a sofrer degradação térmica, liberando ácido nítrico puro, azeótropo de ácido nítrico, dióxido de nitrogênio, água e oxigênio. Finalmente, depois de perder a água intersticial do arranjo cristalino, o material se transforma em três mols de óxido de lantânio La₂O₃ hexagonal. Todas as perdas de massa correspondem às previstas pelo mecanismo de decomposição térmica.

Palavras-chave: Hexahidrato de nitrato de lantânio. Terras raras. Lantanídeos. Decomposição térmica. Oxinitratos.

ABSTRACT

Thermal decomposition of lanthanum nitrate hexahydrate, $La(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$, has been studied by thermogravimetric technique, differential scanning calorimetry, infrared spectroscopy and X-ray diffractometry. At the beginning, this complex process involves slow and rapid internal hydrolysis in the liquid phase, like the processes described for the light members of the lanthanide series. In the first stage, condensation is accompanied by the removal of water to form intermediate clusters containing O-La-OH groups. No traces of lower hydrates were detected. It is assumed that the existence of intermediate compounds with six atoms of lanthanum best fits the experimental data. At higher temperatures, these products undergo further thermal degradation, releasing nitric acid, nitric acid azeotrope, nitrogen dioxide, water, and oxygen. Finally, after having lost remaining interstitial water, the material is transformed into a hexagonal La_2O_3 . All mass losses are taken into account satisfactorily for under the proposed mechanism of thermal decomposition.

Key Words: Lanthanum nitrate hexahydrate. Rare earths. Lanthanides. Thermal decomposition. Oxynitrates.

LISTA DE FIGURAS

| Figura 2 - Cristais de La(NO ₃) ₃ ·6H ₂ O. Aumento 30x e 50x 18 Figura 3 - Dados do sensor IV mostrando a remoção de HNO ₃ (a) e NO ₂ (b) em 24 temperaturas sequenciais 24 Figura 4 - Curva TG do La(NO ₃) ₃ ·6H ₂ O 25 Figura 5 - Curva DSC do La(NO ₃) ₃ ·6H ₂ O 25 Figura 6 - Diagrama 3D do espectro de IV em temperaturas sequenciais 27 Figura 7 - Curva de Gram-Schmidt (a) de absorbância espectral IV integrada em 28 Figura 8 - Esquema da geometria de oxinitratos intermediários 29 Figura 9 - Padrões de difração de raios-X de La ₂ O ₃ hexagonal (a) e o produto final 30 | Figura 1 - Estrutura do La(NO ₃) ₃ ·6H ₂ O | .17 |
|---|---|-----|
| Figura 3 - Dados do sensor IV mostrando a remoção de HNO ₃ (a) e NO ₂ (b) em temperaturas sequenciais 24 Figura 4 - Curva TG do La(NO ₃) ₃ ·6H ₂ O 25 Figura 5 - Curva DSC do La(NO ₃) ₃ ·6H ₂ O 25 Figura 6 - Diagrama 3D do espectro de IV em temperaturas sequenciais 27 Figura 7 - Curva de Gram-Schmidt (a) de absorbância espectral IV integrada em 28 Figura 8 - Esquema da geometria de oxinitratos intermediários 29 Figura 9 - Padrões de difração de raios-X de La ₂ O ₃ hexagonal (a) e o produto final 30 | Figura 2 - Cristais de La(NO₃)₃·6H₂O. Aumento 30x e 50x | .18 |
| temperaturas sequenciais24Figura 4 - Curva TG do La(NO3)3·6H2O25Figura 5 - Curva DSC do La(NO3)3·6H2O25Figura 6 - Diagrama 3D do espectro de IV em temperaturas sequenciais27Figura 7 - Curva de Gram-Schmidt (a) de absorbância espectral IV integrada em28Figura 8 - Esquema da geometria de oxinitratos intermediários29Figura 9 - Padrões de difração de raios-X de La2O3 hexagonal (a) e o produto final30 | Figura 3 - Dados do sensor IV mostrando a remoção de HNO3 (a) e NO2 (b) em | |
| Figura 4 - Curva TG do La(NO ₃) ₃ ·6H ₂ O | temperaturas sequenciais | .24 |
| Figura 5 - Curva DSC do La(NO ₃) ₃ ·6H ₂ O | Figura 4 - Curva TG do La(NO₃)₃·6H₂O | .25 |
| Figura 6 - Diagrama 3D do espectro de IV em temperaturas sequenciais | Figura 5 - Curva DSC do La(NO₃)₃·6H₂O | .25 |
| Figura 7 - Curva de Gram-Schmidt (a) de absorbância espectral IV integrada em relação às curvas TG e DSC (b, c) | Figura 6 - Diagrama 3D do espectro de IV em temperaturas sequenciais | .27 |
| relação às curvas TG e DSC (b, c) | Figura 7 - Curva de Gram-Schmidt (a) de absorbância espectral IV integrada em | |
| Figura 8 - Esquema da geometria de oxinitratos intermediários | relação às curvas TG e DSC (b, c) | .28 |
| Figura 9 - Padrões de difração de raios-X de La ₂ O ₃ hexagonal (a) e o produto final | Figura 8 - Esquema da geometria de oxinitratos intermediários | .29 |
| da decomposição térmica de La(NO_2) $_2$ ·6H $_2O$ (b) 30 | Figura 9 - Padrões de difração de raios-X de La $_2O_3$ hexagonal (a) e o produto final | |
| | da decomposição térmica de La(NO3)3·6H2O (b) | .30 |
| Figura 10 - Espectro de IV de produtos voláteis detectados a 530°C | Figura 10 - Espectro de IV de produtos voláteis detectados a 530°C | .32 |

LISTA DE TABELAS

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

| RMN | Ressonância Magnética Nuclear |
|------|--|
| CN | Número de Coordenação |
| TG | Análise Termogravimétrica |
| DTG | Termogravimetria derivada |
| DSC | Análise de calorimetria diferencial de varredura |
| IV | Infravermelho |
| 3D | Tridimensional |
| calc | Calculado |
| ехр | Experimental |
| | |

LISTA DE SÍMBOLOS

| La | Lantânio |
|--------------------------------|--|
| La ₂ O ₃ | Óxido de Lantânio |
| Ln | Lantanídeo |
| Å | Ångström |
| a;b;c;α;β;γ | Parâmetros da célula unitária da rede cristalina |
| LaONO3 | Oxinitrato de Latânio |
| mg | Miligrama |
| mL | Mililitro |
| min ⁻¹ | Por minuto |
| ppm | Parte por milhão |
| cm ⁻¹ | Centímetro inverso |
| kcal | Quilocaloria |
| mol ⁻¹ | Por mol |

SUMÁRIO

| 1 | INTRODUÇÃO | 14 |
|-----|--|----|
| 2 | REVISÃO DE LITERATURA | 15 |
| 2.1 | Estrutura cristalina de La(NO ₃) 3·6H ₂ O | 17 |
| 2.2 | Justificativa | 20 |
| 3 | OBJETIVOS | 21 |
| 3.1 | Objetivo geral | 21 |
| 3.2 | Objetivos específicos | 21 |
| 4 | MATERIAL E MÉTODOS | 22 |
| 5 | RESULTADOS E DISCUSSÃO | 23 |
| 6 | CONCLUSÕES | 33 |
| | REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS | 34 |
| 7 | TEXTO DE PUBLICAÇÃO ORIGINAL | 37 |

1 INTRODUÇÃO

Os métodos utilizados durante os exames de imagem estão em constante renovação, sendo atualizados pelas novas tecnologias que constantemente surgem ao redor do mundo.

Destacam-se alguns tipos de exames de imagem que utilizam substâncias químicas, os contrastes/marcadores, indispensáveis para a realização de determinados exames que necessitam de maior definição e qualidade das imagens de órgãos e estruturas do corpo.

Assim, apesar de resultados parciais dos estudos, a aplicação de contrastes/marcadores, supõe cuidados de manipulação para evitar riscos inerentes à natureza físico-químicas do composto. Isto faz relevante a ampliação do leque de compostos envolvidos e que geralmente contém elementos de terras raras. Entre eles possuem grande destaque o hexahidrato de nitrato de lantânio, um possível precursor de marcadores/contrastes na ressonância magnética nuclear (RMN).

A realização do presente estudo fica justificada pela ausência de informações referentes a este composto no que diz respeito às suas características físico-químicas e em particular suas propriedades térmicas. Por sua vez, essas informações podem se tornar pertinentes para escolher e desenvolver novos materiais, além de obter resultados importantes para a ciência fundamental, tais como o comportamento térmico de biomateriais promissores.

2 REVISÃO DE LITERATURA

O exame de RMN é uma técnica que envolve a utilização de campos magnéticos e ondas de rádio, de forma a criar imagens computadorizadas do interior do corpo humano ou animal com grande definição. Em muitos casos, este exame precisa de contrastes que costumam ser à base dos elementos pertencentes ao grupo de terras raras, por exemplo, gadolínio, praseodímio e outros. São contrastes com baixa frequência, sem efeitos colaterais e praticamente sem reações adversas. Não obstante, sempre precisamos ter à disposição um leque de biomateriais com propriedades semelhantes, porém não idênticas. Isto se faz possível usando compostos de elementos pertencentes ao mesmo grupo da Tabela periódica, assim chamados lantanídeos ou terras raras (MERBACH; HELM; TOTH, 2013). Nas últimas décadas, o interesse no emprego desses elementos pouco estudados teve enorme crescimento na técnica.

Também se destaca a utilização destes compostos como "traçadores" em sondas espectroscópicas, que acompanham o caminho percorrido pelos medicamentos nos sistemas biológicos (farmacocinética). As terras raras estão em uso como marcadores em imunologia e, não menos relevante, como agentes de contraste em diagnósticos não invasivos de doenças de tecidos moles (LACERDA; TOTH, 2017). A capacidade de complexos de lantanídeos de interagir *in vivo* com placas senis permite mapear essas formações patológicas e avaliar sua concentração (BLAU *et al*, 2016).

Desse modo, faz-se importante conhecer o comportamento térmico dos precursores, principalmente com enfoque sintético. O acompanhamento dos processos de decomposição térmica, identificando os possíveis produtos intermediários pode fornecer informações sobre a formação e propriedades do produto final que se forma à determinada temperatura. Compreender de modo pleno o mecanismo de todas essas reações é um dos pilares da pesquisa dos novos biomateriais e fármacos a base de lantanídeos.

Recentemente, o grupo de Metabolismo Mineral e Biomateriais da Faculdade de Medicina da UFMS, em uma série de investigações relativas aos nitratos hidratados de gálio, gadolínio, ítrio, alumínio, cromo, ferro, disprósio, samário e escândio (MELNIKOV *et al*, 2012, 2013, 2014, 2015), tem proposto os mecanismos

mais prováveis e simples das referidas decomposições térmicas. Em todos os casos estudados, as perdas experimentais de massas nas etapas intermediárias mostraramse em perfeito acordo com esses mecanismos e com os arranjos estruturais obtidos computacionalmente para os produtos intermediários (MELNIKOV *et al*, 2017, 2018).

Em particular no que diz respeito ao hexahidrato de nitrato de lantânio podemse citar-se suas aplicações na indústria, por exmplo: como precursor para a síntese de óxido de lantânio puro, catalisador em conversores de gás de exaustão, material de partida para ligantes orgânicos usados como marcadores espectroscópicos biológicos, etc. (MENTUS; JELIĆ; GRUDIĆ, 2007, COCHRAN *et al*, 2019).

Para o hexahidrato de nitrato de lantânio La(NO₃)₃·6H₂O, existem poucas publicações que abrangem a sua decomposição térmica, contudo os resultados não podem ser considerados definitivos (GAMAL; BASMA, 2001; GOBICHON; AUFFRÉDIC; LOUËR, 1997; MENTUS; JELIĆ; GRUDIĆ, 2007).

2.1 Estrutura cristalina do La(NO₃) 3·6H₂O

Como regra geral, nitratos hidratados de terras raras coordenam-se com O e O'-ligantes bidentados, de modo que a série pode ser representada como $Ln(NO_3)_3 \cdot xH_2O$ onde x = 5-6.

A estrutura cristalina [pentaaquatris (nitrato) hidrato de lantânio (III)] contém a água de hidratação que está associada ao complexo pelas ligações de hidrogênio. O composto é semelhante a outros [Ln(NO₃)₃(H₂O)₅]·H₂O análogos neste aspecto.

Figura 1 - Estrutura do La(NO₃)₃·6H₂O. Os átomos de hidrogênio não foram localizados. (ERIKSSON *et al*, 1980, com modificações)



A unidade assimétrica (Fig. 1) consiste em um cátion La (III) com CN 11 (HUANG, 2010), três ânions de nitrato bidentados e no total cinco moléculas de água com as distâncias La – O; 2,527 Å; 2,554 Å; 2,560 Å; 2.585 Å e 2.668 Å. Uma característica notável do complexo é o poliedro com o número de coordenação 11 em relação ao átomo central de lantânio. A rede é triclínica com os parâmetros *a* = 8,933 Å; *b* = 10,723 Å; *c* = 6,664 Å; *α* = 78,86°; β = 77,92° e γ = 87,91° (ERIKSSON *et al*, 1980).

Como pode ser visto, uma molécula de água da rede está localizada na segunda camada de coordenação a uma distância de 7,350 Å. Contudo, a técnica de raios-X da época não permitiu a localização de prótons das moléculas de água, que

faz aquela publicação estrutural incompleta. Pode-se esperar que esta água fracamente ligada seja a primeira a ser removida durante o tratamento térmico.

Macroscópicamente o hexahidrato de nitrato de lantânio é um composto cristalino higroscópico (Fig. 2) com tendência de hidratação adicional devida ao possível aumento do número de coordenção para 12.

Figura 2 - Cristais de La(NO₃)₃·6H₂O. Aumento 30x e 50x



As primeiras investigações termogravimétricas da decomposição do La(NO₃)₃·6H₂O foram publicadas no período 1956-2007. Vários mecanismos têm sido propostos, mas ainda não há um entendimento claro quanto ao caráter dos produtos intermediários e intervalos de sua existência. A ideia geral era uma desidratação gradual com a formação de oxinitrato LaONO₃ juntamente com a remoção de N₂O₅. Em seguida, ocorreria um processo de condensação levando ao La₂O₃ como produto final (MENTUS; JELIĆ; GRUDIĆ, 2007; GOBICHON; AUFFRÉDIC; LOUËR, 1997). Infelizmente, nenhuma reação química com coeficientes estequiométricos inteiros foi proposta como resultado.

No entanto, apesar das semelhanças esperadas com a química de coordenação de outros nitratos, a decomposição térmica do nitrato de lantânio parece ser um processo mais complexo devido à menor basicidade do elemento, portanto, um mecanismo diferente de hidrólise pode ser considerado.

Continuando os estudos anteriores (MELNIKOV *et al.*, 2018; 2019) este trabalho foi realizado para retomar à termólise do hexahidrato de nitrato de lantânio e assim obter dados mais abrangentes sobre os mecanismos envolvidos e ainda para elaborar um esquema mais realista de suas transformações térmicas.

2.2 Justificativa

Os nitratos de terras raras e de lantânio, em particular, são reagentes de partida para a síntese de marcadores e compostos/contrastes para uso em medicina. Com as inovações tecnológicas, a Ressonância Magnética Nuclear cada vez mais vai precisar de biomateriais com propriedades diferenciadas. Portanto, a realização de estudos previstos desta proposta poderá ajudar a providenciar os dados físico-químicos importantes.

3 OBJETIVOS

3.1 Objetivo geral

Estudar a análise térmica do hexahidrato de nitrato de lantânio La(NO₃)₃·6H₂O.

3.2 Objetivos específicos

- a- Realizar análise térmica (TG e DSC) do nitrato La(NO₃)₃·6H₂O.
- b- Correlacionar os efeitos térmicos com observação visual durante o aquecimento do nitrato La(NO₃)₃·6H₂O até 400°C.
- c- Identificar os produtos voláteis da decomposição.
- d- Construir o diagrama de Gram-Schimidt para os produtos voláteis.
- e- Propor o mecanismo da termólise a partir dos cálculos estequiométricos.
- f- Comparar o comportamento térmico de nitratos de outros lantanídeos.
- g- Comparar os parâmetros geométricos com os resultados da difratometria de raios-X previamente depositado no banco de dados (PDF-file 73-2141) completando o banco internacional de estruturas.

4 MATERIAL E MÉTODOS

O reagente básico usado foi o hexahidrato de nitrato de lantânio La(NO₃)₃·6H₂O de alta pureza analítica (99,9%), adquirido na Sigma-Aldrich na quantidade total de 25 mg. Por causa da higroscopicidade do composto este sempre foi mantido em um dissecador com pentóxido de fósforo. A perda de massa após o aquecimento direto do reagente comercial até 800°C confirmou a presença de 6 mols de água (62,7% de massa) o que exatamente corresponde ao óxido La₂O₃ (perda de massa teórica de 62,37%).

A análise termogravimétrica (TG) e calorimetria diferencial de varredura (DSC) foram usadas para estudar o comportamento térmico, empregando uma instrumentação 50H Shimadzu e Netsch STA Jupiter 449 C. A amostra de teste do reagente inicial (7 mg) foi aquecida em fluxo de nitrogênio (60 mL min⁻¹, pureza do gás de 99,998%; teor de oxigênio <5 ppm), em uma faixa de temperatura ambiente até 800°C, sempre a uma taxa de aquecimento de 5°C min⁻¹. Em um estudo preliminar, o composto foi observado no intervalo de temperaturas de -40°C a 0°C, onde não foi observado qualquer alteração. Para realizar as análises foi usado um micro cadinho de platina. As perdas de massa durante o aquecimento foram analisadas e comparadas com valores calculados anteriormente. Observações visuais foram realizadas na atmosfera ambiente, também usando um recipiente de platina, a partir da temperatura ambiente até 300°C. O candinho foi aquecido em uma chapa elétrica com proteção de amianto. E durante o processo a temperatura foi registrada com um termopar digital.

A evolução dos produtos voláteis foi examinada usando um Espectrômetro Tensor 27 Bruker FTIR conectado ao Netsch STA Júpiter 449C. A temperatura do gás da linha de transporte era de 240°C. Os espectros de infravermelho (IV) foram registrados no intervalo de 700 e 4000 cm⁻¹ durante 12 segundos com uma precisão de frequência de 1 cm⁻¹. A identificação foi feita com base de dados NIST Chemistry WebBook (NIST, 2019).

5 **RESULTADOS E DISCUSSÃO**

Conforme estabelecido por observações visuais, o composto derrete em sua própria água de cristalização a cerca de 54°C. Em seguida, começa a perder bolhas de gás e se transforma em um líquido amarelo claro. Nesse ponto, o cheiro da fumaça do ácido nítrico começa a ser sentido. Em temperaturas acima de 200°C, o fundido torna-se viscoso e então solidifica-se entre 260°C e 270°C, embora a evolução de gás incolor continue.

O aquecimento subsequente produz vapores acastanhados de dióxido de nitrogênio. Esses resultados qualitativos representaram uma base sólida para uma interpretação posterior das curvas experimentais. Até agora, nenhuma observação de tal natureza foi realizada. É bem conhecido que o início da decomposição para os nitratos de metais de transição é geralmente abaixo de 100°C (MELNIKOV *et al*, 2014) devido a uma doação de elétrons dos íons nitrato para um orbital *d* não preenchido dos cátions (WENDLANDT; SEWELL, 1961; YUVARAJ *et al*, 2003). Nesse aspecto, o nitrato de lantânio é bastante semelhante a outros nitratos de terras raras, como por exemplo de Nd, Pr, Tb, Sm, Eu, Dy, Gd, Yb, Y e outros. A nossa hipótese de trabalho consiste em que o La(NO₃)₃·6H₂O é hidrolisado pela água de cristalização da molecúla mais afastada do átomo central. Como resultado deve ser formado o ácido nítrico.

Portanto, como era esperado, este composto, ou melhor, seu azeótropo, é detectado pelo sensor IV dos produtos voláteis desde o início do tratamento térmico. Outro componente é o dióxido de nitrogênio que pode estar presente como um produto da decomposição parcial do azeótropo. Na figura 3 estão apresentados os dados do sensor infravermelho mostrando a remoção de HNO₃ (a) e NO₂ (b) em temperaturas sequenciais.



Figura 3 - Dados do sensor IV mostrando a remoção de HNO₃ (a) e NO₂ (b) em temperaturas sequenciais

Infelizmente, nesta etapa, não temos critérios para julgar sobre as composições definidas, uma vez que a o sistema encontra-se no estado líquido e portanto a remoção do ácido nítrico (sozinho ou na forma de azeótropo) é essencialmente um processo dinâmico, dependendo a grosso modo da velocidade de aquecimento. É por isso que a visualização direta foi de extrema importância. Sendo líquido, o sistema reacional nesta faixa de temperatura permanece fora de equilíbrio. É lógico que então seria razoável supor que as curvas de pirólise não correspondam a apenas um, mas sim à mistura de vários produtos químicos, quer dizer que não é um kit de compostos estequiométricos conhecidos. Ao mesmo tempo, isso prova o equívoco dos mecanismos de decomposição propostos, que implicam na eliminação sequencial da água de cristalização como a formação de hidratos inferiores. A desidratação parcial poderia ser viável, mas apenas quando o hexahidrato é seco nas condições de baixa pressão por um longo tempo (RYBAR *et al*, 1988; 1990).

Figura 4 - Curva TG do La(NO₃)₃·6H₂O



Figura 5 - Curva DSC do La(NO₃)₃·6H₂O



A Fig. 4 representa a curva termogravimétrica do La(NO₃)₃·6H₂O. A correspondente curva DSC deste composto é dada na Fig. 5. A curva diferencial de TG, devido as particularidades do equipamento tem carater invertido do comum, o que não repercute na interpretação dos efeitos.

Em temperaturas mais baixas, não foram observados efeitos térmicos caracateristicos para transições de fases, pelo menos acima de -40°C. Somente a partir de 40°C, ocorre uma série de múltiplos efeitos endotérmicos demonstrando a complexidade dos processos de desidratação/decomposição nas fases líquida e sólida, e durante sua coexistência.

Quanto às perdas de massa, após derreter na própria água de cristalização a 56°C, entre 60°C e 76°C o composto perde 2,06% de massa. Entre 76°C e 389°C perde-se 24,1% da massa. A próxima perda de massa, de 30,0%, ocorre entre 389°C e 504°C. Após isso observa-se a perda final de 10,2% entre 504°C e 800°C. Do ponto de vista de mecanismos da termólise, é evidente que essas perdas múltiplas não podem ser devidas pela desintegração de um único mol de La(NO₃)₃·6H₂O. A sua fórmula como pode-se ver contém apenas um átomo de metal, enquanto pelo menos dois são necessários para ocorra a formação do La₂O₃ final.

Consequentemente, deve-se levar em consideração os processos de condensação, característicos da química dos cátions com carga 3⁺ (WENDLANDT, 1956). Aqui, vale a pena consultar os dados publicados sobre os elementos cujas propriedades são mais próximas do lantânio. Para neodímio, praseodímio, samário e disprósio (MELNIKOV et al, 2014; 2015; 2018; 2019), por exemplo, foi demonstrado que tal condensação leva ao aumento do número de clusters estáveis, os quais contém seis átomos de metal conectados por meio de pontes de oxigênio. Estes clusters tem relação estrutural com alguns nitratos de terras raras tipo $[Ln_6(\mu_6-O)(\mu_3 OH_{8}(H_{2}O)_{12}(NO_{3})_{6}[(NO_{3})_{2}\cdot xH_{2}O)$, onde Ln = Y, Gd, Yb, x(Y, Yb) = 4; x(Gd) = 5 e um núcleo Ln₆ (ŹÁK; UNFRIED; GIESTER, 1994). Foi obtido também outro nitrato similar com base de európio, de composição [Eu6O(OH)8(H2O)12(NO3)6](NO3). Esses compostos são justamente os precursores imediatos de marcadores eletrônicos. Estes foram inicialmente obtidos na forma de monocristais por aquecimento de uma solução límpida de óxido Ln contendo o ácido nítrico concentrado em excesso, até o início da decomposição. A mistura reacional foi tratada com álcool etílico e água, após na qua, finos precipitados foram coletados (GIESTER; ŽÁK; UNFRIED, 2009).

Quanto aos estágios individuais de decomposição térmica, as curvas DTG e DCS podem ser interpretadas no seguinte modo. No primeiro estágio, durante o processo de fusão e desidratação inicial do composto e imediatamente após disso, são removidos 3 mols de água fracamente ligada. Isso produz uma perda de massa de: calc. 2,08%; exp. 2,1%. No segundo estágio, são removidos 15 mols de água e 6 mols de ácido nítrico, produzindo uma perda de massa de: calc. 24,95%; exp. 24,1%.

Do ponto de vista estrutural, é de se supor que a camada de coordenação interna do nitrato de lantânio está sendo destruída por um processo termohidrolítico, e como resultado deve ser formado o ácido nítrico. De fato, este ácido, ou o azeótropo (68% HNO₃ - 32% H₂O) anteriormente mencionado, com ponto de ebulição 120°C

(HORSLEY, 1962) é identificado pelas bandas características de absorção 892, 1319, 1508, 1596, 1631 e 1716 cm⁻¹. Os dados do sensor IV de compostos volateis (Fig. 3), junto ao diagrama tridimensional (Fig. 6) fornecem uma visão geral da absorção de infravermelho em temperaturas sequenciais. Além disso, o resultados também demonstram que pelo menos antes de 390°C a liberação de ácido nítrico gasoso é completamente interrompida.



Figura 6 - Diagrama 3D do espectro de IV em temperaturas sequenciais

De qualquer forma, após 220°C o líquido torna-se viscoso e solidifica-se completamente a ~ 385°C. No estágio seguinte, o ácido nítrico molecular já é instável, então seus produtos de decomposição que são 12 mols de dióxido de nitrogênio e 6 mols de oxigênio são eliminados. Isso produz a perda de massa de: calc. 24,94%; exp. 25,1%. A liberação massiva de NO₂ é confirmada por sua cor caraterística e pelos dados espectrais anteriormente citados (Figs. 3, 6), além da curva de Gram-Schmidt de absorbância espectral IV integrada em relação às curvas TG e DTG (Fig. 7). As bandas de absorbância características a 410°C são 1597 cm⁻¹ e 1630 cm⁻¹. A curva DSC (Fig. 5) complementa a curva de perda de massa mostrando um efeito endotérmico rachado em dois componentes a 413°C e 448°C. Essa clivagem, imperceptível na curva TG, pode refletir duas etapas de decomposição do HNO₃ nessas temperaturas.

Figura 7 - Curva de Gram-Schmidt (a) de absorbância espectral IV integrada em relação às curvas TG e DSC (b, c)



Isso sugere um mecanismo que implica na desintegração do pentóxido de nitrogênio em dióxido de nitrogênio e oxigênio atômico:

$$N_2O_5 = 2NO_2 + O$$

Na verdade, a modelagem de espécies de NOx absorvidas em alta temperatura sugere a formação de dióxido de nitrogênio, água e oxigênio como produtos finais da reação:

Tal sugestão decorre de simulação estática e dinâmica de absorção de NOx com base em um modelo de reação de equilíbrio cinético híbrido (LIU; BLUCK; BRANA-MULERO, 2014).

Paralelamente, na fase sólida, estão se formando oxinitratos amorfos, que infelizmente não podem ser identificados de forma inequívoca por meio de espectros de IV devido à sobreposição de bandas de íon nitrato e água. A modelagem molecular dos compostos semelhantes, em particular no caso do disprósio (MELNIKOV *et al*, 2015), mostra que eles representam ciclos na forma de "coroa", esquematicamente apresentada na Fig. 8, e são de geometria irregular formados por seis átomos de lantanídeos e seis oxigênios localizados em planos paralelos

Figura 8 - Esquema da geometria de oxinitratos intermediários



Como as ligações lantanídeo-oxigênio que formam os anéis são preferencialmente polares e não covalentes, os ciclos têm uma tendência clara a se deformar levando à asimetria dos compostos. Portanto, sua principal característica é a resistência à cristalização.

A condensação ocorre pela liberação de pentóxido de nitrogênio dos grupos NO₂ vizinhos do grupo inicial e formando pontes intramoleculares O-La-O. Um desses fragmentos é mostrado abaixo:



Assim, a eliminação paulatina de 6 mol de óxido de nitrogênio (2NO₂) vai produzir uma estrutura sem nitrogênio. Que é o trímero de óxido de lantânio na forma de La₆O₁₈.

Porém este produto sem nitrogênio é metaestável e se decompõe. Formando, então, 3 mols de óxido de lantânio hexagonal (La₂O₃). Que de acordo com o padrão de raios-X do produto final (Fig. 9) é idêntico ao padrão do La₂O₃ hexagonal previamente depositado no banco de dados (PDF-file 73-2141).

Figura 9 - Padrões de difração de raios-X de La₂O₃ hexagonal (a) e o produto final da decomposição térmica de La(NO₃)₃· $6H_2O$ (b)



Semelhante ao caso de outros nitratos, as moléculas de água periférica estão envolvidas na ligação de hidrogênio intermolecular. A literatura mostra que as distâncias dessas águas são diferentes conforme as terras raras envolvidas (Tabela1).

| Distâncias entre as moléculas de água e o átomo central em (Å) | | | | | | | | |
|---|--|--------|-------|-------|-------|-------|--|--|
| | Ordem crescente das distâncias | | | | | | | |
| La | 7.350 | 2.668 | 2.585 | 2.560 | 2.554 | 2.527 | | |
| Nd | 4.597 | 4.557 | 2.914 | 2.451 | 2.450 | 2.429 | | |
| Pr | 6.063 | 6.060 | 2.458 | 2.455 | 2.447 | 2.429 | | |
| Eu | 4.934* | 4.207* | 2.412 | 2.406 | 2.401 | 2.379 | | |
| Gd | 8.254 | 2.480 | 2.427 | 2.685 | 2.381 | | | |
| Yb | 4.472 | 2.388 | 2.337 | 2.308 | 2.301 | | | |
| Lu | 6.715 | 2.275 | 2.272 | 2.232 | | | | |
| * Calo | * Calculado a partir da figura (STUMPFA; BOLTEB, 2001) | | | | | | | |

Tabela 1 - Distâncias entre as moléculas de água e o átomo central

Porém a remoção da água mais afastada praticamente não altera os mecanismos envolvidos (DECADT *et al,* 2012; STOCKHAUSE; MEYER, 1997; ROGERS; TAYLOR; TOOGOOD, 1983; JUNK *et al,* 1999; STUMPFA; BOLTEB, 2001).

Justamente isso faz com que os monômeros de óxidos, agrupando-se, se tornam clusters já discutidos.

Após a desnitrificação ser completa a 530°C, a fase sólida perde água lentamente em dois estágios: entre 540°C e 800°C. Isso corresponde a 15 mols de água intersticial e perda de massa final de: calc. 9,94% e exp. 10,24%.

A ausência de outras espécies voláteis é confirmada pelo espectro de IV registrado a 530°C (Fig. 10).



Figura 10 - Espectro de IV de produtos voláteis detectados a 530°C

A Tabela 2 fornece as composições dos produtos voláteis junto com as perdas de massa esperadas e medidas experimentalmente.

| Etapas | H ₂ O | HNO ₃ | NO ₂ | 0 | Exp. | Calc. |
|---|--------------------|------------------|-----------------|---|-----------------------------|---------------------------------|
| I II III IV 3La ₂ O ₃ | 3 15 6 15 | 6 | 12 | 6 | 2.1 26.9 51.9 56.9 | 2.08 27.02 52.43 58.67 |
| Total | 33 | 6 | 12 | 6 | 62.6 | 62.37 |

Tabela 2 - Perdas de massa (%) do La(NO₃)₃·6H₂O em diferentes estapas da pirólise e composições dos produtos voláteis em relação aos seis monômeros iniciais

Os cálculos mostram que a hipótese de preexistência de clusters no estado sólido é bastante aplicável ao caso presente do hexahidrato de nitrato de lantânio. Na verdade, isso confirma que pelo menos 6 mols de La(NO₃)₃·6H₂O estão envolvidos no processo de condensação, e a decomposição pode ser descrita pela seguinte equação:

$$6[La(NO_3)_3 \cdot 6H_2O] = 3La_2O_3 + 6HNO_3 + 12NO_2 + 33H_2O + 3O_2$$

6 CONCLUSÕES

O hexahidrato de nitrato de lantânio La(NO₃)₃·6H₂O não apresenta perdas de massa ou transições de fase na faixa de -40°C a 54°C quando funde em sua própria água de cristalização. No início, este processo complexo envolve uma hidrólise interna lenta e logo a rápida, na fase líquida. Isto está de acordo com os processos descritos para os outros membros da série dos lantanídeos. No primeiro estágio, a pirólise é acompanhada pela remoção de água para formar clusters intermediários contendo grupos O-La-OH. Presume-se que a existência de compostos intermediários com seis átomos de lantânio melhor se ajusta aos dados experimentais. Em temperaturas mais altas, esses produtos sofrem degradação térmica adicional, liberando ácido nítrico, azeótropo de ácido nítrico, dióxido de nitrogênio, água e oxigênio. Finalmente, após ter perdido a água remanescente na rede, o material é transformado em um La₂O₃ hexagonal. Todas as perdas de massa correspondem as previstas pelo mecanismo de decomposição térmica.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

BLAU, R.; KRIVITSKY, A.; EPSHTEIN, Y.; SATCHI-FAINARO, R. Are nanotheranostics and nanodiagnostics-guided drug delivery stepping stones towards precision medicine? **Drug Resistance Updates**, v. 27, p. 39, 2016.

COCHRAN, E. A.; WOODS, K. N.; JOHNSON, D. W.; PAGE, C. J.; BOETTCHER, S. W. Unique chemistries of metal-nitrate precursors to form metal-oxide thin films from solution: materials for electronic and energy applications. **Journal of Materials Chemistry A**, v.42, p. 24124-24149, 2019.

DECADT, R; VAN DER VOORT, P; VAN DRIESSCHE, I; VAN DEUN, R; VAN HECKE, K. Redetermination of [Pr(NO₃)₃(H₂O)₄]·2H₂O. **Acta Crystallographica Section E**, v. 68, p. 59-60, 2012.

ERIKSSON, B.; LARSSON, O. L.; NIINISTÖ, L.; VALKONE, J. Crystal and molecular structure of the undecacoordinate complex pentaaquatris(nitrato) lanthanum(III) hydrate. **Inorganic Chemistry**, v. 19, p. 1207-1210, 1980.

GAMAL, A. H. M.; BASMA, A. A. B. Thermal genesis course and characterization of lanthanum oxide. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 181, p. 19-29, 2001.

GIESTER, G.; ŽÁK, Z.; UNFRIED, P. Syntheses and crystal structures of rare earth basic nitrates hydrates: Part III. $[Ln_6(\mu_6-O)(\mu_3-OH)_8(H_2O)_{12}(\eta^2-NO_3)_6](NO_3)_2 \cdot xH_2O$, Ln = Y, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu; x = 3, 4, 5, 6. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 481, p. 116-128, 2009. (and references therein).

GOBICHON, E. A; AUFFRÉDIC, P. J.; LOUËR, D. Thermal decomposition of neutral and basic lanthanum nitrates studied with temperature-dependent poder diffraction and thermogravimetric analysis. **Solid State Ionics**, v. 93, p. 51-64, 1997. (and references therein).

HORSLEY, L. H. Azeotropic data II, Advances in chemistry series American Chemical Society, 1nd ed. Washington, D. C, 1962.

HUANG, C-H. **Rare Earth Coordination Chemistry: Fundamentals and Applications**, 1nd ed. John Wiley & Sons, Asia. 2010.

JUNK, P. C.; KEPERT, D. L.; SKELTON, B. W.; WHITE, A. H. Structural Systematics of Rare Earth Complexes. XIII ("Maximally") Hydrated (Heavy) Rare Earth Nitrates. **Australian Journal of Chemistry**, v. 52, p. 497-505, 1999.

LACERDA, S.; TOTH, E. Lanthanide complexes in molecular magnetic resonance imaging and theranostics. **Chemmedchem**, v. 12, p. 883-894, 2017.

LIU, Y.; BLUCK, D.; BRANA-MULERO, F. Static and dynamic simulation of NOx absorption tower based on a hybrid kinetic-equilibrium reaction model. **Computer Aided Chemical Engineering**, v. 34, p. 363-368, 2014.

MELNIKOV, P.; NASCIMENTO, V. A.; ZANONI CONSOLO, L. Z. Thermal decomposition of gallium nitrate hydrate and modeling of thermolysis products. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 107, p. 1117–1121, 2012.

MELNIKOV, P.; NASCIMENTO, V. A.; ZANONI CONSOLO, L. Z. Computerized modeling of intermediate compounds formed during thermal decomposition of gadolinium nitrate hydrate. **Russian Journal of Physical Chemistry**, v. 86, p.1659–1663, 2012. MELNIKOV, P.; NASCIMENTO, V. A.; ZANONI CONSOLO, L. Z; SILVA, A. F. Mechanism of thermal decomposition of yttrium nitrate hexahydrate Y(NO₃)₃·6H₂O and modeling of intermediate oxynitrates. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 111, p. 115–119, 2013.

MELNIKOV, P.; NASCIMENTO, V. A.; ARKHANGELSKY, I. V; ZANONI CONSOLO, L. Z. Thermal decomposition mechanism of aluminum nitrate octahydrate and characterization of Intermediate products by the technique of computerized modeling. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 111, p. 543–548, 2013.

MELNIKOV, P.; NASCIMENTO, V. A.; ARKHANGELSKY, I. V; ZANONI CONSOLO, L. Z.; DE OLIVEIRA, L. C. S. Thermolysis mechanism of chromium nitrate nonahydrate and computerized modeling of intermediate products. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 114, p. 1021–1027, 2013.

MELNIKOV, P.; NASCIMENTO, V. A.; ARKHANGELSKY, I. V; ZANONI CONSOLO, L. Z.; DE OLIVEIRA, L. C. S. Thermal decomposition mechanism of iron (III) nitrate and characterization of intermediate products by the technique of computerized modeling. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 115, p. 145–151, 2014.

MELNIKOV, P.; ARKHANGELSKY, I. V.; NASCIMENTO, V. A.; SILVA, A. F.; ZANONI CONSOLO, L. Z. Thermolysis mechanism of samarium nitrate hexa hydrate. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 118, p. 1537-1541, 2014.

MELNIKOV, P.; ARKHANGELSKY, I. V.; NASCIMENTO, V. A.; SILVA, A. F.; ZANONI CONSOLO, L. Z.; DE OLIVEIRA, L. C. S.; HERRERO, A. S. Thermolysis mechanism of dysprosium hexahydrate nitrate $Dy(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ and modeling of intermediate decomposition products. Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, v. 122, p. 571-578, 2015.

MELNIKOV, P.; NASCIMENTO, V. A.; ARKHANGELSKY, I. V.; SILVA, A. F.; ZANONI CONSOLO, L. Z. Thermogravimetric study of the scandium nitrate hexahydrate thermolysis and computer modeling of intermediate oxynitrates, **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 119, p. 1073–1079, 2015.

MELNIKOV, P.; ARKHANGELSKY, I. V.; NASCIMENTO, V. A.; DE OLIVEIRA, L. C. S.; SILVA, A. F.; ZANONI CONSOLO, L. Z. Thermal properties of europium nitrate hexahydrate Eu(NO₃)₃·6H₂O. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry** (online), v. 128, p. 1353-1358, 2017.

MELNIKOV, P.; ARKHANGELSKY, I. V.; NASCIMENTO, V. A.; DE OLIVEIRA, L. C. S.; GUIMARAES, W. R.; ZANONI CONSOLO, L. Z. Thermal decomposition of lutetium nitrate trihydrate Lu(NO₃)₃·3H₂O. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 131, p. 1269-1276, 2018.

MELNIKOV, P.; ARKHANGELSKY, I. V.; NASCIMENTO, V. A.; DE OLIVEIRA, L. C. S.; GUIMARÃES, W. R.; ZANONI CONSOLO, L. Z. Thermal decomposition of praseodymium nitrate hexahydrate Pr(NO₃)₃·6H₂O. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 133, p. 929-934, 2018.

MELNIKOV, P.; ARKHANGELSKY, I. V.; NASCIMENTO, V. A.; DE OLIVEIRA, L. C. S.; WANDEKOKEN, G. A.; DE ALBUQUERQUE, D. M. Thermoanalytical behavior of

neodymium nitrate hexahydrate Nd(NO₃)₃.6H₂O. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 139, p. 3493-3497, 2019.

MENTUS, S.; JELIĆ, D.; GRUDIĆ, V. Lanthanum nitrate decomposition by both temperature programmed heating and citrate gel combustion. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 90, p. 393-397, 2007. (and references therein).

MERBACH, A. E.; HELM, L.; TOTH, E. **The Chemistry of Contrast Agents in Medical Magnetic Resonance Imaging**, 2nd ed. John Wiley & Sons, 2013.

NIST ChemistryWebBook, NIST Standard Reference Database Number 69. Disponível em: www.http://webbook.nist/chemistry. Acesso em: 8 Out. 2020.

ROGERS, D. J.; TAYLOR, N. J.; TOOGOOD, G. E. Tetraaquatrinitratoneodymium(III) Dihydrate, [Nd(NO₃)₃(H₂O)₄]·2H₂O. **Acta Crystallographica Section C**, v. 39, p. 939-941, 1983.

RYBAR, B.; RADIVOJEVIC, P.; ARGAY, G.; KÁLMÁN, A. Structure of yttrium hydrate trihydrate, **Acta Crystallographica Section C**, v. 44, p. 595-597, 1988.

RYBAR, B.; RADIVOJEVIC, P.; ARGAY, G.; KÁLMÁN, A. Structure of yttrium hydrate trihydrate. **Acta Crystallographica Section C**, v. 46, p. 525-527, 1990.

STOCKHAUSE, S.; MEYER, G. Crystal structure of tetraaqua gadolinium trinitrate monohydrate, $[Gd(NO_3)_3(H_2O)_4] \cdot H_2O$. Zeitschrift für Kristallographie - Crystalline Materials, v. 212, p. 315-315, 1997.

STUMPFA, T.; BOLTEB, M. Tetraaquatrinitratoeuropium(III) dihydrate. Acta Crystallographica Section E, v. 57, p. 10-11, 2001.

WENDLANDT, W. W. The thermolysis of the rare earth and other metal nitrates. **Analytica Chimica Acta**, v. 15, p. 435-439, 1956.

WENDLANDT, W. W.; SEWELL, R. G. The fusion temperatures of the earth chloride and nitrate hydrates. **Texas Journal of Science**, v. 8, p. 231-234, 1961.

YUVARAJ, S.; FAN-YUAN, L.; TSONG-HUEI, C.; CHUIN-TIH, Y. Thermal decomposition of metal nitrates in air and hydrogen environments. **Journal of Physical Chemistry B**, v. 107, p. 1044-1047, 2003.

 $\hat{Z}AK$, Z.; UNFRIED, P.; GIESTER, G. The structures of some rare earth basic nitrates [Ln6(~6-O)(~3-OH)₈(H₂O)₁₂(NO₃)₆](NO₃)₂. xH₂O, Ln = Y, Gd, Yb, x(Y, Yb) = 4; x(Gd) = 5. A novel rare earth metal cluster of the M6X8 type with interstitial of atom. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 205, p. 235-242, 1994.

7 TEXTO DE PUBLICAÇÃO ORIGINAL







RESEARCH ARTICLE

OPEN ACCESS

THERMAL DECOMPOSITION OF LANTHANUM NITRATE HEXAHYDRATE La(NO₃)₃·6H₂O

*Hector Marcell Guerreiro, Petr Melnikov, Igor Arkhangelsky, Lincoln Carlos Silva de Oliveira, Gabriel Augusto Wandekoken and Valter Aragão do Nascimento

Universidade Federal de Mato Grosso do Sul-UFMS-Cidade Universitária, CEP:79080-190-Campo Grande, MS- Brasil

| ARTICLE INFO | ABSTRACT | | | | |
|--|---|--|--|--|--|
| Article History: Received 17th October, 2020 Received in revised form 22th Newmither, 2020 Accepted 29th December, 2020 Published online 30th January, 2021 | Thermal decomposition of lanthanum nitrate hexahydrate, La(NO ₂) ₁ :6H ₂ O, has been studied by thermogravimetric technique, differential scanning calorimetry, infrared spectroscopy and X-ray diffractometry. At the beginning, this complex process involves slow and rapid internal hydrolysis in the liquid phase, like the processes described for the light members of the lanthanide series. In the first stage, condensation is accompanied by the removal of water to form intermediate clusters control of the series O Li coll series. We proceed the series of the lanthanide series and the series of the series of the clusters of the series of | | | | |
| Key Hords: Lanthanum nitrate hexahydrate · Rare earths - Lanthanides · Thermal decomposition · Oxynitrates | existence of intermediate compounds with six atoms of lanthanum best fits the experimental data. At higher temperatures, these products undergo further thermal degradation, releasing nitric acid, nitric acid azeotrope, nitrogen dioxide, water, and oxygen. Finally, after having lost remaining lattice water, the material is transformed into a hexagonal La ₂ O ₅ . All mass losses are taken into account satisfactorily for under the promosed mechanism of thermal decomposition. | | | | |

Copyright © 2021, Hector Marcell Guerreiro, Petr Melnikor, Igor Arkhangelsky, Lincoln Carlos Silva de Oliveira, Gabriel Augusto Wandekoken and Valter Aragão do Nascimento, 2021. This is an open access article distributed under the Creative Commons Attribution License, which permits unrestricted use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

Citation: Hector Marcell Guerreiro, Petr Melnikor, Igor Arkhangehky, Lincoln Carlos Silva de Oliveira, Gabriel Augusto Wandekoken and Valter Aragão do Nascimento, 2021. "Thermal decomposition of lanthanum nitrate hexahydrate La (NO₃)₂/6H₂O₁" International Journal of Development Research, 11, (01), 43318-43321

INTRODUCTION

Lanthanum nitrate hexahydate has numerous applications in the industryas precursor for the synthesis of pure lanthanum oxide, catalyst in exhaustgas convertors, starting material for organic ligands used as biological spectroscopic markers, etc. (Mentus et al., 2007, Cochran et al., 2019). Its crystalline structure [pentaaquatris (nitrato) lanthanum (III) hydrate] is similar to other [Ln(NO₁)₂(H₂O)₈]H₂O analogues. The asymmetric unit (Fig. 1)



Figure 1. Structure of La(NO₄)₂6H₂O. Hydrogen atoms were not located. (Erikwonet al., 1980, with modifications)

consists of a La (III) cation with CN 11 (Huang, 2010), three bidentate nitrate anions, and in total five water molecules with the distances La -O; 2.527 Å; 2.554 Å; 2.560 Å; 2.585Å and 2.668Å (Erikssoner al., 1980). As can be seen, one lattice water molecule is located in the second coordination shell at a larger distance of 7.350 Å. This loosely bonded water may be expected to be the first to be removed during the heat treatment. The early thermo gravimetric investigations of La(NO₃)₂.6H₂O decomposition have been published in the period 1956-2007. Various mechanisms have been proposed, but there is not yet a clear understanding as for the character of intermediate products and intervals of their existence. The general idea was a stepwise dehydration with the formation of oxynitrate LaONO3 together with the removal of N₂O₂. Then, a condensation process would take place leading to La₂O₃ as the final product (Mentus et al., 2007; Gobichon et al., 1997). Unfortunately, no chemical reaction with integer stoichiometric coefficients has been proposed as a result. However, despite the expected similarities with the coordination chemistry of other nitrates, the thermal decomposition of lanthanum nitrate seems to be a more complex process due to the lower basicity of the element, therefore a different mechanism of hydrolyses may be envisaged. Continuing the previous studies (Melnikov et al., 2018; 2019). this work was carried out to revert to the thermolysis of lanthanum nitrate hexahydrate to obtain a comprehensive data on the mechanisms involved, and to elaborate a more realistic scheme of its thermal transformations.

MATERIALS AND METHODS

The initial reagent used was lanthanum nitrate hexahydrate La(NO₃)₂:6H₂O of high analytical purity (99.9%), purchased from Sigma-Aldrich. The direct heating of the commercial reagent up to 800°C confirmed the presence of 6 mol of water, which resulted in a mass loss of 62.7%, so the final product must be exactly La₂O₃ (theoretical mass loss of 62.37%). The thermogravimetric analysis (TG) and differential scanning calorimetry (DSC) were used to study the thermal behavior, employing a 50H Shimadzu Instrumentation and Netsch STA Juniter 449 C Instrumentation. The test sample of the initial reagent (7 mg) was heated in nitrogen flow (60 mL min⁻¹, 99.998% purity; oxygen content < 5 ppm), in a temperature range from room temperature up to 800°C, always at a heating rate of 5°C . A platinum micro receptacle was used to perform thermal treatment. Mass losses during heating were analyzed and compared with previously calculated values. Visual observations were carried out in the air, using a platinum container, from room temperature to 300°C. The evolution of volatile products was measured using a Tensor 27 Bruker FTIR spectrometer connected to the Netsch STA Jupiter 449C Instrumentation. The temperature of the transport gas line was 240°C. The IR spectra were detected in a 700 - 4000 cm⁻¹ range, taken for 12s at a frequency accuracy of 1 cm⁴. The identification was done based on NIST Chemistry WebBook (NIST, 2018).

RESULTS AND DISCUSSION

As established by visual observations, the compound melts in its own crystallization water at around 54°C. Then it starts to lose gas bubbles and turns into a clear yellow liquid. At this point, the smell of nitric acid fumes begins to be felt. At temperatures above 200°C the melt becomes viscous, and then solidifies at 260°C-270°C, although the evolution of colorless gas continues. The subsequent heating produces brownish vapors of nitrogen dioxide. These qualitative results have represented a solid basis for a further interpretation of the experimental curves. It is well known that the decomposition onset for the nitrates of transition metals is generally below 100°C (Melnikov et al., 2014) due to a back donation of electrons from the nitrate ions to an unfilled d orbital of the cations (Wendlandt et al., 1961; Yuvarajet al., 2003). In this respect lanthanum nitrate is guite similar to other rare earth nitrates. Our working hypothesis was that La(NO₁)₃·6H₂O is hydrolyzed by the crystallization water, and as a result nitric acid should have been produced. Indeed, this acid, or rather its azeotrope, is detected by the IR sensor of the volatile products from the very beginning of the thermal treatment. Another component is nitrogen dioxide present as a product of azeotrope partial decomposition (Fig. 2)



Figure 2. IR sensor data showing removal of HNO₂(a) and NO₂(b) at sequential temperatures

At this step, we do not have the ability to judge about precise compositions, since the mixture is in the liquid state, and the removal of HNO₃ is essentially a dynamic process. That is why direct visualization is of utmost importance. So far no such observation has been made. Being liquid, the reactive system in this temperature range is out of equilibrium, so it is reasonable to assume that the pyrolysis curves correspond to the mixture of various chemicals, and not a set of known stoichiometric compounds. At the same time this proves the fallacy of the proposed decomposition mechanisms, which imply the sequential elimination of crystallization water. Partial dehydration may be feasible, but only when the hexahydrate is dried under low pressure for a long time (Rybar et al., 1988; 1990).



Fig.3 represents the thermogravimetric curve of La(NO₃)₃·6H₂O. The corresponding DSC curve of this compound is given in Fig. 4. At lower temperatures, no phase transitions were found, at least above -40°C. From 40°C on, a series of multiple endothermic effects takes place demonstrating the complexity of dehydration/decomposition processes in the liquid and solid phases, and during their coexistence. As for mass losses, after melting in its own water of crystallization at 56°C, between 60°C and 76°C the compound loses 2.06% of mass. Between 76°C and 389°C 24.1% of mass is lost. The next loss of mass (30.0%) takes place between 389°C and 504°C. There follows a final loss of 10.2% between 504°C and 800°C. It is evident that these multiple losses cannot be produced by the disintegration of the single mol of La(NO₃)₃-6H₂O, as its formula unit contains only one atom of metal, whereas at least two are needed for the formation of final La₂O₃. Consequently, one must take into consideration the processes of condensation, characteristic of the chemistry of cations with the charge 3*. Here, it is worthwhile to consult the existing published data on the elements whose properties are most close to lanthanum. For neodymium, praseodymium, samarium, and dysprosium (Melnikov et al., 2014; 2015; 2018; 2019), for example, it has been shown that such condensation enhances the formation of stable clusters containing six metal atoms connected via oxygen bridges. They are related to some rare earth complex nitrates [Ln₆(µ₆-O)(µ₃-OH)₈(H₂O)₁₂(NO₃)₆](NO₃)₂ xH2O, Ln = Y, Gd, Yb, x(Y, Yb) = 4; x(Gd) = 5 having a Lns-nucleus (Žik et al., 1994) and to europium nitrate of the composition [Eu₆O(OH)₃(H₂O)₁₂(NO₃)₆](NO₃). These compounds were early obtained in the form of single crystals by heating of a clear solution of In oxide in an excess of concentrated nitric acid, until decomposition started. The melt was treated with ethyl alcohol and water, after which fine precipitates were collected (Giester et al., 2009). As for the individual stages of thermal decomposition, the DTG and DCS curves can be explained as follows. At the first stage, during the process of the initial melting and dehydration of the compound and immediately afterwards, 3 mol of loosely bound water are removed. This produces a mass loss of: cale, 2.08%; exp. 2.1%. At the second stage, 15 mol of water and 6 mol of nitrie acid are removed, producing a mass loss of:

cale. 24.95%; exp. 24.1%. We suggest that the internal coordination shell of lanthaum nitrate is being destroyed by a hydrolytic process, and nitric acid should have been produced as a result. Indeed, this acid, or the aforementioned accentrope 68% HNO₃ = 32% H₂O with boiling point 120°C (Horsley, 1962) is identified by its characteristic absorption bands at 892, 1319, 1508, 1596, 1631, and 1716 cm⁻¹. The IR sensor data (Fig.2) and 3D diagram of IR spectrum (Fig. 5) give a general view of infrared absorption at sequential temperatures. In addition, they also demonstrate that at least before 390°C the release of gaseous nitric acid is completely stopped.



Figure 5. 3D diagram of 1R spectrum at sequential temperatures

Anyway, after 220°C the liquid becomes viscous and solidifies completely at ~385°C. At the following stage nitric neid cannot be formed, so 12 mol of nitrogen dioxide and 6 mol of oxygen are removed, producing mass loss of cale. 24.94%; exp. 25.1%. This massive release of NO₂ is confirmed by the dynamic IR spectral data (Fig.3), 3D diagram (Fig. 5), and Gram–Schmidt curve of integrated spectral IR absorbance in respect to TG and DTG curves (Fig.6). The characteristic absorbance bands at 410°C are 1.597 cm⁻¹ and 1.630 cm⁻¹ (Fig. 7). The DSC curve (Fig. 4) complements the mass loss curve showing the splitting of the main endothermic effect into minima at 413°C and 448°C. This cleavage, unnoticeable in the TG curve, may reflect the two-step disproportionation of HNO3 at these temperatures.



Figure 6. Gram-Schmidt curve (a) of integrated spectral IR absorbance in respect of TG and DTG curves (b, c).



Figure 7. IR spectrum of volatile products detected at 410°C.

This suggests a mechanism implying the disintegration of nitrogen pentoxide into nitrogen dioxide and atomic oxygen:

$$N_2O_5 = 2NO_2 + O$$

Indeed, the modeling of NO₄ species absorbed at high temperature gave nitrogen dioxide, water and oxygen as reaction products:

HNO₃ = NO₂ + 0.5H₂O + 0.25O₂ + 7.8 keal mol⁻¹

This follows from static and dynamic simulation of NOx absorption based on a hybrid-kinetic equilibrium reaction model (Liu et al., 2014). In parallel, in the solid phase, amorphous oxynitrates are being formed, which unfortunately cannot be unequivocally identified by means of IR spectra due to the overlapping bands of nitrate ion and water. Molecular modeling of the related compounds with dysprosium (Melnikov et al., 2015) shows that they represent crown cycles of irregular geometry formed by six lanthanide atoms and six oxygens located in parallel plans. As the lanthanide-oxygen bonds forming the rings are preferably polar and non-covalent, the cycles have a clear tendency to be deformed. Therefore, their main feature is resistance to crystallization. The condensation occurs by releasing nitrogen pentoxide from the neighboring NO₂ groups of the initial cluster and forming intramolecular bridges O-La-O. One of these fragments is shown below:



So, at the end the elimination of the last 2NO₂ instead of metastable La₆O₁₀ will produce 3 mol of lanthanum oxide, in agreement with the X-ray pattern of the final product (Fig.8) identical to the pattern of previously characterized hexagonal La₂O₂(PDFfile 73-2141).



Figure 8. X-ray diffraction patterns of hexagonal La₂O₂(a) and thefinal product of La(NO₂)₂6H₂O thermal decomposition (b).

As in the case of other nitrates, the peripheral water molecules are involved in intermolecular hydrogen bonding, which makes the oxide

43320

monomers stand together. After the denitrification was completed at 530°C, the solid phase slowly loses water in two stages: between 540°C and 800°C. This corresponds to 15 mol of interstinal water and, final mass loss of calc. 9.94% and exp.10.24%. The absence of other volatile species is confirmed by the IR spectrum recorded at 530°C (Fig. 9).



Table 1 provides the compositions of the volatile products along with the expected and experimentally measured mass losses.

Table 1. Mass losses (%) at different stages of $6[La(NO_3)_26H_2O]$ pyrolysis and compositions of the volatile products in relation to the initial six monomers

| Step | HLO | HNO ₃ | NO ₂ | 0 | Exp. | Calc. |
|--------|-----|------------------|-----------------|---|------|-------|
| 1 | 3 | | | | 2.1 | 2.08 |
| 11 | 15 | 6 | | | 26.9 | 27.02 |
| 111 | 6 | | 12 | 6 | 51.9 | 52.43 |
| IV | 15 | | | | 56.9 | 58.67 |
| 3La:Oi | | | | | | |
| Total | 33 | 6 | 12 | 6 | 62.6 | 62.37 |

Calculations show that the hypothesis concerning clusters preexistence in the solid state is quite applicable to the present case of lanthanum nitrate hexahydrate. Indeed, that suggests that at least six mol of La(NO₃)₃-6H₂O are involved in the condensation process, and the decomposition can be described by the following equation:

6[La(NO₁)₁·6H₂O]=3La₂O₁+HNO₁+12NO₂+33H₂O+3O₂

CONCLUSION

Lanthanum nitrate hexahydrate La(NO3)3-6H3O does not show mass losses or phase transitions in the range of -40°C to 54°C when it melts in its own water of crystallization. At the beginning, this complex process involves slow and rapid internal hydrolysis in the liquid phase. It is similar to the processes described for the light members of the lanthanide series. In the first stage, pyrolysis is accompanied by the removal of water to form intermediate clusters containing O-La-OH groups. No traces of lower hydrates were detected. It is assumed that the existence of intermediate compounds with six atoms of lanthanum best fits the experimental data. At higher temperatures, these products undergo further thermal degradation, releasing nitric acid, nitric acid azeotrope, nitrogen dioxide, water, and oxygen. Finally, after having lost remaining lattice water, the material is transformed into a hexagonal La2O2. All mass losses are taken into account satisfactorily for under the proposed mechanism of thermal decomposition.

Acknowledgments: This study was financed by Conselho Nacional de Pesquisa (CNPq) and Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nivel Superior-Brasil (CAPES) - Finance Code 001.

REFERENCES

- Cochran, E.A., Woods, K.N., Johnson, D.W., Page, C.J., Boetteher, S.W. 2019. Unique chemistrics of metal-nitrate precursors to form metal-oxide thin films from solution materials for electronic and energy
- applications. Journal of Materials Chemistry A. 7, pp. 24124-24149, on, B., Larsson, O.L., Niinisto, L., Valkonen, J. 1980. Crystal and molecular structure of the undecacoordinate complex Friksson, molecula pentaaquatris(nitrato) lanthanum(III) hydrate. Inorganic Chemistry, 19, pp 1207-1210.
- Grester, G., Žilk, Z., Unfried, P. 2009. Syntheses and crystal structures of rare carth basic nitrates hydrates: Part III. [Lns(as-O)(as-OH)s(HsO)cog³ NO₃h](NO₃h; zH2O, Ln = Y, Sm, Ea, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu, x = 3, 4, 5, 6. Journal of Alloys and Compounds. 481, pp. 116-128. (and references therein).
- Gobichon, A.E., Auffrédic, J.P., Louer, D. 1997. Thennal decomposition of neutral and basic lanthanam nitrates studied with temperature-dependent powder diffraction and thermogravimetric analysis. Solid State Ionics, 93, pp. 51,64 3, pp. 51-64.
- Horsley, I.H. 1962. Azeotropic data II, Advances in chemistry series American Chemical Society, Washington, D. C.
- Huang, C-H. 2010. Rare Earth Coordination Chemistry: Fundamentals and Applications, John Wiley & Sons, Asia.
- Liu, Y., Bluck, D., Brann-Mulero, F. 2014. Static and dynamic simulation of NOx absorption tower based on a hybrid kinetic-equilibrium reaction model. Computer Aided Chemical Engineering 34, pp. 363-368. U.A. E. Comolo.
- Melnikov, P., Arkhangelsky, I.V., Nascimento, V.A., Silva, A.F., Consolo 1.Z.Z. 2014. Thermolysis mechanism of samarium nitrate hexabydrate.
- LZZ, 2014. Internatysis mechanism of samarian nume neuropaties Journal of Thermal Analysis and Calorimetry. 118, pp. 1537-1541.
 Melnikov, P., Arkhangelsky, U.V., Nascimento, V.A., Silva, A.F., Consolo LZZ, De Oliveira, LCS, Hersero, AS 2015. Thermolysis mechanism of dysprosium hexabydrate nitrate Dy(NO₃)/r6H₂O and
- mechanism of eyoprosium necutyrrate nitrate DJ(NO,J)(NI,O and modeling of intermediate decomposition products. Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, 122, pp. 571-578.
 Melnikov, P., Arkhangelsky, I.V., Nascimento, V.A., De Oliveira, L.C.S., Guimarhes, W.R., Zanoni, L.Z. 2018. Thermal decomposition of prascodynium nitrate hexabydrate Pe(NO,J),6H₂O. Journal of Thermal Analysis and Octobiometry 123, pp. 829–813.
- Analysis and Calorimetry. 133, pp. 929-934. Melnikov, P., Arkhangelsky, I.V., Nascimento, V.A., De Oliveira, L.C.S., Wandekoken, G.A., De Albuquerque, D.M. 2019. Thermoanalytical behavior of neodymium nitrate benahydrate Nd(NO₁), 6H₂O. Journal of
- Thermal Analysis and Calorimetry. 139, pp. 3493-3497. Mentus, S., Jelié, D., Grudié, V. 2007. Lanthanam nitrate decomposition by both temperature programmed heating and citrate gel combustion. Journal of Thermal Analysis and Calorimetry. 90, pp.393-397. (and references therein)
- NIST Chemistry WebBook, 2018, NIST Standard Reference Database Number 69. www.http//webbook.nist/chemistry. Accessed 13 November 2020. Rybar, B., Radivojevic, P., Argay, G., Kalmán, A. 1988. Structure of yttrium
- Rytar, B., Radivojevac, P., Argiry, G., Kalman, A. 1985. Structure of vitrain hydrate tribydrate. Acta CrystallographicaSection C. 44, pp. 595-597. Rytar, B., Radivojevac, P., Argay, G., Kalmin, A. 1990. Structure of vitrain hydrate tribydrate. Acta Crystallographica Section C. 46, pp. 525-527. Wendlandt, W.W., Sewell, R.G. 1961. The fusion temperatures of the rare
- earth chloride and nitrate hydrates. Texas Journal of Science. 8, pp. 231-234.
- Yuvaraj, S., Fan-Yuan, L., Tsong-Huei, C., Chuin-Tih, Y. 2003. Thermal decomposition of metal mirates in air and hydrogen environments. Journal of Physical Chemistry B. 107, pp. 1044-1047. Žuk, Z., Unfried, P., Giester, G. 1994. The structures of some rare earth basic
- nitrates [Lns(a)-O()a)-OH)(H:O)(n(NO))s](NO))a)-xH:O, Ln = Y, Gd, Yb, x(Y, Yb) = 4, x(Gd) = 5. A novel rare earth metal cluster of the M_aX_a type with interstitial O atom. Journal of Alloys and Compounds. 205, pp. 235-242.
