

**UNIVERSIDADE TECNOLÓGICA FEDERAL DO PARANÁ
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM TECNOLOGIA DE PROCESSOS
QUÍMICOS E BIOQUÍMICOS**

ALESSANDRO RETIZLAF

**OBTENÇÃO DE FERRITA DE COBALTO PELO PROCESSO DE
SÍNTESE E DECOMPOSIÇÃO TÉRMICA DE
8-HIDROXIQUINOLINATOS**

Mestrado

PATO BRANCO

2019

ALESSANDRO RETIZLAF

**OBTENÇÃO DE FERRITA DE COBALTO PELO PROCESSO DE
SÍNTESE E DECOMPOSIÇÃO TÉRMICA DE
8-HIDROXIQUINOLINATOS**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-graduação em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos da Universidade Tecnológica Federal do Paraná como requisito parcial para obtenção do título de “Mestre em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos”.

Orientador: Prof. Dr. Henrique Emilio Zorel Junior

PATO BRANCO

2019

R438o Retizlaf, Alessandro.
Obtenção de ferrita de cobalto pelo processo de síntese e decomposição térmica de 8-hidroxiquinolinatos / Alessandro Retizlaf. -- 2019.
104 f. : il. ; 30 cm.

Orientador: Prof. Dr. Henrique Emilio Zorel Junior
Dissertação (Mestrado) - Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Programa de Pós-Graduação em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos. Pato Branco, PR, 2019.
Bibliografia: f. 97 - 102.

1. Propriedades magnéticas. 2. Quelatos. 3. Análise térmica. 4. Precipitação (Química). I. Zorel Junior, Henrique Emilio, orient. II. Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Programa de Pós-Graduação em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos. III. Título.

CDD (22. ed.) 660.281

Ficha Catalográfica elaborada por
Suélem Belmudes Cardoso CRB9/1630
Biblioteca da UTFPR Campus Pato Branco



Ministério da Educação
Universidade Tecnológica Federal do Paraná
Câmpus Pato Branco
Programa de Pós-Graduação em Tecnologia de Processos
Químicos e Bioquímicos



TERMO DE APROVAÇÃO Nº 86

TÍTULO DA DISSERTAÇÃO

***"Obtenção de Ferrita de Cobalto pelo Processo de Síntese e
Decomposição Térmica de 8-Hidroxiquinolinatos"***

Autor

Alessandro Retizlaf

Esta dissertação foi apresentada às 14 horas do dia 22 de fevereiro de 2019, como requisito parcial para a obtenção do título de MESTRE EM TECNOLOGIA DE PROCESSOS QUÍMICOS E BIOQUÍMICOS – Linha de pesquisa em Materiais– no Programa de Pós-Graduação em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos. O autor foi arguido pela Banca Examinadora abaixo assinada, a qual, após deliberação, considerou o trabalho aprovado.

Prof. Dr. Henrique Emilio Zorel Junior

UTFPR/PB

Orientador

Profa. Dra. Cristiane Regina Budziak Parabocz

UTFPR/PB

Examinadora

Prof. Dr. Flávio Francisco Ivashita

UEM

Examinador

Visto da Coordenação

Prof. Dr. Edimir Andrade Pereira

Coordenador do Programa de Pós-Graduação em
Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos –
PPGTP

- O Termo de Aprovação assinado encontra-se na Coordenação do Curso -

AGRADECIMENTOS

Em primeiro lugar, gostaria de agradecer a DEUS por estar sempre em minha direção e colocar em minha vida pessoas tão fascinantes.

Gostaria de agradecer e dedicar esse trabalho para algumas pessoas: A toda minha família, em especial, as minhas irmãs Bruna Aparecida de Bairro e Ana Tais de Bairro Carvalho Pereira, a minha mãe Delair Aparecida Leal de Bairro e ao meu pai João Maria de Bairro, que com seus exemplos me ensinaram a superar as dificuldades.

A minha amada namorada Amanda Peruzzo da Motta, pela paciência, motivação, parceria, companheirismo, carinho, amizade e compreensão nos momentos em que mais precisei.

A todos os docentes do PPGTP, em especial, às professoras Dra. Cristiane Regina Budziak Parabocz, Dra. Raquel Dalla Costa da Rocha, Dra. Patrícia Teixeira Marques, Dra. Sirlei Dias Teixeira, Dra. Tatiane Luiza Cadorin Oldoni e ao professor Dr. Edimir Andrade Pereira. Aos docentes da DAQUI, em especial, as professoras Dra. Elídia Aparecida Vetter Ferri, Dra. Liliam Cristina Angelo, Dra. Mariana De Souza Sikora e a Dra. Marina Leite Mitterer Daltoe, que sempre me ajudaram e contribuíram de forma significativa com trabalho.

Ao professor Dr. Rodrigo Brackmann, que tem a minha eterna gratidão e admiração, tanto no pessoal como profissional. Em muitos momentos me deu direcionamentos, incentivos, ensinamentos e orientações que, certamente, contribuíram de forma exponencial no trabalho.

Ao professor Dr. Flávio Francisco Ivashita, que me ajudou com a análise de Espectroscopia de Mössbauer. Professor que tem a minha eterna admiração e gratidão, por compartilhar seus conhecimentos comigo. Agradecer também, ao seu laboratório/grupo de pesquisa, que me receberam de forma tão gentil e acolhedora.

Ao meu orientador professor Dr. Henrique Emilio Zorel Junior, pessoa a qual tenho enorme admiração desde a graduação. Profissional, que me conduziu com muita sabedoria e dedicação durante esses dois anos de mestrado. Obrigado professor por ter depositado em mim sua confiança, tempo e até mesmo dinheiro. És um grande profissional e, certamente, é admirado e tido como exemplo para muitos discentes, inclusive eu. Mais uma vez, muito obrigado.

A todos os colegas do PPGTP.

Aos colegas do grupo de pesquisa, em especial, ao Me. Tiago Favero, que me ajudou a realizar a síntese, além de, inúmeras vezes, ajudar-me a interpretar/fazer os gráficos. Muito obrigado pelos seus direcionamentos.

Aos estagiários dos laboratórios de pesquisa da UTFPR. A Central de Análise (CA) - UTFPR, ao Departamento de Física – (DFI) - UEM e ao Centro de Microscopia Eletrônica (CME) – UFPR, pelas análises feitas em seus laboratórios.

E por fim, mas não menos importante, os colegas, amigos que acreditaram em mim e me apoiaram durante esses dois anos.

“O sucesso nasce do querer, da determinação e persistência em se chegar a um objetivo. Mesmo não atingindo o alvo, quem busca e vence obstáculos, no mínimo fará coisas admiráveis.”

(José de Alencar)

RESUMO

RETIZLAF, Alessandro. **Obtenção de Ferrita de Cobalto pelo Processo de Síntese e Decomposição Térmica de 8-Hidroxiquinolinatos**. Ano de 2019. 102 páginas. Dissertação (Mestrado em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos. Área do Conhecimento: Química de Materiais). Programa de Pós-graduação em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos, Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Pato Branco, 2019.

Recentemente, a síntese de nanopartículas de ferritas tem sido motivo de muito estudo em função das suas propriedades eletrônicas, ópticas e magnéticas. Dentre as ferritas, pode-se destacar a ferrita de cobalto, (CoFe_2O_4) que é um espinélio inverso de face centrada (CFC) e que têm diversas aplicações em inúmeras áreas. Atualmente, existe várias metodologias disponíveis na literatura para sintetizar a CoFe_2O_4 como, sol-gel, coprecipitação, síntese por decomposição térmica, precursores poliméricos, entre outras. No entanto, dependendo da metodologia, ela interfere de forma significativa nas propriedades físicas e químicas do composto formado. Diante disso, o presente estudo tem como objetivo propor uma nova rota de síntese para a CoFe_2O_4 por meio da termod decomposição de precipitados sintetizados simultaneamente com a 8-Hidroxiquinolina (8-HQ), que é um agente quelante muito empregado na gravimetria, pelo fato de gerar precipitados estáveis e com estequiometria bem definida. Desta maneira, o trabalho pode ser dividido em três etapas: a primeira é a síntese, que foi realizada pela mistura dos nitratos metálicos com a 8-HQ. O pH do meio reacional foi ajustado em dois valores (6 e 9) pela adição de hidróxido de amônio (NH_4OH). Posteriormente, os precipitados foram filtrados, lavados, secos e em seguida caracterizados por DRX, FTIR, Raman, MEV e Colorimetria. A segunda etapa, refere-se ao estudo do comportamento térmico por TGA, DTG e DTA. E a terceira e última etapa, fez-se a calcinação dos precipitados nas temperaturas de 500, 600 e 700 °C, além da caracterização por, DRX, Raman, Mössbauer, MEV e TEM. Com base nas análises, foi possível verificar que ocorreu a

precipitação de ambos os quelatos metálicos (Co e Fe), que o pH interfere na morfologia e cristalinidade dos quelatos, as condições de termodecomposição em ar sintético não interferem na formação do produto final, a elevação da temperatura de calcinação causa um aumento do tamanho do cristalito. Por fim, o método proposto destacou-se como sendo uma alternativa bastante promissora na obtenção de pós de CoFe_2O_4 .

Palavras-chave: Ferrita de Cobalto. 8-hidroxiquinolina. Decomposição Térmica. Caracterização. Síntese Simultânea.

ABSTRACT

RETIZLAF, Alessandro. **Obtaining of Cobalt Ferrite by the Thermal Synthesis and Decomposition Process of 8-Hydroxyquinolates.** Year of 2019. 102 pages. Dissertation (Master of Science in Chemical Processes and Biochemistry, Knowledge Area: (Chemistry of Materials), Postgraduate Program in Chemical Technology and Biochemistry, Federal Technological University of Paraná, Pato Branco, 2019.

Recently, the synthesis of ferrite nanoparticles has been a reason for much study due to its electronic, optical and magnetic properties. Among the ferrites, the cobalt ferrite (CoFe_2O_4), which is an inverse face spinel (CFC), has several applications in many areas. Currently, there are several methodologies available in the literature to synthesize CoFe_2O_4 as sol-gel, coprecipitation, synthesis by thermal decomposition, polymer precursors, among others. However, depending on the methodology, it significantly interferes with the physical and chemical properties of the compound formed. Therefore, the present study aims to propose a new route of synthesis for CoFe_2O_4 by the thermodecomposition of precipitates simultaneously synthesized with 8-Hydroxyquinoline (8-HQ), which is a chelating agent widely used in gravimetry, due to the fact that to generate stable precipitates and with well defined stoichiometry. In this way, the work can be divided into three stages: the first is the synthesis, which was performed by mixing the metal nitrates with the 8-HQ. The pH of the reaction media was adjusted to two values (6 and 9) by addition of ammonium hydroxide (NH_4OH). Subsequently, the precipitates were filtered, washed, dried and then characterized by XRD, FTIR, Raman, MEV and Colorimetry. The second step, refers to the study of the thermal behavior by TGA, DTG and DTA. In the third and last step, the precipitation was calcined at temperatures of 500, 600 and 700 ° C, as well as the characterization by DRX, Raman, Mössbauer, MEV and TEM. Based on the analyzes, it was possible to verify the precipitation of both metal chelates (Co and Fe), that the pH interferes in the morphology and crystallinity of the chelates, the thermodecomposition conditions in synthetic air do not interfere in the formation of the final product, elevation of the

calcination temperature causes an increase in the crystallite size. Finally, the proposed method was highlighted as being a very promising alternative in obtaining CoFe_2O_4 powders.

Keywords: Cobalt ferrite. 8-Hydroxyquinoline. Thermal Decomposition. Description. Simultaneous Synthesis.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 - Orientação dos dipolos magnéticos para substância diamagnética.....	25
Figura 2 - Orientação dos dipolos magnéticos para substância paramagnética	25
Figura 3 - Orientação dos dipolos magnéticos para substância ferromagnética	26
Figura 4 - Orientação dos dipolos magnéticos para substância antiferromagnética .	26
Figura 5 - Orientação dos polo magnéticos para substância ferrimagnética	27
Figura 6 - Representação de uma estrutura cúbica de face centrada (CFC)	28
Figura 7 - Estrutura do espinélio $MgAl_2O_4$ com os sítios octaédricos e tetraédricos .	28
Figura 8 - Estrutura do espinélio com sítios octaédricos e tetraédricos	28
Figura 9 - Célula unitária do espinélio normal ($M'M''_2O_4$)	29
Figura 10 - Apresenta a estrutura do espinélio inverso ($M'(M''M''')X_4$).....	29
Figura 11 - Estrutura do espinélio inverso com os sítios A e B	29
Figura 12 - Fórmula estrutural da 8-HQ	34
Figura 13 - Anel de cinco membros formado entre o complexante e o íon metálico.	35
Figura 14 - Complexo metálico com metais bivalente (a) e trivalente (b).....	35
Figura 15 - Equilíbrio ácido-base do complexante HOx.	36
Figura 16 - Fluxograma da síntese simultânea dos quelatos	41
Figura 17 - Espalhamento Rayleigh (Elástico)	48
Figura 18 - Espalhamento Stokes (Inelástico).....	48
Figura 19 - Espalhamento Anti-Stokes (Inelástico)	48
Figura 20 - Representação dos níveis de energia e do efeito de absorção nuclear ..	50
Figura 21 - Fluxograma das atividades desenvolvidas.....	54
Figura 22 - Mecanismo para formação dos quelatos metálicos	55
Figura 23 - FTIR da 8-hidroxiquinolina	58
Figura 24 - FTIR da amostra pH06Co	59
Figura 25 - FTIR da amostra pH06Fe	59
Figura 26 - FTIR da amostra pH06CoFe.....	59
Figura 27 - FTIR da amostra pH09CoFe.....	59

Figura 28 - FTIR da 8-HQ (1700-400 cm^{-1})	60
Figura 29 - FTIR da amostra pH06Co (1700-400 cm^{-1}).....	60
Figura 30 - FTIR da amostra pH06Fe (1700-400 cm^{-1})	60
Figura 31 - FTIR da amostra pH06CoFe (1700-400 cm^{-1}).....	60
Figura 32 - FTIR da amostra pH09CoFe (1700-400 cm^{-1}).....	60
Figura 33 - Espectro RAMAN da 8-HQ	61
Figura 34 - Espectro RAMAN da amostra pH06Co	61
Figura 35 - Espectro RAMAN da amostra pH06Fe	61
Figura 36 - Espectro RAMAN da amostra pH06CoFe	61
Figura 37 - Espectro RAMAN da amostra pH09CoFe	61
Figura 38 - Difratoograma da 8-HQ.....	65
Figura 39 - Carta JCPDS nº 00-039-1857 para a 8-HQ	65
Figura 40 - Difratoograma das amostras pH06Co.....	66
Figura 41 - Difratoograma das amostras pH06Fe	66
Figura 42 - Difratoograma das amostras pH06CoFe.....	66
Figura 43 - Difratoograma das amostras pH09CoFe.....	66
Figura 44 - Imagens de MEV para as amostras pH06Co e pH06Fe	68
Figura 45 - Imagens de MEV para amostra pH06CoFe e pH09CoFe.....	69
Figura 46 - Coloração RGB para amostra pH06CoFe.....	72
Figura 47 - Coloração RGB para amostras pH09CoFe.....	72
Figura 48 - Comportamento térmico da amostra pH06CoFe à 5 $^{\circ}\text{C min}^{-1}$ em ar.....	73
Figura 49 - Comportamento térmico da amostra pH06CoFe à 10 $^{\circ}\text{C min}^{-1}$ em ar.....	73
Figura 50 - Comportamento térmico da amostra pH06CoFe à 20 $^{\circ}\text{C min}^{-1}$ em ar.....	74
Figura 51 - Comportamento térmico da amostra pH09CoFe à 5 $^{\circ}\text{C min}^{-1}$ em ar.....	75
Figura 52 - Comportamento térmico da amostra pH09CoFe à 10 $^{\circ}\text{C min}^{-1}$ em ar.....	75
Figura 53 - Comportamento térmico da amostra pH09CoFe à 20 $^{\circ}\text{C min}^{-1}$ em ar.....	76
Figura 54 - Comportamento térmico da amostra pH06CoFe à 20 $^{\circ}\text{C min}^{-1}$ em N_2	77
Figura 55 - Comportamento térmico da amostra pH09CoFe à 20 $^{\circ}\text{C min}^{-1}$ em N_2	78
Figura 56 - Curva TGA das amostras pH06CoFe e pH09CoFe	78

Figura 57 - Difratomogramas das amostras	80
Figura 58 - Difratomogramas das amostras	80
Figura 59 - Difrátograma da amostra pH06-500.....	81
Figura 60 - Difrátograma da amostra pH06-600.....	81
Figura 61 - Difrátograma da amostra pH06-700.....	81
Figura 62 - Difrátograma da amostra pH06-1200.....	81
Figura 63 - Carta da CoFe_2O_4 - JCPDS 00-22-1086	81
Figura 64 - Difrátograma da amostra pH09-500.....	82
Figura 65 - Difrátograma da amostra pH09-600.....	82
Figura 66 - Difrátograma da amostra pH09-700.....	82
Figura 67 - Difrátograma da amostra pH09-1200.....	82
Figura 68 - Carta da CoFe_2O_4 - JCPDS 00-22-1086	82
Figura 69 - Tamanho do cristalito em função da temperatura.....	83
Figura 70 - Espectro Raman da amostra pH06-500.....	84
Figura 71 - Espectro Raman da amostra pH06-600.....	84
Figura 72 - Espectro Raman da amostra pH06-700.....	84
Figura 73 - Espectro Raman da amostra pH09-500.....	85
Figura 74 - Espectro Raman da amostra pH09-600.....	85
Figura 75 - Espectro Raman da amostra pH09-700.....	85
Figura 76 - Espectro Mössbauer da amostra pH06-500.....	87
Figura 77 - Espectro Mössbauer da amostra pH06-600.....	87
Figura 78 - Espectro Mössbauer da amostra pH06-700.....	87
Figura 79 - Espectro Mössbauer da amostra pH09-500.....	88
Figura 80 - Espectro Mössbauer da amostra pH09-600.....	88
Figura 81 - Espectro Mössbauer da amostra pH09-700.....	88
Figura 82 - Imagens de MEV para as amostras sintetizadas em pH 6 (2,5kx).....	90
Figura 83 - Imagens de MEV para as amostras sintetizadas em pH 6 (30kx).....	90
Figura 84 - Imagens de MEV para as amostras sintetizadas em pH 9 (2,5kx).....	90
Figura 85 - Imagens de MEV para as amostras sintetizadas em pH 9 (30kx).....	91

Figura 86 - Imagens de MEV para a amostra pH06-1200.....	91
Figura 87 - Imagens de MEV para a amostra pH09-1200.....	92
Figura 88 - Imagens de MET para amostra pH06-500.....	92
Figura 89 - Imagens de MET para amostra pH06-600.....	93
Figura 90 - Imagens de MET para amostra pH06-700.....	93
Figura 91 - Imagens de MET para amostra pH09-500.....	93
Figura 92 - Imagens de MET para amostra pH09-600.....	94
Figura 93 - Imagens de MET para amostra pH09-700.....	94
Figura 94 - Imagens de MET para amostra pH06-1200.....	95
Figura 95 - Imagens de MET para amostra pH09-1200.....	95

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Intervalo de pH da precipitação de oxinatos metálicos.	36
Tabela 2 - Técnicas de caracterização dos quelatos e suas finalidades	42
Tabela 3 - Técnicas de caracterização dos óxidos e suas finalidades	43
Tabela 4 - Bandas do FTIR e RAMAN	64
Tabela 5 – Picos observados nos difratogramas dos quelatos	67
Tabela 6 - Análise de Colorimetria	70
Tabela 7 - Dados calculados para a diferença de cor	71
Tabela 8 - Dados das curvas TGA/DTG e DTA (Ar sintético).....	77
Tabela 9 - Parâmetros hiperfinos das amostras sintetizadas em pH 6	87
Tabela 10 - Parâmetros hiperfinos das amostras sintetizadas em pH 9	88

LISTA DE SIGLAS

CIE	<i>Commission Internationale de l'Eclairage</i>
CME	Centro de Microscopia Eletrônica
CA	Central de Análises
ICSD	Inorganic Crystal Structure Data Base
UFPR	Universidade Federal do Paraná
UFPR	Universidade Tecnológica Federal do Paraná
UEM	Universidade Estadual de Maringá
DFI	Departamento de Física
PPGTP	Programa de Pós Graduação em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos
DAQUI	Departamento Acadêmico de Química
ICA	Iniciação científica em andamento

LISTA DE ACRÔNIMOS

NPMs	Nanopartículas Magnéticas
8-HQ	8-Hidroxiquinolina
TGA	Análise Termogravimétrica
DTG	Termogravimetria Derivada
DTA	Análise Térmica Diferencial
DSC	Calorímetro Diferencial de Varredura
μ B	Magneto de Bohr
DRX	Difratometria de Raios X
FTIR	Espectrometria de Infravermelho Com Transformada de Fourier
RAMAN	Espectroscopia Raman
AAS	Espectroscopia de Absorção Atômica
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
MET	Microscopia Eletrônica de Transmissão
EDX	Raios-X de Energia Dispersiva
EM	Espectroscopia Mössbauer
BET	Braunauer, Emmet e Teller
BJH	Barrett, Joyner e Halenda
FRX	Fluorescência de Raios X
HOx.H ⁺	Íon 8-Hidroxiquinolinium ou Oxinium
Ox ⁻	Íon Oxinato
CFC	Cúbica de Face Centrada

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	21
2 OBJETIVOS	22
2.1 OBJETIVO GERAL	22
2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	22
3 REFERENCIAL TEÓRICO	22
3.1 NANOPARTÍCULAS	22
3.2 PROPRIEDADES MAGNÉTICAS	24
3.2.1 Diamagnetismo e Paramagnetismo	25
3.2.2 Ferromagnetismo, Antiferromagnetismo e Ferrimagnetismo	26
3.2.3 Ferrimagnetismo e Estruturas Espinélio	27
3.3 METODOLOGIAS PARA A SÍNTESE DA FERRITA DE COBALTO	30
3.4 PROPRIEDADES DA 8-HQ	34
3.5 METODOLOGIAS UTILIZANDO A 8-HQ NA OBTENÇÃO DE ÓXIDOS	37
3.5.1 Síntese Individual	37
3.5.2 Síntese Simultânea	39
4 MÉTODOS	40
4.1 SÍNTESE INDIVIDUAL DOS QUELATOS	40
4.2 SÍNTESE SIMULTÂNEA DOS QUELATOS	41
4.3 CARACTERIZAÇÃO DOS PRECIPITADOS	42
4.4 ESTUDO DO COMPORTAMENTO TÉRMICO DOS PRECIPITADOS	42
4.5 SÍNTESE DA FERRITA DE COBALTO	43
4.6 CARACTERIZAÇÃO DA FERRITA DE COBALTO	43
4.7 TÉCNICAS INSTRUMENTAIS DE CARACTERIZAÇÃO	44
4.7.1 Análise Termogravimetria (TGA)	44
4.7.2 Termogravimetria Derivada (DTG)	44
4.7.3 Análise Térmica Diferencial (DTA)	45
4.7.4 Difractometria de Raios X	46
4.7.5 Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier	46

6.6.5 Espectroscopia Raman.....	47
4.7.6 Espectroscopia Mössbauer.....	49
4.7.7 Microscopia Eletrônica de Varredura.....	51
4.7.8 Microscopia Eletrônica de Transmissão.....	52
4.7.9 Colorimetria.....	52
4.8 FLUXOGRAMA.....	53
5 RESULTADOS.....	54
5.1 SÍNTESE DOS QUELATOS.....	54
5.2 CARACTERIZAÇÃO DOS QUELATOS.....	58
5.2.1 Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier e Raman.....	58
5.2.2 Difratomia de Raios X.....	65
5.2.3 Microscopia Eletrônica de Varredura.....	68
5.2.4 Colorimetria.....	70
5.3 ESTUDO DO COMPORTAMENTO TÉRMICO.....	72
5.3.1 Análise Térmica.....	72
5.4 CARACTERIZAÇÃO DO ÓXIDO EM DIFERENTES TEMPERATURAS.....	79
5.4.1 Difratomia de Raios X.....	79
5.4.2 Espectroscopia RAMAN.....	84
5.4.3 Espectroscopia Mössbauer.....	86
5.4.4 Microscopia Eletrônica de Varredura.....	89
5.4.5 Microscopia Eletrônica de Transmissão.....	92
6 CONCLUSÃO.....	95
REFERÊNCIAS.....	97

1 INTRODUÇÃO

Um dos campos mais promissores na área de novos materiais, tanto na forma experimental quanto teórica, é a classe dos cerâmicos. Dentre esses materiais, as nanopartículas magnéticas (NPMs), têm sido utilizadas como material base em um número acentuado de aplicações, tais como: sensores de gás, dispositivos de micro-ondas, e catalisadores em reações de oxidação (MEDEIROS, et al., 2014).

Outra aplicação das NPMs é na biomedicina, como, por exemplo, na liberação controlada de fármacos, agentes de contraste para imagem de ressonância nuclear magnética, transportadores de fármacos guiados por campo magnético e tratamento de tumores via hipertermia (FONTANIVE, et al., 2014).

Pelo fato de as NPMs estarem entre o estado molecular e atômico, possuem propriedades físicas e químicas que diferem do observado na escala macroscópica. Essas propriedades dependem fortemente do tamanho, morfologia e estrutura cristalina (FRANCISQUIN, et al., 2014).

Dentre as NPMs, pode-se destacar as ferritas, que têm sido motivo de muito estudo em função das suas propriedades eletrônicas, ópticas e magnéticas, bem como da boa estabilidade química e térmica. Estes materiais são tecnologicamente importantes, pois exibem uma ampla faixa aplicação (HOSNI, et al., 2017).

Dentre as inúmeras ferritas, pode-se citar o espinélio inverso ferrita de cobalto, cuja fórmula química é CoFe_2O_4 . É classificada como um óxido duplo, pois é formado pela mistura do óxido de ferro (III) e de cobalto (II). Essa substância, é amplamente estudada, pois apresenta boa estabilidade química, propriedades magnéticas e elevada resistência mecânica (OCA, et al., 2010).

Com o intuito de obter-se a ferrita de cobalto com propriedades e características específicas, é possível encontrar na literatura diferentes rotas de sínteses desse material, como por exemplo, coprecipitação, precursores poliméricos, sol-gel, e entre outros. Com tantas possibilidades, a produção desse óxido se tornou uma importante área de pesquisa e desenvolvimento (NASERI, et al., 2010).

Nesse sentido, o presente trabalho tem como objetivo obter a ferrita de cobalto a partir da decomposição térmica de 8-hidroxiquinolinatos de cobalto II e de ferro III sintetizados, simultaneamente, em diferentes pHs e temperaturas de calcinações.

2 OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GERAL

Obter ferrita de cobalto por decomposição térmica de precipitados de 8-hidroxiquinolinatos.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Obter quelatos de ferro e de cobalto na forma de precipitados utilizando a 8-hidroxiquinolina (8-HQ) como agente quelante;
- Caracterizar os precipitados quanto à composição, cristalinidade e morfologia;
- Estudar o comportamento térmico dos precipitados utilizando a Análise Termogravimétrica (TGA), Análise Térmica Diferencial (DTA) em diferentes razões de aquecimento;
- Caracterizar os óxidos obtidos quanto à cristalinidade e morfologia;

3 REFERENCIAL TEÓRICO

3.1 NANOPARTÍCULAS

Em 29 de dezembro de 1959, o físico americano e vencedor do Prêmio Nobel, Richard P. Feynman, apresentou uma palestra intitulada “*There’s plenty of room at the bottom*”. Nela, o físico defendeu a miniaturização ao extremo da matéria, mencionado os benefícios e as possibilidades de grandes descobertas que poderiam surgir devido à fabricação e manipulação de materiais em escalas atômicas e moleculares. Destacou, ainda, a importância de desenvolver novas tecnologias para a fabricação, manipulação e caracterização das propriedades físicas e químicas dos materiais em escalas tão pequenas. No início do século XXI, com o avanço no controle da fabricação de materiais em escala nanométrica, tornou-se possível a miniaturização e a exploração dos benefícios decorrentes da transformação dos materiais em nanopartículas. As descobertas de novas propriedades físicas e químicas em

nanoescala oportunizaram o desenvolvimento de sistemas e processos inovadores, que são de grande interesse para tecnologia, ciência e, por consequência, para a sociedade (FRANCISQUIN, et al., 2014).

Com o estudo cada vez mais frequente das nanopartículas, originou-se o termo nanociência, que pode ser definido como a área do conhecimento que estuda os princípios fundamentais das moléculas e estruturas, nas quais pelo menos uma das dimensões, está concentrada entre 1 e 100 nanômetros. Essas estruturas são conhecidas como nanoestruturas. Já a Nanotecnologia estuda as aplicações dessas nanoestruturas (RATNER e RATNER, 2003).

A nanotecnologia manipula átomos e moléculas. Funciona rearranjando a matéria em escala atômica. Com essa manipulação, torna-se possível criar estruturas funcionais que não seriam possíveis utilizando a tecnologia convencional. E, como fruto disso, produzir novos produtos e dar soluções para problemas em incontáveis áreas, como, por exemplo, na informática, na medicina, na engenharia ambiental, na agricultura, nos alimentos, nos cosméticos, entre outras (GUAZZELLI e PEREZ, 2009).

Um nanômetro (nm) é a bilionésima parte do metro. Para motivo de comparação, um fio de cabelo humano tem cerca de 50.000 nm de diâmetro, as menores coisas observáveis a olho nu têm cerca de 10.000 nm, e dez átomos de hidrogênio alinhados correspondem a aproximadamente 1 nm (ALVES, 2004). Com dimensões tão pequenas e com o deslumbre da inovação, assistiu-se, nas últimas décadas, a um interesse sem precedentes na área da Nanotecnologia, destacando-se como um dos domínios tecnológicos mais atrativos e, por consequência, de maior crescimento. A “revolução nano” é comparada por muitos especialistas como a revolução industrial do século XIX, pois tem a possibilidade de produzir produtos inovadores em áreas estratégicas (MARTINS e TRINDADE, 2012).

Os sistemas nanoestruturados exibem propriedades únicas que não são encontradas em materiais massivos. Do ponto de vista da ciência, as partículas, na escala nanométrica, apresentam dimensões comparáveis a parâmetros físicos importantes, como o comprimento de onda De Broglie. Na nanoestrutura, os efeitos quânticos são mais intensos do que aqueles observados no material volumoso. Como consequência, as propriedades físicas são alteradas radicalmente (FRANCISQUIN, et al., 2014).

As radicais e surpreendentes mudanças nas propriedades dos materiais em escalas tão pequenas são a chave para entender o potencial das nanopartículas, pois, somente diminuindo-se o tamanho das partículas, tem-se como resultado alterações nas propriedades dos materiais. Algumas das propriedades alteradas compreendem a condutividade elétrica, elasticidade, cor e reatividade química. Pode-se citar como exemplo o carbono, que, na forma grafite, é macio e relativamente maleável. Diminuindo-se suas dimensões à nanoescala, pode ser mais resistente e cerca de seis vezes mais leve do que o aço. Um outro exemplo é o óxido de zinco, que, na forma massiva, é branco e opaco. Em nanoescala, torna-se transparente. O alumínio, por sua vez, em nanoescala é pirofórico e poderia ser utilizado como combustível para foguetes. A platina, que é inerte, torna-se, em nanoescala, um excelente catalisador (GUAZZELLI, e PEREZ, 2009).

Com inúmeras vantagens, possibilidades e promessas de soluções para setores importantes, é fundamental que se realizem estudos, pesquisas e que se busque cada vez mais o conhecimento sobre as nanopartículas e, além disso, se desenvolvam metodologias viáveis para a síntese de nanomateriais.

3.2 PROPRIEDADES MAGNÉTICAS

As propriedades magnéticas macroscópicas dos materiais são consequência dos momentos magnéticos associados aos elétrons individuais. De modo simplificado, cada elétron de um átomo possui um momento magnético que tem sua origem a partir de duas fontes. A primeira está associada ao seu movimento orbital ao redor do núcleo. Sendo uma carga em movimento, um elétron pode ser considerado um pequeno circuito de corrente que gera um campo magnético muito pequeno. A outra fonte está relacionada ao giro do elétron ao redor de seu eixo, que é chamado de momento magnético de spin, que pode estar em uma única direção ou em uma direção antiparalela. Dessa forma, cada elétron em um átomo pode ser considerado como se fosse um pequeno ímã com momentos permanente orbital e spin. Sendo assim, o momento magnético total do átomo é simplesmente a soma dos momentos magnéticos de cada um dos seus elétrons, incluindo as contribuições tanto dos orbitais, quanto spin. Com base no momento magnético total, é possível classificar os materiais como diamagnéticos, paramagnéticos e ferromagnéticos. Além destas

classificações, existem ainda os materiais antiferromagnéticos e os ferrimagnéticos, que são consideradas subclasses dos ferromagnéticos (CALLISTER, 2006).

3.2.1 Diamagnetismo e Paramagnetismo

O diamagnetismo é uma forma muito fraca de magnetismo, que não é permanente e só aparece quando um campo externo é aplicado (Figura 1). É uma forma induzida e ocorre devido a uma mudança no movimento orbital dos elétrons em função da aplicação de um campo magnético externo. A magnitude do momento magnético induzido é extremamente baixa e em uma direção contrária àquela em que o campo foi aplicado (CALLISTER, 2006).

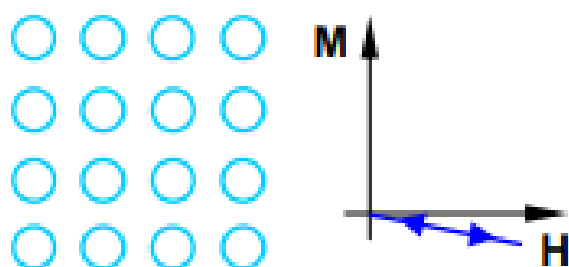


Figura 1 - Orientação dos dipolos magnéticos para substância diamagnética
Fonte: CAMILO, 2006.

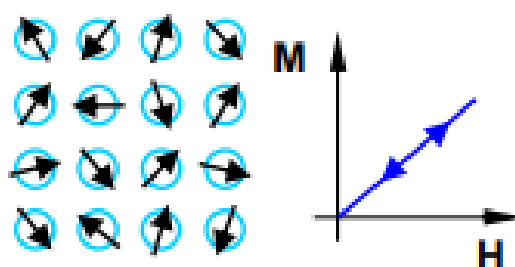


Figura 2 - Orientação dos dipolos magnéticos para substância paramagnética
Fonte: CAMILO, 2006.

Já as substâncias classificadas como paramagnéticas (Figura 2) apresentam dipolos magnéticos orientados aleatoriamente, mas podem ser alinhados por ação de um campo magnético externo, e sua magnetização ocorre na mesma direção do campo aplicado, resultando, assim, em uma força atrativa. Podem ser citados como exemplos de materiais paramagnéticos, os metais alcalinos, alcalino-terrosos e alguns metais de transição (como a platina) (MARTINS e TRINDADE, 2012).

Tanto os materiais diamagnéticos quanto os paramagnéticos são considerados não-magnéticos, pois exibem magnetização apenas quando se encontram na presença de um campo externo (CALLISTER, 2006).

3.2.2 Ferromagnetismo, Antiferromagnetismo e Ferrimagnetismo

O ferromagnetismo é associado ao ferro, mas pode-se estender a outros elementos de transição. O termo ferromagnetismo vem da antiga associação com materiais ferrosos ou que continham ferro. O elemento ferro de número atômico 26 é um metal de transição e possui quatro elétrons 3d não emparelhados e, por consequência, uma contribuição de $4\mu_B$ (SCHACKELFORD, 2008).

Os momentos magnéticos permanentes nos materiais ferromagnéticos (Figura 3) são o resultado dos momentos magnéticos atômicos devido aos spins dos elétrons não cancelados em consequência da estrutura eletrônica. Existe também uma contribuição do momento do orbital, que é inexpressiva em relação ao momento do spin. Associados ao ferromagnetismo, existem outros dois tipos de comportamento magnético, que são o antiferromagnetismo e o ferrimagnetismo (FARIA e LIMA, 2005).

Antiferromagnetismo está associado ao acoplamento do momento magnético que ocorre entre átomos ou íons adjacentes. Esse acoplamento resulta em um alinhamento antiparalelo (Figura 4), ou seja, o alinhamento dos momentos de spin dos átomos em direção exatamente oposta. Pode-se citar, como exemplo, o óxido de manganês II (MnO), que é um óxido cerâmico de natureza iônica constituído por íons Mn^{2+} e O^{2-} . Nenhum momento magnético está relacionado ao oxigênio. No entanto, os íons Mn^{2+} estão arranjados na estrutura cristalina de tal modo que os momentos dos íons adjacentes são antiparalelos e, dessa forma, se cancelam e, como consequência, o sólido não possui qualquer momento magnético (CALLISTER, 2006).

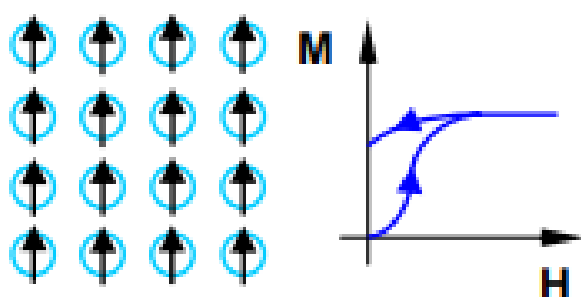


Figura 3 - Orientação dos dipolos magnéticos para substância ferromagnética

Fonte: CAMILO, 2006.

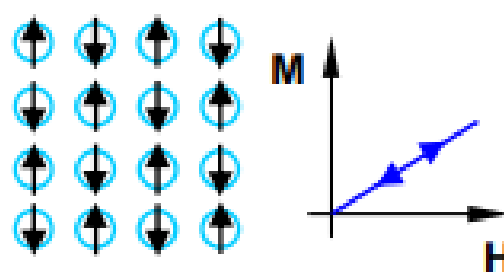


Figura 4 - Orientação dos dipolos magnéticos para substância antiferromagnética

Fonte: CAMILO, 2006.

Alguns materiais cerâmicos exibem uma magnetização permanente, conhecida como ferrimagnetismo. As características magnéticas macroscópicas dos ferromagnetos e dos ferrimagnetos são semelhantes; a distinção entre eles está na fonte do momento magnético líquido. Pode-se citar como exemplo de ferrimagnetos (ferritas) o mineral magnetita (Fe_3O_4) que, algumas vezes, é chamado de pedra-ímã (CALLISTER, 2006).

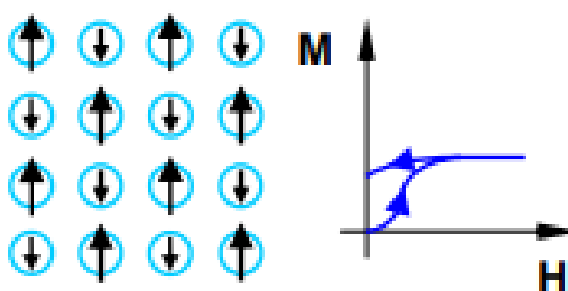


Figura 5 - Orientação dos polo magnéticos para substância ferrimagnética
Fonte: CAMILO, 2006.

Os materiais ferrimagnéticos possuem dois tipos diferentes de íons magnéticos em sua estrutura que se orientam de forma antiparalela (Figura 5). Pelo fato de estes materiais possuírem dois íons diferentes e com momentos magnéticos distintos, a magnetização não é nula. A resultante magnética é inferior ao dos materiais ferromagnéticos, no entanto, existem várias aplicações industriais para estes materiais, chamados de ferritas (FARIA e LIMA, 2005).

3.2.3 Ferrimagnetismo e Estruturas Espinélio

As ferritas podem ser classificadas quanto à sua estrutura cristalina em três tipos: espinélio, hexagonal e granada. Dentre as classes de ferritas, as do tipo espinélio são as mais fáceis de serem processadas e as mais utilizadas, pois são economicamente viáveis e estáveis (FERNANDES, et al., 2010).

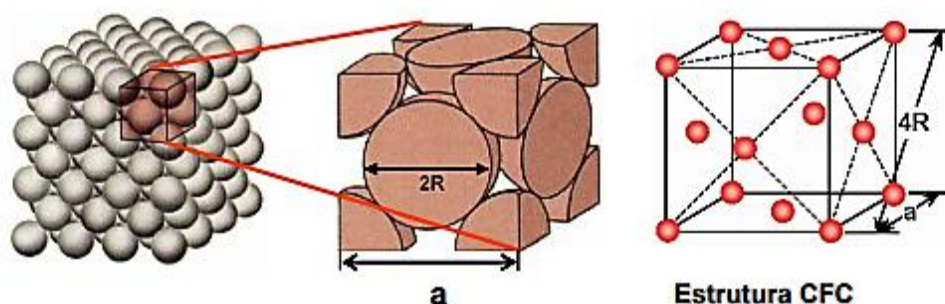


Figura 6 - Representação de uma estrutura cúbica de face centrada (CFC)

Fonte: CAMILO, 2006.

A fórmula $M'M''_2X_4$ representa a estrutura de um composto espinélio, onde M' é um cátion bivalente, M'' , um cátion trivalente e X , oxigênio. Como exemplo desse grupo de óxido pode-se citar o composto $MgAl_2O_4$. A estrutura deste espinélio é montada em uma rede de Bravais cúbica de face centrada (CFC) (Figura 6), contendo 14 íons ($2 Mg^{2+}$, $4 Al^{3+}$ e $8 O^{2-}$) associados a cada ponto da rede. Existem 56 íons na célula unitária ($8 Mg^{2+}$, $16 Al^{3+}$ e $32 O^{2-}$), (Figura 7). Os íons Mg^{2+} estão na posição tetraédrica, ou seja, são coordenados a quatro oxigênios (O^{2-}), e os íons Al^{3+} são coordenados a seis oxigênios, formando sítios octaédricos (Figura 8) (SHACKELFORD, 2008).

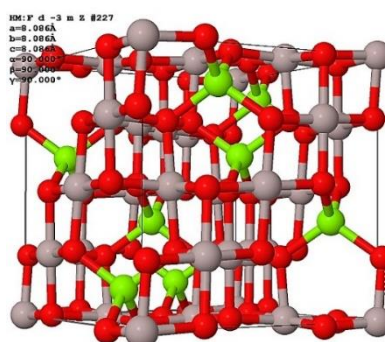


Figura 7 - Estrutura do espinélio $MgAl_2O_4$ com os sítios octaédricos e tetraédricos
Fonte: ICSD, 2018.

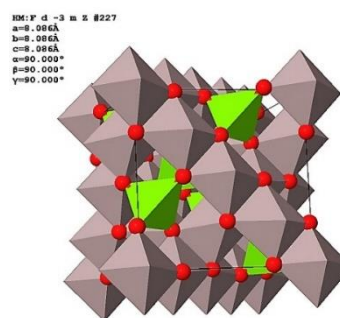


Figura 8 - Estrutura do espinélio com sítios octaédricos e tetraédricos
Fonte: ICSD, 2018.

Na figura 9 é representado a configuração estrutural de compostos classificados como espinélio normal, na qual as “bolinhas” de cor azul simbolizam o metal com valência mais dois que ocupa um sítio tetraédrico, sendo o tetraedro formado representado em amarelo e pode ser denominado de sítio A, na cor verde, o

metal de carga mais três ocupa os sítios octaédricos, sendo o respectivo octaedro formado apresentado na cor roxa e denominado de sítio B e em cinza o ânion oxigênio.

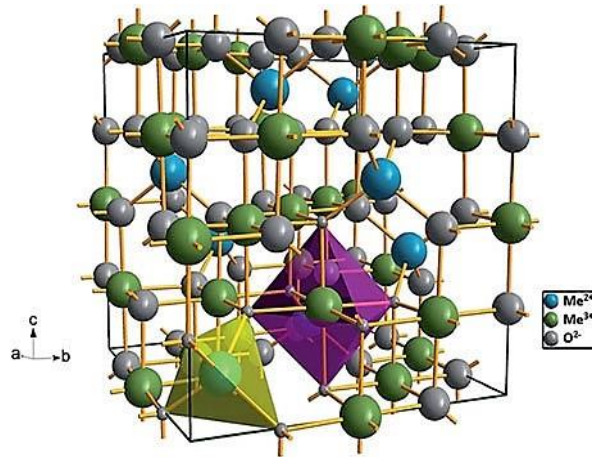


Figura 9 - Célula unitária do espinélio normal ($M'M''_2O_4$)
Fonte: TATARCHUK, et al., 2016.

Imãs cerâmicos comercialmente importantes são baseados em versões ligeiramente modificadas da estrutura de espinélio, a estrutura inversa a do espinélio (Figura 10), em que os sítios octaédricos são ocupados pelo M^{2+} e metade dos íons M^{3+} . O restante dos íons M^{3+} ocupam os sítios tetraédricos. Esses materiais podem ser descritos pela fórmula $M'(M''M''')X_4$, na qual M' apresenta o metal de valência mais dois, e M'' , o metal com valência mais três. Um exemplo é a substância magnetita de fórmula $FeFe_2O_4$ ou Fe_3O_4 , além de muitas outras ferritas ou cerâmicas ferromagnéticas, comercialmente importantes (SHACKELFORD, 2008).

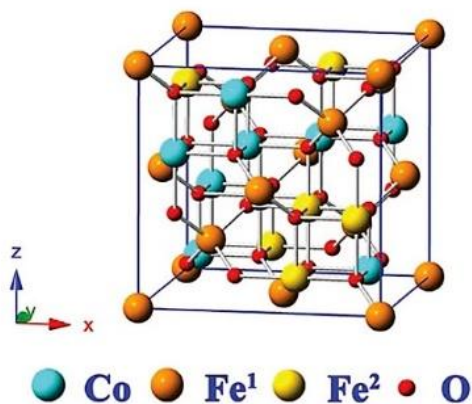


Figura 10 - Apresenta a estrutura do espinélio inverso ($M'(M''M''')X_4$)
Fonte: ZENG, et al. 2017.

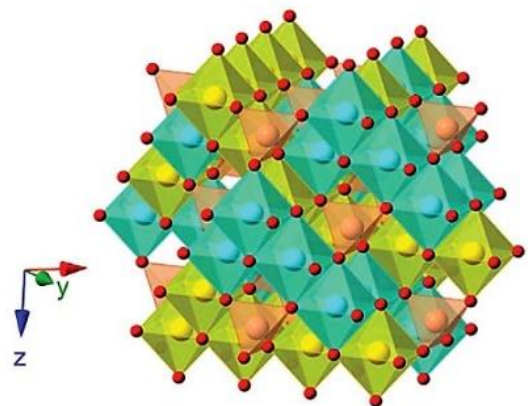


Figura 11 - Estrutura do espinélio inverso com os sítios A e B
Fonte: ZENG, et al. 2017.

A ferrita de cobalto é um óxido, cuja estrutura cristalina é CFC do tipo espinélio inverso, que pode ser representada por $(\text{Fe}^{3+})_{\text{tet}}[\text{Co}^{2+}\text{Fe}^{3+}]_{\text{oct}}\text{O}_4^{2-}$, (Figura 11). Dependendo da forma com que os spins dos elétrons desemparelhados estão alinhados na estrutura da ferrita, ela pode apresentar comportamento ferrimagnético.

Este comportamento magnético ocorre porque o ferro e o cobalto têm elétrons desemparelhados Fe^{3+} (d^5), Co^{2+} (d^7). Cada elétron desemparelhado se comporta como um dipolo magnético, cujo momento magnético equivale a um magneto de Bohr (μ_B). Desta forma, cada íon Fe^{3+} (d^5) possui um momento magnético igual a $5 \mu_B$ e cada íon de Co^{2+} , $3 \mu_B$. Como a ferrita de cobalto apresenta estrutura do tipo espinélio inverso, sob ação de um campo magnético, os momentos dos íons pertencentes aos sítios tetraédricos e octaédricos se opõem. Portanto, os oito íons Fe^{3+} que estão presentes nos sítios octaédricos se anulam com os oito íons Fe^{3+} presentes situados em sítios tetraédricos, restando apenas os íons Co^{2+} que estão localizados nos sítios octaédricos. Estes íons são os responsáveis pelo momento magnético resultante da ferrita de cobalto. Como são oito íons Co^{2+} presentes na célula unitária, cada um com $3 \mu_B$, se obtém o momento magnético resultante igual a $24 \mu_B$ (MACIEL, 2016).

As ferritas são óxidos pertencentes à classe dos materiais que exibem indução magnética de forma espontânea e constituem a classe predominante entre as cerâmicas magnéticas, pois podem exibir diferentes estruturas cristalinas, composições químicas, e aplicações industriais. No que se refere as aplicações da ferritas, as condições de obtenção estão intimamente ligadas a esta finalidade. Por esse motivo, a influência da microestrutura sobre o comportamento físico desses materiais precisa ser estudada. Ter o conhecimento da formação e identificação de fases, a presença de poros e de impurezas precipitadas é de grande importância para se entender e melhorar as propriedades magnéticas das ferritas cerâmicas e, por consequência, sua aplicação (SOTTOMAIOR e SANTOS, 1997).

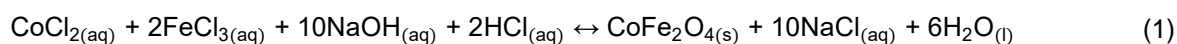
3.3 METODOLOGIAS PARA A SÍNTESE DA FERRITA DE COBALTO

Sintetizar as nanopartículas magnéticas pode ser descrito como um processo complexo devido a sua natureza coloidal, sendo desafiador encontrar rotas de síntese que exibam uma população de partículas monodispersas (FRANCISQUIN, et al., 2014).

Existem várias metodologias disponíveis na literatura para sintetizar a ferrita de cobalto, como, por exemplo, sol-gel, coprecipitação química, síntese por decomposição térmica, precursores poliméricos, autocombustão química, entre outras. A grande diversificação nos procedimentos de síntese oportuniza inúmeras possibilidades de se obter a ferrita de cobalto (CULITA, et al., 2006). No entanto, dependendo da metodologia utilizada para a formação do óxido, ela interfere de forma significativa na quantidade obtida, na pureza, no custo, nas propriedades químicas e físicas como, por exemplo, no tamanho das partículas, na dimensão dos poros, e nas propriedades elétricas.

Dentre as metodologias, a rota sol-gel é muito empregada na síntese de ferritas. Esse procedimento pode ser resumido como um conjunto de técnicas que permite processar e controlar produtos químicos envolvidos na formação do material. Essas técnicas permitem, entre outras coisas, poupar energia, porque não depende de aquecimentos excessivos ou a utilização de sistemas de vácuo (OCA, et al., 2010).

Barbosa e Rabelo (2006) apresentaram uma possibilidade de obtenção da ferrita de cobalto. O processo relatado consiste basicamente em adicionar lentamente uma solução de NaOH (hidróxido de sódio) em outra solução salina dos íons de Co^{2+} e Fe^{3+} em meio ácido. Na Equação 1 é apresentado a reação química que rege esse processo.



Após a adição de NaOH, acrescentou-se água destilada ao sistema e deixou-o sob a faixa de temperatura de 85 a 90 °C, com agitação constante durante duas horas. Na sequência, adicionou-se, de forma lenta, o ácido oleico ($\text{C}_{18}\text{H}_{34}\text{O}_2$) e, com isso, observou-se a formação do gel no fundo do béquer. Por fim, fez-se a caracterização dos produtos obtidos.

Segundo os autores, a síntese de sol-gel é de grande importância para vários campos de pesquisa, já que é uma metodologia simples, de fácil uso e permite, assim, a sua aplicação em inúmeras linhas de pesquisas.

Outra metodologia possível é a coprecipitação química e posterior decomposição térmica. No trabalho de El-Shobaky, et al., 2010, foi sintetizado a ferrita de cobalto pelo método de coprecipitação química com o objetivo de estudar os efeitos do pH e da temperatura de coprecipitação e calcinação. Nesse estudo foram sintetizadas quatro amostras nas seguintes condições: pH 8 com temperatura de coprecipitação 60 e 70 °C e

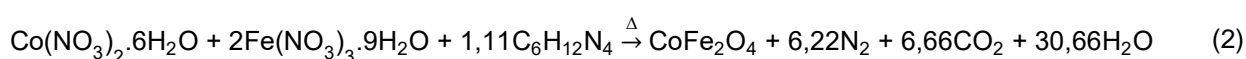
pH 10 com temperatura de coprecipitação 60 e 70 °C. Foi empregado nitrato de cobalto II e nitrato de ferro III que foram diluídos em água destilada. Como agente precipitante, utilizou-se uma solução de NaOH 4 mol L⁻¹. As soluções de nitratos metálicos e de NaOH foram adicionados, gota a gota, por duas buretas separadas a um béquer contendo água sob agitação. Deixou-se o coprecipitado decantar durante a noite e na temperatura ambiente. Posteriormente, o coprecipitado foi filtrado e lavado com água para minimizar a presença dos íons NO₃⁻ e Na⁺. O sólido obtido foi seco na estufa a 110 °C durante a noite. Por fim, foi feita a calcinação nas temperaturas de 400, 500 e 600 °C para obter a ferrita de cobalto. O produto final foi caracterizado utilizando Análise Termogravimétrica (TGA) e Análise Térmica Diferencial (DTA), Espectroscopia de Absorção Atômica (AAS), Difractometria de raios X (DRX), Raios-X de Energia Dispersiva (EDX), as propriedades da superfície foram investigados por isothermas de adsorção-dessorção de nitrogênio pelo método BET, o tamanho dos poros foram calculados pelo método Barrett, Joyner e Halenda (BJH) e a atividade catalítica dos catalisadores preparados foi determinado por meio da decomposição do peróxido de hidrogênio (H₂O₂) na fase líquida. Com esse estudo foi concluído que com temperatura a partir de 400 °C já ocorre a formação da ferrita de cobalto. O tamanho do cristalito aumenta com a elevação, tanto da temperatura, quanto do pH de coprecipitação. A ferrita obtida tinha característica de materiais mesoporosos com áreas de superfície variando entre 99 e 21 m² g⁻¹. Com relação a atividade catalítica, ela foi diminuída com o aumento da temperatura e do pH de coprecipitação

Em um terceiro trabalho utilizou-se o oxalato de amônio hidratado ((NH₄)₂C₂O₄.1H₂O) como agente precipitante. Essa metodologia foi proposta por Medeiros, et al. (2014), na qual foi utilizado nitrato de cobalto II hexahidratado (Co(NO₃)₂.6H₂O), nitrato de ferro (III) nonahidratado (Fe(NO₃)₃.9H₂O), oxalato de amônio hidratado ((NH₄)₂C₂O₄.1H₂O), ácido oxálico dihidratado (C₂H₂O₄.2H₂O) e trietilamina (C₆H₁₅N). Essa síntese foi feita em batelada e com o pH controlado. Após formar o precipitado, lavou-se e, em seguida, foi secado na temperatura de 80 °C por 10 horas. Após isso, o material seco foi calcinado com taxa de aquecimento de 1 °C min⁻¹. O produto final foi caracterizado por DRX, espectroscopia de energia dispersiva (EDS) e fluorescência de raios X (FRX). Com esse método foi possível obter a ferrita com a temperatura na faixa dos 600 °C, com tamanho médio de cristalito igual a 32 nm. Outra observação é que a temperatura de calcinação é o principal parâmetro para o controle do tamanho do cristalito, enquanto que o pH do meio reacional é para a pureza do produto final.

A síntese de nanopartículas por coprecipitação e por decomposição térmica é a técnica mais bem estudada e pode ser empregada em larga escala, pois possibilita a NPMs com menor tamanho e monodispersas (FRANCISQUIN, et al., 2014).

Outra metodologia proposta por Swatsitang, et al. (2015), é sintetizar a ferrita de cobalto através da pirólise de um polímero. Para tal procedimento, foi utilizado 0,006 mol de Nitrato de Cobalto II hexahidratado ($\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) e Nitrato de Ferro (III) nonahidratado ($\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$), 70 mL de ácido acrílico ($\text{C}_3\text{H}_4\text{O}_2$) como material de partida. Todos os reagentes foram diluídos em água. Para obter a polimerização, a solução precursora foi aquecida até 30 °C e foi agitada até secar. O produto final foi pré-aquecido até a temperatura de 400 °C durante 2 horas para formar o poliacrilato precursor, que foi, então, calcinado na temperatura de 800, 900 e 1000 °C durante 3 horas, em atmosfera de ar para obter a ferrita de cobalto. Após a síntese, o produto final foi caracterizado. Segundo o autor, o método utilizado possibilitou a produção da ferrita de cobalto com estrutura cúbica de face centrada. Com relação ao tamanho médio das partículas, elas aumentaram de 84 a 320 nm com a elevação da temperatura de calcinação, já o tamanho dos cristalitos aumentou de 80 para 100 nm

Outra possibilidade é a autocombustão química. Na metodologia proposta por Khandekar, et al. (2011), foi utilizando quantidade estequiométrica dos nitratos metálicos ($\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ e $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$) que atuaram como agente oxidante que foram misturados com o combustível hexamina que atuou como agente redutor.



Com base na estequiometria da Equação 2, os nitratos metálicos foram colocados em um prato cerâmico de capacidade 300 cm³. A mistura dos nitratos metálicos foi aquecida até a temperatura de 80 °C, durante 15 minutos, formando uma pasta. A hexamina foi adicionada ao sistema e aquecida até a temperatura de aproximadamente 500 °C. Ao final do processo, ocorreu a evaporação de água e dos gases, tendo assim, a formação da ferrita de cobalto. O resultado do processo foi caracterizado utilizando TGA, DSC, DRX, FTIR. Analisou-se também as propriedades elétricas como resistividade elétrica em função da temperatura. Segundo o autor, o método empregado foi um sucesso na obtenção da ferrita de cobalto. Pelas curvas TGA, observou-se a formação da fase estável acima de 700 °C e,

por meio dos difratogramas, foi confirmado a formação da ferrita. Outra constatação é que a temperatura de calcinação interfere nas propriedades elétricas dos compostos formados.

3.4 PROPRIEDADES DA 8-HQ

A 8-HQ possui fórmula molecular C_9H_7NO (VOGEL, 1981), e é uma quinolina derivada da planta *Sebastiania Comiculata* (NEGRINI, et al., 2015), sólido, com coloração variando de branca até marrom-claro e inodoro. O composto tem ponto de fusão na faixa de 72,5 a 74,0 °C e ponto de ebulição de 267 °C à pressão de 1,013 hPa. Tem baixa solubilidade em água (em torno de 0,56 g L⁻¹ à 20 °C), possui massa molar de 145,16 g mol⁻¹ (MERCK, 2014) e sua fórmula estrutural está representado pela Figura 12.

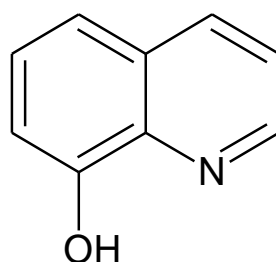


Figura 12 - Fórmula estrutural da 8-HQ
Fonte: Autoria própria (2019).

A 8-HQ e seus derivados encontram uma ampla faixa de aplicação que vai desde agentes farmacológicos, farmacêuticos, quimiossensores fluorescentes para íons metálicos, inseticidas, antibacterianos, fungicidas até neuroprotetores. De forma direta, a 8-HQ pode ser utilizada para fins analíticos, pois é um excelente reagente para análise gravimétrica (AL-BUSAFI, et al., 2014).

O emprego da 8-HQ para fim analítico se deve ao fato de que esse composto é um quelato monoprótico e bidentado, possibilitando, assim, ser amplamente empregado na extração e na determinação de íons metálicos (LIU, et al., 2009), já que este quelante apresenta boa seletividade em determinados intervalos de pHs (Tabela 1) e reage com mais de 60 íons metálicos para formar complexos (AZAREDO e AZAREDO, 1996).

Como este complexante é monoprótico, ou seja, possui apenas um átomo de hidrogênio que pode ser deslocado, e possui um átomo de nitrogênio heterocíclico, a 8-HQ

forma, com o íon em estudo, um anel de cinco membros como ilustrado na Figura 13 (ALMEIDA e EIRAS 2011).

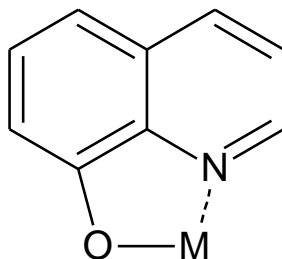


Figura 13 - Anel de cinco membros formado entre o complexante e o íon metálico.
Fonte: Autoria própria (2019).

Como resultado da proximidade do grupo hidroxila com o nitrogênio heterocíclico, a 8-HQ forma complexos com uma grande variedade de íons metálicos. Como, por exemplo, Cu^{2+} , Bi^{2+} , Mn^{2+} , Mg^{2+} , Fe^{3+} , Al^{3+} , Zn^{2+} , Ni^{3+} (AL-BUSAFI, et al., 2014). A formação do complexo é resultado do deslocamento do hidrogênio e o estabelecimento de ligações do íon metálico com oxigênio e nitrogênio. Pelo fato de 8-HQ ser bidentada, para as ligações com íons metálicos bivalentes são necessárias duas moléculas de 8-HQ, Figura 14 (a), enquanto para complexos com íons metálicos trivalentes são necessárias três moléculas de 8-HQ, figura 14 (b) (AL-BUSAFI, et al., 2014).

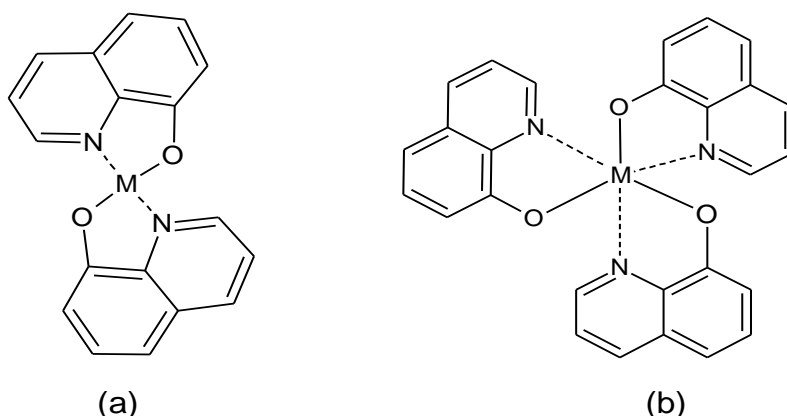


Figura 14 - Complexo metálico com metais bivalente (a) e trivalente (b).
Fonte: Autoria própria (2019).

As fórmulas moleculares dos complexos formados com 8-HQ podem ser representadas de forma geral por $\text{M}(\text{C}_9\text{H}_6\text{ON})_n$, onde n equivale à carga do íon M^{n+} . A título de exemplificação, íons metálicos que possuem número de coordenação 4 (magnésio,

zinco, cobre, cádmio, chumbo, e índio, por exemplo) têm fórmula geral $M(C_9H_6ON)_2$. Se o número de coordenação for 6 (alumínio, ferro, bismuto e gálio, por exemplo) o composto tem fórmula $M(C_9H_6ON)_3$, e se o número de coordenação for 8 (tório e zircônio, por exemplo), $M(C_9H_6ON)_4$. No entanto, existem algumas exceções, como $TiO(C_9H_6ON)_2$, $MnO_2(C_9H_6ON)_2$, $WO_2(C_9H_6ON)_2$ e $UO_2(C_9H_6ON)_2$ (VOGEL, 1981).

Outra característica que pode ser destacada é que a 8-HQ é um composto anfótero. Isso implica que, em soluções ácidas, o nitrogênio do anel é protonado formando o íon 8-Hidroxiquinolinium ou oxinium ($HOx.H^+$), o que desfavorece a reação para formação do complexo metálico. Já em soluções básicas predomina o íon oxinato (Ox^-), o que favorece a formação de complexos metálicos (Figura 15) (ALMEIDA e EIRAS 2011).

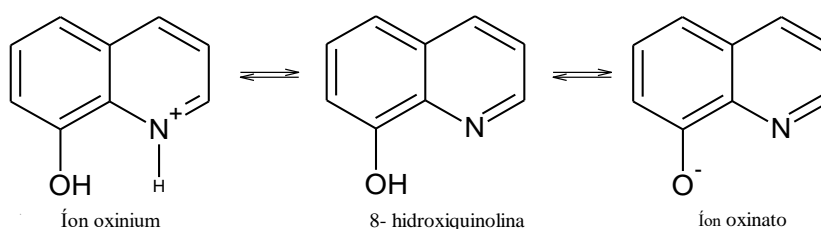


Figura 15 - Equilíbrio ácido-base do complexante HOx.
Fonte: Autoria própria (2019).

O controle do pH durante a síntese é muito importante, pois em vários metais (como, por exemplo alumínio, ferro, cobre, zinco, cádmio, níquel, cobalto, manganês e magnésio) ocorre a precipitação máxima em pHs bem definidos. A Tabela 1 contém o intervalo do pH adequado para a precipitação dos diversos oxinatos metálicos (VOGEL, 1981).

Tabela 1 - Intervalo de pH da precipitação de oxinatos metálicos.

Metal	pH		Metal	pH	
	Início da precipitação	Precipitação completa		Início da precipitação	Precipitação completa
Alumínio	2,9	4,7-9,8	Manganês	4,3	5,9-9,5
Bismuto	3,7	5,2-9,4	Molibdênio	2,0	3,6-7,3
Cádmio	4,5	5,5-13,2	Níquel	3,5	4,6-10,0
Cálcio	6,8	9,2-12,7	Titânio	3,6	4,8-8,6
Chumbo	4,8	8,4-12,3	Tório	3,9	4,4-8,8
Cobalto	3,6	4,9-11,6	Tungstênio	3,5	5,0-5,7
Cobre	3,0	>3,3	Urânio	3,7	4,9-9,3
Ferro (III)	2,5	4,1-11,2	Vanádio	1,4	2,7-6,1
Magnésio	7,0	>8,7	Zinco	3,3	>4,4

Fonte: Vogel 1981.

A 8-HQ é um quelante bastante conhecido na química por sua utilização na reação de precipitação na análise de metais na gravimetria, pois gera precipitados estáveis e com estequiometria bem definida. Uma série de estudos são relatados na literatura e mostram resultados quanto à estabilidade térmica desses precipitados e suas características estruturais, mas poucos trabalhos relatam a utilização da 8-HQ para obtenção de óxidos mistos (ZOREL Jr, et al., 2000).

3.5 METODOLOGIAS UTILIZANDO A 8-HQ NA OBTENÇÃO DE ÓXIDOS

3.5.1 Síntese Individual

A síntese individual consiste em preparar uma solução de um único íon metálico que irá reagir com o agente quelante e, desta forma, produzir somente um tipo de quelato. Essa metodologia possibilita, por meio da decomposição térmica, obter óxidos simples como: óxido de cálcio (CaO), óxido de alumínio (Al₂O₃), óxido de zinco (ZnO), entre outros. No entanto, se o metal em estudo possuir mais de um Nox, é possível que forme uma mistura de óxidos, gerando os chamados óxido duplos. Porém, aliando ao fato do íon metálico ter Nox variável, a formação de um óxido duplo depende também das condições de termodecomposição e ou de síntese, ou seja, a razão e atmosfera de aquecimento, pH de síntese e a presença ou não de agentes oxidantes ou redutores, podem influenciar de forma significativa na formação do óxido duplo.

A título de exemplificação, os autores a seguir descrevem em seus trabalhos o estudo do comportamento térmico na obtenção de quelatos por meio da síntese individual.

Crespi, et al. (1999), utilizaram a 8-HQ para produzir precipitados de cobre (II), zinco (II) e cádmio (II). A metodologia empregada consistiu em preparar uma solução dos respectivos íons metálicos de forma individual e misturá-los com uma solução de 8-HQ diluída em ácido etanoico. O pH foi elevado com NH₄OH até valores de 5 e 9. Os precipitados foram lavados, filtrados e secos a 60 °C. Os íons metálicos em solução foram determinados por titulação de complexação, utilizando solução padrão de EDTA de 0,01 mol L⁻¹ e alaranjado de xilenol como indicador. A quantidade de carbono, hidrogênio e nitrogênio foi determinada por análise elementar. O estudo térmico foi realizado sob atmosfera de nitrogênio e oxigênio a uma taxa de aquecimento de 10 °C min⁻¹ e obtiveram-se curvas de TGA e DTA e DSC. Os precipitados foram caracterizados por DRX e FTIR.

Todos os complexos sintetizados em meio ácido apresentaram um ligante descoordenado na rede cristalina. Todos os compostos apresentaram processos de sublimação, fusão e volatilização quando em atmosfera de nitrogênio, e, em atmosfera oxidante, estes fenômenos foram observados somente nos complexos de cobre (II). Para o complexo de cádmio (II), observou-se que a decomposição térmica do complexo anidro é muito diferente, seja em atmosfera inerte ou oxidante. Denota um mecanismo distinto da decomposição térmica e diferente do comportamento observado aos complexos de cobre (II) e zinco (II).

Zorel e Crespi (1998), estudaram a estabilidade e decomposição térmica dos quelatos metálicos formado com manganês (II), cobalto (II) e níquel (II) em diferentes pHs (5 e 9). A metodologia é similar à adotada pelos autores anteriores. Para os precipitados, foi realizada as análises de DRX e FTIR. O estudo térmico foi feito por meio da obtenção das curvas de TGA, DTA e DSC sob atmosfera dinâmica de ar sintético e nitrogênio com taxa de aquecimento de 5, 10 e 20 °C min⁻¹. Os estudos apontaram que, dentre os três quinolinatos, somente o de níquel apresentou modificações na cristalinidade e grau de hidratação em função dos diferentes pHs de síntese. Observou-se também que a variação das condições de análise conduziu a comportamentos térmicos particulares para os compostos estudados. Como, por exemplo, alterando as razões de aquecimento, nas quais somente o quinolinato de manganês formou substâncias diferentes. Em atmosfera oxidativa (ar sintético) todos os compostos formaram óxidos e em atmosfera inerte (N₂), observou-se a formação dos respectivos metais. Por fim, os autores concluem que os mecanismos de termodecomposição para esses quinolinatos são influenciados pelas condições de análise e, no caso do níquel, pelo pH de síntese também.

Zangaro e Zorel (2017), relatam a utilização da 8-HQ para sintetizar óxido de cério IV (CeO₂) por meio da precipitação utilizando 8-HQ como agente quelante. A metodologia empregada consistiu em misturar-se solução de 8-HQ diluída em ácido etanoico com solução aquosa de nitrato de cério hexahidratado (Ce(NO₃)₃.6H₂O) e peróxido de hidrogênio (H₂O₂). Na sequência, ocorreu a adição de NH₄OH até pH 5. Após chegar no valor de pH desejado, o complexo ficou sob agitação por duas horas, realizando-se, posteriormente, a filtração e a secagem do precipitado em estufa, deixando-o por 24 horas na temperatura de 55 °C. O processo de síntese se repetiu para pH 9. A complexação do cério com a 8-HQ foi avaliada por FTIR, DRX, MEV, TGA e DTA. Os autores concluíram que foi possível a obter o complexo de cério com a 8-HQ. Já com relação ao estudo térmico

do precipitado, ocorreu a formação do CeO_2 e a amostra com pH final 5 apresentou temperatura final de decomposição térmica inferior à obtida em pH final 9.

3.5.2 Síntese Simultânea

A síntese simultânea consiste ter, em um recipiente, uma solução de dois íons metálicos diferentes. Esses íons irão reagir com o agente quelante e, desta forma, produzir dois quelatos na mesma suspensão. Essa metodologia possibilita, por meio da decomposição térmica, obter óxidos duplos como o titanato de estrôncio (SrTiO_3), titanato de chumbo (PbTiO_3), entre outros óxidos duplos. Os autores a seguir descrevem em seus trabalhos o estudo do comportamento térmico, no qual obtiveram seus quelatos por meio da síntese simultânea.

Zorel, et al. (2000), utilizaram a 8-HQ para obtenção da estrutura perovskita titanato de estrôncio (SrTiO_3) por meio da coprecipitação. Uma solução aquosa contendo os nitratos de estrôncio e titânio foi preparada em um béquer de 250 mL. O sistema ficou sob agitação e temperatura de 40 °C. A 8-HQ foi diluída em 15 mL de etanol e foi adicionada à solução com os nitratos metálicos. Elevou-se o pH até 10 com a adição da NH_4OH . Após atingir o valor de pH o sistema ficou em digestão por 2 horas. Em seguida foi lavado, filtrado e seco por 24 horas na estufa. Após o coprecipitado, foi analisado por análise elementar. O óxido foi caracterizado por meio de DRX e a morfologia do elemento foi investigada por MEV. O estudo térmico do coprecipitado foi realizado por meio da obtenção das curvas de TGA e DTA sob atmosfera dinâmica de ar sintético à taxa de aquecimento de 10 e 20 °C min^{-1} e em nitrogênio com taxa de 20 °C min^{-1} . Os óxidos puderam ser obtidos variando-se as condições de decomposição térmica, como atmosfera e taxa de aquecimento. Com relação ao estudo térmico, foi possível observar quatro etapas de perda de massa, em que a primeira foi caracterizada pela perda de água, a segunda e a terceira foram relacionadas à oxidação de decomposição do quelato e a última etapa foi atribuída à decomposição do carbonato residual que se formou nas duas etapas anteriores, formando a estrutura SrTiO_3 . Por fim, obteve-se como conclusão que, por meio do método proposto, é possível obter a perovskita SrTiO_3 , sendo que a morfologia e a cristalinidade desse óxido misto foram afetadas pelas condições de síntese.

Zorel, et al. (2004), produziram titanato de chumbo (PbTiO_3) a partir de quelatos preparados por coprecipitação com a 8-HQ. A metodologia utilizada é semelhante a utilizada pelos autores anteriormente citados. O coprecipitado obtido foi analisado a partir de uma análise elementar, e o estudo térmico foi feito por TGA e DTA em atmosfera dinâmica de ar e nitrogênio em razão de aquecimento de 1, 10 e 20 $^\circ\text{C min}^{-1}$ e por DSC em atmosfera de nitrogênio com razão de 10 $^\circ\text{C min}^{-1}$. O óxido foi caracterizado por DRX e FTIR. Nesse trabalho foi possível obter o óxido misto PbTiO_3 , por meio da decomposição térmica de quinolinatos de titânio e chumbo em diferentes taxas de aquecimento, no entanto, com distinta cristalinidade. Além, que pelo método proposto foi possível obter o PbTiO_3 em uma temperatura abaixo da transição de fase tetragonal-cúbica, evitando fraturas do material.

4 MÉTODOS

4.1 SÍNTESE INDIVIDUAL DOS QUELATOS

A metodologia descrita a seguir refere-se ao quelato de cobalto, no entanto, é a semelhante para o quelato de ferro, sendo que ambos foram sintetizados em pH 6.

Na síntese do precipitado de cobalto, foi medido aproximadamente 10 g de 8-HQ, de marca Vetec® e transferido para o béquer de 500 mL e diluído com 60 mL de ácido etanoico (CH_3COOH) de marca Alphatec® 50% (v/v). Posteriormente, foi medido aproximadamente 2,5 g de nitrato de cobalto II Hexahidratado ($\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) de marca Alphatec® em um béquer de 250 mL e diluído com 80 mL de água destilada.

No béquer de 500 mL misturou-se as soluções, mantendo-se o sistema sob agitação constante. Posteriormente, de forma lenta, foi adicionado NH_4OH , de marca Alphatec®, 10% (v/v) até o pH do sistema atingir o valor de 6.

Na sequência, o precipitado foi filtrado e seco na estufa durante 24 horas na temperatura de 55 $^\circ\text{C}$. Por fim, o material obtido foi identificado e armazenado. Os precipitados obtidos por meio desta técnica foram identificados como pH06Co e pH06Fe em referência ao quelato de cobalto e de ferro, respectivamente.

4.2 SÍNTESE SIMUNTÂNEA DOS QUELATOS

Com o objetivo de estudar a influência do pH na obtenção do óxido, os precipitados foram sintetizados em dois pHs, 6 e 9. A metodologia descrita a seguir refere-se ao precipitado de pH 6, no entanto, é a mesma para o pH 9.

Na síntese dos precipitados, foram preparadas duas soluções em diferentes béqueres, chamadas de solução I e II. Para preparar a solução I, foi medido aproximadamente 20 g de 8-HQ, de marca Vetec®, transferido para o béquer de 1000 mL e diluído com 120 mL de CH_3COOH de marca Alphatec® 50% (v/v). Para a solução II foi medido aproximadamente 13,8 g de nitrato de ferro III nonahidratado ($\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$) e 5,0 g de $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, ambos de marca Alphatec®, os quais foram transferidos para um béquer de 250 mL e diluídos com 80 mL de água destilada.

No béquer de 1000 mL, misturou-se as soluções I e II mantendo-se o sistema sob agitação constante. Posteriormente, de forma lenta, foi adicionado NH_4OH , de marca Alphatec®, 10% (v/v) até o pH do sistema atingir o valor de 6. Durante todo o processo, o pH e a temperatura do sistema foram monitorados.

Ao atingir pH 6, a mistura ficou durante 2 horas sob constante agitação mecânica. Após, esse período deixou-se o sistema em repouso durante 3 horas para que ocorresse a digestão. A partir desta etapa, os procedimentos são idênticos aos descritos para o processo de síntese individual, onde após a estabilização do pH, procedeu-se a agitação, digestão, filtração e armazenamento. Na Figura 16 é apresentado o fluxograma da síntese simultânea dos quelatos.

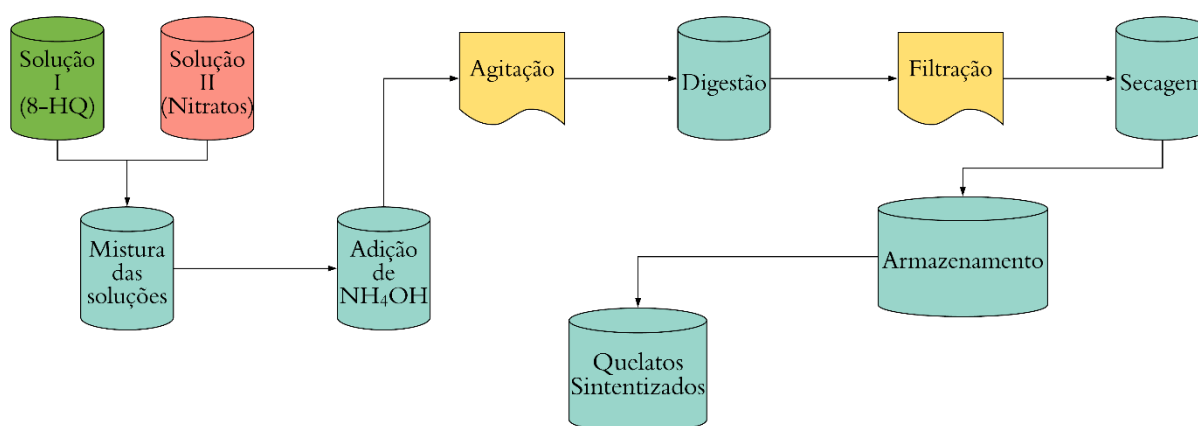


Figura 16 - Fluxograma da síntese simultânea dos quelatos
Fonte: Autoria própria (2019).

Os precipitados obtidos por esta metodologia foram chamados de pH06CoFe e pH09CoFe para os compostos sintetizados em pH 6 e pH 9, respectivamente.

4.3 CARACTERIZAÇÃO DOS PRECIPITADOS

As amostras pH06Co, pH06Fe, pH06CoFe e pH09CoFe foram caracterizadas por Difractometria de Raios X, Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier, Microscopia Eletrônica de Varredura, Espectroscopia Raman.

A análise de Colorimetria foi realizada somente para as amostras pH06CoFe e pH09CoFe. Na Tabela 2 está indicado o tipo de análise que foi realizada e sua finalidade.

Tabela 2 - Técnicas de caracterização dos quelatos e suas finalidades

Técnica	Finalidade
DRX	Examinar a cristalinidade dos quelatos obtidos
FTIR	Comprovar se de fato ocorreu a complexação
RAMAN	Explorar as características químicas dos complexos
MEV	Avaliar a morfologia do complexo formado.
Colorimetria	Verificar se existe diferença de cor em função dos diferentes pHs

Fonte: Autoria própria (2019).

4.4 ESTUDO DO COMPORTAMENTO TÉRMICO DOS PRECIPITADOS

Após a síntese, realizou-se o estudo do comportamento térmico das amostras pH06CoFe e pH09CoFe por meio de um conjunto técnicas, sendo elas: Análise Termogravimétrica (TGA), Termogravimetria Derivada (DTG) e Análise Térmica Diferencial (DTA).

Após a síntese, foi realizado o estudo do comportamento térmico das amostras. Este estudo definiu as condições de trabalho na mufla, as taxas de aquecimento, o tipo de atmosfera e forneceu informações essenciais, como: perda de massa, grau de hidratação, tipos de eventos (endotérmicos ou exotérmicos), estabilidade térmica.

Todas as análises foram realizadas no equipamento da TA Instrumentos, SDT-Q-600, sobre as razões de aquecimento 5, 10 e 20 °C min⁻¹ em ar sintético e 20 °C min⁻¹ em atmosfera de nitrogênio e o porta-amostra foi de α -alumina.

4.5 SÍNTESE DA FERRITA DE COBALTO

Para obter a ferrita de cobalto, foi medido aproximadamente 3 g das amostras pH06CoFe e pH09CoFe em um cadinho α -alumina. Em seguida, as amostras foram calcinadas individualmente à 500, 600 e 700 °C, no forno de marca® Fortlab modelo F1 – 1700, em atmosfera de ar, com o fluxo de gás de 5 L min⁻¹ e razão de aquecimento de 5 °C min⁻¹.

Desta maneira foram obtidos 3 amostras à 500 °C, 600 °C e 700 °C para o precipitado sintetizados simultaneamente em pH 6 e mais 3 amostras nas mesmas temperaturas para o precipitado obtido em pH 9 totalizando 6 amostras, as quais foram chamadas de pH06-500, pH06-600, pH06-700, pH09-500, pH09-600, pH09-700, respectivamente. Ao término de cada calcinação, os óxidos foram identificados, armazenados e posteriormente enviados para a análise de caracterização.

4.6 CARACTERIZAÇÃO DA FERRITA DE COBALTO

O produto obtido pela decomposição térmica na mufla foi analisado por diferentes técnicas, tais como: Difractometria de Raios X, Espectroscopia Raman, Espectroscopia Mössbauer, Microscopia Eletrônica de Varredura e Microscopia Eletrônica de Transmissão. Na Tabela 3 é possível visualizar as referidas análises e suas finalidades.

Tabela 3 - Técnicas de caracterização dos óxidos e suas finalidades

Técnica	Finalidade
DRX	Avaliar a cristalinidade dos óxidos formados
RAMAN	Identificar bandas correspondentes a ferrita de cobalto
Mössbauer	Constatar os estados de oxidações do ferro.
MEV	Explorar a morfologia dos óxidos formados
MET	Verificar a morfologia e o tamanho dos cristalitos

Fonte: Autoria própria (2019).

4.7 TÉCNICAS INSTRUMENTAIS DE CARACTERIZAÇÃO

4.7.1 Análise Termogravimetria (TGA)

Dentre as técnicas termoanalíticas, a termogravimetria (TGA - do inglês "*Thermogravimetric Analysis*") acompanha a variação da massa em função do tempo (com temperatura constante), ou em função da temperatura. O tipo mais comum de aplicação desta técnica é a "Termogravimetria Dinâmica" em que a amostra é submetida a uma variação constante de temperatura (controlada) em um forno enquanto uma temobalança mede a massa da amostra. Para que a análise exiba resultado, faz-se necessário que a amostra origine produtos voláteis da decomposição térmica, ou que ocorra a incorporação de átomos ou moléculas, provenientes da atmosfera do forno (CAVALHEIRO, et al., 1995).

A faixa exata de temperatura de cada reação depende das condições experimentais, condições essas que podem influenciar de forma significativa o resultado da análise, pois geram fatores que afetam a curva TGA. Os fatores produzidos pelas diferentes condições de trabalho podem ser classificados de duas maneiras: fatores instrumentais (velocidade de aquecimento, atmosfera do forno, geometria do cadinho) e fatores características de cada amostra (peso, tamanho, modo de preparação, quantidade de amostra, adensamento) (VOGEL, et al., 1992). Por isso, é muito importante conhecer a amostra e saber quais as condições de análise para minimizar prováveis erros e, por consequência, gerar divergências nos valores obtidos.

No estudo do comportamento térmico dos precipitados, as curvas TGA foram utilizadas para identificar de maneira quantitativa a perda ou ganho de massa, o grau de hidratação dos precipitados e a temperaturas finais para a obtenção da ferrita de cobalto.

4.7.2 Termogravimetria Derivada (DTG)

Na termogravimetria, a massa da amostra (m) é continuamente registrada em função do tempo (t) ou da temperatura (T). Portanto, os desníveis observados nas curvas TGA correspondem a variações de massa sofrida pela amostra. Já nas curvas DTG, é registrada a derivada dessas alterações de massa em relação ao tempo (dm/dt) que podem

ser escritas em função da temperatura ou do tempo, como descrita na Equação 3. Portanto, por este método, são obtidas curvas que correspondem à derivada primeira da TGA, nos quais os desníveis são substituídos por picos. As vantagens de se obter esses picos é que possibilita distinguir claramente uma sucessão de reação que muitas vezes não seria identificada pelas curvas TGA, permite inferir perda ou ganho de massa utilizando a área do pico e a identificação com exatidão das temperaturas iniciais e finais relacionadas com a variação de massa (IONASHIRO, 2004).

$$\frac{dm}{dt} = f(T \text{ ou } t) \quad (3)$$

No estudo do comportamento térmico dos precipitados as curvas DTG foram utilizadas para determinar com precisão as temperaturas iniciais e finais das variações das massas e identificar possíveis perdas ou ganhos de massas que não ficaram evidentes nas curvas TGA.

4.7.3 Análise Térmica Diferencial (DTA)

Análise Térmica Diferencial (DTA - do inglês “*Differential Thermal Analysis*”) é uma técnica que consiste em acompanhar a variação de temperatura da amostra em relação a um material de referência que não apresenta absorção ou liberação de calor (termicamente inerte). Essa variação de temperatura (ΔT) é estabelecida pela diferença de temperatura entre a amostra (T_A) e a temperatura de referência (T_R) (Equação 4). Caso não ocorram fenômenos físicos ou químicos, observa-se uma reta paralela ao eixo do tempo e, se ocorrer, observam-se picos no gráfico, podendo representar fenômenos endotérmicos ou exotérmicos (BERNAL, et al., 2002).

$$T_A - T_R = \Delta T \quad (4)$$

4.7.4 Difractometria de Raios X

Dentre as várias técnicas de caracterização de materiais, a técnica de DRX é muito utilizada para determinar as fases cristalinas presentes em uma amostra. Isto é possível porque na grande parte dos sólidos (cristais), os átomos se organizam em planos cristalinos separados entre si por distâncias de mesma ordem de grandeza dos comprimentos de onda dos raios X. Quando um feixe de raios X atinge a amostra é possível observar o fenômeno de difração que é regida pela Lei de Bragg (Equação 5), a qual estabelece a relação entre o ângulo de difração e a distâncias entre os planos cristalográficos do sólido (ALBERS, et al., 2002).

$$n \lambda = 2 d \sin \theta \quad (5)$$

Onde: n é um número inteiro, λ é o comprimento de onda dos raios X incidentes, d é a distância interplanar e θ é o ângulo de difração.

Dente as vantagens dessa técnica, destaca-se a simplicidade e a rapidez do método, a confiabilidade dos resultados obtidos, a possibilidade de realizar análises em amostras constituídas de várias fases cristalinas e análise quantitativa e qualitativas das fases (ALBERS, et al., 2002).

Tanto os precipitados quanto os óxidos foram analisados pelo equipamento, de marca Rigaku® e modelo Miniflex 600, a fonte de radiação utilizada foi $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$), a corrente era de 15 mA e a tensão de 40 kV. Com relação as condições de análise, manteve-se a velocidade de varredura de 2° min^{-1} (2θ), passo de $0,02^\circ$ e intervalo de 3 à 100° (2θ). Esta análise foi realizada no laboratório da Central de Análises (CA) da Universidade Tecnológica Federal do Paraná (UTFPR).

4.7.5 Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier

A Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR, do inglês, *Fourier Transform Infrared*) é uma técnica que permite que todos os comprimentos de onda provenientes da radiação do infravermelho (IV) incidam sobre a amostra ao mesmo tempo.

Em vez de separar os comprimentos de onda no tempo ou no espaço, a dependência de comprimento de onda (% T) é obtida com a utilização de um dispositivo chamado interferômetro. O resultado inicial do detector não se parece em nada com um espectro, mas esse resultado direto é transformado em um espectro pela aplicação de uma operação matemática chamada “Transformada de Fourier”. A grande vantagem do FTIR está na velocidade com que um espectro pode ser obtido, geralmente em questão de segundos (HAGE e CARR 2012).

A radiação do infravermelho pode ser dividida em três partes: Infravermelho próximo ($12500-4000\text{ cm}^{-1}$), Infravermelho médio ($4000-200\text{ cm}^{-1}$) e o Infravermelho distante ($200-10\text{ cm}^{-1}$). As regiões mais interessantes para fins analíticos estão entre $4000-400\text{ cm}^{-1}$. No IV, os espectros têm origem nos diferentes modos de vibração e rotação das moléculas, e podem ser utilizados para identificar compostos puros ou para a detecção e identificação de impurezas. A principal aplicação refere-se a compostos orgânicos que apresentam numerosas bandas agudas, no entanto, também pode ser aplicado para compostos inorgânicos, que apresentam bandas largas. De certa forma, o espectro de absorção no infravermelho pode ser olhado como a impressão digital do composto (VOGEL, et al., 1992).

As análises foram feitas com o equipamento, o FT- IR Spectrometer Frontier, de marca Perkin Elmer®, utilizando pastilhas de KBr, no intervalo de $4000\text{ a }400\text{ cm}^{-1}$, com 2 cm^{-1} de resolução e 16 números de acumulações. Esta análise foi realizada no laboratório da Central de Análises (CA) da Universidade Tecnológica Federal do Paraná (UTFPR).

6.6.5 Espectroscopia Raman

Em 1928, o físico indiano Raman descobriu que o comprimento de onda visível de uma pequena fração da radiação espalhada por certas moléculas difere daquele incidente e que o deslocamento em comprimento de onda depende das estruturas químicas das moléculas. Os espectros Raman são adquiridos irradiando-se na amostra um potente laser de radiação monocromática com comprimento de onda no visível ou infravermelho próximo (HOLLER, et al., 2009).

Na espectroscopia Raman, ao incidir a radiação sobre a molécula, pode-se excitá-la a um nível virtual (V) com energia E_v . No entanto, esses estados excitados são muito

instáveis, e a molécula rapidamente decai para um estado de menor energia (Figura 17). A molécula pode, por exemplo, retornar ao seu estado fundamental (0) com energia E_0 e emitir um fóton com a mesma energia daquele incidente, podendo ter uma direção diferente da inicial. De maneira simplificada, o fóton incidente foi simplesmente espalhado sem perda ou ganho de energia. Esse fenômeno recebe o nome de espalhamento Rayleigh, e a grande maioria dos fótons incidentes são espalhados desta maneira. Entretanto, em alguns casos, a molécula é excitada ao nível V e não retorna ao estado fundamental (Figura 18). Depois de decair, ela fica no estado vibracional (1), com energia E_1 . Neste caso, será re-emitido um fóton com energia menor ($E_f - E_1$) que aquela incidente. Esse fenômeno é um tipo de espalhamento Raman. Uma outra possibilidade de espalhamento Raman é quando as moléculas já se encontram em um estado vibracional (1). Quando o fóton incide na molécula eleva seu estado vibracional a um nível virtual V' (Figura 19). Desse estado V' a molécula decai para o estado fundamental (0). Nesse processo, um fóton com energia maior ($E_f + E_1$) é emitido. Portanto, o processo Raman pode produzir fótons com energia maior ou menor que a energia incidente (GUEDES e MOREIRA, 2018).

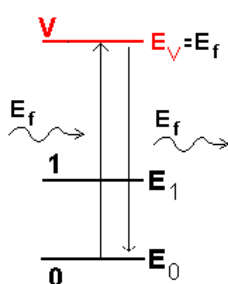


Figura 17 - Espalhamento Rayleigh (Elástico)

Fonte: GUEDES e MOREIRA, 2018.

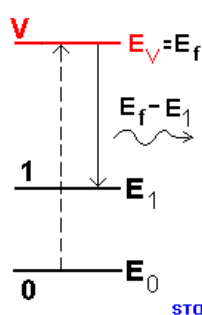


Figura 18 - Espalhamento Stokes (Inelástico)

Fonte: GUEDES e MOREIRA, 2018.

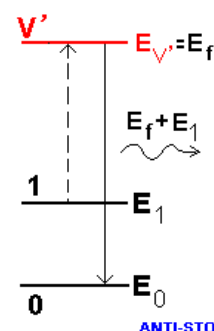


Figura 19 - Espalhamento Anti-Stokes (Inelástico)

Fonte: GUEDES e MOREIRA, 2018.

Quando a radiação espalhada possui energia menor que a incidente, o processo é chamado de espalhamento Stokes, e quando a radiação espalhada tem energia maior do que a radiação incidente é chamado de espalhamento Anti-Stokes. Geralmente, o nível vibracional fundamental é mais densamente populoso do que os níveis vibracionais excitados, dessa maneira as linhas Stokes são mais intensas do que as linhas Anti-stokes. Sendo assim as linhas Anti-Stokes são muito menos intensas do que as linhas Stokes correspondentes, por esse motivo em um espectro Raman geralmente é usado somente as linhas Stokes. No entanto, é válido lembrar que, em amostras com fluorescência, podem

interferir seriamente na observação de linhas Stokes, mas não em lindas Anti-Stokes. Com amostras fluorescentes, os sinais Anti-Stokes podem, portanto, ser úteis apesar de sua intensidade menor (HOLLER, et al., 2009).

O equipamento utilizado para fazer essa análise foi o Microscópio Raman Confocal Senterra (Bruker) com laser de hélio-neônio com excitação de 633 nm, 2 mW de potência, intervalo de 56 a 3267 cm^{-1} , resolução de 9 a 15 cm^{-1} , tempo de integração de 20 s e o número de scans igual a 20. Esta análise foi realizada no Departamento de Física (DFI) da Universidade Estadual de Maringá (UEM).

4.7.6 Espectroscopia Mössbauer

A grande precisão aliada a uma relativa robustez dos equipamentos necessários para fazer as medidas fazem da Espectroscopia Mössbauer (EM) uma técnica com uma vasta gama de aplicações, como por exemplo na caracterização de solo, estudo de pinturas rupestres, verificação de efeitos relativísticos. Com tal versatilidade, a Espectroscopia Mössbauer é utilizada por grupos de pesquisas das mais diversas áreas (PIRES, 2014).

As razões pelas quais a EM é tão utilizada nas diferentes áreas da pesquisa, como química, física, mineralogia, geologia, arqueologia, biologia e medicina, se deve ao fato de ser uma técnica muito seletiva em relação ao elemento químico que está sendo estudado, permite detectar transições nucleares de energias relativamente muito baixas, obter informações sobre ligações químicas, estruturas moleculares, distribuição de carga eletrônica em torno dos átomos e de parâmetros nucleares (NASCIMENTO, et al., 2013).

Em um decaimento radioativo, após a emissão da radiação alfa ou beta, o núcleo transmuta para outro elemento ou isótopo. Esse núcleo fica em um estado de maior energia e se torna instável. Ao decair para um estado de menor energia se tornando estável ele emite radiação gama com energia correspondente à diferença entre os níveis de energia do estado excitado e fundamental. Se a radiação gama proveniente do decaimento radioativo atingir outro núcleo idêntico ao emissor que está em um estado fundamental a radiação gama poderá ser absorvida por este núcleo. A absorção ocorrerá somente se a energia necessária para excitar o núcleo, for exatamente a mesma da radiação gama incidente, nesse caso ocorre então, uma absorção nuclear ressonante (Figura 20) (IVASHITA, 2006).

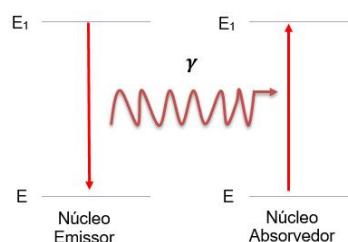


Figura 20 - Representação dos níveis de energia e do efeito de absorção nuclear
 Fonte: IVASHITA, 2006.

Na prática, esta condição de absorção acontece em condições bem específicas. É necessário considerar o Princípio da Incerteza de Heisenberg e a dependência do átomo emissor e do átomo absorvedor, em relação ao estado de ligação com os átomos vizinhos, pois estes são os responsáveis por originar variações nos níveis de energia dos átomos da amostra. Outro fator é que os átomos emissores e absorvedores sob certas condições química e físicas, após a emissão da radiação gama, ocorre o recuo devido à conservação do momento, e acaba acarretando em uma diminuição na energia de fóton e não ocorrendo o fenômeno de absorção nuclear ressonante (IVASHITA, 2006).

O empecilho do recuo foi estudado pelo físico alemão Rudolf Ludwig Mössbauer (1929 - 2011), no seu trabalho de tese de doutorado (1957; Universidade Técnica de Munique), de seu trabalho experimental no Instituto Max Planck de Pesquisa Médica, em Heidelberg, Alemanha, que ficou conhecido como a absorção ressonante de raios gama por emissões livres de recuo nuclear ou de maneira simplificada efeito Mössbauer (NASCIMENTO, et al., 2013).

Esse fenômeno físico é a absorção ressonante para energias relacionadas a transições entre estados nucleares quando as energias de recuo (E_R) do núcleo emissor e do núcleo absorvedor podem ser desprezadas. Nos sólidos, E_R pode ser desprezada pelo menos para uma pequena fração das emissões, assim como das absorções, para as quais o núcleo não tem liberdade para recuar (PIRES, 2014).

O fato de o átomo de interesse conter pequenas diferenças do isótopo emissor acarreta em uma diferença de energia entre o átomo emissor e absorvedor. Desta maneira, a energia da radiação gama emitida não é a condizente com a diferença de energia do estado excitado e fundamental do átomo contido na amostra. E por consequência o efeito Mössbauer não é observado. Torna-se então necessário, variar a energia dos fótons, o que

é feito através do efeito Doppler. Movimentando-se o observador em relação ao núcleo emissor a uma certa velocidade (BRACKMANN, 2016).

Para amostras com ferro, é utilizado uma fonte de $^{57}_{27}\text{Co}$ que decai com tempo de meia-vida de 277 dias no isótopo de $^{57}_{26}\text{Fe}$ que está em um nível excitado com tempo de meia-vida de 1×10^{-8} s. Por emissão da radiação gama decai para o nível requerido com aproximadamente 14,4 keV (BRACKMANN, 2016).

Nesta análise, as amostras com ferro absorveram a radiação γ proveniente do isótopo do $^{57}_{26}\text{Fe}$ com energia de 14,4 keV. O espectrômetro de Mössbauer que foi utilizado, era composto por um transdutor de velocidade (marca Halder Elektronik GmbH – modelo 351), que é responsável pelo movimento da fonte radioativa. A radiação transmitida foi medida por um detector do tipo contador proporcional (marca LND), alimentado por uma fonte de alta tensão (marca EG&G ORTEC – modelo 556). Na saída do detector, foi conectado um pré-amplificador (marca Wissel – modelo PEA6), o qual tem a função de gerar um sinal proporcional à energia detectada. Esse sinal é diferenciado e amplificado por um módulo amplificador (marca CANBERRA – modelo 2024). O sinal gerado pelo amplificador é selecionado pelo analisador monocanal (marca EG&G ORTEC – modelo 550A) que faz uma discriminação na energia a ser utilizada. Os pulsos selecionados foram enviados a um computador para armazenamento e interpretação dos dados (IVASHITA, 2010). As análises de Espectroscopia Mössbauer foram realizadas no Departamento de Física (DFI) da Universidade Estadual de Maringá (UEM).

4.7.7 Microscopia Eletrônica de Varredura

A Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) é uma das mais versáteis técnicas disponíveis para a observação e análise das propriedades morfológicas de matérias em pequena escala. A utilização dessa técnica é válida, pois oferece alta resolução com valores na ordem de dois a cinco nanômetros. Outra característica é a aparência tridimensional da imagem das amostras (FRANCISQUIN, et al., 2014).

A morfologia dos materiais foi investigada por MEV. Para proceder a análise, previamente as amostras na forma de pó foram depositadas sobre uma fita de cobre e, em seguida, metalizadas com ouro durante 3 minutos. Posteriormente, procedeu-se a análise utilizando o microscópio TESCAN VEGA3 LMU, o qual estava operando entre 10-15 kv e

com distância de trabalho de 7-8 mm, as ampliações foram da ordem de 4, 12 e 30 kx para os quelatos e de 2,5, 12 e 30 kv para os óxidos. Esta análise foi realizada no Centro de Microscopia Eletrônica (CME) da Universidade federal do Paraná.

4.7.8 Microscopia Eletrônica de Transmissão

A Microscopia Eletrônica de Transmissão (TEM) é uma das técnicas utilizadas na caracterização de matérias. Ela tem sido de extrema importância neste campo, pois tem possibilitado inúmeras descobertas essenciais para a compreensão das microestruturas (JENKINS e KIRK, 2000).

Além do MEV, a morfologia dos materiais foi também investigada por TEM. Para realizar a análise, primeiramente as amostras, na forma de pó, foram dispersas em etanol e submetidas ao banho de ultrassom, durante 5 minutos. Com o auxílio de algumas pipetas, três gotas desta dispersão foram depositadas sobre uma grade de cobre. A análise procedeu-se no equipamento JEM 1200EXII, operando em 80 kv. Esta análise foi realizada no Centro de Microscopia Eletrônica CME da Universidade Federal do Paraná.

4.7.9 Colorimetria

No passado, várias pessoas criaram métodos para expressarem as cores de forma numérica com o objetivo de facilitar a interpretação das cores. Esses métodos visavam interpretar as cores com a mesma facilidade que se é interpretado medidas de comprimento ou massa por exemplo. Vários métodos numéricos existem atualmente, no entanto o dois mais conhecidos são os espaços de cores Yxy , desenvolvido em 1931, com base nos valores tristímulus XYZ definidos pela *Commission Internationale de l'Eclairage* (CIE) e o outro é o espaço de cor $L^*a^*b^*$ também é conhecido como CIE LAB e foi desenvolvido em 1976 para proporcionar maior uniformidade nas diferenças de cores relativos às avaliações visuais, onde o L^* indica a luminosidade enquanto que os valores de a^* e b^* representam as coordenadas cromáticas (KONICA MINOLTA, 1998).

A determinação da diferença de cor entre duas substâncias ou mais, pode ser uma tarefa complicado a olho nu, no entanto com o auxílio de um calorímetro se torna algo fácil, pois através de equações matemáticas essa diferença de cor pode ser representada

numericamente. Para tal finalidade utiliza-se a Equação 6 para calcular o valor de $\Delta E_{(ab)}^*$, que representa o tamanho da diferença de coloração (KONICA MINOLTA, 1998).

$$\Delta E_{(ab)}^* = \sqrt{(\Delta L^*)^2 + (\Delta a^*)^2 + (\Delta b^*)^2} \quad (6)$$

Onde: ΔL^* representam a variação de luminosidade, ΔC^* de croma, Δa^* e Δb^* diferença de tonalidade (verde ao vermelho) e (azul ao amarelo), respectivamente. No entanto, o valor de $\Delta E_{(ab)}^*$ não indicam de que maneira as cores são diferentes. Por isso utiliza-se a Equação 7 para calcular o valor de ΔH^* , que representa a diferença de tonalidade entre as amostras (KONICA MINOLTA, 1998).

$$\Delta H^* = \sqrt{(\Delta E^*)^2 - (\Delta L^*)^2 - (\Delta C^*)^2} \quad (7)$$

O objetivo desta análise, além de caracterizar a coloração dos quelatos, é investigar se os quelatos sintetizados simultaneamente em diferentes pHs (6 e 9) apresentam diferença de coloração perceptível ao olho humano. As análises de colorimetria foram feitas com aproximadamente 10 g (pó) das amostras pH06CoFe e pH09CoFe e foram realizadas em triplicatas. O equipamento utilizado foi o calorímetro da marca Konica Minolt® e modelo CR400. Esta análise foi realizada no laboratório de matérias da Universidade Tecnológica Federal do Paraná (UTFPR).

4.8 FLUXOGRAMA

Na Figura 27 é apresentado o fluxograma da síntese, caracterização dos quelatos, estudo do comportamento térmico, temperaturas de calcinações e a caracterização dos óxidos obtidos em diferentes temperaturas.

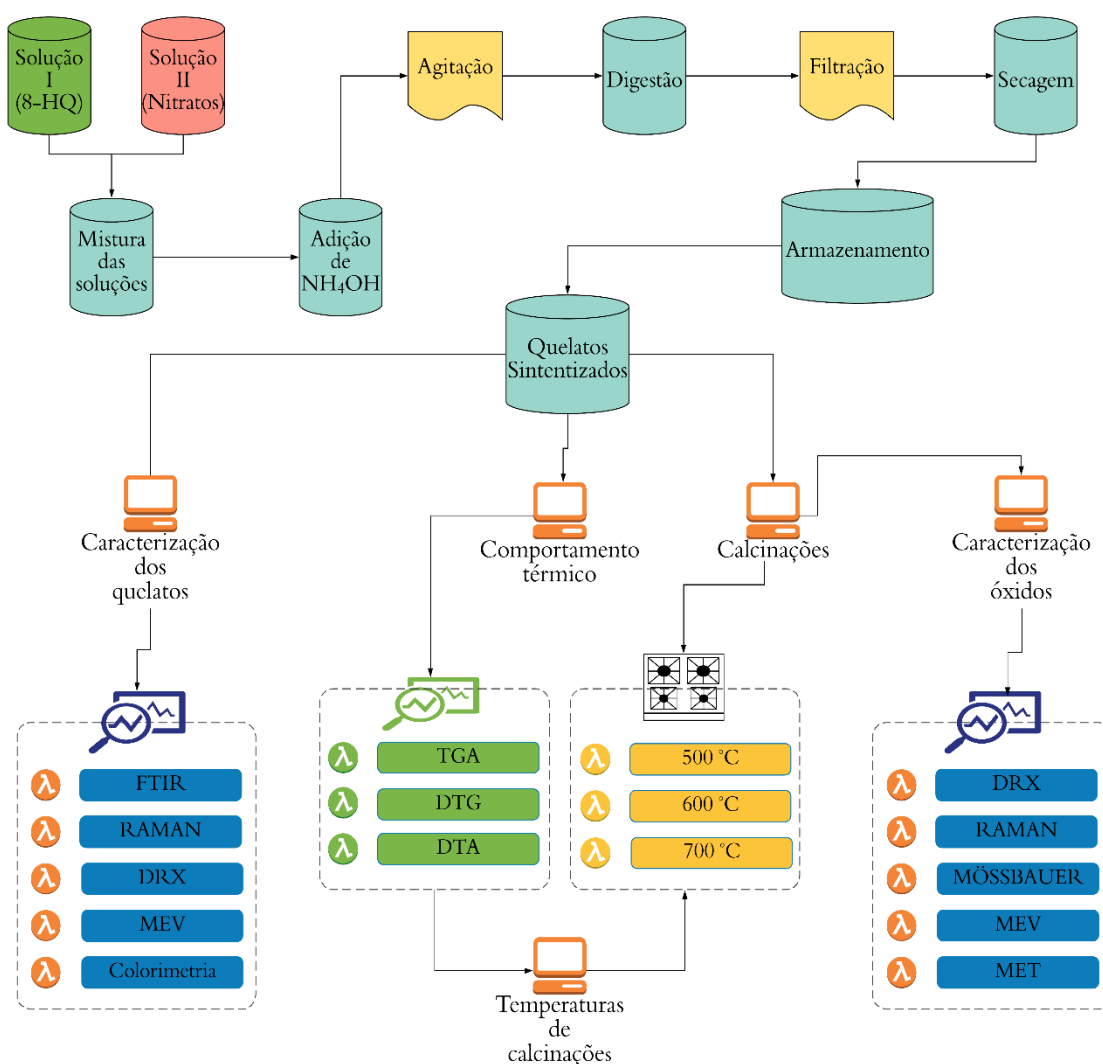


Figura 21 - Fluxograma das atividades desenvolvidas.
Fonte: Autoria própria (2019).

5 RESULTADOS

5.1 SÍNTESE DOS QUELATOS

Como descrito por Almeida e Eiras (2011) a 8-HQ forma o equilíbrio entre os íons 8-Hidroxiquinolinium (HOx.H^+) e o íon oxinato (Ox^-) (Figura 15). Para explicar a formação desses dois íons, da solução tampão, a solubilidade 8-HQ em meio ácido e a síntese simultânea dos quelatos foi proposto um mecanismo de reação que está representado na Figura 22.

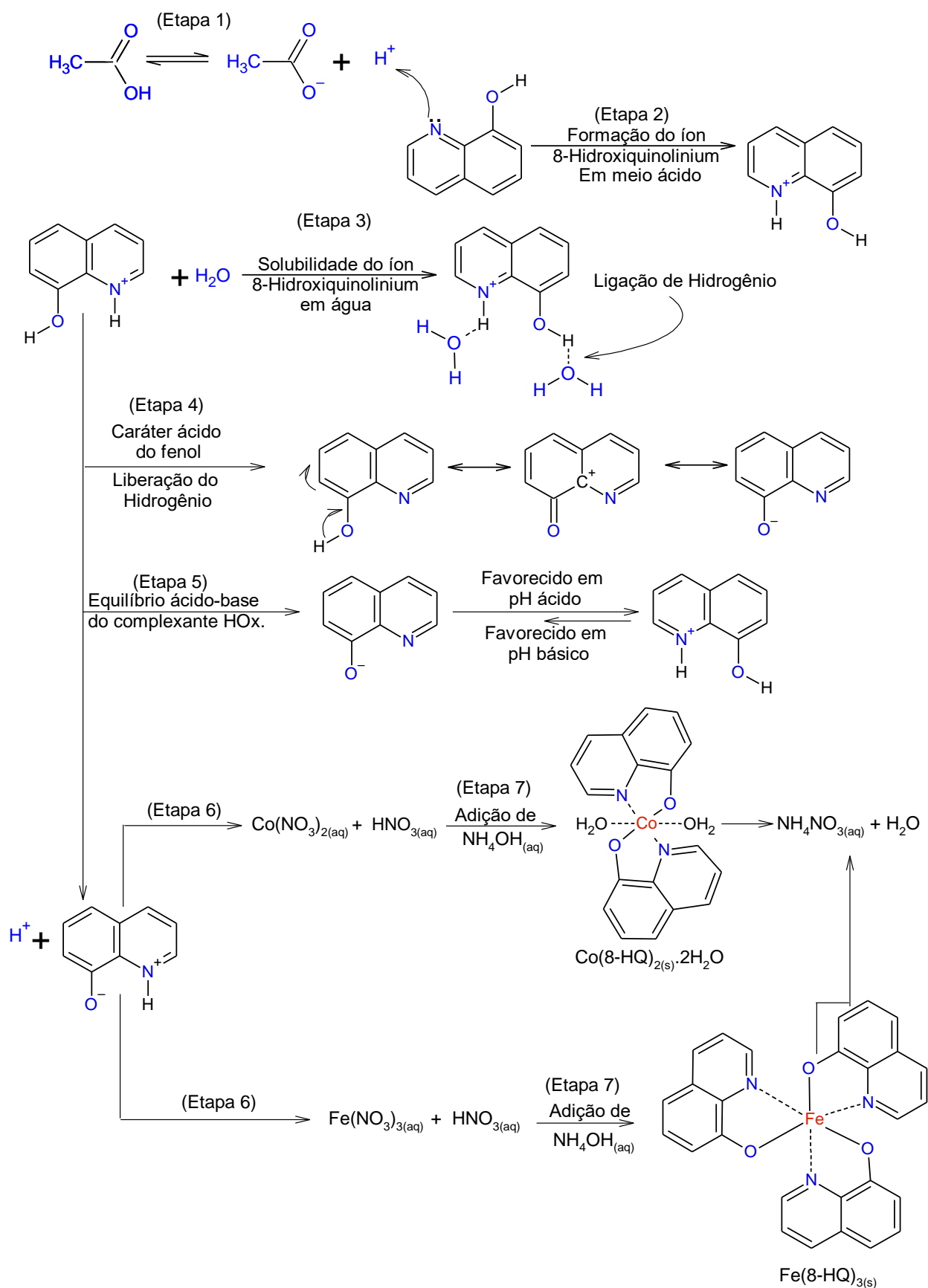


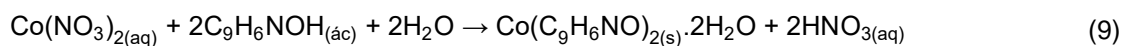
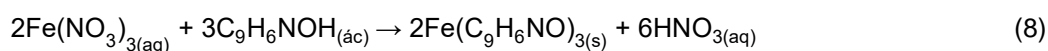
Figura 22 - Mecanismo para formação dos quelatos metálicos
Fonte: Autoria própria (2019).

Primeiramente, ocorre a ionização do $\text{H}_3\text{CCOOH}_{(\text{aq})}$ (Etapa 1) com liberação de íons $\text{H}^+_{(\text{aq})}$ e íons $\text{H}_3\text{CCOO}^-_{(\text{aq})}$. Na etapa 2, o nitrogênio atua como um nucleófilo e ataca a carga positiva do cátion H^+ protonado o nitrogênio do anel e formando cátion HOx.H^+ . Com a formação deste íon, possibilita a interação intermolecular do tipo ligação de hidrogênio (Etapa 3) entre as moléculas de água contido na solução do H_3CCOOH e os átomos de hidrogênios que estão ligado tanto no oxigênio quanto no nitrogênio protonado. É por causa dessa interação que ocorre a solubilização do composto. Sendo assim, a solubilidade da 8-HQ em meio ácido é na verdade a solubilização do íon HOx.H^+ em água por meio das interações de hidrogênio.

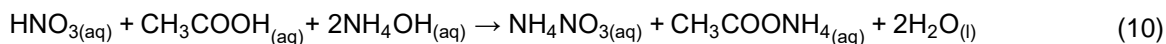
Os anéis aromáticos e o grupo fenol na estrutura da 8-HQ possibilitam a formação de ressonância entre os elétrons da ligação *pi* (π). Essa movimentação de elétrons faz com que o átomo de oxigênio repila o átomo de hidrogênio formando o íon Ox^- (Etapa 4).

Em decorrência da 8-HQ ser um composto anfótero e formar o equilíbrio iônico entre os íons HOx.H^+ e Ox^- , é possível deslocar esse equilíbrio pela adição de uma solução básica ou ácido no meio reacional (Etapa 5). De modo geral, em pHs ácidos é favorecido a formação do íon HOx.H^+ , o qual não oportuniza grandes quantidade dos complexos metálicos. Por outro lado, em meio básico predomina a formação do íon Ox^- , o qual proporciona uma precipitação maior dos quelatos (ALMEIDA e EIRAS, 2011).

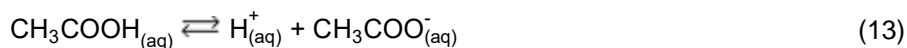
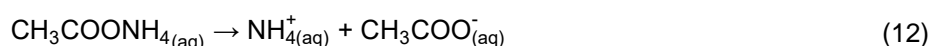
Ao misturar a solução do nitrato metálico com a solução de 8-HQ, (Etapa 6) observa-se uma mudança de coloração do sistema em função da precipitação de uma pequena quantidade dos quelatos e da diminuição do pH da solução para dois, pois como indicado pelas Equações 8 e 9, ocorre a formação de HNO_3 no meio reacional.



Mesmo evidenciado a formação dos quelatos (mudança de cor) quando os nitratos metálicos são adicionados à 8-HQ, essa reação não tem um alto rendimento devido o meio reacional estar muito ácido. Por este motivo, eleva-se o pH do meio adicionando uma solução de NH_4OH (Etapa 7) que reage com $\text{HNO}_{3(\text{aq})}$ e $\text{CH}_3\text{COOH}_{(\text{aq})}$ eleva o pH de dois até seis (Equação 10).



Antes do pH atingir 6, observa-se uma estabilidade do meio, quando o pH chega próximo à quatro. Esta estabilidade é atribuído a formação de uma solução tampão entre $\text{CH}_3\text{COOH}_{(\text{aq})}$ e o $\text{CH}_3\text{COONH}_{4(\text{aq})}$ como demonstrados pelas Equações 11-13.



Após superar a solução tampão, o pH do sistema aumenta normalmente até o valor desejado formando os precipitados $\text{Co}(\text{8-HQ})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ e $\text{Fe}(\text{8-HQ})_3$. Ambos os complexos adquirem maior estabilidade com geometria octaédrica. No caso do cobalto com carga mais dois, o agente quelante se coordena com metal formando uma estrutura transplanar nas posições equatoriais juntamente com duas moléculas de água nas posições axiais. Essa configuração indica que o quelante de cobalto é um composto hidratado (ENGELTER, et al., 1998) e (LI, et al., 2009) além de ter uma estrutura transoctaédrica (YURDAKUL, et al., 2004).

São poucos os trabalhos na literatura que propõem um mecanismo para a produção de quelatos metálicos com a 8-HQ. No entanto, o trabalho de Nagpure, et al., (2012), sugere um mecanismo para o quelato de cálcio sintetizado nas mesmas condições que o presente trabalho. Porém, não é explicado de forma satisfatória o mecanismo e nem é citada a formação da solução tampão, a qual é observada experimentalmente.

5.2 CARACTERIZAÇÃO DOS QUELATOS

5.2.1 Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier e Raman

A Figura 23 apresenta o espectro na região do infravermelho médio para a 8-HQ na região de 4000-400 cm^{-1} . De modo geral, é possível dividir o espectro da 8-HQ em cinco regiões principais A, B, C, D, e E.

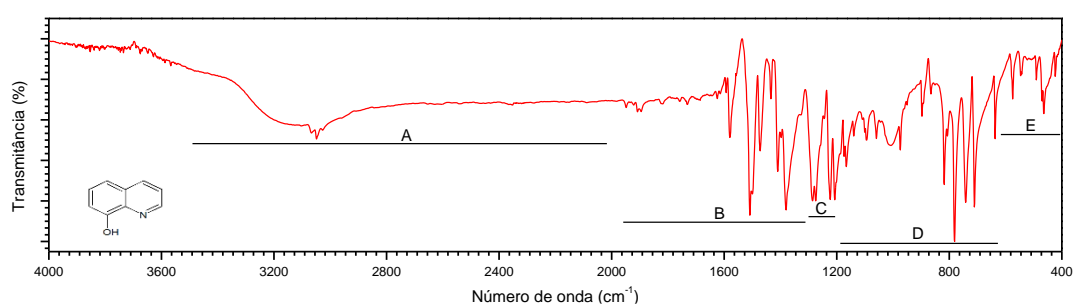


Figura 23 - FTIR da 8-hidroxiquinolina
Fonte: Autoria própria (2019).

A região A está compreendida entre 3500 a 2000 cm^{-1} . Essa região é evidenciada pela deformação axial da ligação O-H (3500 cm^{-1}) e pela deformação axial da ligação C-H no anel aromático. A região B está no intervalo de 2000-1280 cm^{-1} e é aferido a vibração C=N, a ligação C=C, C-H do anel aromático. Para região C entre 1280-1180 está associado a vibração C-O e C-N. Para quarta região compreendida entre 1180-600 representa a vibração das ligações C-H, O-H, C-C. E a última região, compreendida entre 600-400, está associado a vibração do oxigênio e nitrogênio (FONSECA, et al., 1996).

De modo geral, os espectros da 8-HQ e de seus quelatos apresentam algumas semelhanças (MAGEE e GORDON (1963). No entanto, um exame mais detalhado pode revelar o desaparecimento e/ou surgimento de algumas bandas que não são encontradas na 8-HQ pura. Esta observação pode ser reportada a quelação da 8-HQ com os íons metálicos.

Da Figura 24 à 27, é apresentado os espectros de FTIR para as amostras pH06Co, pH06Fe, pH06CoFe e pH09CoFe, respectivamente.

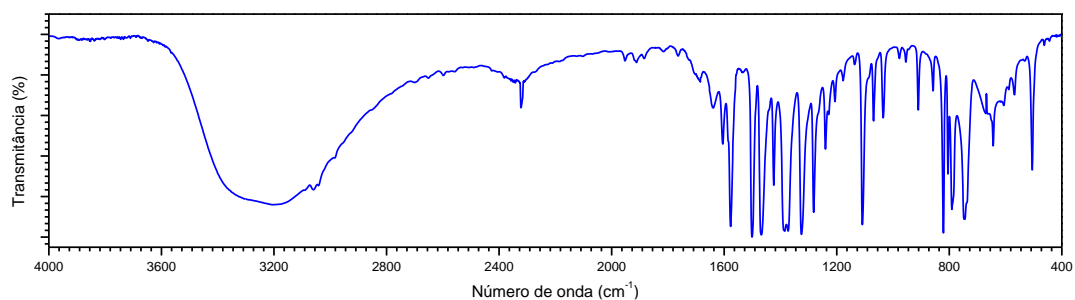


Figura 24 - FTIR da amostra pH06Co

Fonte: Paula Gonçalves Patto Dos Santos (ICA) (2019).

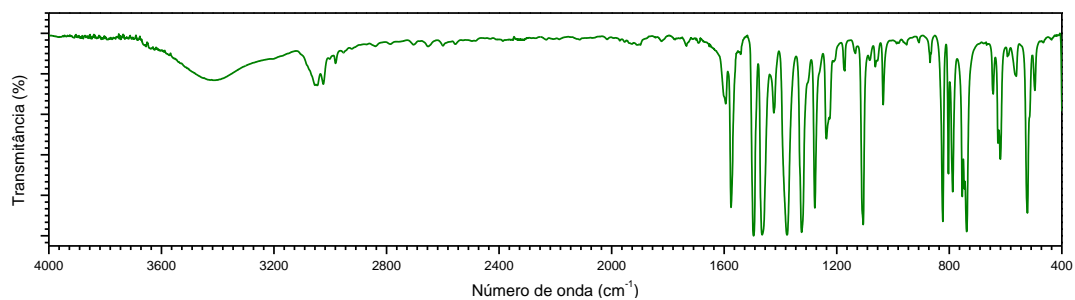


Figura 25 - FTIR da amostra pH06Fe

Fonte: Camila De Oliveira Mazetto (ICA) (2019).

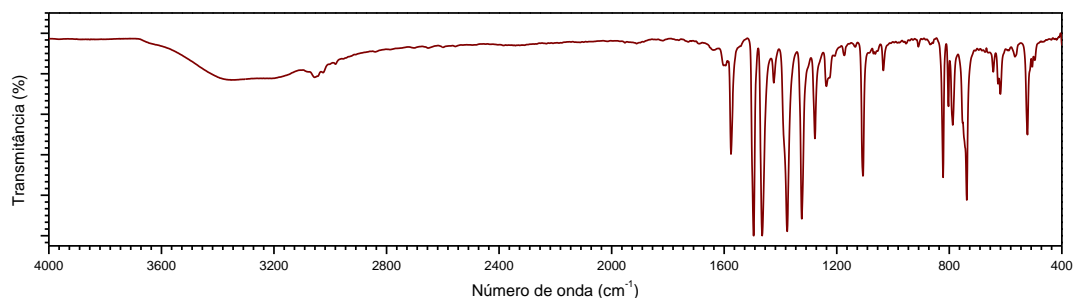


Figura 26 - FTIR da amostra pH06CoFe

Fonte: Autoria própria (2019).

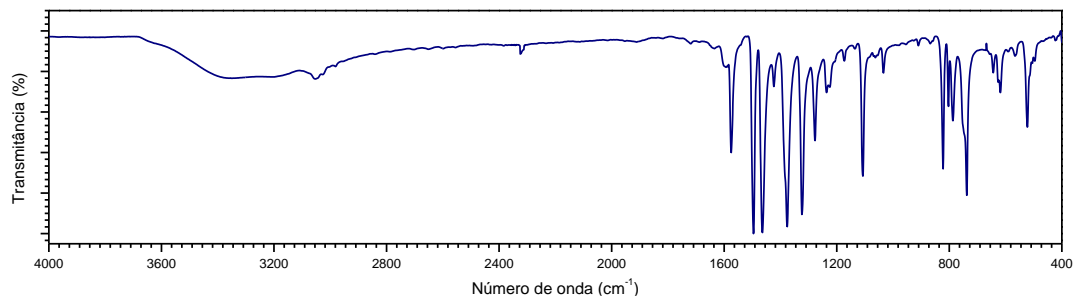


Figura 27 - FTIR da amostra pH09CoFe

Fonte: Autoria própria (2019).

Das Figuras 28 à 32, são apresentados os espectros FTIR ampliados (1700-400 cm^{-1}) e nas Figuras de 33 à 37, os espectros Raman para a 8-HQ, pH06Co, pH06Fe, pH06CoFe e pH09CoFe, respectivamente.

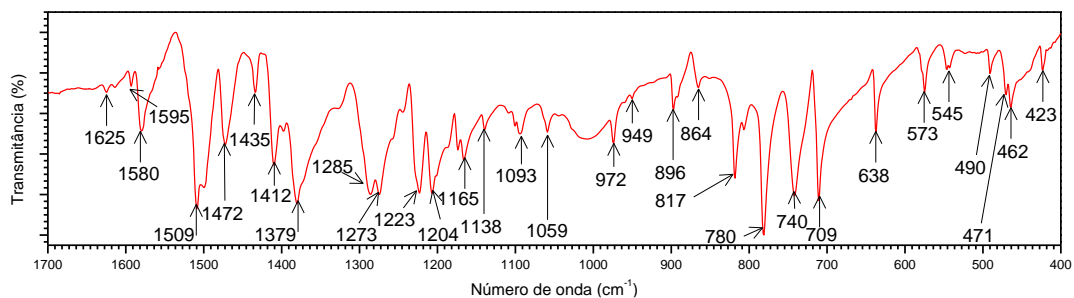


Figura 28 - FTIR da 8-HQ (1700-400 cm^{-1})

Fonte: Autoria própria (2019).

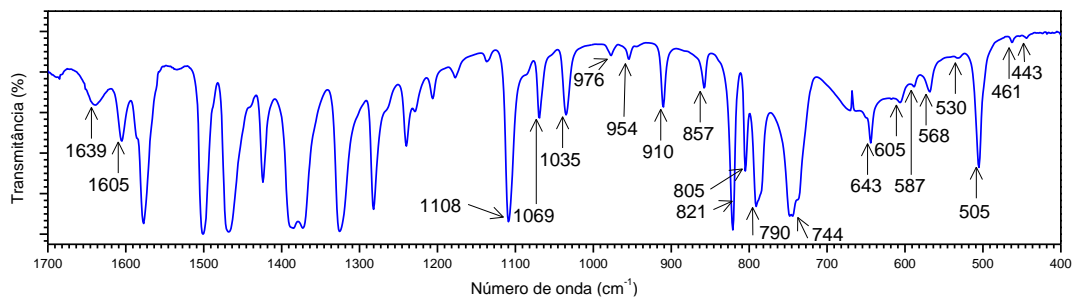


Figura 29 - FTIR da amostra pH06Co (1700-400 cm^{-1})

Fonte: Paula Gonçalves Patto Dos Santos (ICA) (2019).

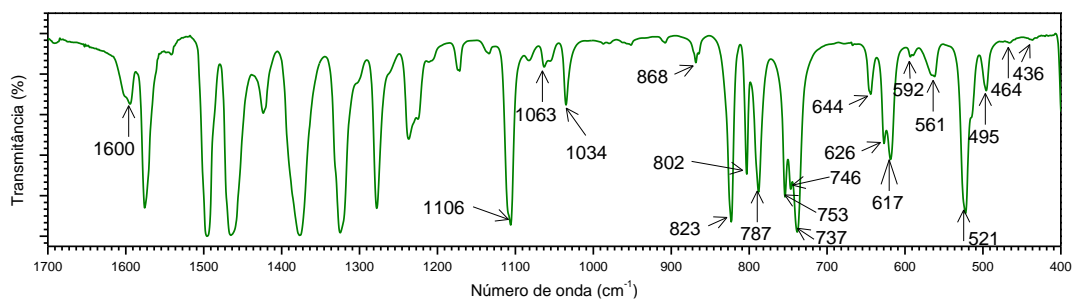


Figura 30 - FTIR da amostra pH06Fe (1700-400 cm^{-1})

Fonte: Camila De Oliveira Mazetto (ICA) (2019).

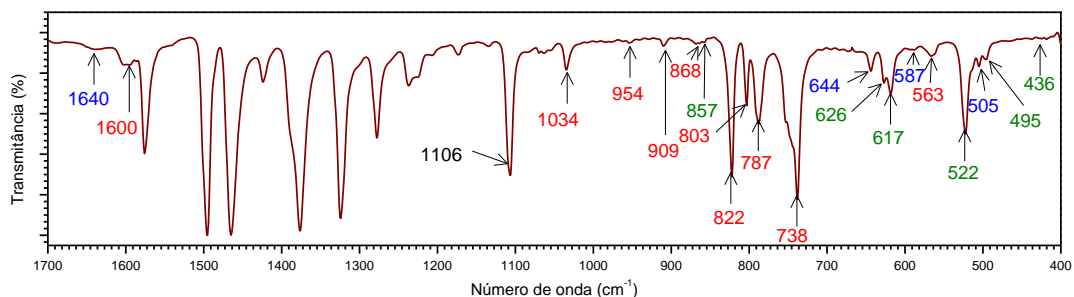


Figura 31 - FTIR da amostra pH06CoFe (1700-400 cm^{-1})

Fonte: Autoria própria (2019).

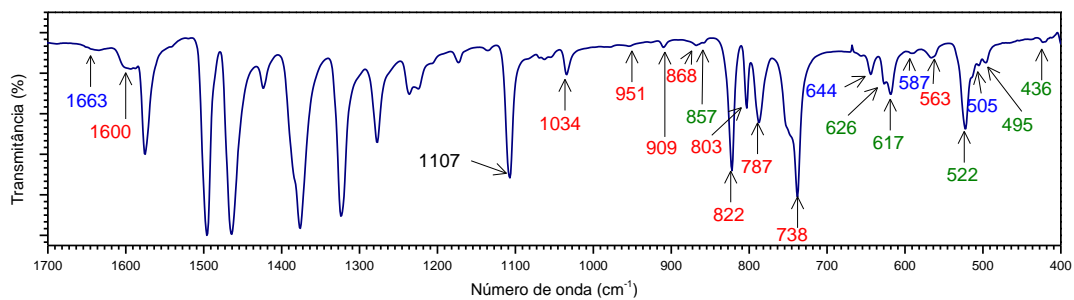


Figura 32 - FTIR da amostra pH09CoFe (1700-400 cm^{-1})

Fonte: Autoria própria (2019).

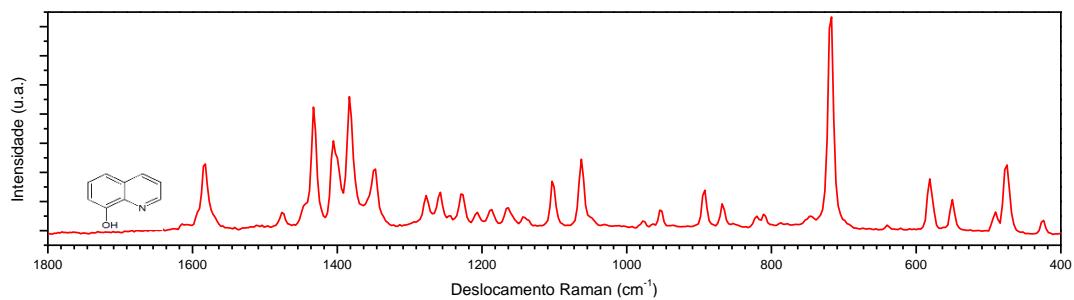


Figura 33 - Espectro RAMAN da 8-HQ

Fonte: Autoria própria (2019).

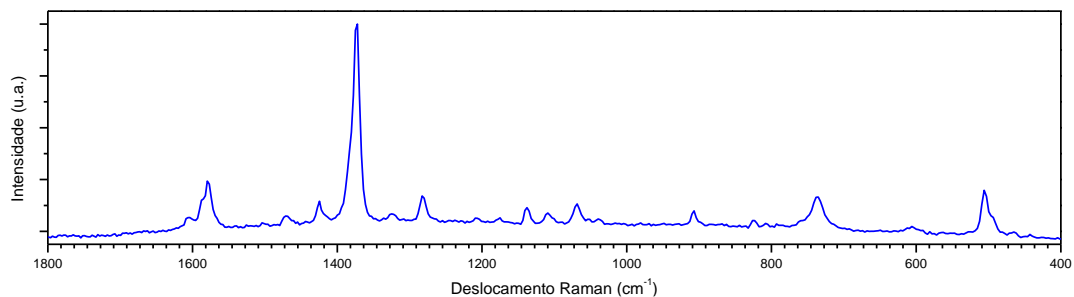


Figura 34 - Espectro RAMAN da amostra pH06Co

Fonte: Paula Gonçalves Patto Dos Santos (ICA) (2019).

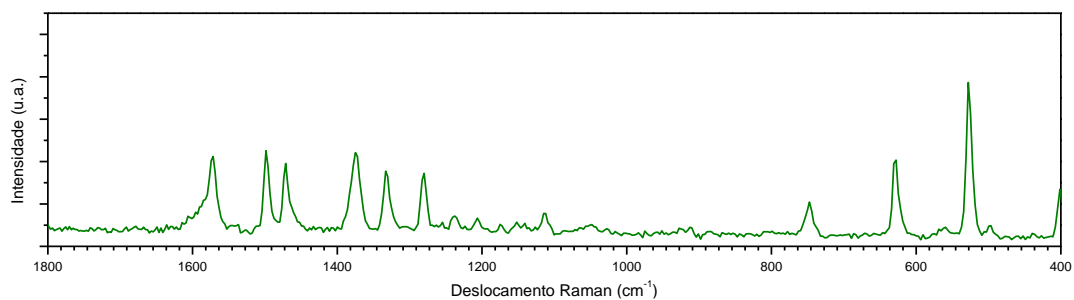


Figura 35 - Espectro RAMAN da amostra pH06Fe

Fonte: Camila De Oliveira Mazetto (ICA) (2019).

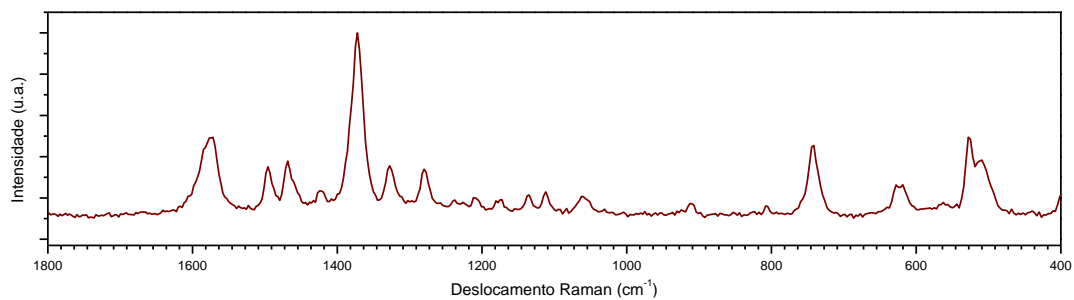


Figura 36 - Espectro RAMAN da amostra pH06CoFe

Fonte: Autoria própria (2019).

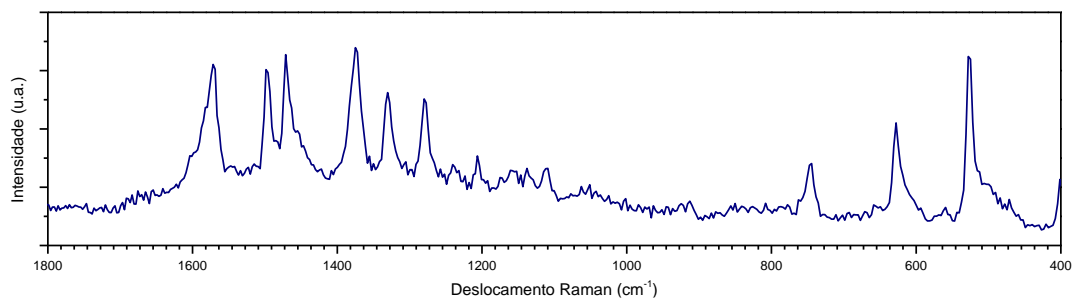


Figura 37 - Espectro RAMAN da amostra pH09CoFe

Fonte: Autoria própria (2019).

Os espectros FTIR na faixa de 1700-400 cm^{-1} compreendem uma região muito importante, pois é o intervalo que mais ocorre mudanças significativas nos espectros, quando a 8-HQ é utilizada como agente quelante.

Ao comparar os espectros da 8-HQ com os espectros dos quelatos metálicos, pode-se afirmar que existem algumas diferenças consideráveis. Essa constatação é atribuída geração de compostos estáveis por meio da interação do oxigênio desprotonado e do nitrogênio (WAGNER, et al., 2007) provenientes da 8-HQ.

Essas alterações no meio reacional provocam modificações no espectro IR e Raman, por isso, é comum comparar os espectros dos quelatos com a da 8-HQ. Estas verificações possibilitam avaliar se correu ou não a quelação.

Observando o espectro da 8-HQ com dos quelatos de cobalto e de ferro, percebe-se o surgimento e o desaparecimento de algumas bandas, indicando a formação dos produtos propostos.

Segundo Magee e Gordon (1963) as principais bandas de vibração (IR) da 8-QH estão localizadas em: 1635, 1588, 1508, 1473, 1439, 1416, 1385, 1286, 1273, 1215, 1204, 1167, 1140, 1094, 1060, 975, 894, 866, 818, 808, 781, 741, 711 cm^{-1} e de acordo com SHABAKA, et al., (1990) as principais bandas para o quelato de cobalto estão em: 1625, 1582, 1493, 1470, 1425, 1380, 1330, 1268, 1222, 1207, 1178, 1142, 1107, 1068, 1023, 895, 829, 810, 787, 755, 727, 668, 628, 545, 488 cm^{-1} e para o quelato de ferro em: 1610, 1580, 1495, 1462, 1426, 1384, 1375, 1268, 1242, 1184, 1140, 1112, 1060, 1035, 918, 835, 810, 783, 733, 745, 613, 533, 509, 415 cm^{-1} . Com pequenas variações quase todas as bandas relatadas por Magee e Gordon (1963) e Shabaka, et al., (1990) foram identificadas e listadas na Tabela 4 para os compostos estudados.

A banda próxima de 3443 cm^{-1} (IR) é característica na 8-HQ e, refere-se ao alongamento da ligação O-H (RAJASEKARAN, et al., 2010) do grupo fenólico. No entanto, ela não é observada nos quelatos metálicos (WAGNER, et al., 2011) anidros.

Em 3047 cm^{-1} (IR) corresponde a deformação C-H do anel aromático. A vibração da ligação C=N é observado em 1625 cm^{-1} (IR) (RAJASEKARAN, et al., 2010). Em 1600 cm^{-1} (IR) refere-se à vibração de estiramento C=C (LI e LI, 2009). A banda característica de composto aromáticos foi observada em 780 cm^{-1} (IR) e é atribuída a vibração C-H fora do plano Magee e Gordon (1963).

A banda em 1093 cm^{-1} (IR) no espectro da 8-HQ refere-se à vibração O-H (JUBERT, et al., 1989 e SHABAKA, et al., 1990). Quando ocorre a quelação, essa banda

desaparece e a banda C-O, localizada em $1100 \pm 15 \text{ cm}^{-1}$, tem sua intensidade ampliada indicando a formação do complexo.

Ao comparar a vibração C-O entre os quelatos metálicos, é possível perceber que ela é característica dos complexos da 8-HQ. Outra constatação, é que ao mudar metal, observa-se pequenas modificações na posição desta banda, como por exemplo, para os elementos cobre, zinco, manganês, magnésio, cálcio que foram identificadas em 1113, 1112, 1108, 1112, 1106 cm^{-1} (IR), respectivamente (MAGEE e GORDON, 1963), para o níquel em 1111 cm^{-1} (IR) (XIUHUA, et al., 2011) e para o gálio em 1112 cm^{-1} (IR) (WAGNER, et al., 2011).

Essa mudança na frequência de vibração pode ser explicada pela modificação na distribuição eletrônica no ambiente C-O quando ocorre a formação do complexo metálico e é influenciada pelas propriedades físicas do cátion, como número de elétrons, raio iônico, peso atômico e eletronegatividade (MAGEE e GORDON, 1963). Essas alterações indicam que a distribuição eletrônica na molécula, especialmente na vizinhança da ligação C-O, é muito afetada pela quelação (SHABAKA, et al., 1990).

A banda C-O foi observada na literatura (KONG, et al., 2012, MARCHON, et al., 1986 e SHABAKA, et al., 1990) para o quelato de ferro em 1107 (IR) e 1114 cm^{-1} (Raman) e para o complexo de cobalto em 1107 (IR) e 1114 cm^{-1} (Raman). Nas amostras sintetizadas individualmente foram identificadas nos espectros de FTIR em 1106 cm^{-1} para pH06Co e 1107 cm^{-1} para pH06Fe. Já para as amostras sintetizadas simultaneamente foi observado essa banda em 1107 cm^{-1} para ambas as amostras. Na espectroscopia Raman, essas bandas foram constatadas em 1107, 1111, 1112 e 1111 cm^{-1} , para as amostras pH06Co, pH06Fe, pH06FeCo e pH09FeCo respectivamente. Com isso, confirma que ambos os métodos de síntese produziram os quelatos metálicos desejados.

Geralmente os espectros dos quelatos são semelhantes entre si com algumas diferenças consideráveis que caracterizam o metal ligante (MAGEE e GORDON, 1963) e, até mesmo, a presença de água no composto, como é o caso do cobalto, onde as bandas encontradas em 643, 605 e 587 cm^{-1} (IR) sugerem que se trata de um composto hidratado e de estrutura octaédrica similar com aquela que foi proposto no mecanismo da Figura 22 e na literatura (ENGELTER, et al., 1989).

Ao identificar as diferenças entre os espectros é de se esperar distinguir as bandas que são provenientes do quelato de cobalto e do ferro nas amostras pH06CoFe e pH09CoFe.

Dentre as várias bandas que são intrínsecas de cada quelato, pode-se destacar a banda em 505 (IR) e 503 cm^{-1} (Raman) referente ao cobalto (pH06Co) e em 521 (IR) e 528 cm^{-1} (Raman) pertencentes ao ferro (pH06Fe) e que são associadas a vibração da ligação M-O (SHABAKA, et al., 1990). Essas duas bandas foram identificadas nas amostras pH06CoFe e pH09CoFe nas mesmas regiões dos quelatos sintetizados individualmente, confirmando assim, a precipitação tanto do quelato de cobalto quanto do quelato de ferro pelo método da síntese simultânea.

Na Tabela 4 é apresentado as vibrações observadas nos espectros de FTIR e Raman para a 8-HQ e os compostos sintetizados.

Tabela 4 - Bandas do FTIR e RAMAN

Bandas FTIR (cm^{-1})					Bandas RAMAN (cm^{-1})					A.T*
8-HQ	pH06Co	pH06Fe	pH06CoFe	pH09CoFe	8-HQ	pH06Co	pH06Fe	pH06CoFe	pH09CoFe	
1625	1639	-	1639	1639	-	-	-	-	-	C=N
1595	1605	1600	1600	1600	-	1604	-	-	-	C=C
1580	1580	1576	1577	1575	1581	1580	1575	1576	1572	C=C
1509	1499	1495	1495	1496	-	-	1499	1497	1495	C=C
1475	1470	1463	1465	1463	1474	1467	1471	1464	1469	C=C
1435	1425	1423	1423	1423	1435	1429	-	1421	-	C=C
1412	-	-	-	-	1405	-	-	-	-	C=C
1379	1384	1376	1377	1373	1382	1372	1375	1373	1373	C-C
1327	1324	1323	1326	1326	1343	1326	1330	1326	1329	C-N
1285	1281	1278	1274	1274	-	1280	1282	1281	1279	C=C
1273	-	-	-	-	1276	-	-	-	-	C-C
1245	1239	1237	1237	1237	1245	-	1237	1238	1238	C-C
1223	1228	1223	1222	1222	1226	-	-	-	-	C-N
1204	1207	1205	1202	1202	1206	1206	1209	1208	-	C-C
1174	1178	1173	1173	1173	1165	1176	1173	1173	1173	O-H
1138	1136	1136	1134	1133	-	1138	-	1137	1135	C-H
1102	1108	1106	1107	1107	1102	1107	1111	1112	1111	C-O
1093	-	-	-	-	-	-	-	-	-	O-H
1059	1069	1063	1062	1062	1061	1067	-	1060	-	O-H
-	1035	1034	1034	1034	-	1035	-	-	-	O-H
972	976	-	-	-	976	-	-	-	-	C-H
949	954	951	954	951	952	-	-	-	-	C-C
896	910	906	909	909	891	908	-	912	910	C-H
864	857	868	857	857	867	-	-	-	-	
817	821	823	822	822	818	823	-	-	-	C-C
806	805	802	803	803	809	808	-	805	-	C-C
780	790	787	787	787	-	792	-	-	-	C-H
740	744	737	738	738	745	745	746	737	744	C-H
709	-	-	-	-	715	-	-	-	-	C-H
638	643	644	644	644	638	-	-	-	-	C-H
-	605	-	-	-	-	606	-	-	-	C-H
-	-	626	626	626	-	-	629	627	628	C-H
-	-	617	617	617	-	-	-	619	-	
-	587	592	587	587	-	-	-	-	-	
573	568	561	563	563	580	-	-	563	-	
545	-	-	-	-	548	-	-	-	-	
-	505	521	522/505	522/205	-	503	528	524/504	524/503	MO
490	-	495	495	495	494	-	497	-	-	
462	461	464	-	-	476	463	-	-	-	
423	443	436	436	436	424	441	-	-	-	

Fonte: Autoria própria (2019).

A.T*: As atribuições (A.T) foram feitas com base na literatura (SHABAKA, et al., 1990).

Com relação aos pHs, se utilizar os espectros de IR e Raman como base, não é possível identificar diferenças significativas nas amostras pH06CoFe e pH09CoFe, pois os espectros para essas amostras são bem semelhantes.

5.2.2 Difratometria de Raios X

Com finalidade de comparação foi realizado análise de DRX para a amostra da 8-HQ pura. Na Figura 38, é apresentado o difratograma obtido para amostra de 5 a 40 graus de 2 theta.

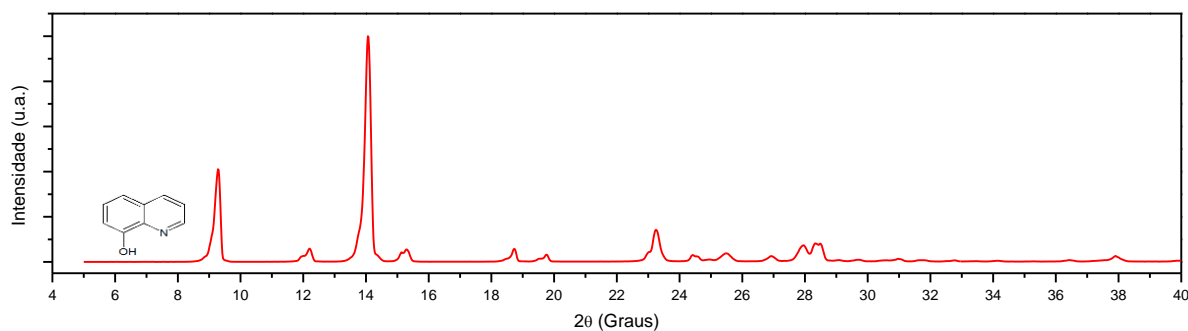


Figura 38 - Difrátograma da 8-HQ
Fonte: Autoria própria (2019).

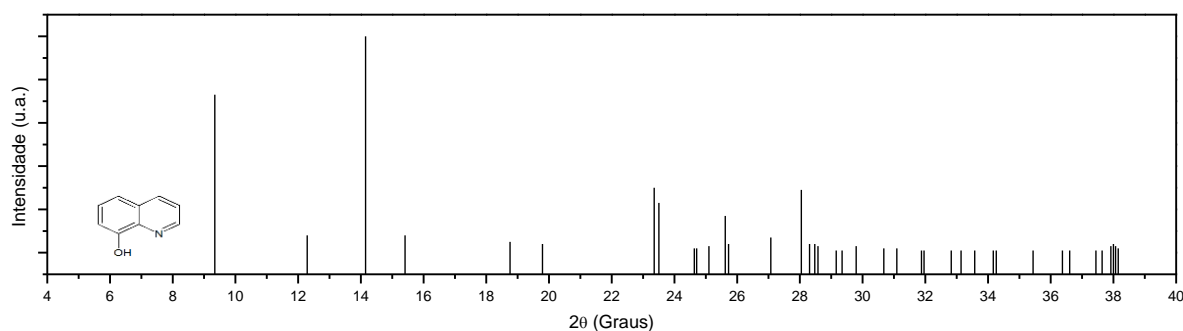


Figura 39 - Carta JCPDS n° 00-039-1857 para a 8-HQ
Fonte: Autoria própria (2019).

Os dados obtidos foram indexados a ficha cristalográfica JCPDS n° 00-039-1857. Observando-se a Figura 39 é possível verificar que de fato a amostra analisada trata-se da 8-hidroxiquinolina com fórmula molecular C_9H_7NO , de sistema cristalino ortorrômbico pertencente ao grupo espacial Fdd_2 , de número 42 com $a = 25,0530$ (Å), $b = 28,79990$ (Å) e $c = 3,8597$ (Å) e com Alpha, beta e gama iguais a 90° .

Nas Figuras 40 á 43 são apresentados os difratogramas para as amostras pH06Co, pH06Fe, pH06CoFe e pH09CoFe respectivamente.

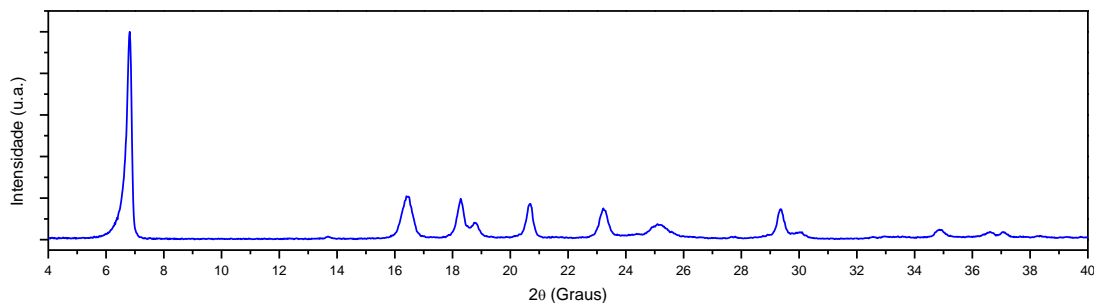


Figura 40 - Difratograma das amostras pH06Co
Fonte: Paula Gonçalves Patto Dos Santos (ICA) (2019).

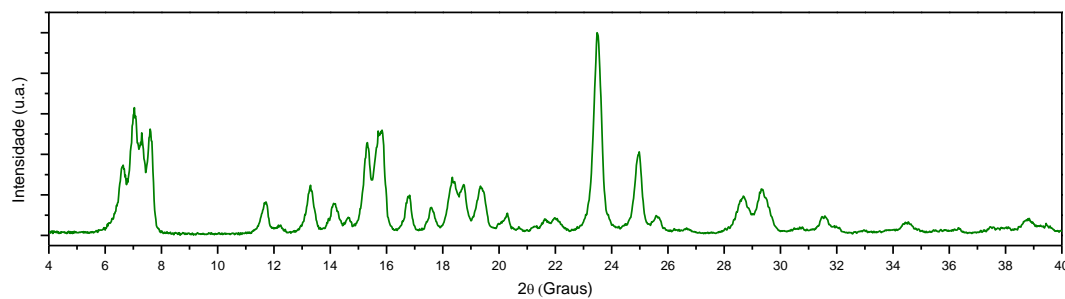


Figura 41 - Difratograma das amostras pH06Fe
Fonte: Camila De Oliveira Mazetto (ICA) (2019).

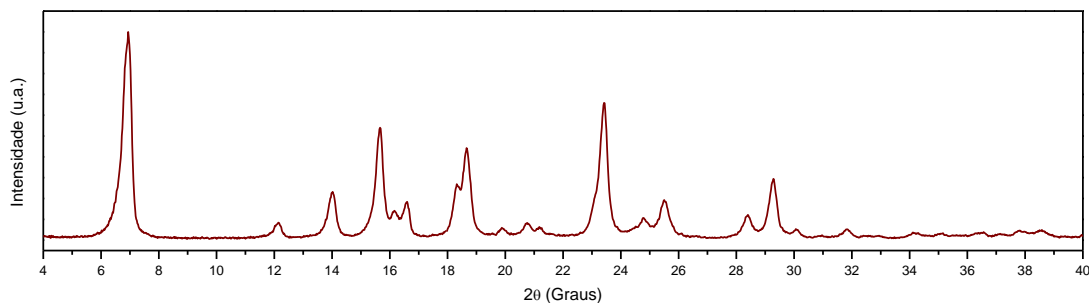


Figura 42 - Difratograma das amostras pH06CoFe
Fonte: Autoria própria (2019).

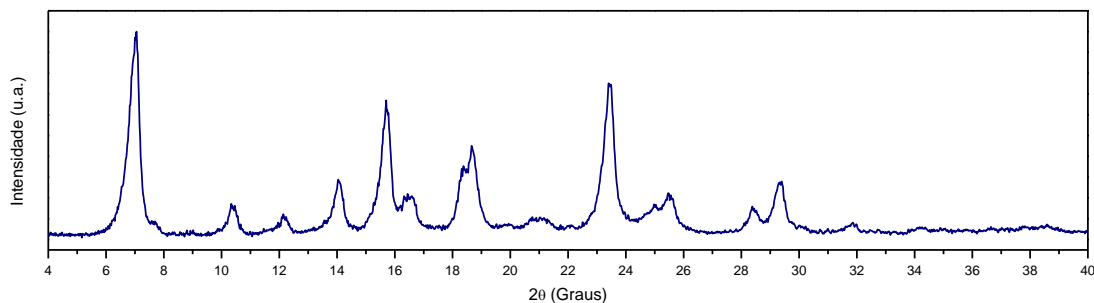


Figura 43 - Difratograma das amostras pH09CoFe
Fonte: Autoria própria (2019).

Pelo fato de não existir cartas nos bancos de dados referentes aos quelatos metálicos com a 8-HQ, não é possível indexá-las a uma carta cristalográfica. No entanto,

pode-se comparar os difratogramas dos quelatos com a da 8-HQ para verificar se ocorreu a quelação. Geralmente, quando se faz tal comparação é possível perceber o desaparecimento de alguns picos e o surgimento de novos, principalmente em ângulos menores que $9,3^\circ$ (2θ) que é o primeiro pico no difratograma da 8-HQ. Essa mudança na localização do primeiro pico é característico dos complexos metálicos da 8-HQ e foram observados em outros trabalhos com diferentes metais, como o cálcio (DUBEY e TIWARI 1991), níquel (LI e LI, 2008), (XIUHUA, et al., 2011) e ZOREL, et al., 1998), cobre (DUBEY e TIWARI, 1991), manganês (ZOREL, et al., 1998), alumínio (LI et al., 2003).

Ao comparar os difratograma da 8-HQ com as amostras pH6Co e pH6Fe fica evidente essa modificação, pois no quelato de cobalto surgiu um novo pico em $6,82^\circ$ (2θ) e no quelato de ferro apareceu quatro novos picos em $6,62$, $7,02$, $7,31$ e $7,60^\circ$ (2θ). Essas modificações na localização dos primeiros picos dos difratogramas são indicativos que ocorreu a produção dos quelatos de $\text{Co}(8\text{-HQ})_2$ e $\text{Fe}(8\text{-HQ})_3$ sintetizados individualmente, além de estarem de acordo com o relatado na literatura (LIU, et al., 2009) e (ZOREL, et al., 1998).

Na Tabela 5, é apresentado os picos com as respectivas intensidades relativas, para as amostras pH06Co, pH06Fe, pH06CoFe e pH09CoFe.

Tabela 5 – Picos observados nos difratogramas dos quelatos

2Theta (deg)	8-HQ	I _r (%)	pH06Co	I _r (%)	pH06Fe	I _r (%)	pH06CoFe	I _r (%)	pH09CoFe	I _r (%)									
5 à 10	9,32	39,08	6,82	100,00	6,62	33,68	6,82	100,00	6,95	100,00									
					7,02	62,05													
					7,31	49,55													
					7,60	51,42													
10 à 20	11,99 12,21 14,09 15,11 18,74 19,76	12,02 5,92 100,00 6,58 6,12 3,55	16,41 18,38 18,87	20,74 21,78 8,04	11,65	17,14	12,14 14,01 15,69 16,18 16,58 18,29 18,68 19,90	9,10 22,90 54,02 13,32 19,92 25,75 43,02 5,95	10,36 12,13 14,02 15,67 16,51 18,31 18,68 19,86	17,02 12,17 28,31 68,66 19,00 19,00 33,21 45,26 5,95									
					13,27	23,94													
					14,13	15,52													
					14,62	9,34													
					15,29	46,04													
					15,75	51,24													
					16,71	21,55													
					17,58	15,54													
					18,35	29,28													
					18,71	26,06													
19,34	24,99																		
20 à 30	23,20 24,60 24,95 25,53 26,91 27,96 28,29 28,51	15,07 3,78 3,00 3,34 3,07 8,06 8,05 8,05	20,75 23,21 25,19 29,36	18,67 15,07 8,06 14,04	20,27	12,13	20,75 21,21 23,43 24,78 25,48 28,34 29,29	7,65 6,25 62,75 11,74 20,90 11,88 30,00	20,93 21,21 23,39 24,78 25,26 28,38 29,29	8,74 6,75 66,38 11,00 21,20 11,88 30,23									
					23,47	100,0													
					24,92	42,12													
					25,59	9,610													
					28,63	19,94													
					29,34	23,30													
					30 à 35							30,06	3,61	31,54	31,48	30,09 31,82 34,17	7,06 6,05 4,25	30,05 31,77 34,21	5,15 5,98 3,40
														34,46	6,64				

Fonte: Autoria própria (2019).

Para as amostras pH06CoFe e pH09CoFe também ocorreu modificações na posição do primeiro pico sendo observado um único pico em 6.82° (2θ) para amostra pH06CoFe e 6.95° (2θ) para pH09CoFe esses picos estão associados ao quelato de cobalto e o pico em $23,43^\circ$ (2θ) para a amostra pH06CoFe e em $23,39^\circ$ (2θ) para a amostra pH09CoFe que foi indexado ao quelato de ferro. Além, da identificação destes picos, é possível verificar outros picos que são provenientes do quelato de cobalto ou do quelato de ferro, os quais indicam a formação dos quelatos pelo método de síntese simultânea.

Com relação aos diferentes meios reacionais (pH 6 e pH 9) quando é comparado os dois difratograma das Figuras 48 e 49 não é possível identificar diferenças significativas entre os dois difratograma, no entanto, a amostra pH06CoFe apresentou picos mais definidos que a amostra pH09CoFe. Indicando que em pH 6 possibilitou obter um composto com uma estrutura mais cristalina do que em pH 9.

5.2.3 Microscopia Eletrônica de Varredura

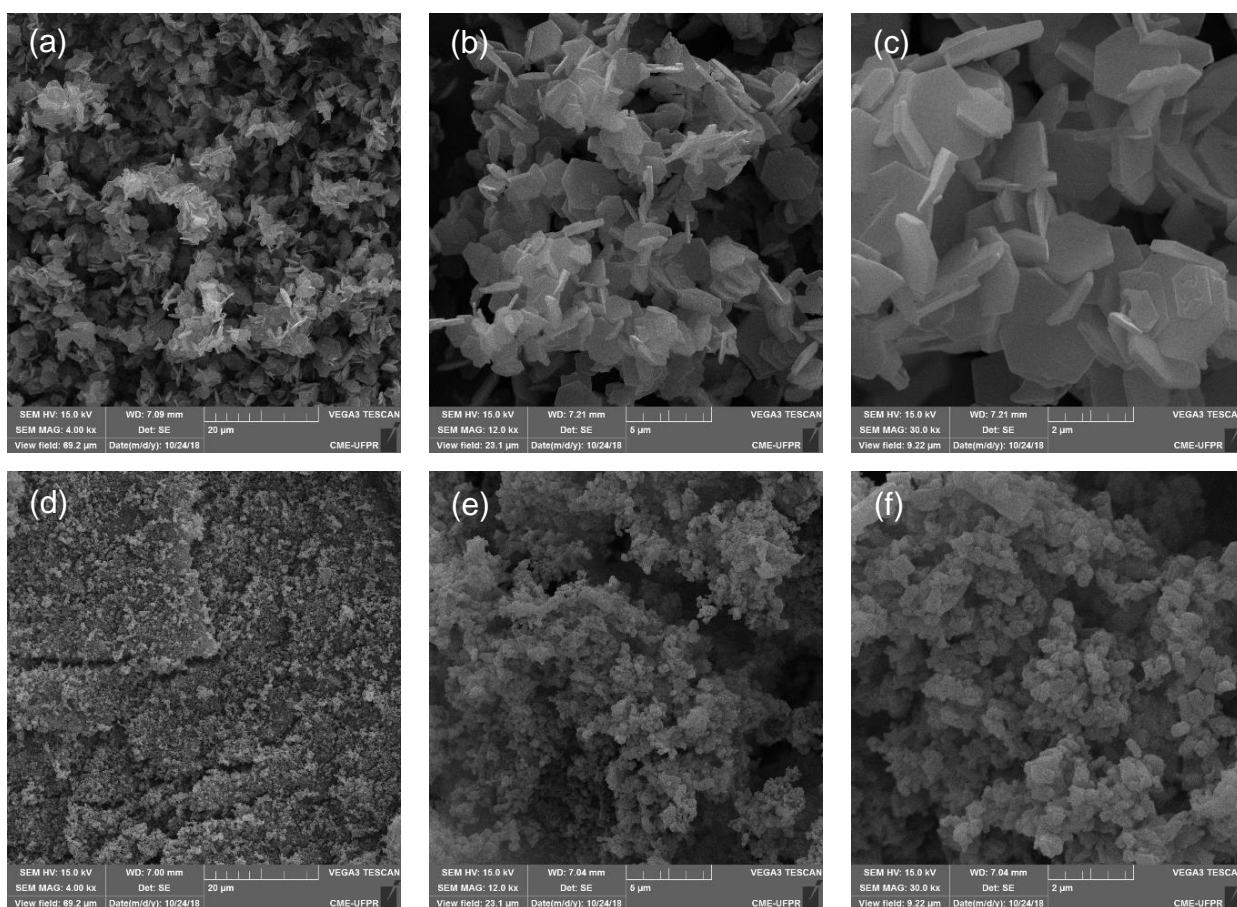


Figura 44 - Imagens de MEV para as amostras pH06Co e pH06Fe

Fonte: (a, b, c) Paula Gonçalves Patto Dos Santos (ICA) e Camila De Oliveira Mazetto (ICA) (d, e, f) (2019).

Na Figura 44, é apresentada as imagens obtidas por MEV para a amostra pH06Co (a, b, c) e pH06Fe (d, e, f) com ampliações de 4kx, 12kx, e 30kx respectivamente.

Ao comparar as amostras pH06Co e pH06Fe é possível perceber que esses quelatos possuem morfologias distintas. O quelato de cobalto (Figura 44 - a, b, c) possui estrutura laminar parecidos com folhas retangulares com tamanho entre 2-4 μm e espessura de 150-200 nm. A literatura refere-se a esse material como nanosheets (LI e LI, 2009). Já os complexos de ferro (Figura 44 - d, e, f) formam um aglomerado de pequenas partículas.

Na Figura 45, apresenta as imagens obtidas por MEV para a amostra pH06CoFe com ampliações de 4 kx (a), 12 kx (b) e 30 kx (c) e amostra pH09CoFe com ampliações de 4 kx (d), 12 kx (e) e 30 kx (f).

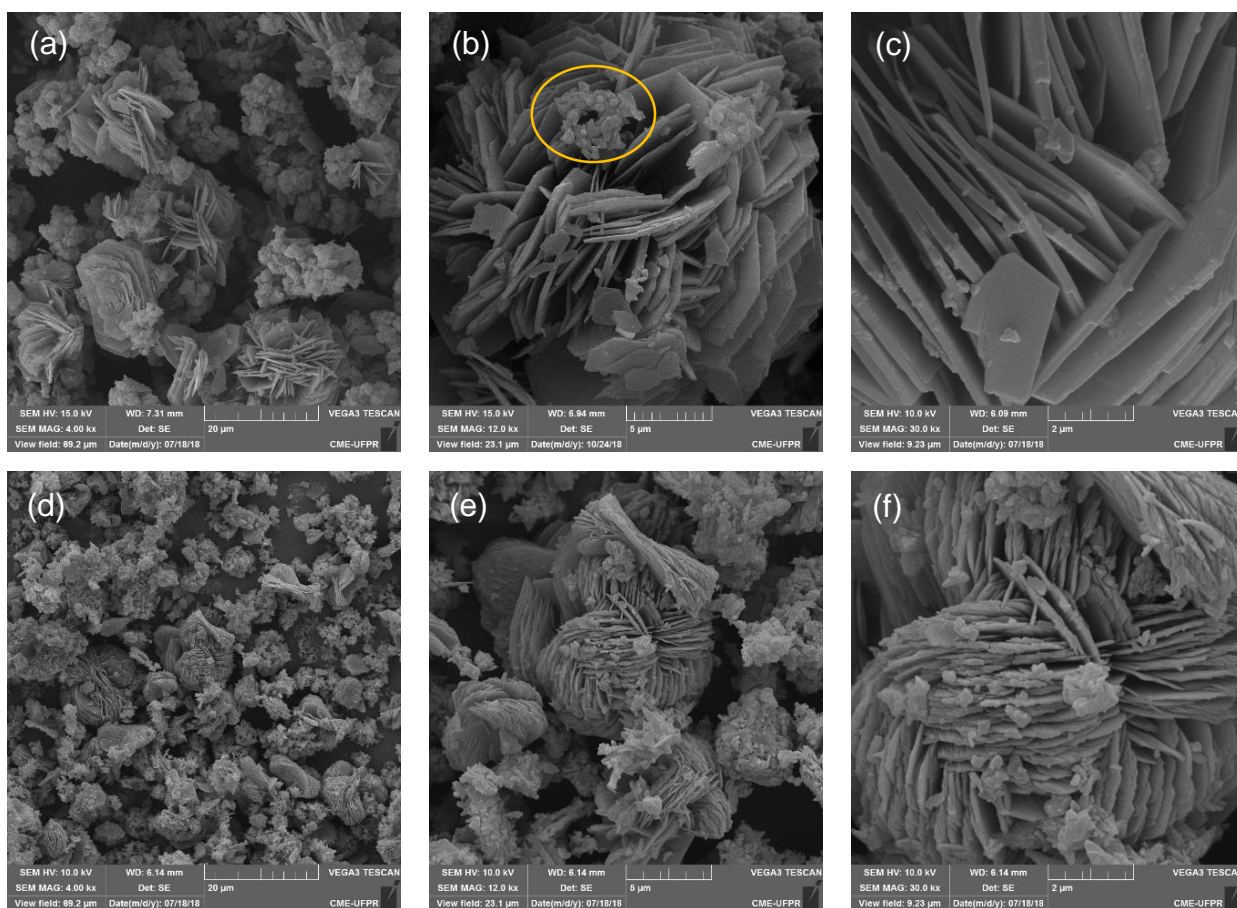


Figura 45 - Imagens de MEV para amostra pH06CoFe e pH09CoFe.

Fonte: Autoria própria (2019).

Ao analisar a Figura 45-a é possível perceber duas morfologias. Sendo uma das morfologias bem definida que lembra a aparência de uma flor formada por várias folhas

(nosheets) que foi atribuído ao quelato de cobalto. Na Figura 45-b é possível identificar as nosheets crescendo na forma de flor. Essa mudança de estrutura pode estar relacionada ao fato que no meio reacional está presente íons de Fe.

A segunda morfologia, apresenta uma forma pouco menos definida e com aspecto de um aglomerado de vários tamanhos, sendo atribuída ao quelato de ferro. Essas atribuições se deram em comparação com os resultados obtidos pelas análises dos quelatos sintetizados separadamente. Com relação ao pH percebe-se apenas uma diferença no tamanho e cristalinidade, pois os compostos sintetizados em pH 6 são maiores e mais cristalinos do que os produzidos em pH 9.

Por fim, por meio das imagens de MEV verificou-se que a precipitação de Co e Fe com 8-HQ pela metodologia de síntese simultânea conduz à formação de quelatos com características morfológicas e constitucionais individuais, não formando, por exemplo, polímeros com os metais intercalados.

5.2.4 Colorimetria

Com o intuito de verificar se há mudanças significativas na coloração dos compostos sintetizados em diferentes pHs, realizou-se a análise de colorimetria para as amostras pH06CoFe e pH09CoFe.

Na Tabela 6 estão representados os valores de L*, a*, b* para o espaços de cores L*a*b* ou CIE LAB, os dados de c*, h* que formam o espaço de cores L*C*h*, e os valores de ΔL , Δa e Δb .

Amostra	Análise	L*	a*	b*	C*	h*
pH06CoFe	1	35,84	-1,57	-0,40	1,61	165,80
	2	35,93	-1,18	-0,53	1,29	204,46
	3	36,24	-1,22	-0,15	1,23	187,11
	Média	36,00	-1,32	-0,36	1,36	185,79
pH09CoFe	1	35,50	-1,25	1,43	1,90	131,07
	2	36,23	-1,16	1,25	1,70	132,77
	3	32,33	-0,73	1,62	1,78	114,17
	Média	34,69	-1,05	1,43	1,79	126,00

Fonte: Aatoria própria (2019).

Pela análise dos dados da tabela 6 verifica-se que as amostras apresentam em média um valor de 36,00 para pH06CoFe e 34,69 para pH09CoFe (de uma escala de 0 a 100) para o valor de L^* referente à luminosidade.

Observando os valores médios de a^* para as amostras pH06CoFe e pH09CoFe encontrou-se os valores -1,32 e -1,05 respectivamente. É possível verificar que ambas as amostras tendem para a coloração verde sendo mais acentuado para a amostra pH06CoFe.

Para os valores de b^* observou-se que em média as amostras pH06CoFe e pH09CoFe variaram de -0,36 à +1,43 respectivamente. Com isso, é possível verificar que a amostra pH06CoFe tende à coloração azul, enquanto que a amostra pH09CoFe tende a uma coloração mais amarelada.

Os valores de c^* que se referem a “croma”, encontrou-se os valores 1,36 e 1,79 para as amostras pH06CoFe e pH09CoFe respectivamente. E para os valores de h^* que se refere ao ângulo de tonalidade observou-se os valores de 185,79 e 126,00 para as amostras pH06CoFe e pH09CoFe respectivamente, sendo assim é possível afirmar que a amostra sintetizada em pH 6 tem uma tonalidade mais forte.

Para verificar se existe uma diferença de cor perceptível ao olho humano foi calculado os valores de ΔL^* , Δa^* , Δb^* , ΔC^* , Δh^* , ΔE^* e ΔH^* . Os valores encontrados estão relacionados na Tabela 7.

Tabela 7 - Dados calculados para a diferença de cor

Variação	Espaço de cor $L^*a^*b^*$			Espaço de cor $L^*C^*h^*$		
	ΔL^*	Δa^*	Δb^*	ΔL^*	ΔC^*	Δh^*
	1,39	2,37	1,79	1,39	0,41	59,79
ΔE^*						3,28
ΔH^*						2,94

Fonte: Autoria própria (2019).

Com base nas variações ΔL^* , Δa^* , Δb^* , ΔC^* e Δh^* e com as Equações 6 e 9, é possível calcular o valor de ΔE^* e ΔH^* respectivamente. Comparando as amostras pH06CoFe e pH09CoFe o valor de ΔH^* observado foi de 2,94. Sendo assim, pode-se afirmar que as amostras não apresentam diferenças significativas com relação a coloração, uma vez que em média só é possível distinguir a coloração quando o valor de ΔH^* é superior a 3,5.

Utilizando os dados de L^* , a^* e b^* foi possível expressar a coloração dos quelatos no plano de cores RGB. Para a amostra pH06CoFe os valores de R= 81, G= 84 e B= 83 e

o número hexadecimal #515453. Para amostra pH09CoFe o valor de R=82, G=83 e B=80 e o número hexadecimal #525350. As Figuras 48 e 49 são exemplos dessas duas cores no plano RGB.



Figura 46 - Coloração RGB para amostra pH06CoFe

Fonte: Autoria própria.



Figura 47 - Coloração RGB para amostras pH09CoFe

Fonte: Autoria própria.

Observando as Figuras 46 e 47 que representam a coloração das amostras pH06CoFe e pH09CoFe não é possível identificar diferenças de coloração significativa nas amostras convergindo com o valor ΔH^* encontrado.

5.3 ESTUDO DO COMPORTAMENTO TÉRMICO

5.3.1 Análise Térmica

A partir dos quelatos produzidos foi feito o estudo térmico em atmosfera de oxigênio em três razões de aquecimento 5, 10 e 20 °C min⁻¹ e em atmosfera de nitrogênio com razão de aquecimento de 20 °C min⁻¹.

A Figura 48, apresenta as curvas TGA, DTG e DTA e com razão de aquecimento de 5 °C min⁻¹ e atmosfera de ar sintético para amostra pH06CoFe.

Observa-se uma etapa de perda de massa entre 88,05 e 133,43°C atribuída à desidratação, representando uma perda de massa de 0,1556 mg ou 2,967%. Esse fenômeno é endotérmico com pico na curva DTA em 125,62 °C. Entre 238,54 a 482,81 °C observa-se três etapas de perda de massa consecutivas, que será discutida como uma única etapa, uma vez que os fenômenos são consecutivos dificultando analisar de forma separada. Essa etapa ocorreu com perda de 4,081 mg ou 77,83% e pode ser atribuído à decomposição oxidativa do composto anidro, com picos exotérmicos na curva DTA em 360,80, 366,10 e 462,14 °C.

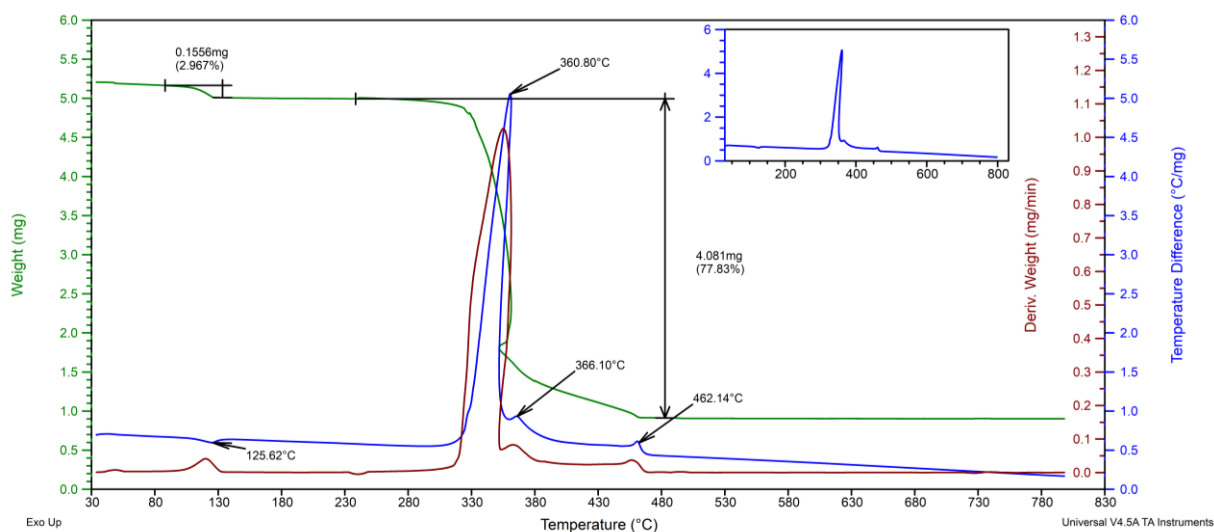


Figura 48 - Comportamento térmico da amostra pH06CoFe à 5 °C min⁻¹ em ar
Fonte: Autoria própria (2019).

A Figura 49, apresenta as curvas TGA, DTG e DTA para amostra sintetizada pH06CoFe e analisada com razão de aquecimento de 10 °C min⁻¹ em atmosfera de ar sintético.

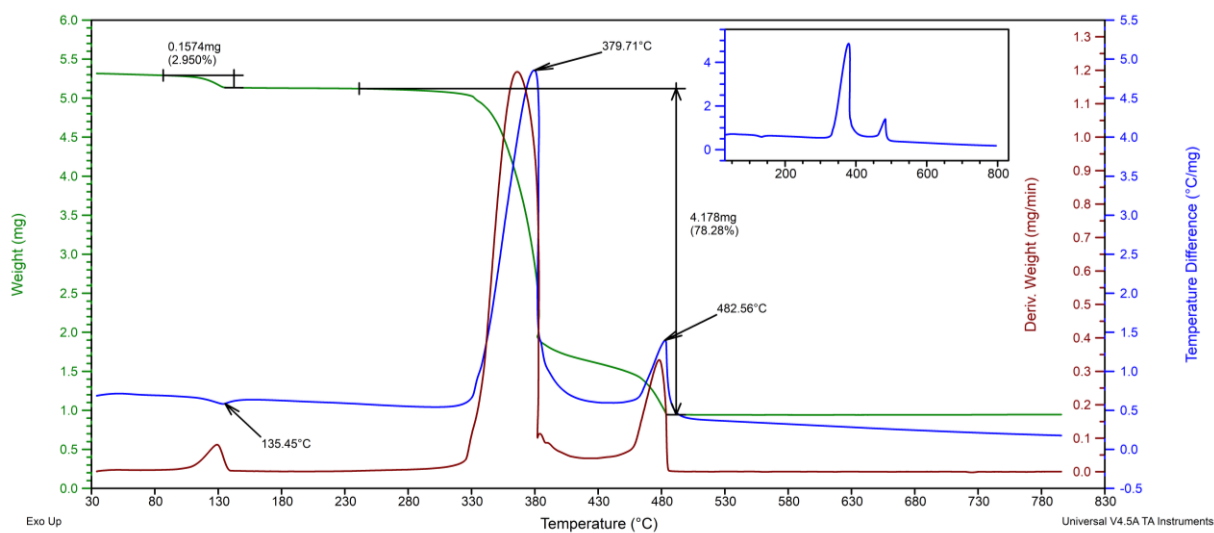


Figura 49 - Comportamento térmico da amostra pH06CoFe à 10 °C min⁻¹ em ar
Fonte: Autoria própria (2019).

A primeira etapa com perda de 0,1574 mg ou 2,950% e é registrada na faixa de 86,554 a 142,50 °C e é atribuída a desidratação do quelato, com pico endotérmico na curva DTA em 135,45 °C. A segunda etapa de perda significativa ocorre entre 241,30 a 491,63 °C. Observando-se a curva DTG é possível identificar que ocorreu duas etapas de perdas de massa consecutivas e por esse motivo será analisado como uma única etapa tendo um

total de perda de 4,178 mg ou 78,25 % e com os picos na DTA em 379,74 e 482,78 °C. Essa perda de massa pode-se atribuir à decomposição oxidativa do composto sem água.

A Figura 50, apresenta as curvas TGA, DTG e DTA para amostra pH06CoFe e submetida a análise térmica com razão de aquecimento de 20 °C min⁻¹ e atmosfera de ar sintético.

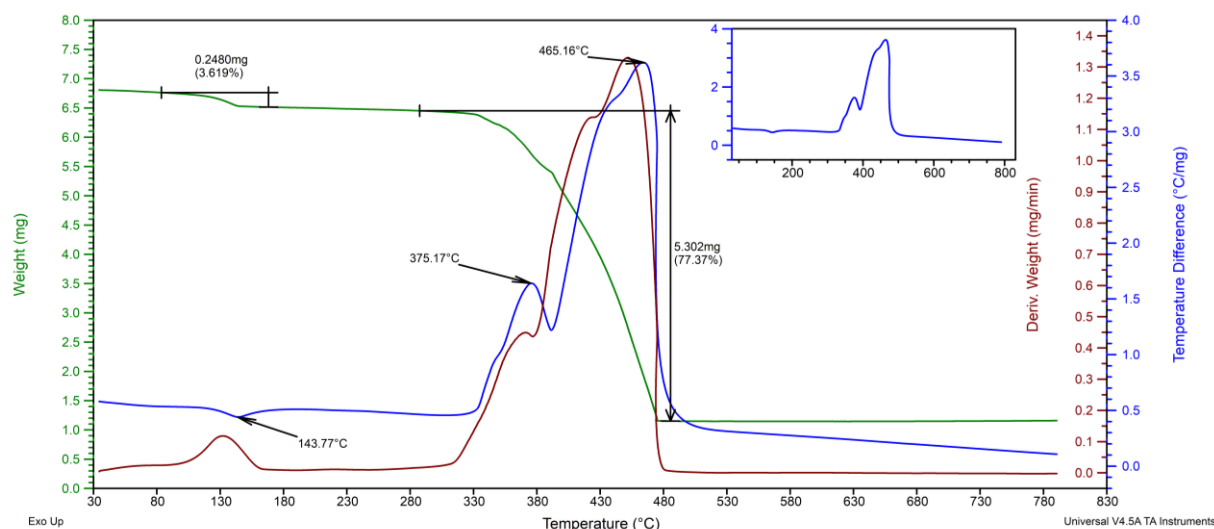


Figura 50 - Comportamento térmico da amostra pH06CoFe à 20 °C min⁻¹ em ar
Fonte: Autoria própria (2019).

Na faixa de 83,52 a 168,21 teve uma perda de massa de 0,2480 ou 3,619%. Pode-se relacionar essa variação na massa com a desidratação do composto, uma vez que o fenômeno ocorreu com absorvendo energia, o que é evidenciado na curva DTA com um pico endotérmico em 143,77 °C. Uma segunda etapa é observada em torno de 287,45 à 485,58. É possível visualizar que ocorreram duas perdas de massa consecutivas, que serão analisados como uma única etapa. A variação de massa foi de 5,302 mg ou 77,37% com picos endotérmicos na curva DTA em 375,17 e 465,16 °C que são atribuídos a decomposição oxidativa do composto livre de água.

A Figura 51, apresenta as curvas TGA, DTG e DTA para amostra pH09CoFe e submetida a análise térmica na razão de aquecimento de 5 °C min⁻¹ e em atmosfera de ar.

Observa-se que na faixa de 71,42 a 123,60 °C uma perda de massa de 0,1579 mg ou 2,979% que é referente a perda de água que é evidenciada pelo pico endotérmico na DTA em 116,54 °C. A segunda etapa ocorre entre 270,81 a 372,90 com perda de 3,956 mg ou 75,23% com pico exotérmico na curva DTA 363,83 °C que é referente a decomposição oxidativa do composto anidro.

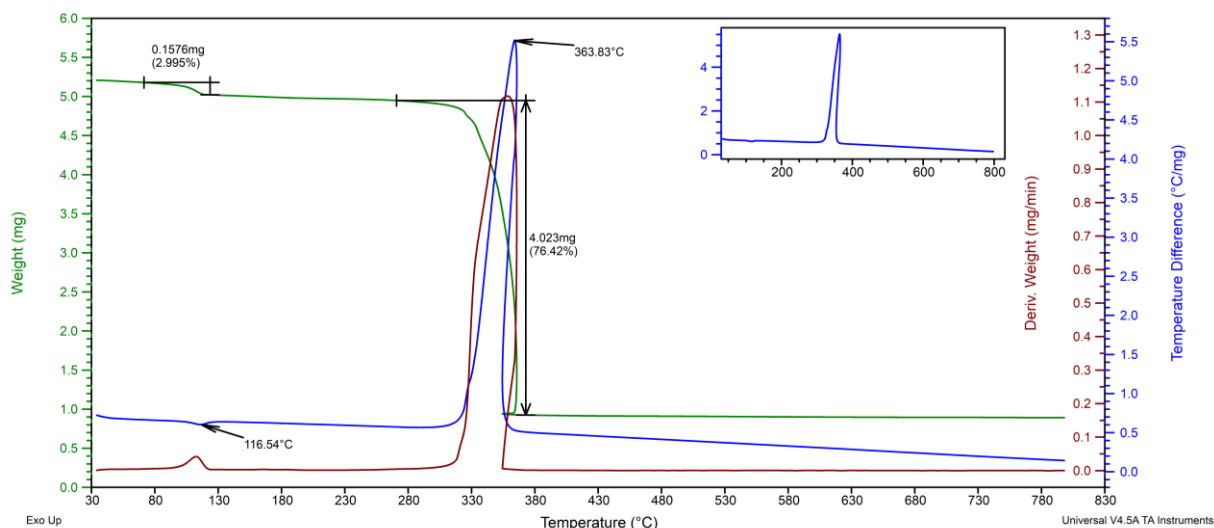


Figura 51 - Comportamento térmico da amostra pH09CoFe à 5 °C min⁻¹ em ar
Fonte: Autoria própria (2019).

A Figura 52, apresenta as curvas TGA, DTG e DTA para amostra pH09CoFe e submetida a análise térmica na razão de aquecimento de 10 °C min⁻¹ em atmosfera de ar sintético.

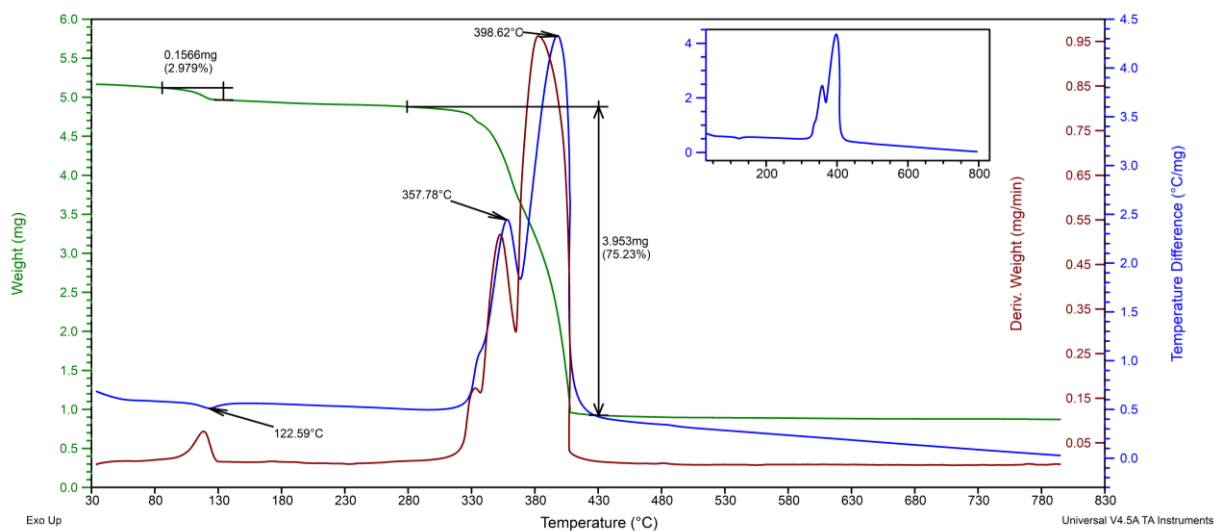


Figura 52 - Comportamento térmico da amostra pH09CoFe à 10 °C min⁻¹ em ar
Fonte: Autoria própria (2019).

Observa-se uma perda de massa de 0,1566 mg ou 2,979% na faixa de 85,79 à 134,18 °C que é atribuída a perda de água com pico endotérmico na curva DTA em 122,59 °C. A segunda etapa ocorre entre 279,13 a 430,38 °C com uma perda de 3,953 mg ou 75,23%. Observa-se na curva DTA dois picos exotérmicos em 357,78 e 398,62 °C. Pelo

fato de serem etapas consecutivas será tratada como uma única etapa que se refere a decomposição oxidativa do composto anidro.

A Figura 53, apresenta as curvas TGA, DTG e DTA para amostra pH09CoFe e submetida a análise térmica na razão de aquecimento de 20 °C min^{-1} em atmosfera de ar sintético.

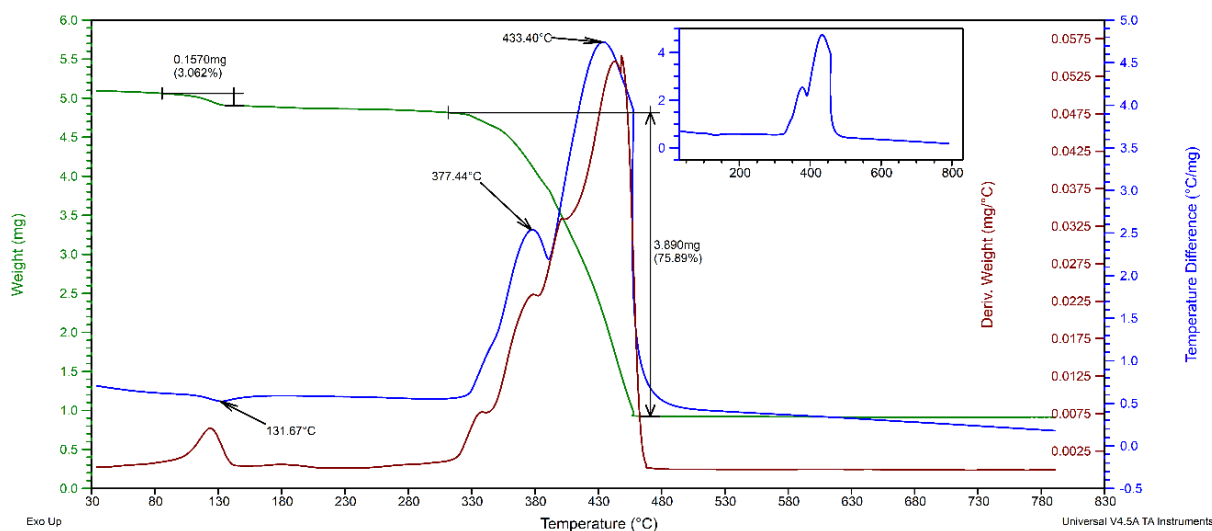


Figura 53 - Comportamento térmico da amostra pH09CoFe à 20 °C min^{-1} em ar
Fonte: Autoria própria (2019).

Observa-se uma perda de massa de 0,1570 mg ou 3,062% na faixa de 85,79 a 142,50 °C com pico exotérmico na curva DTA 131,67 °C que é referente a perda de água. A segunda etapa entre 311,65 a 471,21 °C com perda de 3,890 mg ou 75,89% com picos na DTA. Pela análise das curvas é possível verificar que ocorrem duas etapas de perda de massa com picos na DTA.

Em todas as amostras, o primeiro pico da curva DTA, foi associado a saída de água, observa-se que ocorre um deslocamento do pico para temperaturas maiores, as passo que se aumenta a taxa de aquecimento.

Por meio de cálculos determinou-se a quantidade de água presente nas amostras pH06CoFe e pH09CoFe sendo igual a dois. Essa constatação é muito importante, uma vez que foi proposto no mecanismo (Figura 22) em que o cobalto se coordenaria com o agente quelante em uma estrutura trasplanar nas posições equatorial juntamente com duas moléculas de água nas posições axiais. Então essas duas moléculas de água observadas por análise térmica são atribuídas ao quelato de cobalto.

Na Tabela 8 é apresentado os dados das curvas TGA, DTG e DTA para as amostras pH06CoFe e pH09CoFe respectivamente.

Tabela 8 - Dados das curvas TGA/DTG e DTA (Ar sintético)

Amostra	Razão de Aquecimento	Massa Inicial (mg)	TG Δm (mg)	T (°C)	DTA	
					Endo. (°C)	Exo. (°C)
pH06CoFe	5 °C min ⁻¹	5,2060	-0,1556	88,05 - 133,43	125,14	
			-4,0670	238,54 - 482,81		360,87
						365,55
	10 °C min ⁻¹	5,3150	-0,1638	86,54 - 142,50	133,18	
			-4,1780	241,30 - 491,63		379,74
						482,78
20 °C min ⁻¹	6,806	-0,2556	83,52 - 168,21	144,52		
		-5,3190	287,45 - 485,58		375,93	
					463,65	
pH09CoFe	5 °C min ⁻¹	5,2080	-0,1612	71,42 - 123,60	115,03	
			-4,0400	270,81 - 372,90		364,59
			-0,1786	85,79 - 134,18	122,59	
	10 °C min ⁻¹	5,1666	-3,9870	279,13 - 430,38		357,78
						379,10
			-0,1843	85,79 - 142,50	132,59	
20 °C min ⁻¹	5,0940	-3,938	311,65 - 471,21		378,16	
					434,06	

Fonte: Autoria própria (2019).

As Figuras 54 e 55, apresentam as curvas TGA, DTG e DTA para as amostras sintetizada em pH 6 e 9 quando submetidas a análise térmica na razão de aquecimento de 20 °C min⁻¹ e sob atmosfera de nitrogênio.

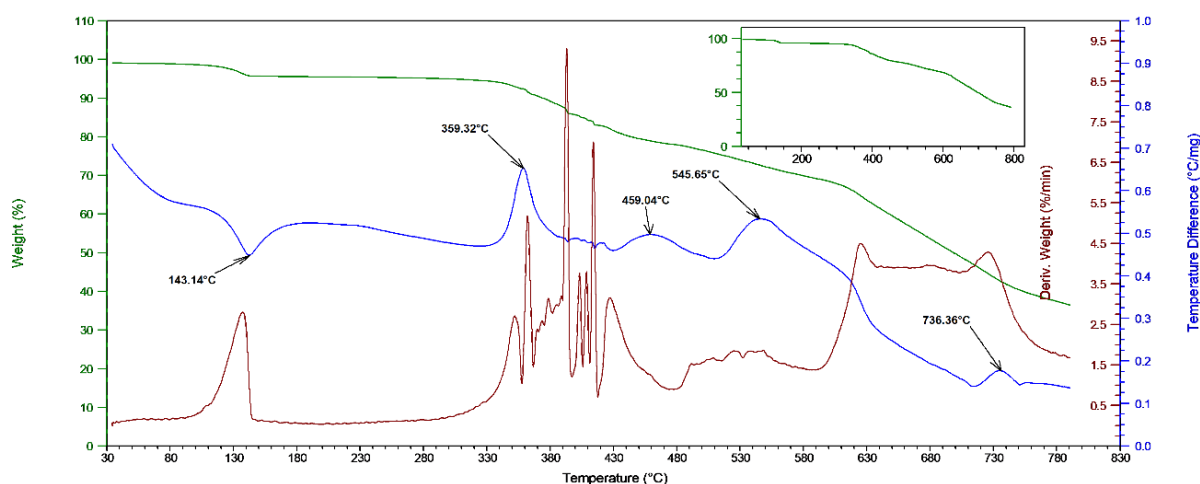


Figura 54 - Comportamento térmico da amostra pH06CoFe à 20 °C min⁻¹ em N₂

Fonte: Autoria própria (2019).

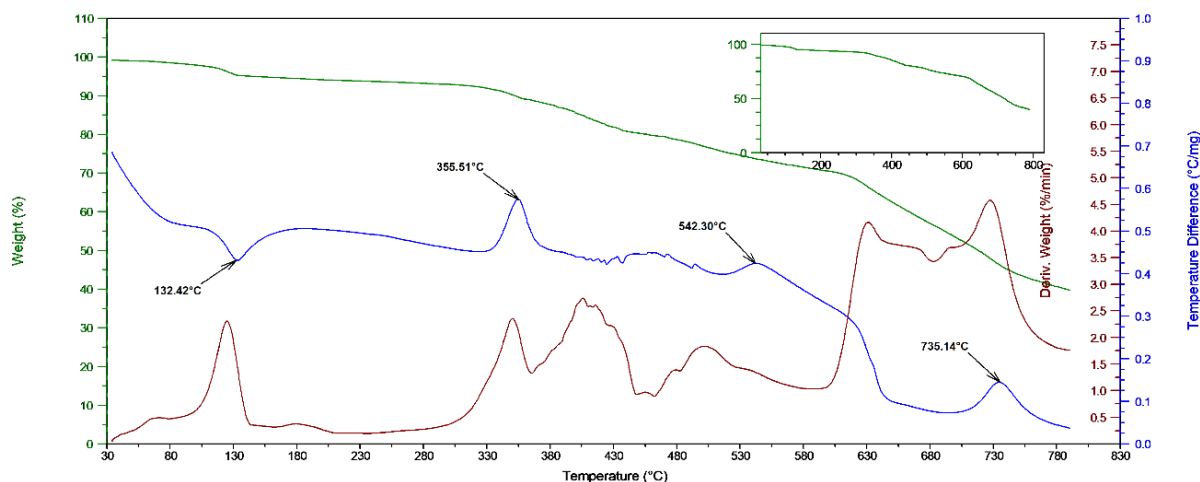


Figura 55 - Comportamento térmico da amostra pH09CoFe à 20 °C min⁻¹ em N₂
 Fonte: Autoria própria (2019).

Em atmosfera de nitrogênio a decomposição não foi completa até a temperatura estudada, além de ser bem diferente decomposição em atmosfera de ar sintético. Na curva DTA observa-se um pico endotérmico em 143,14 e 132,42 °C para a amostra pH06CoFe e pH06CoFe. Esse pico foi relacionado a perda de água. Após a temperatura de 290 °C observa-se vários picos exotérmicos que estão relacionados a decomposição oxidativa do composto anidro.

Na Figura 56 são apresentadas as curvas TGA das amostras pH06CoFe e pH09CoFe sob atmosfera de ar sintético e em diferentes razões de aquecimento.

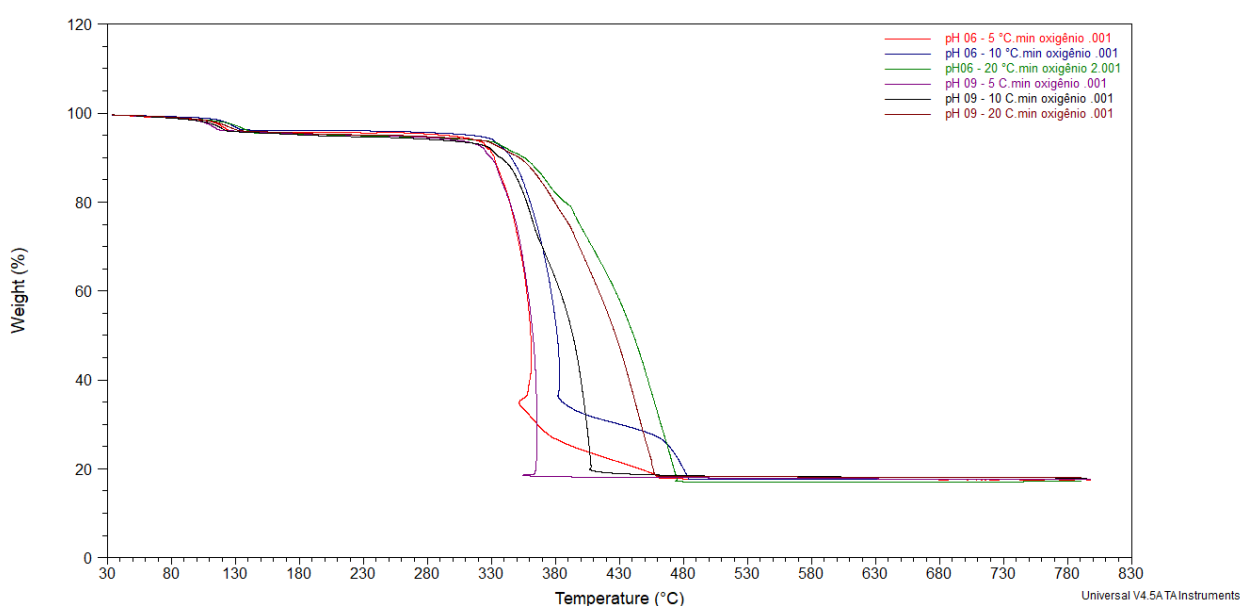


Figura 56 - Curva TGA das amostras pH06CoFe e pH09CoFe
 Fonte: Autoria própria (2019).

Com base na Figura 56, é possível perceber que em todas as razões de aquecimento a decomposição foi completa e que independente do pH ocorre a formação de um mesmo produto. Observa-se ainda, que os precipitados sintetizados em pH 9 tem temperatura final de perda de massa menor do que aqueles produzidos em pH 6. Com relação taxa de aquecimento, em ambos pHs observa-se que as menores temperaturas finais de perda de massa ocorreram quando a taxa de aquecimento foi de $5\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$. Além, de não ser possível observar nenhuma variação de massa ou evento térmico após a decomposição final do quelato.

5.4 CARACTERIZAÇÃO DO ÓXIDO EM DIFERENTES TEMPERATURAS

5.4.1 Difractometria de Raios X

Após a calcinação os óxidos obtidos foram analisados por difratometria de raios-x. As Figuras 57 e 58 referem-se aos difratogramas obtidos para as amostras pH06-500, pH06-600, pH06-700, pH09-500, pH09-600 e pH09-700. Além das fichas cristalográficas da CoFe_2O_4 , Fe_2O_3 e do CoO .

Todas as amostras calcinadas apresentaram picos de difração característicos da CoFe_2O_4 cuja a estrutura cristalina é do tipo CFC. Os planos cristalográficos observados para o espinélio foram indexados à ficha JCPDS nº 00-022-1086.

Além da CoFe_2O_4 é possível identificar a presença de uma segunda fase cujo os planos cristalográficos foram indexados a ficha JCPDS nº 01-084-0307 a qual corresponde ao $\alpha\text{Fe}_2\text{O}_3$ de estrutura cristalina romboédrica. A formação desta fase foi observada também em trabalhos de Khandekar, et al., (2011), Sajjia, et al., (2010), e Hosni, et al., (2017) em que obtiveram além do Fe_2O_3 uma mistura de óxidos de cobalto.

Como a quantidade de Fe/Co na ferrita é de 2:1 e se considerou essa estequiometria nos cálculos para a síntese era de se esperar a identificação de uma terceira fase nos difratogramas que correspondesse a algum óxido de cobalto. Dentre os possíveis óxidos observou-se apenas a presença de picos de difração característicos ao CoO , cujo os planos cristalográficos foram indexados a ficha JCPDS nº 01-070-2855. A formação do Fe_2O_3 e do CoO é um indicativo de que a reação não foi completa até as temperaturas de $700\text{ }^{\circ}\text{C}$.

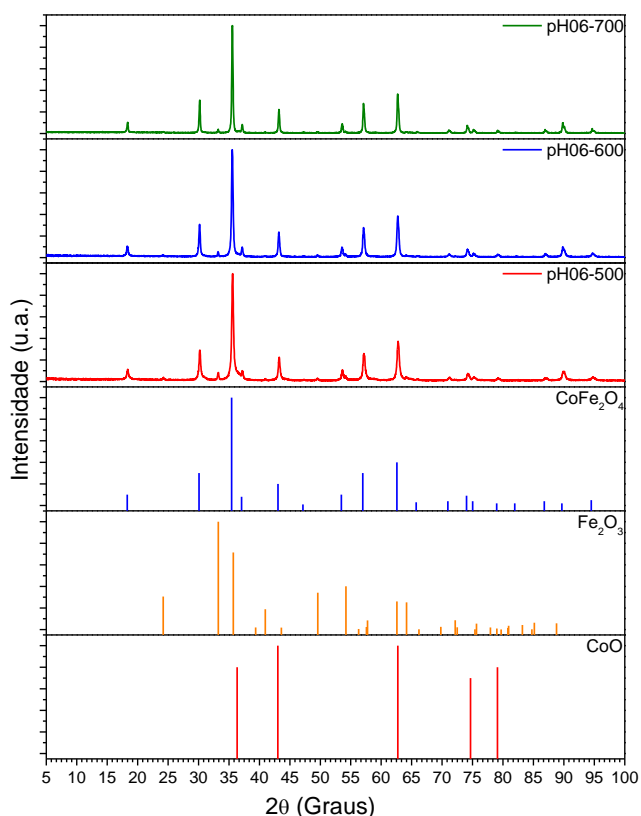


Figura 57 - Difrátogramas das amostras sintetizadas em pH 6

Fonte: Aatoria própria (2019).

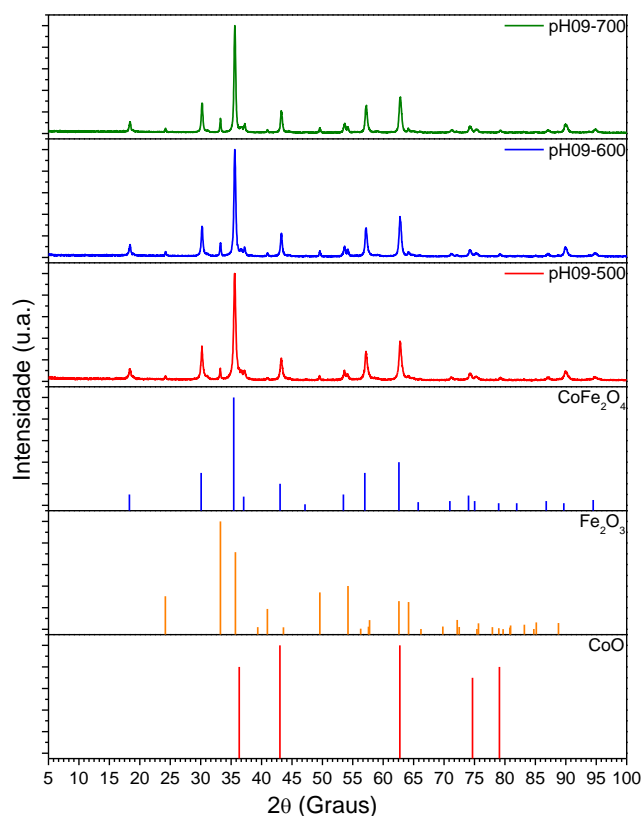


Figura 58 - Difrátogramas das amostras sintetizadas em pH 9

Fonte: Aatoria própria (2019).

No trabalho de Khandekar, et al., (2011) observou-se que um aumento na temperatura de calcinação é acompanhado pela diminuição dos picos correspondentes ao Fe_2O_3 em consequência da formação da CoFe_2O_4 pura. Com intuito de obter somente a CoFe_2O_4 calcinou-se as amostras pH06CoFe e pH09CoFe até 1200 °C, nas mesmas condições de trabalho das demais amostras calcinadas. Das Figuras 59 a 68 são apresentados os difratogramas obtidos nas diferentes temperaturas além da carta cristalográfica da CoFe_2O_4 .

Observando as Figuras 59 à 68 fica nítido que com o aumento da temperatura forma-se apenas a CoFe_2O_4 . No entanto, ao passo que ocorre uma elevação da temperatura é observado também um aumento no tamanho das partículas como descrito por Hosni, et al., (2017), Gharagozlou, (2009) e Swatsitang, et al., (2016).

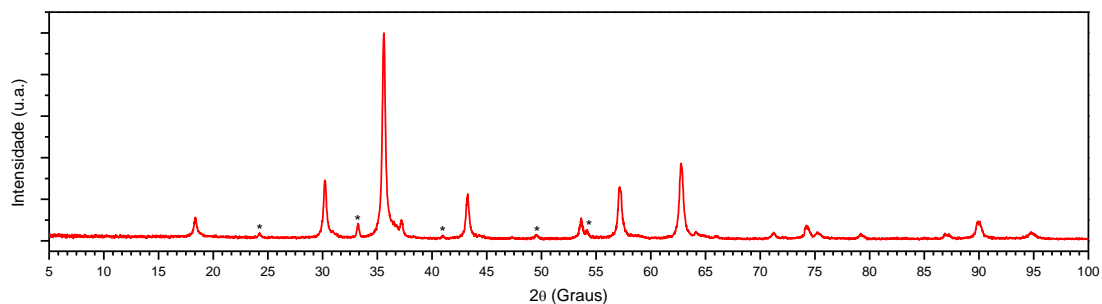


Figura 59 - Difratoograma da amostra pH06-500

Fonte: Autoria própria (2019).

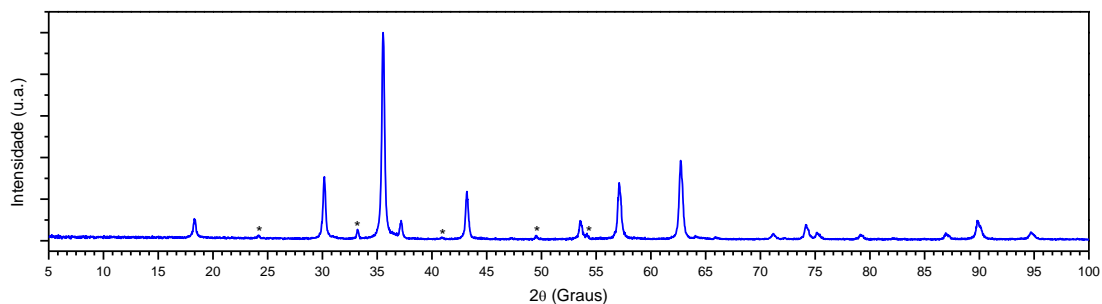


Figura 60 - Difratoograma da amostra pH06-600

Fonte: Autoria própria (2019).

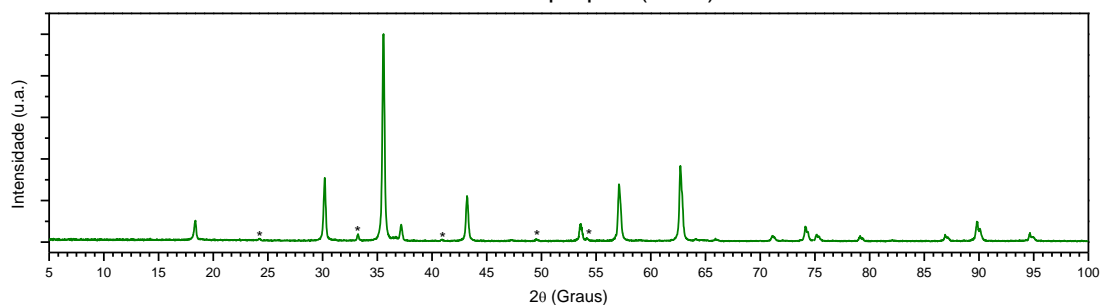


Figura 61 - Difratoograma da amostra pH06-700

Fonte: Autoria própria (2019).

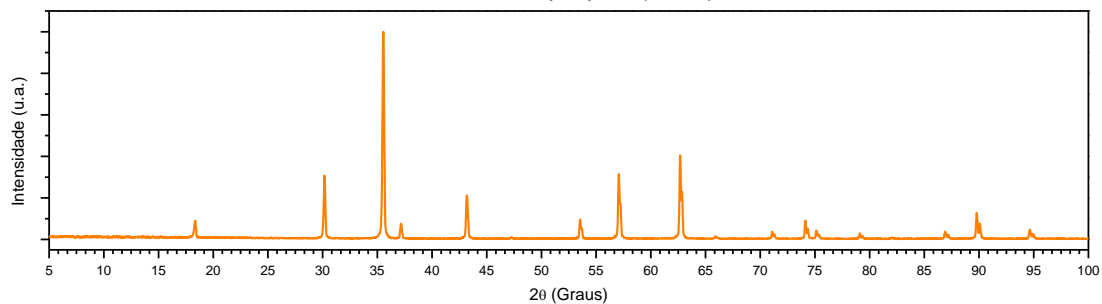


Figura 62 - Difratoograma da amostra pH06-1200

Fonte: Autoria própria (2019).

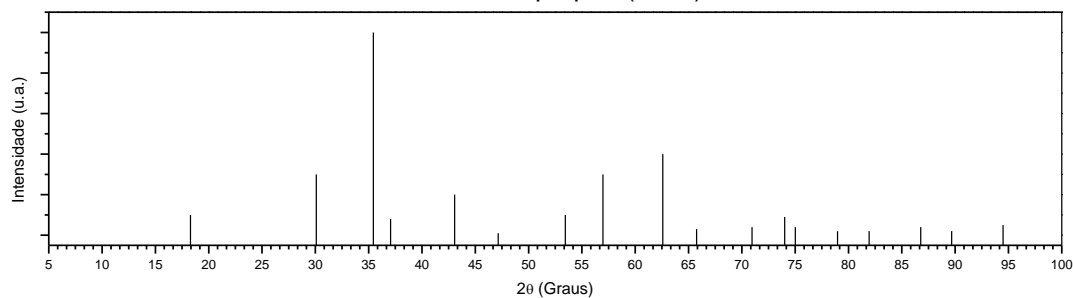


Figura 63 - Carta da CoFe_2O_4 - JCPDS 00-22-1086

Fonte: Autoria própria (2019).

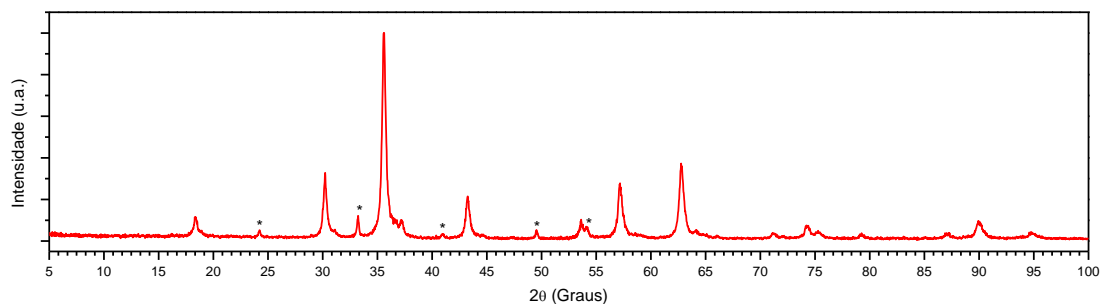


Figura 64 - Difratoograma da amostra pH09-500
Fonte: Autoria própria (2019).

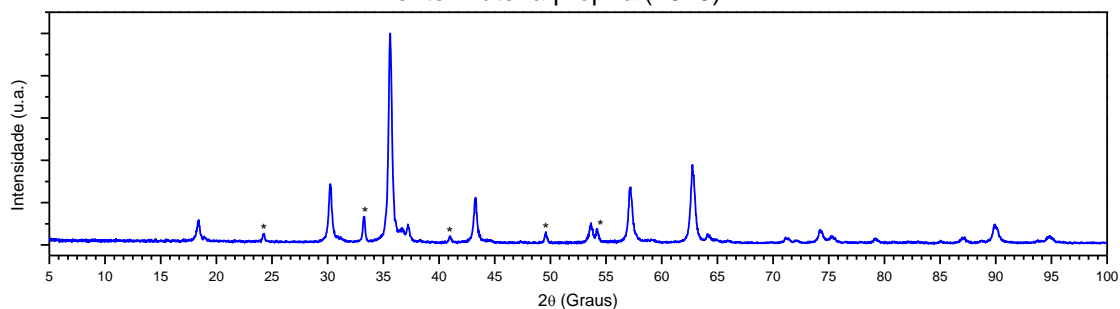


Figura 65 - Difratoograma da amostra pH09-600
Fonte: Autoria própria (2019).

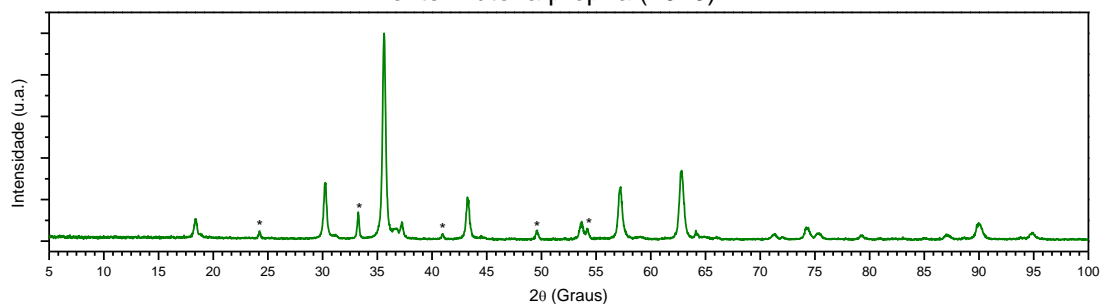


Figura 66 - Difratoograma da amostra pH09-700
Fonte: Autoria própria (2019).

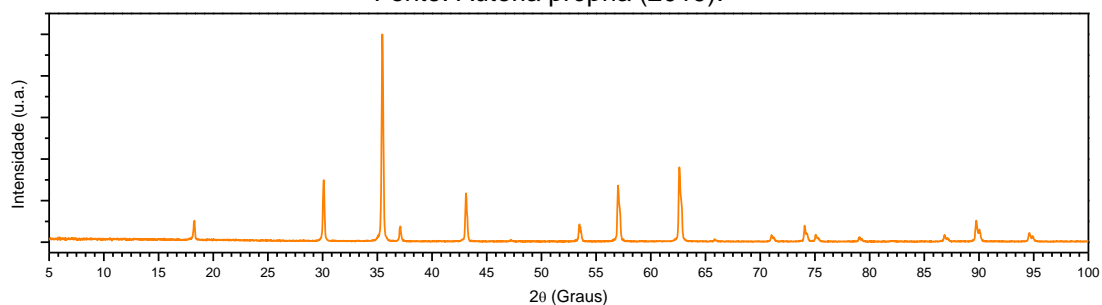


Figura 67 - Difratoograma da amostra pH09-1200
Fonte: Autoria própria (2019).

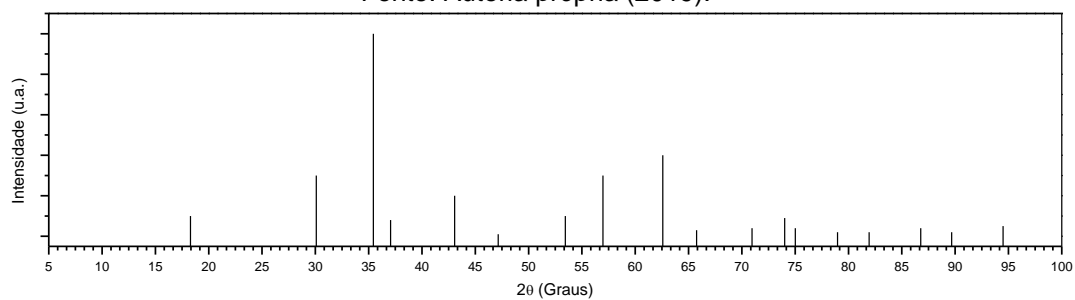


Figura 68 - Carta da CoFe_2O_4 - JCPDS 00-22-1086
Fonte: Autoria própria (2019).

O tamanho do cristalito dos compostos sintetizado foi determinado pela fórmula de Scherrer que está representada pela Equação 10.

$$d = \frac{0,94 \lambda}{FWHM \cos \theta} \quad (10)$$

Onde: d representa o tamanho do cristalito; λ o comprimento de onda incidente; FWHM a largura em meia altura do pico mais intenso (3 1 1); θ o Ângulo de Bragg e 0,94 representa a constante de proporcionalidade.

Com o aumento da temperatura percebeu-se aumento da cristalinidade, pois os picos ficaram mais nítidos, estreitos e com intensidade maior. Na Figura 69 é comparado o tamanho dos cristalitos em função do aumento da temperatura e a variação de pH.

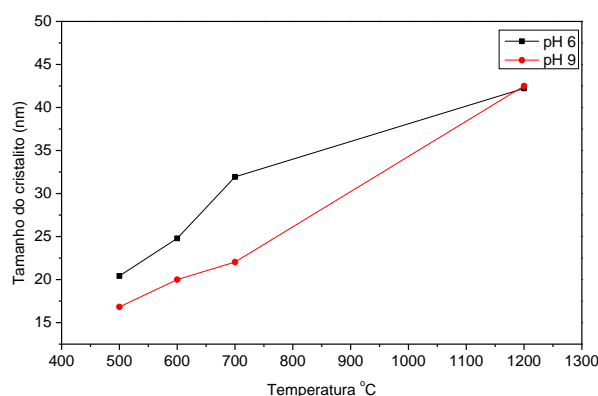


Figura 69 - Tamanho do cristalito em função da temperatura
Fonte: Autoria própria (2019).

Com base na Figura 69, percebe-se que com o aumento da temperatura proporciona um acréscimo no tamanho dos cristalitos e em relação ao pH observa-se que até a temperatura de 700 °C os compostos sintetizados em pH 9 tem tamanho menor do que aqueles produzidos em pH 6, no entanto na temperatura de 1200 °C os compostos sintetizados em diferentes pHs tem praticamente o mesmo tamanho de cristalito.

Concluir-se que a formação da CoFe_2O_4 por meio da decomposição térmica de quelatos é possível, no entanto, para obtenção do composto puro depende da temperatura final de calcinação. Além do mais, o método mostrou-se ser capaz de produzir partículas relativamente pequenas mesmo em temperaturas elevadas, como por exemplo, na temperatura de 700 °C o tamanho do cristalito foi de 31,93 nm e 22,03 nm para as amostras

pH06-700 e pH09-700 respectivamente, sendo que em outras metodologias como método polimérico obtiveram partículas com tamanho próximo de 110 nm no trabalho de Gharagozlou, et al., (2009) quando calcinado em 700 °C, 80 nm no trabalho de Swatsitang, et al., (2016) quando calcinado em 800 °C e pelo método de co-precipitação próximo de 120 nm no trabalho de Hosni, et., (2017).

5.4.2 Espectroscopia RAMAN

Os compostos calcinados nas temperaturas de 500, 600 e 700 °C foram caracterizados pela espectroscopia Raman. Das Figuras 70 a 75 apresentam os espectros obtidos para as amostras pH06- 500, pH06-600, pH06-700, pH09-500, pH09-600 e pH09-700 respectivamente.

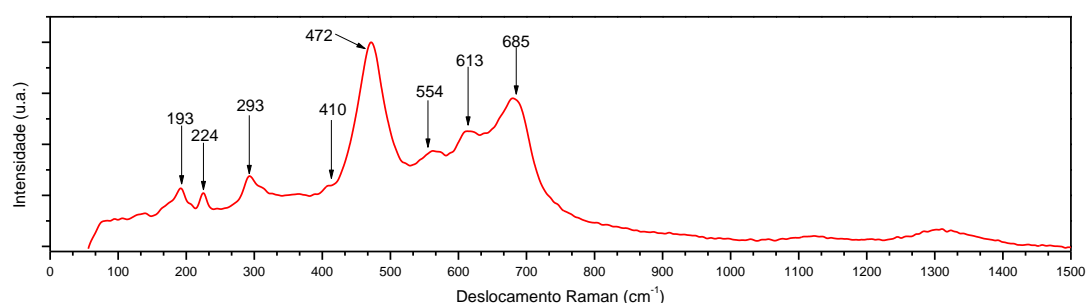


Figura 70 - Espectro Raman da amostra pH06-500
Fonte: Autoria própria (2019).

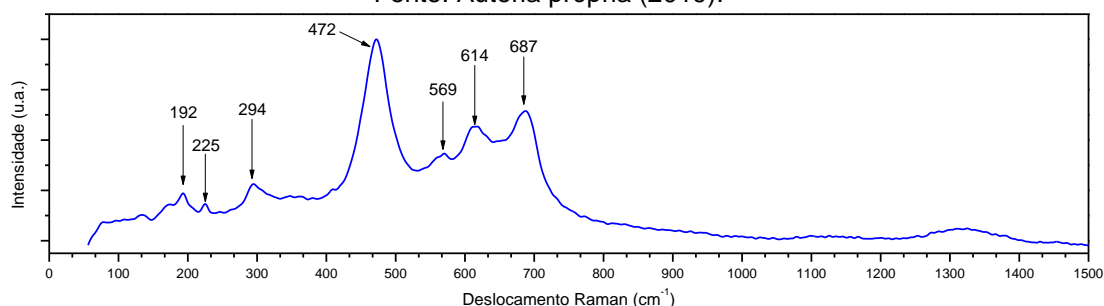


Figura 71 - Espectro Raman da amostra pH06-600
Fonte: Autoria própria (2019).

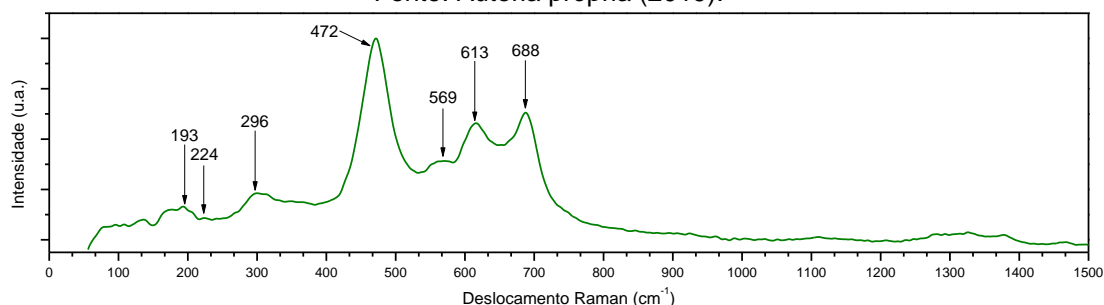


Figura 72 - Espectro Raman da amostra pH06-700
Fonte: Autoria própria (2019).

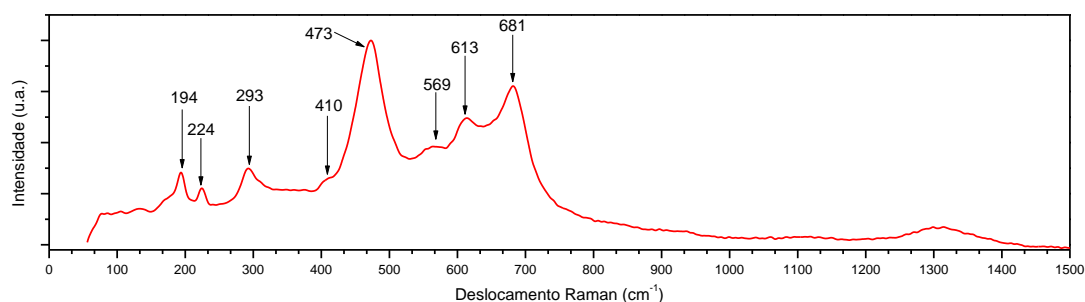


Figura 73 - Espectro Raman da amostra pH09-500
Fonte: Autoria própria (2019).

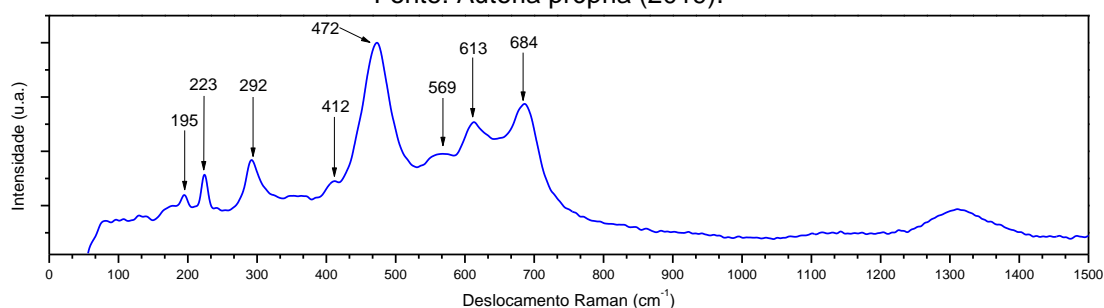


Figura 74 - Espectro Raman da amostra pH09-600
Fonte: Autoria própria (2019).

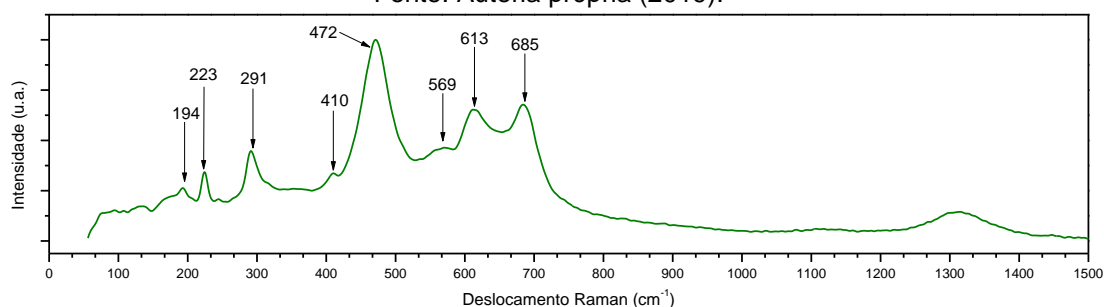


Figura 75 - Espectro Raman da amostra pH09-700
Fonte: Autoria própria (2019).

Com base nos difratogramas observou-se que até a temperatura de 700 °C, formou além da CoFe_2O_4 , impurezas como Fe_2O_3 e CoO . Desta maneira, buscou-se identificar a presença de bandas relativas a cada uma das fases indicada pela análise de difratometria de raios-X.

Segundo o estudo de Ravindra, et al., (2014) em que trabalhou com nanocristais de CoO em diferentes temperaturas relatou três modos de vibração para o CoO , sendo um do tipo ombro de baixa intensidade em 489 cm^{-1} e dois picos de forte intensidade em 540 e 690 cm^{-1} que estão associados a modos de vibração E_g , T_{2g} e A_{1g} respectivamente.

Já para o $\alpha\text{Fe}_2\text{O}_3$ no trabalho de Faria, et al., (1997) foram relatados sete modos de vibração sendo dois modos A_{1g} localizados em 225 e 489 cm^{-1} e cinco modos E_g localizados em 247 , 293 , 299 , 412 e 613 cm^{-1} .

Para a CoFe_2O_4 no trabalho de Singh e Munjal (2015) é relatado a identificação de cinco picos para a ferrita sedo dois A_{1g} localizados em 682 e 624 cm^{-1} , dois T_{2g} em 468 e 186 cm^{-1} e um E_{2g} em 306 cm^{-1} de forma semelhante foi observado também nos estudos de Özdiñçer, et al., (2017).

No presente trabalho foi possível identificar a maioria dos modos de vibração relativo as fases observadas nos difratogramas. Sendo que, dos três modos de vibração para o CoO identificou-se apenas dois. Um em 554 cm^{-1} (E_g) e o outro em $685 \pm 4\text{ cm}^{-1}$ (A_{1g}). Já para o Fe_2O_3 dos sete modos de vibração constatou-se somente quatro, sendo eles: Em 224 cm^{-1} (A_{1g}), 293 cm^{-1} (E_g), 410 cm^{-1} (E_g) e em 613 cm^{-1} (E_g). E para a CoFe_2O_4 , dos cinco modos de vibração existentes foi possível designar apenas três, sendo eles: Em 193 cm^{-1} (T_{2g}), 472 cm^{-1} (T_{2g}) e em $685 \pm 4\text{ cm}^{-1}$ (A_{1g}). Os outros modos de vibração não foram observados pelo fato de terem baixa intensidade em relação a banda de maior impetuosidade.

Com relação as amostras sintetizadas em pH 6 observa-se que com a elevação da temperatura as bandas associadas ao Fe_2O_3 (224 , 293 e 613 cm^{-1}) tem sua intensidade diminuída indicando que em pH 6 o aumento da temperatura favorece o desaparecimento da fase Fe_2O_3 em consequência da formação da CoFe_2O_4 . No entanto, o mesmo não é observado para os compostos sintetizados em pH 9, pois ao comparar a amostra pH09-500 com a amostra pH09-600 ocorre um aumento na intensidade destas bandas, enquanto que se comparar as amostras pH-600 com pH-700 se tem um pequeno decréscimo. Indicando que até temperatura de $700\text{ }^\circ\text{C}$, para as amostras sintetizadas em pH 9 a elevação da temperatura não corresponde ao consumo de Fe_2O_3 de forma tão linear quanto nas amostras sintetizadas em pH 6, além de estar de acordo com o observado nos difratogramas.

5.4.3 Espectroscopia Mössbauer

Nas Figuras 76, 77e 78 são apresentados os espectros de EM para as amostras pH06-500, pH06-600 e pH06-700 respectivamente e na Tabela 9 os parâmetros hiperfinos observados para essas amostras.

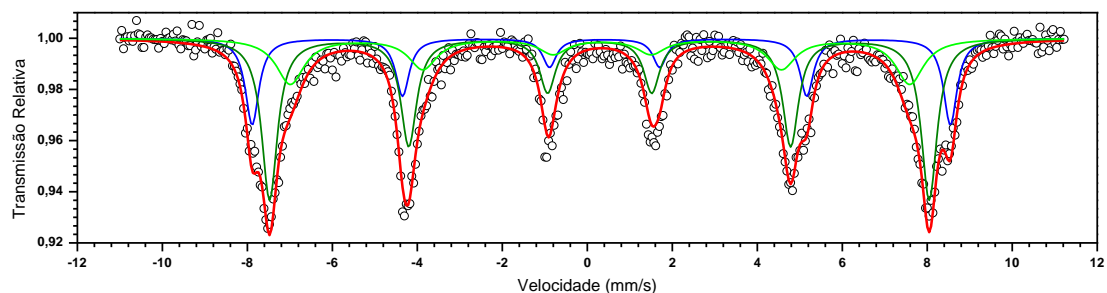


Figura 76 - Espectro Mössbauer da amostra pH06-500
Fonte: Autoria própria (2019).

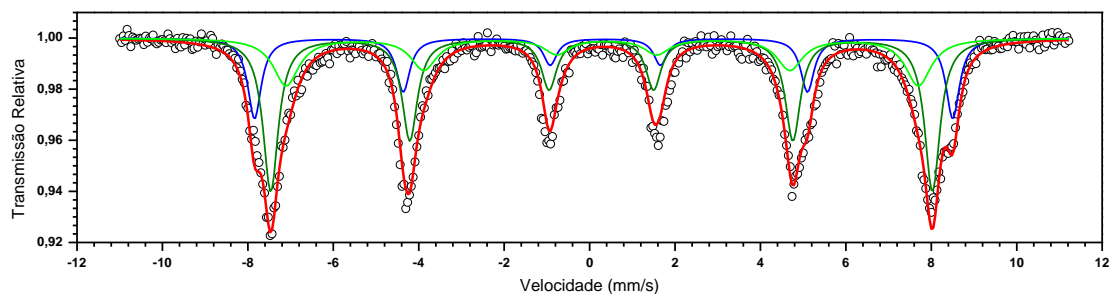


Figura 77 - Espectro Mössbauer da amostra pH06-600
Fonte: Autoria própria (2019).

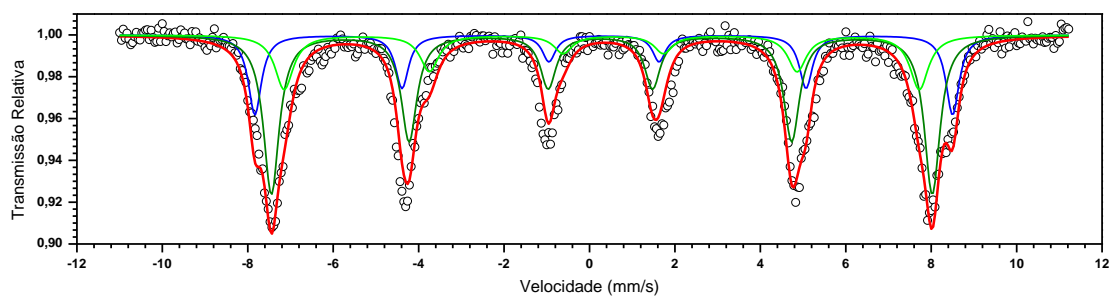


Figura 78 - Espectro Mössbauer da amostra pH06-700
Fonte: Autoria própria (2019).

Tabela 9 - Parâmetros hiperfinos das amostras sintetizadas em pH 6

	Sub-espect.	Γ (mm/s)	IS (mm/s)	QS (mm/s)	Bhf (T)	A (%)
pH6-500	Fe ₂ O ₃	0,39	0,37	-0,08	50,9	23,5
	CoFeO ₄ (B)	0,45	0,29	-0,01	48,1	50,9
	CoFeO ₄ (A)	0,80	0,32	-0,05	45,2	25,6
pH6-600	Fe ₂ O ₃	0,38	0,35	-0,04	50,7	23,4
	CoFeO ₄ (B)	0,43	0,28	0,01	48,0	50,3
	CoFeO ₄ (A)	0,73	0,35	-0,11	45,9	26,3
pH6-700	Fe ₂ O ₃	0,37	0,34	-0,01	50,6	23,1
	CoFeO ₄ (B)	0,44	0,27	0,03	48,0	54,8
	CoFeO ₄ (A)	0,52	0,42	-0,27	46,1	22,1

Fonte: Autoria própria (2019).

Nas Figuras 79, 80 e 81 são apresentados os espectros de EM para as amostras pH09-500, pH09-600 e pH09-700 respectivamente e na Tabela 10 os parâmetros hiperfinos observados para essas amostras.

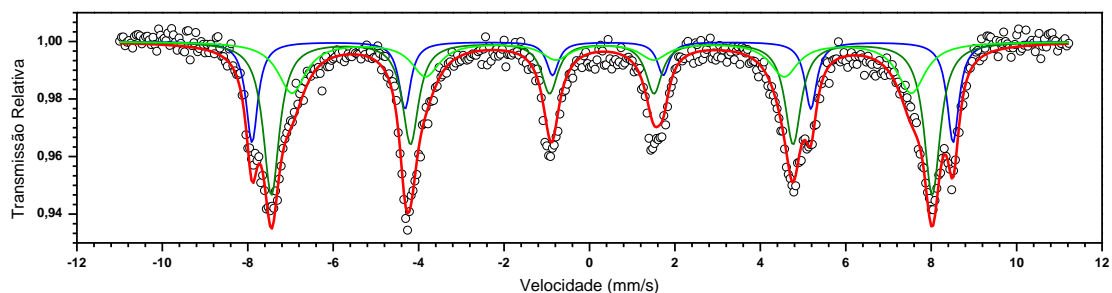


Figura 79 - Espectro Mössbauer da amostra pH09-500
Fonte: Autoria própria.

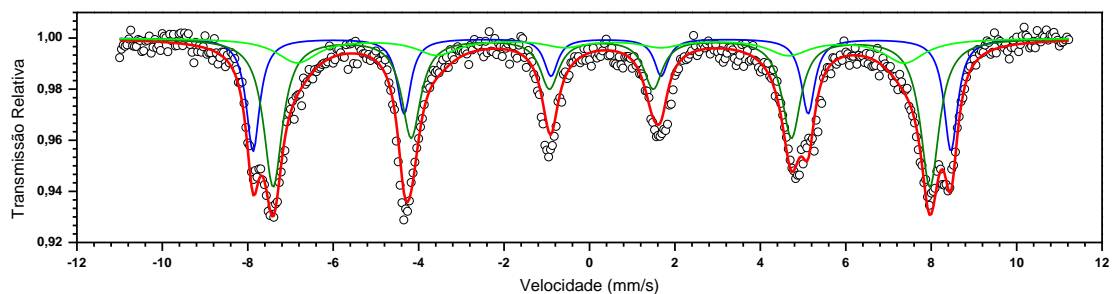


Figura 80 - Espectro Mössbauer da amostra pH09-600
Fonte: Autoria própria.

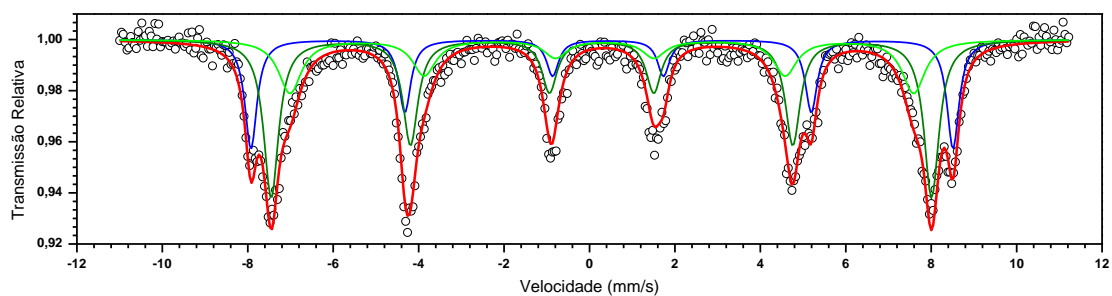


Figura 81 - Espectro Mössbauer da amostra pH09-700
Fonte: Autoria própria.

Tabela 10 - Parâmetros hiperfinos das amostras sintetizadas em pH 9

	Sub-espect.	Γ (mm/s)	IS (mm/s)	QS (mm/s)	Bhf (T)	A (%)
pH9-500	Fe ₂ O ₃	0,34	0,37	-0,13	50,9	23,5
	CoFeO ₄ (B)	0,46	0,29	0,00	48,0	48,4
	CoFeO ₄ (A)	0,80	0,32	-0,07	45,0	28,2
pH9-600	Fe ₂ O ₃	0,39	0,34	-0,10	50,7	28,9
	CoFeO ₄ (B)	0,53	0,28	0,00	47,7	52,3
	CoFeO ₄ (A)	1,17	0,41	-0,28	44,1	18,8
pH9-700	Fe ₂ O ₃	0,34	0,36	-0,14	51,0	26,8
	CoFeO ₄ (B)	0,42	0,28	-0,01	47,9	48,1
	CoFeO ₄ (A)	0,65	0,32	-0,07	45,3	25,1

Fonte: Autoria própria (2019).

Tanto os espectros obtidos para as amostras sintetizadas em pH 6 quanto pH 9 com posterior calcinação em 500, 600 e 700 °C apresentaram de modo geral, bons perfis simétricos. Cada espectro de EM foi ajustado a três sextetos distintos em razão da disposição dos íons de Fe presentes nos diferentes sítios cristalográficos.

Os três sextetos são referentes a duas fases distintas, um para Fe_2O_3 e dois para a CoFe_2O_4 . Esses dois sextetos, representam a distinção entre os íons de Fe que estão em sítios cristalográficos diferentes. O subespectro com as linhas de maior vale (em verde escuro) e portanto com maior área relativa, foi atribuído ao íon de Fe localizado no sítio B (octaédrico) e o subespectro com menor vale (em verde claro) corresponde ao íon de Fe presente no sítio A (tetraédrico) da CoFe_2O_4 . O sexteto na posição intermediária (em azul) foi vinculado ao Fe_2O_3 . A identificação desse subespectro era esperado, uma vez que foi indicado por DRX e Raman a presença desta fase nos materiais sintetizados. E por fim, a linha associada aos pontos (em vermelho) é o ajuste matemático feito com base dos dados experimentais.

Todas as amostras sintetizadas apresentaram deslocamento isomérico (IS) entre 0,27 e 0,42 mm/s para o Fe_2O_3 , entre 0,27 e 0,29 mm/s para o sítio B e entre 0,32 e 0,42 mm/s para o sítio A na CoFe_2O_4 . Os valores observados para o IS sugerem que os íons de Fe presentes na estrutura dos óxidos têm estado de oxidação mais três, pois segundo Chandra, et al., (2017), valores de IS menores que 1 mm/s indicam que o ferro tem estado de oxidação mais três.

Para o parâmetro de desdobramento quadrupolar (QS) para todas as amostras sintetizadas observou-se ligeiras alterações com relação ao sítio tetraédrico CoFe_2O_4 . Os valores do desdobramento Magnético estão próximos com os dados da literatura tanto para a CoFe_2O_4 quanto do Fe_2O_3 .

5.4.4 Microscopia Eletrônica de Varredura

A morfologia dos compostos formados foi investigada por MEV. Na Figura 82 é apresentado as imagens obtidas para as amostras pH06-500 (a), pH06-600 (b) e pH06-700 (c) com ampliação de 2,5kx. Na Figura 83 as imagens obtidas para as amostras pH06-500 (a), pH06-600 (b) e pH06-700 (c) com ampliação de 30kx.

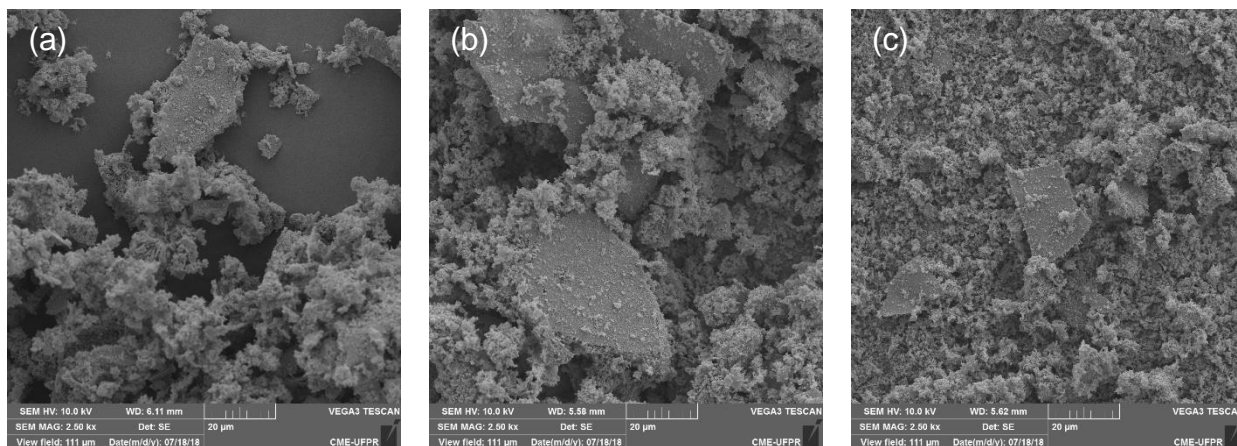


Figura 82 - Imagens de MEV para as amostras sintetizadas em pH 6 (2,5kx)
Fonte: Autoria própria (2019).

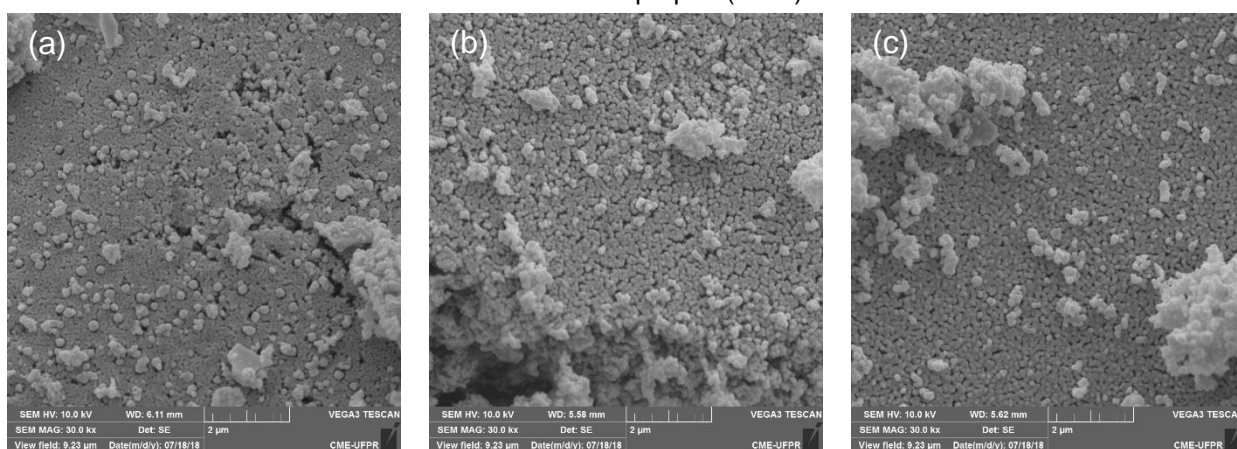


Figura 83 - Imagens de MEV para as amostras sintetizadas em pH 6 (30kx)
Fonte: Autoria própria (2019).

Na Figura 84 as imagens de MEV obtidas para as amostras pH09-500 (a), pH09-600 (b) e pH09-700 (c) com ampliação de 2,5kx e na Figura 85 as imagens obtidas para as amostras pH09-500 (a), pH09-600 (b) e pH09-700 (c) com ampliação de 30kx.

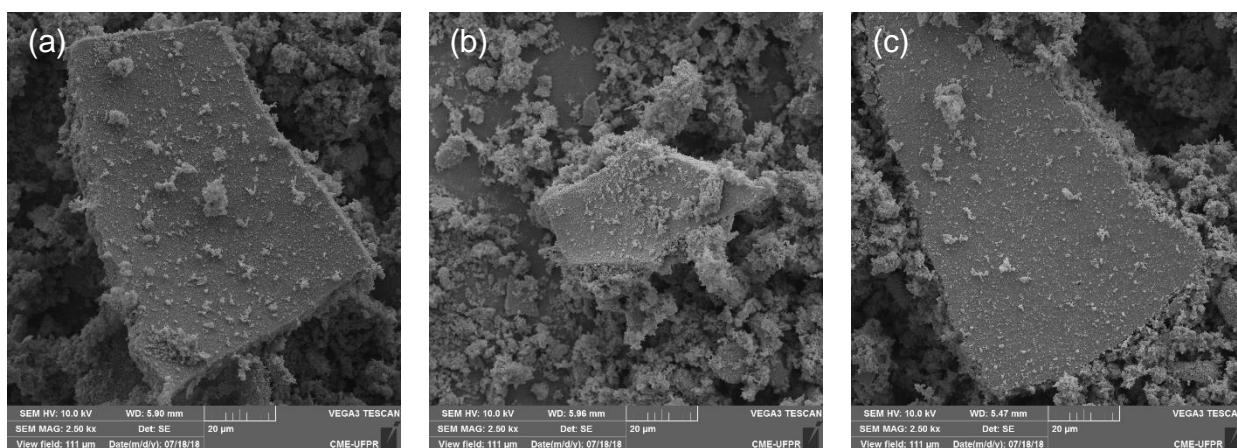


Figura 84 - Imagens de MEV para as amostras sintetizadas em pH 9 (2,5kx)
Fonte: Autoria própria (2019).

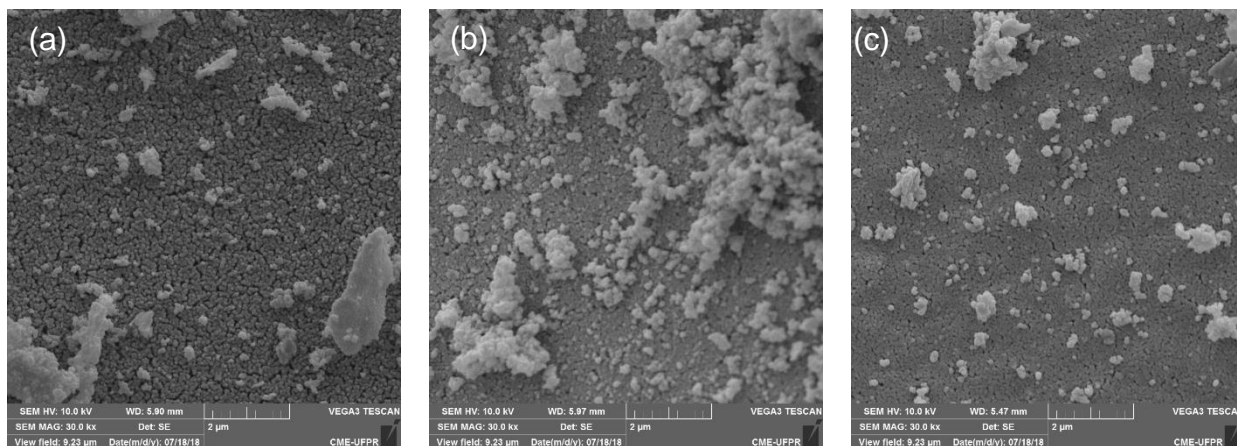


Figura 85 - Imagens de MEV para as amostras sintetizadas em pH 9 (30kx)
Fonte: Autoria própria (2019).

As imagens de MEV descrevem de modo geral até a temperatura de 700 °C a formação de policristais o que é justificado pela formação de várias fases distintas. Outra observação é que uma parte das partículas tem o aspecto de esferas com uma distribuição uniforme além de estarem bem próximas umas das outras. A outra parte das partículas formam uma espécie de aglomerados. Esse agrupamento pode ser em consequência da interação magnética da nanopartículas, como relatado por Hosni, et al., (2017) e Gharagozlou, et al., (2009).

Na Figura 86 é apresentado as imagens obtidas para as amostras pH06-1200 com ampliação de 2,5 (a), 12 (b) e 30kx (c).

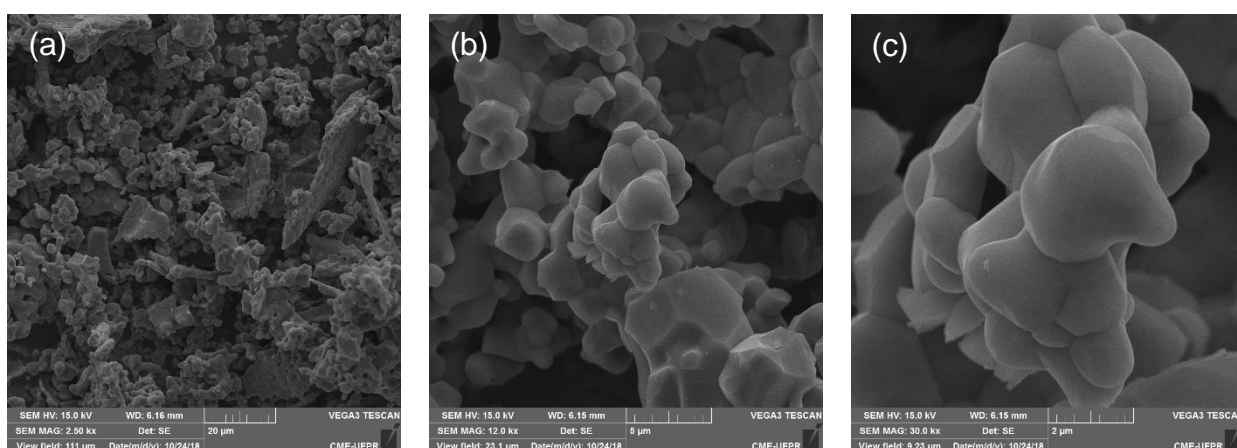


Figura 86 - Imagens de MEV para a amostra pH06-1200
Fonte: Autoria própria (2019).

Na Figura 87 é apresentados as imagens obtidas para as amostras pH09-1200 com ampliação de 2,5 (a), 12 (b) e 30kx (c).

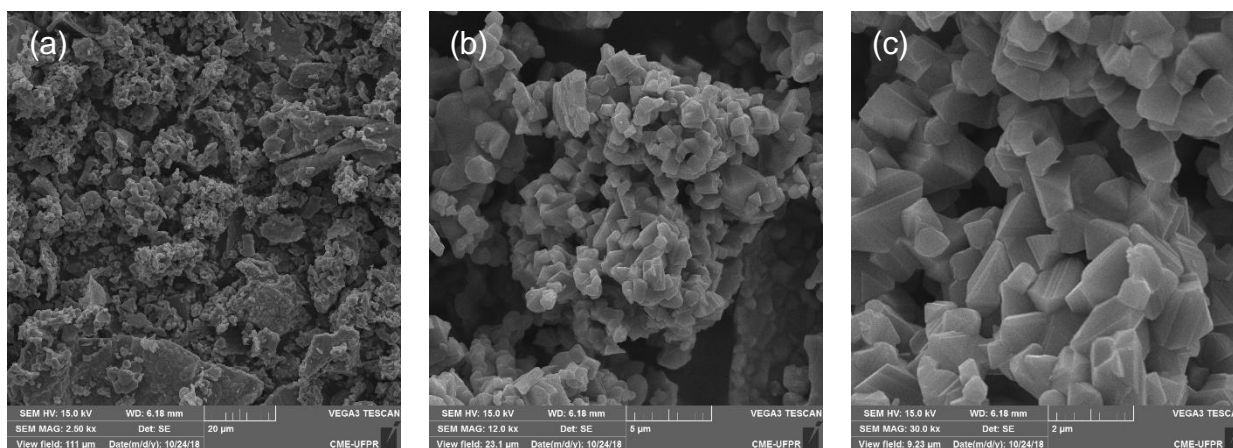


Figura 87 - Imagens de MEV para a amostra pH09-1200
Fonte: Autoria própria (2019).

Como indicado pelo DRX o aumento de temperatura proporciona um aumento no tamanho do cristalito, no entanto para as amostras calcinadas em 1200 °C ocorreu um gigantesco aumento no tamanho das partículas. Sendo mais sensível para a mostra sintetizada em pH 6 indicando que ocorreu um processo de sinterização das partículas, assim como relatado por El-Shobakya, et al., (2010).

5.4.5 Microscopia Eletrônica de Transmissão

Além do MEV a morfologia dos compostos sintetizados foi investigada por MET. Na Figura 88 é apresentado as imagens obtidas para amostra pH06-500 em diferentes escalas.

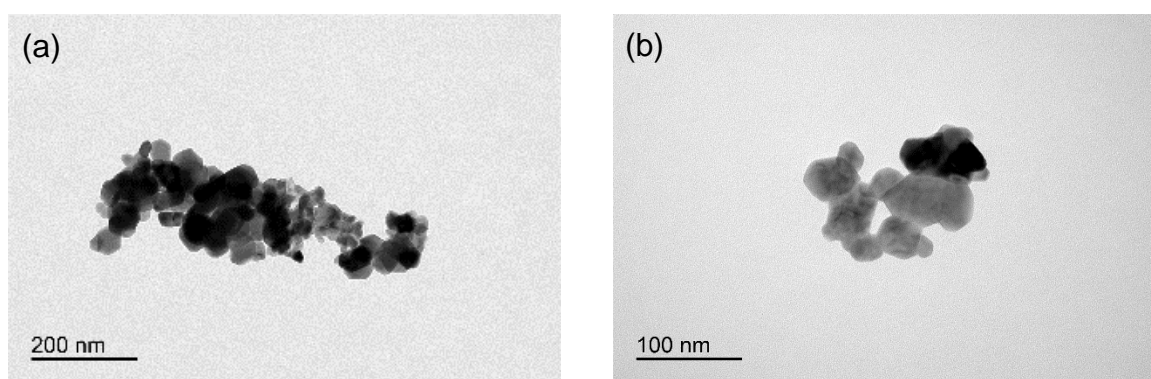


Figura 88 - Imagens de MET para amostra pH06-500
Fonte: Autoria própria (2019).

Na Figura 89 é apresentado as imagens de MET obtidas para amostra pH06-600 em diferentes escalas.

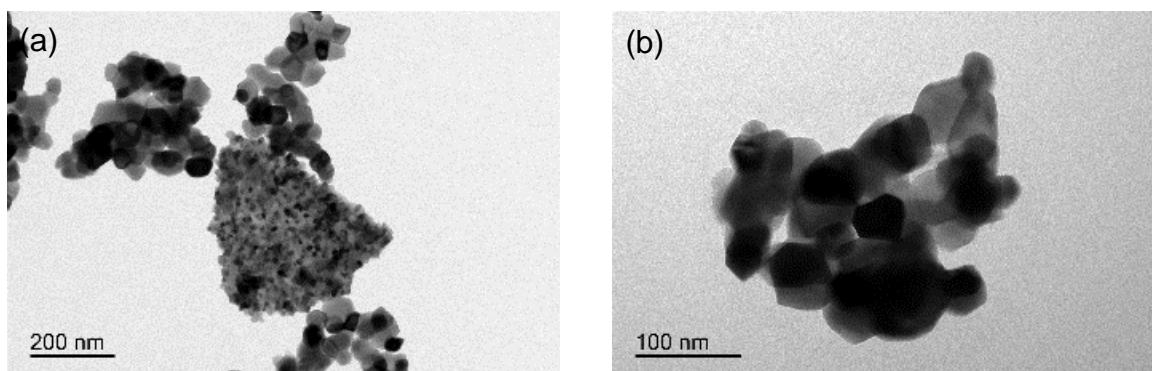


Figura 89 - Imagens de MET para amostra pH06-600
Fonte: Autoria própria (2019).

Na Figura 90 é apresentado as imagens de MET obtidas para amostra pH06-700 em diferentes escalas.

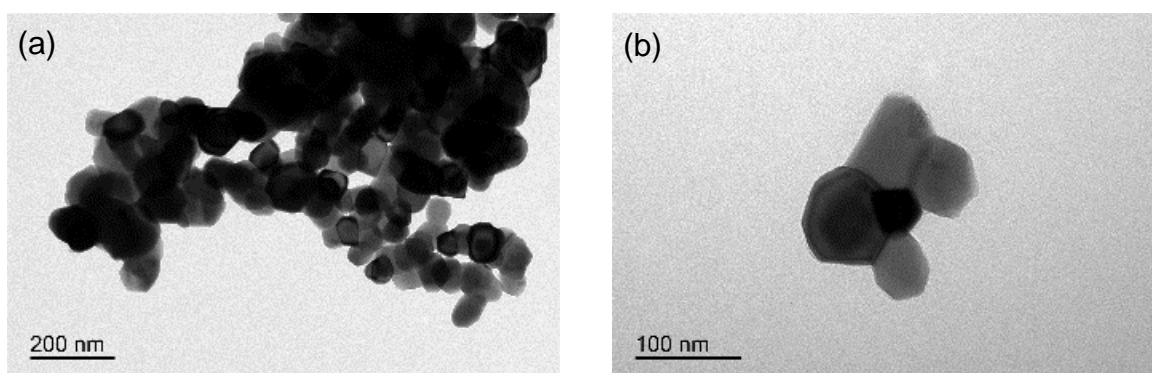


Figura 90 - Imagens de MET para amostra pH06-700
Fonte: Autoria própria (2019).

Na Figura 91 é apresentado as imagens de MET obtidas para amostra pH09-500 em diferentes escalas.

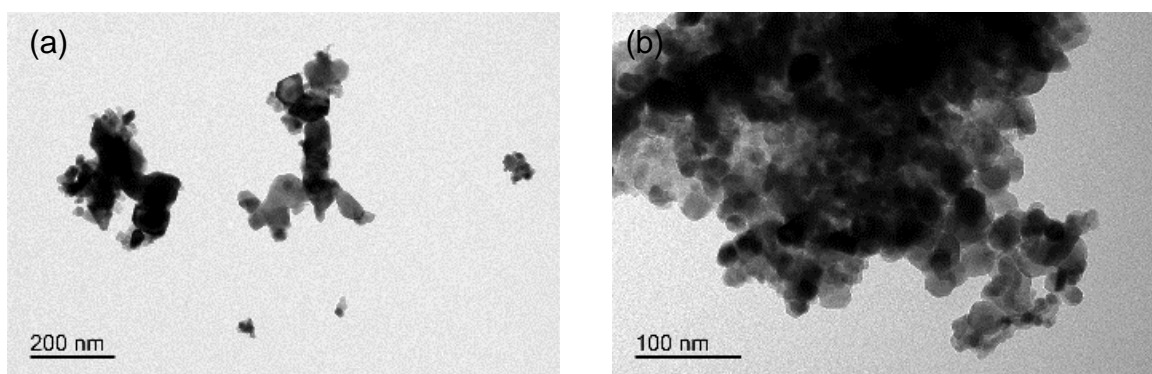


Figura 91 - Imagens de MET para amostra pH09-500
Fonte: Autoria própria (2019).

Na Figura 92 é apresentado as imagens de MET obtidas para amostra pH09-600 em diferentes escalas.

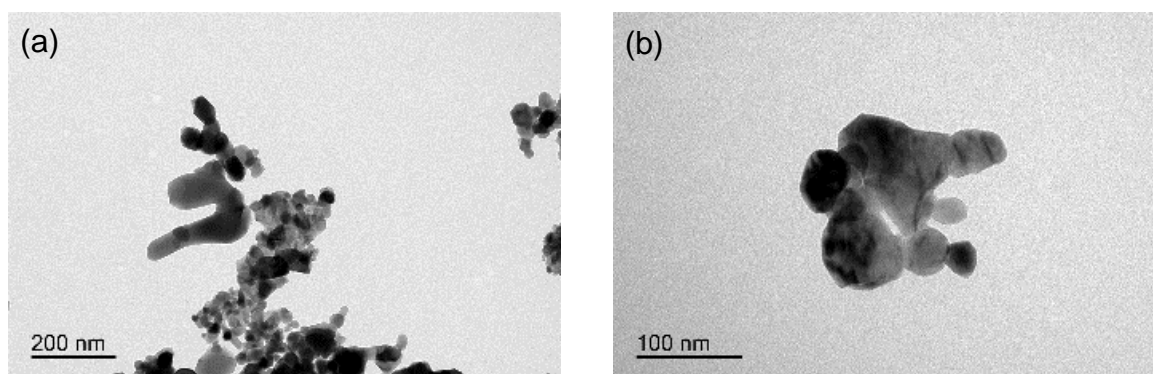


Figura 92 - Imagens de MET para amostra pH09-600
Fonte: Autoria própria (2019).

Na Figura 93 é apresentado as imagens de MET obtidas para amostra pH09-500 em diferentes escalas.

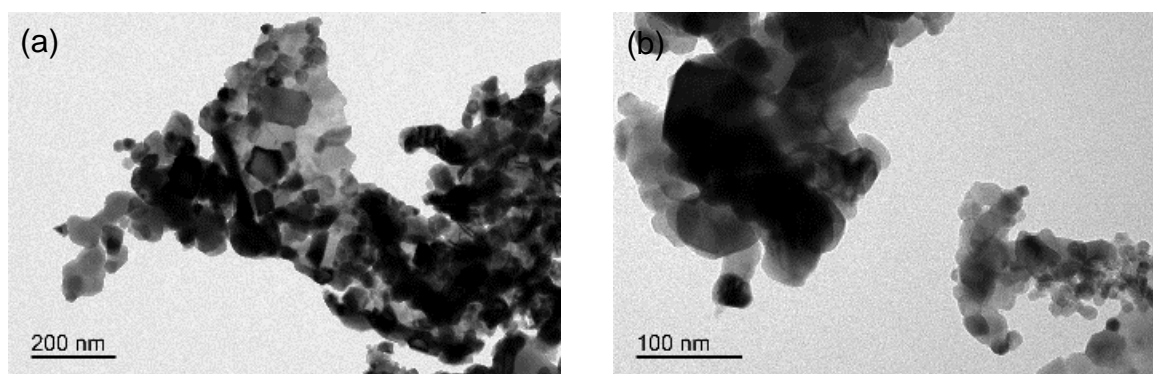


Figura 93 - Imagens de MET para amostra pH09-700
Fonte: Autoria própria (2019).

Ao examinar as imagens de TEM para as amostras pH06-500, pH06-600 pH06-700, pH09-500, pH09-600 e pH09-700 observa-se que as partículas produzidas nestas condições têm tamanho menor que 100 nm. O que é consistente com os resultados obtidos por meio da interpretação dos difratogramas a partir do método de Scherrer. Além de confirmar que o aumento de temperatura conduz a um acréscimo no tamanho das partículas.

Na Figura 94 é apresentado as imagens de MET obtidas para amostra pH06-1200 em diferentes escalas 200 nm (a) e 100 nm (b).

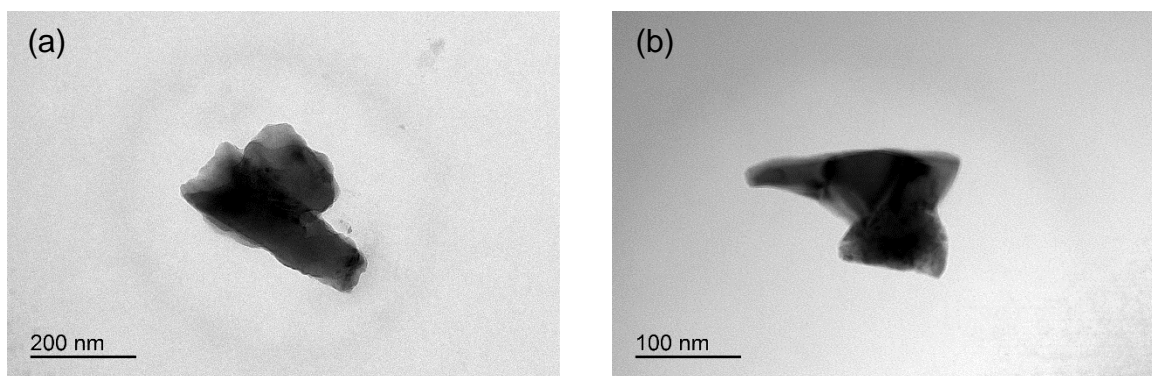


Figura 94 - Imagens de MET para amostra pH06-1200
Fonte: Autoria própria (2019).

Na Figura 95 é apresentado as imagens de MET obtidas para amostra pH09-1200 em diferentes escalas 200 nm (a) e 100 nm (b).

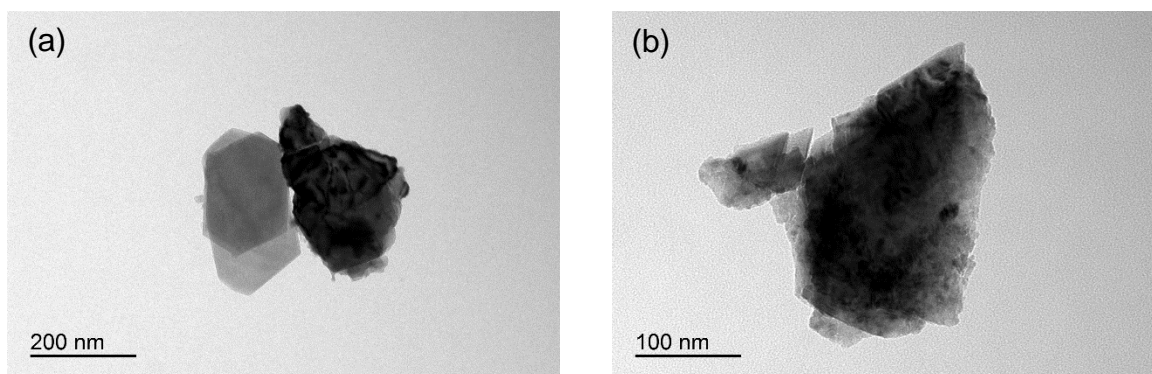


Figura 95 - Imagens de MET para amostra pH09-1200
Fonte: Autoria própria (2019).

Com base nas Figuras 94 e 95, é possível verificar que na temperatura de 1200 °C, ocorreu o processo de sinterização das partículas.

6 CONCLUSÃO

Conclui-se que o processo de síntese em ambos os pHs ocorreu com êxito, pois verificou-se por FTIR, RAMAN, DRX e MEV a precipitação tanto do quelato de cobalto quanto de ferro com características morfológicas e constitucionais individuais, não constituindo, por exemplo, polímeros com os metais intercalados.

O estudo do comportamento térmico demonstrou que é possível obter a ferrita de cobalto por meio da decomposição térmica de quelatos metálicos da 8-HQ, em qualquer

uma das taxas de aquecimento, no entanto a temperatura final é alterada pela taxa de aquecimento.

A produção unicamente do espinélio é obtido em temperaturas elevadas (1200 °C), sendo que em temperatura mais baixas, em torno de 500, 600 e 700 °C conduz a produção de uma mistura de fases óxido de ferro III, óxido de cobalto II além da própria ferrita de cobalto.

Observou-se também que o tamanho do cristalito é fortemente dependente da temperatura final de calcinação, no entanto em temperaturas altas ocorre o processo de sinterização das partículas. Outra constatação, é que o método proposto visa a produção de partículas relativamente pequenas se comparar com outras metodologias como polimérico ou coprecipitação.

Com relação da interferência do pH na formação dos óxidos, percebe-se que os compostos sintetizados em pH 6 a quantidade de Fe_2O_3 diminuiu com aumento da temperatura até 700 °C já em pH 9 não foi possível perceber essa relação, porém os diferentes pHs (6 e 9) não alteraram a estequiometria da reação, pois se obteve a ferrita de cobalto pura na temperatura de 1200 °C em ambos os pHs, sendo um indicativo de que a estequiometria da reação foi conservada.

Por fim, a rota de síntese proposta no trabalho destacou-se como sendo uma alternativa bastante promissora na obtenção na forma de pó da CoFe_2O_4 , pois apresentou-se como um processo de síntese relativamente simples, sendo confirmado pelas diferentes técnicas de caracterização DRX, Raman, Mössbauer a produção do espinélio.

Em função dos resultados obtidos, sugere-se como trabalhos futuros o estudo da otimização do processo de síntese da CoFe_2O_4 , a investigação das suas propriedades magnéticas e aplicação da CoFe_2O_4 como catalisador nas diferentes áreas do conhecimento.

REFERÊNCIAS

- ALBERS, A. P. F.; MELCHIADES, F. G.; MACHADO, R.; BALDO J. B., BOSCH, A. O.; **Um Método Simples de Caracterização de Argilominerais Por Difração de Raios X.** Rev. Cerâmica, 2002.
- AL-BUSAF, S. N.; S., Fakhr E. O.; AL-ALAW, Z.; **8-Hydroxyquinoline And Its Derivatives: Synthesis And Applications. Research And Reviews: Journal of Chemistry**, V 3, p. 1-10, 2014.
- ALMEIDA, E. S.; EIRAS, S. de P.; **Estudo da Extração Líquido-líquido de Íons Al^{3+} com 8-Hidroxiquinolina e Fase Única dos Solventes Água-Etanol-Clorofórmio.** Rev. Vol.5, n 2, 2011.
- ALVES, O. L.; **Nanotecnologia, Nanociência e Nanomateriais: Quando a Distância Entre Presente e Futuro: Não é Apenas Questão de Tempo.** Parcerias Estratégicas Número 18, Brasília, 2004.
- AZAREDO, L. C.; AZAREDO, M. A. A.; **Utilização da 8-Hidroxiquinolina em Técnicas de Pré-concentração de Íons Metálicos em Coluna.** Química Nova, p. 383-387, 1996.
- BARBOSA, C. F.; RABELO, D.; **Síntese de Gel de Ferrita de Cobalto ($CoFe_2O_4$).** Instituto de Química – Universidade Federal de Goiás, 2006.
- BERNAL, C.; COUTO, A. B.; BREVIGLIERI, S. T.; CAVALHEIRO, Éder Tadeu Gomes; **Influência de Alguns Parâmetros Experimentais nos Resultados de Análises Calorimétricas Diferenciais – DSC.** Química. Nova, Vol. 25, 2002.
- BRACKMANN, R.; **Nanopartículas de Ouro Suportadas em Óxidos Mistos de Cério e Ferro Para a Redução de NO Por CO.** Instituto Alberto Luiz Coimbra de Pós-Graduação e Pesquisa em Engenharia. 2016.
- CALLISTER, JR. William D.; **Fundamentos da Ciência e Engenharia de Materiais: Uma Abordagem Integrada.** 2. Ed. Rio de Janeiro, RJ: LTC, 2006.
- CAMILO, R. L.; **Síntese e Caracterização de Nanopartículas Magnéticas de Ferrita de Cobalto Recoberta 3-Aminopropiltrióxissilano Para Uso Como Material Híbrido em Nanotecnologia.** Instituto De Pesquisas Energéticas e Nucleares – São Paulo 2006.
- CAVALHEIRO, E. T. G.; IONASHIRO, M.; BREVIGLIERI, S. T.; MARINO, G.; CHIERICE, G. O.; **A Influência dos Fatores Experimentais Nos Resultados de Análises Termogravimétricas.** Química Nova, 1995.
- CHANDRA, G.; SRIVASTAVA R.C.; REDDY, V.R. AGRAWAL H.M.; **Effect Of Sintering Temperature On Magnetization And Mössbauer Parameters Of Cobalt Ferrite Nanoparticles.** Journal of Magnetism and Magnetic Materials. Vol. 427, 225-229, 2017.

CRESPI, M. S.; RIBEIRO, C. A.; GREENHALF, V. C. M.; ZOREL, JR. H. E.; **Preparation and Thermal Decomposition Of Copper(II), Zinc(II) And Cadmium(II) Chelates With 8-Hydroxyquinoline**. Quím. Nova, São Paulo, Vol. 22, n. 1, p. 41-46, Feb. 1999.

CULITA D. C.; PATRON, L.; TEODORESCU, V. S.; BALINT, I.; **Synthesis and Characterization Of Spinelic Ferrites Obtained From Coordination Compounds as Precursors**: Journal of Alloys and Compounds, p. 211-216, 2006.

DUBEY, B.L.; TIWARI. N.; **The results indicate that the solid-state product is a new species, not a mixture of reactants, in accord with results reported by Dubey**. Indian J. Chem. 30 A, 855, 1991.

EL-SHOBAKY, G.A.; TURKY, A.M.; MOSTAFA, N.Y.; MOHAMED, S.K.; **Effect Of Preparation Conditions On Physicochemical, Surface And Catalytic Properties Of Cobalt Ferrite Prepared By Coprecipitation**: Journal of Alloys and Compounds, p. 415-422, 2010.

ENGELTER, C.; JACKSON, G.E.; KNIGHT, C. L.; THORNTON, D. A. **Spectra-Structure Correlations From The Infrared Spectra Of Some Transition Metal Complexes Of 8-Hydroxyquinoline**. Journal of Molecular Structure, 213, 133-144. Elsevier Science Publishers B.V., Amsterdam - Printed in The Netherlands, 1989.

FARIA D. L. A.; SILVA, Venâncio S.; OLIVEIRA, M. T. **Raman Microspectroscopy Of Some Iron Oxides And Oxyhydroxides**. Journal Of Raman Spectroscopy, Vol. 28, 873-878, 1997.

FARIA, R. N; LIMA, L. F. C.; **Introdução ao Eletromagnetismo dos Materiais**. Editora Livraria de Física, São Paulo, 2005.

FERNANDES, P. C.; SANTOS, P. T. A.; SILVA, T. R. G.; ARAÚJO, E. M.; COSTA, A. C. F. M.; **Características Morfológicas e Estruturais do Compósito: Poliamida 6/Ferrita de Níquel**. "in": 19º Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais – CBECiMat, 2010, Campos do Jordão, SP, Brasil.

FONTANIVE, V. C. P.; KHALIL, N. M.; COTICA, L. F ; MAINARDESET, R. M.; **Aspectos Físicos e Biológicos de Nanopartículas de Ferritas Magnéticas**. Ver. Ciênc. Farm. Básica Apl., 2014.

FONSECA, D.; COUTO, R. O. P.; MENZEL, A. R. **Desenvolvimento De Métodos Analíticos Para Derivados Da Quinolina**. In: JORNADA DE INICIAÇÃO CIENTÍFICA, 4. Rio de Janeiro. Anais. Rio de Janeiro: CETEM/CNPq, 1996.

FRANCISQUINI, E.; SCHOENMAKER, J.; SOUZA, J. A.; **Nanopartículas Magnéticas e suas Aplicações**. Química Supramolecular e Nanotecnologia, 2014.

GHARAGOZLOU, M.; **Synthesis, Characterization And Influence Of Calcination Temperature On Magnetic Properties Of Nanocrystalline Spinel Co-Ferrite Prepared By Polymeric Precursor Method**. Journal of Alloys and Compounds 486, 660–665, 2009.

GUAZZELLI, M. J.; PEREZ, J.; **Nanotecnologia: A manipulação do Invisível**. 2009.

GUEDES, I.; MOREIRA, J. E.; **O Efeito Raman**. Seara da Ciência-UFC. Disponível em: <<http://www.searadaciencia.ufc.br/especiais/fisica/raman/raman.htm>>. Acesso em: 28 Janeiro de 2018.

HAGE, D. S.; CARR, J. D.; **Química Analítica e Análise Quantitativa**; 1 ed. São Paulo: Pearson Prentice Hall, 2012.

HOLLER, F. J.; SKOOG D. A.; CROUCH S. R.; **Princípios de Análise Instrumental**. 6. Ed. Porto Alegre: Bookman, 2009.

HOSNI, N.; ZEHANI, K.; BARTOLI, T.; BESSAIS, L.; MAGHRAOUI-MEHERZI, H.; **Semi-Hard Magnetic Properties Nanoparticles Of Cobalt Ferrite Synthesized By The Co-Precipitation Process**. Journal of Alloys and Compounds 694, 1295-1301, 2017.

INORGANIC CRYSTAL STRUCTURE DATA BASE – **ICSD Crystal Structure Of ICSD Coll.Code: 290115; MgAl₂O₄**, 2018.

IONASHIRO, M. G.; **Princípios Básicos da Termogravimetria e Análise Térmica Diferencial/ Calorimetria Exploratória Diferencial**. São Paulo: Giz Editirial, 2004.

IVASHITA, F. F.; **Caracterização Estrutural e Das Propriedades Hiperfinas de Compostos Uo₂-Eu₂O₃ Sinterizados**. Universidade Estadual de Maringá - Pós-Graduação em Física, 2006.

IVASHITA, F. F.: **Síntese e Caracterização de Perovskitas do Tipo TR(FexV_{1-x})O₃ (TR=La-Er,Y)**. Universidade Estadual de Maringá - Pós-Graduação em Física, 2010.

JENKINS, M.L.; KIRK, M.A.; **Characterisation of Radiation Damage by Transmission Electron Microscopy**. Series in Microscopy in Materials Science. Institute of Physics Publishing Bristol and Philadelphia, 2000.

JUBERT, A. H.; GONZALEZ Bar, A. C; BARAN, E. J.; **Vibrational and Electronic Properties of Tris(8-hydroxyquinolato)vanadium (III)**. Journal Of Raman Spectroscopy, VOL. 20, 555-560, 1989.

KHANDEKAR, M. S.; KAMBALE, R.C.; PATIL, J.Y.; KOLEKAR,Y.D.; SURYAVANSHI, S.S. **Effect Of Calcination Temperature On The Structural And Electrical Properties Of Cobalt Ferrite Synthesized By Combustion Method**. J. Alloys Compd., 509, 1861–1865, 2011.

KONICA MINOLTA. Comunicação Precisa da Cor. Sakai: Daisen Nishimachi, 1998.

KONG, Q.; LIU, H.; Z., Y.; YAN, Y. **Synthesis and Luminescence Properties of Tris (8-Hydroxyquinoline) Iron Spindle-like Structures at Room Temperature**. Advanced Materials Research Vol. 391-392, pp 225-229, 2012.

LI, H.; Li Y. **Synthesis Of Highly Luminescent Cobalt(II)-Bis(8-Hydroxyquinoline) Nanosheets As Isomeric Aromatic Amine Probes†**. Nanoscale, 1, 128–132, This journal is ^a The Royal Society of Chemistry 2009.

LI, H.; ZHANG, F., WANG, Y.; ZHENG, D.. **Synthesis And Characterization Of Tris-(8-Hydroxyquinoline)Aluminum**. Materials Science and Engineering B100 (2003) 40/46. 2003.

LIU, G.; MA S.; ZHAO, H.i; JI T.; ZHANG, Z.; WANG, W. **Terahertz Absorption Spectra Of 8-Hydroxyquinoline And Its Some Metal Complexes**. Journal of Molecular Structure, p, 56-59, 2009.

LIU, L.; LI, W.; JIA, D. **Preparation Of Cobalt And Nickel Complexes Of 8-Hydroxyquinoline With Nanobelt Structure Via One-Step, Lowheating, Solid-State Reactions**; Journal of Coordination Chemistry. 2008.

MACIEL, S. A.; **Preparação e Caracterização de Compósitos de $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{ZrO}_2$** . Universidade Federal De Goiás Instituto De Química Programa De Pós-Graduação Em Química. Goiânia, 2016.

MAGEE, R. J.; GORDON, LOUIS. **The Infrared Spectra Of Chelate Compounds-I A Tudy Of Some Metal Chelate Compounds Of 8-Hydroxyquinoline In The Region 625 To 5000 Cm^{-1}** . Talanta, Vol. 10. pp. 851 to 859. Pergamon Press Ltd. Printed in Northern Ireland, 1963.

MARCHON, B.; BOKOBZA, L.; COTE, G.. **Vibrational study of 8-quinolinol and 7-(4-ethyi-l-methyioctyi)-8-quinolinoi (Kelex 100), two representative members of an importante chelating agent Family**. Spectrochimica Acta, Vol. 42A, No. 4, pp. 537-542, 1986.

MERCK; **Ficha de Informações de Segurança de Produtos Químicos - FISPQ de Acordo com a NBR 14725-4: 2014, 2015.**

MARTINS, M. A.; TRINDADE, T.; **Os Nanomateriais e a Descoberta de Novos Mundos na Bancada do Químico**. Química Nova, Vol. 35, pg 1434-1446, 2012.

MEDEIROS, I.A.F.; ANDRADE, D.C.; A.L, LOPES-MORIYAMA.; LEROUX, CH.; SOUZA, C.P. De.; **Produção de Ferrita de Cobalto por Coprecipitação em Meio Oxalato**. "in": XX Congresso Brasileiro de Engenharia Química – COBEQ, 2014, Florianópolis- Sc. Engenharia de Materiais e Nanotecnologia, p. 1-8, 2014.

NAGPURE, I. M.; DUVENHAGE, M. M.; SHREYAS S. P.; NTWAEABORWA, O. M.; TERBLANS, J. J.; SWART, H. C.; **Synthesis, Thermal and Spectroscopic Characterization of Caq_2 (Calcium 8-Hydroxyquinoline) Organic Phosphor**. Springer Science+Business Media, LLC 2012.

NASCIMENTO, C.K.; OLIVEIRA, J.M.; BRAGA, J.P.; FABRIS J.D.; **Máxima Absorção Ressonante em Espectroscopia Mössbauer**. Revista Brasileira de Ensino de Física, v. 35, n.4, 2013.

NASERI, M. G.; SAION, Elias B.; AHANGAR, H. A.; SHAARI, A. H.; HASHIM, M.; **Simple Synthesis And Characterization Of Cobalt Ferrite Nanoparticles By A Thermal Treatmentmethod**. Journal of Nanomaterials, p. 1-9, 2010.

NEGRINI, T. de C.; PIGOZZ, L. B.; MORAWSKI, R.; MOREIRA M.; HASHIZUME, L. N.; ARTHUR, R. A.; **Avaliação do Efeito Antimicrobiano da 8-hidroxiquinolina em Bactérias de Interesse Odontológico – Estudo in Vitro.** Rev. Saúde e Ciência, 2015.

OCA, J. M. de; CHUQUISENGO, L.; ALARCÓN, H.; **Síntesis y Caracterización de Nanopartículas de Ferrita de Cobalto Obtenidas Por El Proceso Sol-Gel;** Rev. Soc. Quím. Perú, p. 01-07, 2010.

ÖZDİNÇER, M.; DURMUŞ, S.; DALMAZ, A.; **Magnetic Spinel-Type CoFe_2O_4 Nanoparticles: Synthesis and Investigation of Structural, Morphological Properties.** Journal of Natural and Applied Science, Vol. 21, 311-315, 2017.

6.1.1

PIRES, M. J. M.; **Espectroscopia Mössbauer: Da Física Nuclear à Verificação de Efeitos Relativísticos.** Gazeta da Física. Vol. 37, p.10-13, 2014.

RAJASEKARAN, M.; ANBUSRINIVASAN, P.; MOJUMDAR, S. C.; **Growth, Spectral And Thermal Characterization Of 8-Hydroxyquinoline.** J Therm Anal Calorim, 100:827–830, 2010.

RATNER, M.; RATNER, D.; **Nanotechnology: A Gentle Introduction To The Next Big Idea.** 2003.

RAVINDRA, A. V.; BEHERA, B. C.; PADHAN, P.; LEBEDEV, O. I.; PRELLIER, W.; **Tailoring Of Crystal Phase And N_Eel Temperature Of Cobalt Monoxides Nanocrystals With Synthetic Approach Conditions.** Journal Of Applied Physics 116, 033912, 2014.

REINERI, D.; EKAWA, B.; ZOREL, Jr. H. E.; **Síntese E Comportamento Térmico Dos Coprecipitados De Cálcio E Alumínio Com 8-Hidroxiquinolina.** VII SiAT– Simpósio de Análise Térmica Unesp - Bauru/SP, 2015.

SAJJIA, M.; OUBAHA, M.; PRESCOTT, T.; OLABI, A.G.; **Development Of Cobalt Ferrite Powder Preparation Employing The Sol-Gel Technique And Its Structural Characterization.** Journal of Alloys and Compounds 506, 400–406, 2010.

SINGH, S.; MUNJAL, S.; K., N.; **Strain/Defect Induced Enhanced Coercivity in Single Domain CoFe_2O_4 Nanoparticles.** Journal of Magnetism and Magnetic Materials 386, 69–73, 2015.

SHABAKA, A. A.; FADLY, M.; EL GHADOOR, M.A.; **IR Spectroscopic Study Of Some Oxine Transition Metal Complexes.** Journal Of Materials Science. 2193-2198, 1990.

SHACKELFORD, J. F.; **Ciência Dos Materiais.** 6. ed. São Paulo: Pearson, 2008.

SOTTOMAIOR, J. C. S.; SANTOS, L. F.; **Cerâmica Magnética Ferrites e Ferrimagnetismo.** Departamento de Engenharia Elétrica – UFPR- 1997.

SWATSITANG, E.; PHOKHA, S.; HUNPRATUB, S.; USHER, B.; BOOTCHANONT, A.; MAENSIRI, S.; CHINDAPRASIRT, Prinya; **Characterization And Magnetic Properties Of Cobalt Ferrite Nanoparticles**. Journal of Alloys and Compounds, 2016.

TATARCHUK, T.; BOUOUDINA, M.; VIJAYA, J.; JOHN, K. L.; **Spinel Ferrite Nanoparticles: Synthesis, Crystal Structure, Properties, And Perspective Applications**. 2016.

VOGEL, A. I.; **Química Analítica Quantitativa**, 5. E.d, São Paulo, 1981.

VOGEL, Arthur I.; JEFFERY, G. H.; BASSET, J.; MENDHAM, J.; DENNEY, R. C.; **Análise Química Quantitativa**. 6 Ed. Rio de Janeiro, 1992.

WAGNER, C. C.; CALVO, S; TORRE, M. H.; BARAN, E. J.; **Vibrational spectra of clioquinol and its Cu(II) complex**. Journal Of Raman Spectroscopy J. Raman Spectrosc; 38: 373–376, 2007.

WAGNER, C. C.; GONZÁLEZ-BARÓ, A. C.; BARAN, E. J.; **Vibrational spectra of the Ga(III) complexes with oxine and clioquinol**. Spectrochimica Acta Part A 79 1762-765, 2011.

XIUHUA, W.; LI L.; SHAO, M.; **Photoswitch Of a Bundle Of Bis(8-Hydroxyquinoline) Nickelnanoribbons**. Optoelectronics And Advanced Materials – Rapid Communications. Vol. 5, No. 6, p. 631-633, June 2011.

YURDAKUL, S.; ARICI, K.; **Synthesis and vibrational spectra of metal halide complexes of 8-hydroxyquinoline in relation to their structures**. Journal of Molecular Structure 691, 45-49, 2004.

ZANGARO, G. A. C.; ZOREL, Jr. H.E.; **Preparação, Caracterização E Decomposição Térmica De 8-Hidroxiquinolinatos Para Obtenção De CeO₂**. Revista SODEBRAS – Vol. 12 N° 138 – Julho, 2017.

ZENG, X.; ZHANG, J.; ZHU, S.; DENG, X.; MA, H.; ZHANG, J.; ZHANG, Q.; LI, P.; XUE, D.; MELLORS, N. J.; ZHANG, X.; PENG, Y.; **Direct Observation Of Cation Distributions Of Ideal Inverse Spinel CoFe₂O₄ Nanofibres And Correlated Magnetic Properties**. Nanoscale – Royal Society of chemistry. 2017.

ZOREL, Jr. H.E.; GUINESI, L.S.; RIBEIRO, C.A.; CRESPI, M.S.; **SrTiO₃ Preparation Through Coprecipitation Methods**. Materials Letters, 2000.

ZOREL, Jr. H. E.; CRESPI, M. S; RIBEIRO, C. A.; **Attainment Of Lead Titanate Through The Thermal Decomposition Of Coprecipitated 8-Hydroxyquinolate Precursors**. Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, Vol. 75, 545-550, 2004.

ZOREL, Jr. H.E; RIBEIRO, C. A.; CRESPI, M. S. **Preparação, Caracterização e estudo do Comportamento Térmico de Bis(8-Hidroxiquinolitatos) Manganês (II), Cobalto (II) e Níquel (II)**. Anais associação Brasileira de Química. 47(4), 3777-384, 1998.