

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

FLÁVIA CAROLINE BEDIN

**COPRECIPITADOS DE ALUMÍNIO E CÉRIO COM 8-  
HIDROXIQUINOLINA: OBTENÇÃO E COMPORTAMENTO TÉRMICO**

DISSERTAÇÃO

Pato Branco, 2014

FLÁVIA CAROLINE BEDIN

**COPRECIPITADOS DE ALUMÍNIO E CÉRIO COM 8-  
HIDROXIQUINOLINA: OBTENÇÃO E COMPORTAMENTO TÉRMICO**

Dissertação de mestrado 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” - Área do conhecimento: Química de Materiais.

Orientador: Dr. Henrique Emilio Zorel Jr.  
Coorientadora: Dra. Elídia Vetter Ferri

Pato Branco, 2014

B412c

Bedin, Flávia Caroline.

Coprecipitados de alumínio e cério com 8 – hidroxiquinolina: obtenção e comportamento térmico / Flávia Caroline Bedin. -- 2014.

136 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, 2014.

Bibliografia: f. 82 – 85.

1. Coprecipitados. 2. Comportamento térmico. 3. Óxidos. 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

## **TERMO DE APROVAÇÃO Nº 18**

### **Título da Dissertação**

**“Coprecipitados de Alumínio e Cério com 8-Hidroxiquinolina: obtenção e comportamento térmico”**

### **Autora**

**Flavia Caroline Bedin**

Esta dissertação foi apresentada às 14 horas do dia 29 de agosto 2014, 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. A autora foi arguida pela Banca Examinadora abaixo assinada, a qual, após deliberação, considerou o trabalho aprovado.

Prof. Dr. Henrique Emílio Zorel Junior - UTFPR  
Presidente

Prof. Dr. Marco Aurélio da SILVA Carvalho e Filho – UTFPR  
Examinador

Prof. Dra. Cristiane Regina Budziak - UTFPR  
Examinadora

Visto da Coordenação

Prof.<sup>a</sup> Dra. Raquel Dalla Costa da Rocha  
Coordenadora do PPGTP

**O Termo de Aprovação assinado encontra-se na Coordenação do PPGTP**



Dedico,  
Aos meus pais Vilmo e Geraldina Bedin, por todo apoio, dedicação e amor.  
À minha irmã Eloise M. Bedin, por todo apoio, amor e amizade.  
Ao meu noivo José Luis P. Feitosa, por todo apoio, amor e paciência.

## **AGRADECIMENTOS**

Agradeço a Deus por tudo que tenho, sou e serei. Pelo dom da vida e pela oportunidade de estudar e ser alguém com possibilidades de mudar não só a minha realidade, mas a dos que por minha vida passarem.

Aos meus pais Vilmo e Geraldina Bedin, pelo incentivo durante toda a minha vida para não desistir dos estudos e buscar ser sempre a profissional que eu almejo ser. Por todo o amor nos momentos mais difíceis, por nunca me deixarem desistir e por serem meus grandes exemplos de luta, honestidade e dedicação.

À minha irmã Eloise M. Bedin, por sempre ser minha grande amiga, por sempre ter ouvido minha queixas, vivido minhas dificuldades comigo e por sempre ter feito jus ao significado da palavra irmã.

Ao meu noivo, e quase marido, José Luis P. Feitosa, por toda a paciência durante todo esse tempo, por todo o apoio e amor. Obrigada por sempre estar ao meu lado.

Aos meus amigos/irmãos de toda uma vida, que se fizeram presentes em cada dificuldade e conquista pela qual passei: Amanda C. Sauthier, Michele Chicanowski, Ricardo Marchese, Douglas L. Kichel, Gabriela Manfroi, Rodrigo Suzin, Débora Maximiliano, Angela D.P Leite e Francielle Honesko. Obrigada por todos os momentos de alegria e companheirismo.

Aos meus grandes amigos criados ao longo da faculdade, que com certeza fizeram parte de todo esse momento: Janaína Silvério, Priscila A. Horn, Jhonatan L. Fiorio, Diego Galvan, Pâmela V. Dalposso, Larissa Bach e Diego da Silva Hoffmann. Obrigada pela amizade, companheirismo e ajuda profissional.

As amigas que o mestrado me deu uma chance de poder me aproximar mais e criar um laço de amizade e companheirismo: Maira Casagrande, Raquel Ludwick, e Genice Iurckevicz, por aguentarem minhas queixas, pelo carinho e nunca terem medido esforços para me ajudarem quando necessário, de coração, muito obrigada!

Ao meu colega de mestrado e de orientador, Thiago Cavasotto, pela ajuda e troca de conhecimento ao longo de todo este processo.

À família Silvério: Márcia, Luis e Janaína. Por me acolherem sempre que necessário. Por todo o apoio, muito obrigada.

Ao meu orientador Professor Dr. Henrique E. Zorel Junior, por todo o apoio desde a minha graduação. Obrigada por tudo que ensinou, pelo auxílio nos

momentos difíceis, pela paciência e por ter transmitido um pouco de todo o conhecimento que possui, obrigada!

A minha coorientadora Elidia Vetter Ferri, obrigada por toda a ajuda e por todo o tempo e conhecimento destinado para que o trabalho pudesse ser desenvolvido.

A todo o grupo do Colégio SESI, funcionários e alunos, pelo apoio e compreensão nos momentos em que me tornei um pouco ausente para que este trabalho pudesse ser concluído.

A UTFPR Câmpus Pato Branco, pela oportunidade de crescer e ser alguém na vida, desde a minha graduação.

A CAPES, pelo incentivo financeiro da bolsa de pesquisa.

A todos os professores do PPGTP.

Aqueles que não mencionei aqui, mas que de alguma forma ou outra ajudaram para que este trabalho pudesse ser concluído, meu sincero obrigada.



“A vida nem sempre segue a nossa vontade,  
mas ela é perfeita naquilo que tem que ser.”  
Chico Xavier

## RESUMO

BEDIN C., Flávia. Coprecipitados de alumínio e cério com 8-hidroxiquinolina: obtenção e comportamento térmico. 2014. 93f. 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, 2014.

O presente estudo teve como foco avaliar a influência das variáveis pH, temperatura e tempo de agitação na obtenção e no comportamento térmico dos coprecipitados de alumínio e cério com 8-hidroxiquinolina. O processo de síntese foi realizado através da metodologia de coprecipitação, utilizando como agente precipitante a 8-hidroxiquinolina. Para um melhor controle das variáveis influentes no sistema de precipitação, pH, temperatura e tempo de agitação, elaborou-se um planejamento experimental, semelhante ao planejamento estatístico, visando a otimização do processo. Foram utilizados, pH: 5, 10 e 7,5; temperatura: 25, 60 e 42,5 °C; tempo de agitação de 1, 2 e 3 h. Foram obtidos coprecipitados de todas as combinações das variáveis possíveis, esperando ter como resposta a influência de cada uma das variáveis no comportamento térmico dos complexos obtidos. Após síntese dos complexos os mesmos foram submetidos à análise de espectroscopia no infravermelho, onde se constatou a presença dos mesmos compostos para todas as condições. Foi realizada a análise térmica a fim de determinar a influência de cada um dos fatores sob o comportamento térmico dos complexos obtidos. A análise foi efetuada em atmosfera oxidativa, variando a taxa de aquecimento em 5, 10 e 20 °C min<sup>-1</sup>. Com o auxílio das curvas de análise térmica, observou-se que todas as variáveis tiveram influência no comportamento térmico dos materiais, sendo o pH, a variável que apresentou a diferença mais significativa entre os processos. A fim de determinar as fases dos óxidos obtidos após o tratamento térmico, utilizou-se a análise de difratometria de raios-X e, por meio desta, constatou-se que apesar as diferenças dos comportamentos térmicos dos materiais, as fases obtidas para todas as condições foram as mesmas, ou seja, uma mistura de óxido de alumínio e óxido de cério.

**Palavras-chave:** Coprecipitados, comportamento térmico, óxidos.

## ABSTRACT

BEDIN C., Flávia. Co-Precipitation of aluminum and cerium with 8-hidroxiquinolina: how to obtain and thermal behavior. 2014. 93f. Dissertation (Masters in Technology of Chemical and Biochemical Processes. Knowledge Area: Material Chemistry). Post-Graduation Program in Technology of Chemical and Biochemical Processes, Federal Technologic University of Paraná. Pato Branco, 2014.

The present study had as focus to evaluate the influence of the PH variables, temperature and time of agitation to obtain and the thermal behavior of co-precipitation of aluminum and cerium with 8-hidroxiquinolina. The process of syntheses was accomplished through the methodology of co-precipitation, using as precipitant agent the 8-hidroxiquinolina. For a better control of the variables that influence the precipitation system, pH, temperature and agitation time, it was elaborated an experimental planning, similar to the static planning, having as goal the optimization of the process. It was utilized, pH: 5, 10 and 7.5; temperature: 25, 60 and 42.5 °C; agitation periods of 1, 2 and 3 h. It was obtained co-precipitation of all the variables possible combinations, hoping to have the influence of each variable on the thermal behavior of the complexes obtained. After syntheses of the complex the same were submitted to the spectroscopy analysis on the infrared where it was established the presence of the same compounds for all the conditions. The thermal analysis was done with the goal to determinate the influence of each one of the factors of the thermal behavior of the obtained complexes. The analysis was done in an oxidative atmosphere, varying the heating rate in 5, 10 and 20 ° C min. With the aid of the thermal analysis curves, it was observed that all the variables had influence in the thermal behaviors of the materials, being the pH, the variable that presented the most significant difference between the processes. To determine the phases of the oxides obtained after the thermal treatment, it was used the x-ray diffraction analysis and, by that, it was established that despite the differences in the thermal behavior of the materials, the phases obtained to all the conditions were the same, meaning, a mixture of oxide of aluminum and cerium oxide.

**Key-words:** Co-precipitation, thermal behavior, oxides.

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Entalpia de Hidratação conforme o número atômico .....	27
Figura 2 - Fórmula Estrutural da 8-hidroxiquinolina.....	28
Figura 3 – Métodos de Preparação de compostos de óxidos mistos .....	33
Figura 4 – Aparato utilizado para a síntese dos complexos. ....	41
Figura 5 - a) Ensaio 04 (pH 5, 60 °C e tempo de agitação de 3 h); b) Ensaio 08 (pH 10, 60 °C e tempo de agitação de 3 h).....	42
Figura 6 - a) Ensaio 10 (pH 7,5, 43°C e tempo de agitação de 2h) b) Ensaio 05 (pH 10, 25°C e tempo de agitação de 1h).....	42
Figura 7 - Infravermelho dos complexos obtidos.....	43
Figura 8 - Curvas TG/DTG e DTA- Ensaio 1 (pH = 5, T=25 °C, tempo de agitação=1 h): taxa de aquecimento 5, 10 e 20°C min <sup>-1</sup> (a,b e c respectivamente). ....	45
Figura 9 - Curvas TG do Ensaio 01 (pH = 5, T=25 °C, tempo de agitação=1 h) sob diferentes razões de aquecimento. ....	47
Figura 10 - DRX do ensaio01 figura a) difratograma do ensaio01; figura b) picos do óxido de alumínio e óxido de cério, em azul e verde respectivamente, sob o difratograma original.....	49
Figura 11 - Curva TG/DTG e DTA - Ensaio 2 (pH = 5, T=25 °C, tempo de agitação = 3 h): razão de aquecimento 05, 10 e 20 °C min <sup>-1</sup> (a, b e c respectivamente). ....	50
Figura 12 – Curvas TG do Ensaio 02 (pH = 5, T=25 °C, tempo de agitação=3 h) sob diferentes razões de aquecimento. ....	52
Figura 13 - Curva TG/DTG e DTA - Ensaio 3 (pH = 5, T=60 °C, tempo de agitação = 1 h): razão de aquecimento 05, 10 e 20 °C min <sup>-1</sup> (a, b e c respectivamente). ....	54
Figura 14 – Curvas TG do ensaio 03 (pH = 5, T=60 °C, tempo de agitação = 1 h) sob diferentes razões de aquecimento. ....	55
Figura 15 - DRX do ensaio03 figura a) difratograma do ensaio03; figura b) picos do óxido de alumínio e óxido de cério, em preto e vermelho respectivamente, sob o difratograma original.....	56
Figura 16 - Curva TG/DTG e DTA - Ensaio 4 (pH = 5, T=60 °C, tempo de agitação = 3 h): razão de aquecimento 05 °C min <sup>-1</sup> (a, b e c respectivamente). ....	57

Figura 17 - Curvas TG do ensaio 04 (pH = 5, T=60 °C, tempo de agitação = 3 h) sob diferentes razões de aquecimento. ....	59
Figura 18 - DRX do ensaio04 figura a) difratograma do ensaio04; figura b) picos do óxido de alumínio e óxido de cério, em verde e rosa respectivamente, sob o difratograma original.....	59
Figura 19 - Curva TG/DTG e DTA - Ensaio 5 (pH = 10, T=25 °C, tempo de agitação = 1 h): razão de aquecimento 05 °C min <sup>-1</sup> (a, b e c respectivamente). ....	60
Figura 20 - Curvas do ensaio 05 (pH = 10, T=25 °C, tempo de agitação = 1 h) sob diferentes razões de aquecimento. ....	62
Figura 21 - DRX do ensaio05 figura a) difratograma do ensaio05; figura b) picos do óxido de cério, em roxo respectivamente, sob o difratograma original.....	62
Figura 22 - Curva TG/DTG e DTA - Ensaio 6 (pH = 10, T=25 °C, tempo de agitação = 3 h): razão de aquecimento 05 °C min <sup>-1</sup> (a, b e c respectivamente). ....	63
Figura 23 - Curvas TG do ensaio 06 (pH = 10, T=25 °C, tempo de agitação = 3 h) sob diferentes razões de aquecimento.....	64
Figura 24 - DRX do ensaio05 figura a) difratograma do ensaio05; figura b) picos do óxido de cério, em roxo respectivamente, sob o difratograma original.....	66
Figura 25 - Curva TG/DTG e DTA - Ensaio 7 (pH = 10, T=60 °C, tempo de agitação = 1 h): razão de aquecimento 05 °C min <sup>-1</sup> (a, b e c respectivamente).....	67
Figura 26 - Curvas TG do ensaio 07 (pH = 10, T=60 °C, tempo de agitação = 1 h) sob diferentes razões de aquecimento.....	70
Figura 27 - DRX do ensaio07 figura a) difratograma do ensaio 07; figura b) picos do óxido de cério, em verde, sob o difratograma original. ....	70
Figura 28 - Curva TG/DTG e DTA - Ensaio 8 (pH = 10, T=60 °C, tempo de agitação = 3 h): razão de aquecimento 05 °C min <sup>-1</sup> . ....	71
Figura 29 - Curvas TG do ensaio 08 (pH = 10, T=60 °C, tempo de agitação = 3 h) sob diferentes razões de aquecimento.....	73
Figura 30 - DRX do ensaio08 figura a) difratograma do ensaio08; figura b) picos do óxido de alumínio e do óxido de cério, em laranja e azul respectivamente, sob o difratograma original.....	73
Figura 31 - Curva TG/DTG e DTA - Ensaio 9 (pH = 7,5, T= 42,5 °C, tempo de agitação = 2 h): razão de aquecimento 05 °C min <sup>-1</sup> . ....	74
Figura 32 - Curvas TG do ensaio 09 (pH = 7,5, T= 42,5 °C, tempo de agitação = 2 h) sob diferentes razões de aquecimento.....	77

Figura 33 - DRX do ensaio09 figura a) difratograma do ensaio09; figura b) picos do óxido de alumínio e do óxido de cério, em vermelho e azul respectivamente, sob o difratograma original.....	77
Figura 34 - Curvas TG dos Ensaio 04 (pH 5, 60 °C e tempo de agitação de 3 h) e 08 (pH 10, 60 °C e tempo de agitação de 3 h). .....	79
Figura 35 - Curvas TG para os ensaios 04 (pH 5, 60 °C e tempo de agitação de 3 h) e 03 (pH 5, 60 °C e tempo de agitação de 1 h). .....	80
Figura 36 - Curvas TG para os ensaios 04 (pH 5, 60 °C e tempo de agitação de 3 h) e 02 (pH 5, 25 °C e tempo de agitação de 3 h). .....	81

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Planejamento experimental $2^3$ .....	37
Tabela 2: Dados da Análise Térmica para o Ensaio 1.....	48
Tabela 3 - Dados da Análise Térmica para o Ensaio 2. ....	53
Tabela 4 - Dados da Análise Térmica para o Ensaio 3. ....	55
Tabela 5 - Dados da Análise Térmica para o Ensaio 4. ....	58
Tabela 6 - Dados da Análise Térmica para o Ensaio 5. ....	61
Tabela 7 - Dados da Análise Térmica para o Ensaio 6. ....	65
Tabela 8 - Dados da Análise Térmica para o Ensaio 7. ....	69
Tabela 9 - Dados da Análise Térmica para o Ensaio 8. ....	72

## SUMÁRIO

<b>1 INTRODUÇÃO</b> .....	<b>18</b>
<b>2 OBJETIVOS</b> .....	<b>20</b>
2.1 Objetivo geral .....	20
2.2 Objetivos específicos.....	20
<b>3 REFERENCIAL TEÓRICO</b> .....	<b>21</b>
3.1 ÓXIDO DE CÉRIO.....	21
3.2 ÓXIDO DE ALUMÍNIO .....	22
3.3 ALUMINATO DE CÉRIO.....	23
3.4 FORMAÇÕES DE COMPLEXOS DE METAL-QUELATO .....	25
3.4.1 Reações de complexos .....	26
3.4.2 Equilíbrio de coordenação.....	26
3.5 8-HIDROXIQUINOLINA .....	28
3.6 PRECIPITAÇÃO QUÍMICA.....	29
3.7 SÍNTESE PARA OBTENÇÃO DE ÓXIDOS.....	32
3.7.1 Coprecipitação .....	33
3.7.2 Síntese sol-gel.....	34
3.7.3 Método Pechini.....	34
<b>4 MÉTODOS</b> .....	<b>36</b>
<b>4.1 METODOLOGIA</b> .....	<b>36</b>
4.1.1 Preparo das soluções.....	36
4.1.2 Obtenção dos complexos .....	36
4.1.3 Decomposição Térmica.....	37
<b>4.2 TÉCNICAS DE ANÁLISE E CARACTERIZAÇÃO</b> .....	<b>37</b>
4.2.1 Espectroscopia no infravermelho .....	38
4.2.2 Análise Térmica.....	38
4.2.3 Difratometria de raios X.....	39
<b>5. RESULTADOS E DISCUSSÕES</b> .....	<b>41</b>
5.1 Síntese e Obtenção dos Complexos.....	41
5.2 Espectroscopia na região do infravermelho (FTIR).....	43
5.2 Decomposição Térmica dos Complexos.....	44
<b>6 CONSIDERAÇÕES FINAIS</b> .....	<b>82</b>



<b>8 REFERÊNCIAS.....</b>	<b>83</b>
---------------------------	-----------

## 1 INTRODUÇÃO

Os materiais cerâmicos vêm ganhando cada vez mais o foco dos pesquisadores devido ao seu alto valor científico e tecnológico.

Estes materiais são, normalmente, óxidos de elementos que estão no limite entre os metais e os ametais, porém os óxidos de metais *d* e alguns compostos de boro e de silício com carbono e nitrogênio, são também considerados materiais cerâmicos. Conhecidos pela sua alta resistência, insolúveis em água e estáveis à corrosão e a altas temperaturas, também apresentam conformação cristalina inorgânica com estrutura reticular. Embora muitas cerâmicas tendam a ser quebradiças, podem ser submetidas a altas temperaturas sem haver enfraquecimento, sendo resistentes à deformação (SHRIVER; ATKINS, 2008).

Existem vários métodos para a obtenção de pós-cerâmicos, sendo que cada um possui uma particularidade e, muitas vezes, confere ao óxido final uma característica distinta.

A técnica de coprecipitação tem sido utilizada para preparação de diversos materiais inorgânicos, como os óxidos cerâmicos. Esta metodologia possibilita a obtenção de materiais com partículas menores e área superficial maiores, utiliza de materiais de partida baratos, é um processo de síntese simples e necessita de aparelhos de fácil acesso para realização (NASSAJ-TAHERI; TABRIZI-HASSANZADEH, 2011).

Um dos agentes precipitantes que pode ser destacado, como no caso deste estudo, é a 8-hidroxiquinolina. Sua boa aplicabilidade na obtenção de óxidos cerâmicos pelo método de precipitação está diretamente ligada a sua grande solubilidade em solventes orgânicos e boa estabilidade. Complexa-se facilmente com diversos metais, formando complexos insolúveis na forma de precipitado (HARRIS, 2001).

Como o tamanho de partícula dos pós determina diretamente sua aplicação, cada vez mais vêm buscando-se novas metodologias de obtenção de óxidos cerâmicos, com o objetivo de produzir o mesmo com características específicas para a aplicação desejada (FERREIRA; RANGEL, 2009).

Este estudo tem como foco estudar a influência das condições de obtenção de coprecipitados de alumínio e cério com 8-hidroxiquinolina e estudar o comportamento térmico destes coprecipitados.

## 2 OBJETIVOS

### 2.1 Objetivo geral

Estudar a influência das condições de obtenção e de decomposição térmica de 8-hidroxiquinolinatos de alumínio e cério coprecipitados.

### 2.2 Objetivos específicos

- Obter 8-hidroxiquinolinatos de alumínio e cério coprecipitados variando pH, tempo de agitação e temperatura do meio reacional avaliando a influência destas variáveis na obtenção dos mesmos;
- Estudar o comportamento térmico dos 8-hidroxiquinolinatos sob atmosfera de ar sintético e diferentes razões de aquecimento;
- Caracterizar os resíduos obtidos por difratometria de raios X.

### 3 REFERENCIAL TEÓRICO

#### 3.1 ÓXIDO DE CÉRIO

O elemento Cério é o segundo da série dos lantanídeos, apresenta número atômico 58 e junto com o Sc e o Y formam os metais de terras raras, sendo o Ce o mais abundante destes (MARTINS; HEWER; FREIRE, 2007). Os óxidos de terra raras são formados por cátions de grande raios atômicos, decrescendo ao longo da série devido à contração lantanídea. A grande maioria dos óxidos formados por estes metais apresentam caráter básico e ligações predominantemente iônicas com pouca influência do caráter covalente e do campo cristalino (HUHEEY, KEITER, KEITER, 1993).

A configuração eletrônica do Cério é  $[\text{Xe}]4f^15d^1 6s^2$ , sendo muito eletropositivo e apresentando interações predominantemente iônicas devido ao seu baixo potencial de ionização ( $3,45\text{kJ mol}^{-1}$ ). É caracterizado quimicamente por ter dois estados de oxidação estáveis III e IV, sendo o III o mais estável e com propriedades semelhantes a outros íons lantanídeos com o mesmo estado de oxidação, exceto pela sua fácil oxidação para  $\text{Ce}^{4+}$  e instabilidade em ar (KILBOURN, 1993). No estado tetravalente, o cério é um forte agente oxidante podendo ser reduzido, por exemplo, compostos inorgânicos e orgânicos (MARTINS; HEWER; FREIRE, 2007).

Os únicos compostos binários sólidos de  $\text{Ce}^{4+}$  são o dióxido,  $\text{CeO}_2$ , e o óxido hidroso,  $\text{CeO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ . O dióxido puro, de coloração branca, pode ser obtido por meio da calcinação do hidróxido de cério,  $\text{Ce}(\text{OH})_3$ , ou qualquer outro dos vários sais de cério e oxiácidos, como por exemplo, o oxalato e o nitrato, em atmosfera de oxigênio puro ou ar (ABRÃO, 1994). Este óxido possui estrutura do tipo fluorita cúbica e é o óxido de cério mais estável. Quando puro,  $\text{CeO}_2$  apresenta coloração amarela clara, provavelmente devido as transições de transferência de carga. Sua coloração também pode variar com a estequiometria e devido à presença de outro lantanídeo. Além destes fatores, como normalmente o óxido é obtido a partir de um sal precursor, a cor observada pode mudar conforme o grau de calcinação (KILBOURN, 1993).

Muitos pesquisadores vêm estudando várias formas de obtenção do óxido de Cério, controlando as condições do meio e alterando as variáveis para obter o óxido com as melhores características para a aplicação desejada. O que é o caso de Li *et. al.* (2009), onde estes estudaram a obtenção de grandes partículas de óxido de cério por intermédio do método de precipitação contínua. Controlar o tamanho de partícula dos óxidos finais ainda é um desafio na Química de Materiais, porém, é de extrema importância para o desempenho dos materiais em cada uma de suas aplicações. Li *et. al.* (2009) estudaram a influência das variáveis: concentração dos reagentes, velocidade de agitação, velocidade de alimentação e a temperatura da reação. Após a caracterização, concluíram que as condições ótimas para obter o óxido de cério de partículas grandes seriam:  $[Ce(NO_3)] = 0.02 \text{ mol L}^{-1}$ , velocidade de agitação de 200 rpm, velocidade de alimentação das soluções de nitrato de cério e ácido oxálico de  $10 \text{ mL min}^{-1}$  e temperatura da reação  $80 \text{ }^\circ\text{C}$ , obtendo um tamanho de partícula média de  $27,60 \text{ }\mu\text{m}$ .

O trabalho de Orge *et. al.* (2011) visou a obtenção do óxido de cério para a ozonização de compostos de modelo orgânico catalisados por nanoestruturas deste óxido. O óxido de cério como catalisador tem atraído cada vez mais o interesse dos pesquisadores. O grande sucesso dessa aplicação do óxido de cério na catálise é devido a sua capacidade de redox ( $Ce^{3+}/Ce^{4+}$ ), que lhe confere a capacidade de armazenar e liberar oxigênio através da formação de lacunas de oxigênio devido à redução do cério. Esta notória capacidade de armazenamento/liberação de oxigênio pode assim ser prevista para ser fortemente associada com o tamanho, a morfologia e o plano cristalino das partículas do cério, ressaltando mais uma vez a importância do controle das partículas do óxido obtido. Orge *et. al.* (2011), obtiveram as partículas do óxido através da técnica de precipitação, sendo que todas apresentaram moderada ou alta área específica e estrutura do tipo fluorita cúbica. Os resultados dos autores também mostraram que a capacidade catalítica não está apenas relacionada com a área específica, verificando um aumento da atividade catalítica com o aumento de  $Ce^{3+}$  na superfície dos nanocatalisadores preparados, tal fato foi detectado através do DRX e Redução a temperatura programada (RTP).

### 3.2 ÓXIDO DE ALUMÍNIO

O óxido de alumínio,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , é também comumente conhecido como alumina. O mesmo existe em uma grande variedade de estruturas cristalinas, muitas das quais são importantes materiais cerâmicos. Na forma de  $\alpha$ -alumina, é o *coríndon*, uma substância muito dura, impura e monocristalina. É um abrasivo violeta-preto também conhecido como esmeril (ATKINS; JONES, 2007). Apresenta excelentes propriedades mecânicas e é muito usada para refratários cerâmicos, quando adicionado um lantanídeo a sua estrutura, aumenta sua resistência ainda mais (KILBOURN, 1993). Também é encontrado na forma  $\gamma$ -alumina, sendo esta, menos densa que a anterior. Esta forma absorve água e é muito usada como fase estacionária na cromatografia (ATKINS; JONES, 2007).

A alumina está disponível em diferentes formas, variando, por exemplo, o tamanho de partícula, sua estrutura cristalina e a área específica.

Hocheplid, Ilioukhina e Berger (2002) analisaram o efeito do procedimento de mistura, sobre o óxi-hidróxido de alumínio via precipitados do nitrato de alumínio com o hidróxido de sódio. Muitos parâmetros devem ser considerados, como: pH, temperatura, natureza dos sais e das bases, procedimentos de mistura, etc. Após variar e analisar os procedimentos de mistura, os autores concluíram que a influência dos procedimentos foi drástica sobre a natureza e características do alumínio (óxido)-hidróxido, nas condições de síntese que os mesmos utilizaram (pH = 9, 60°C), enquanto a influência do pH médio foi insignificante considerando a natureza do produto esperado.

Lesaint *et al.* (2008) propuseram a obtenção da alumina através de uma metodologia diferente, preparada na presença de aniônicos, catiônicos e não-iônicos surfactantes, por dupla hidrólise. Utilizando uma mistura das duas cargas opostas de alumina em meio aquoso, o autor obteve  $\gamma$ -alumina mesoporosa com grande tamanho de partícula. O mesmo também percebeu a importância da temperatura e o tamanho de fase da autoclave no processo.

### 3.3 ALUMINATO DE CÉRIO

Os óxidos de metais mistos representam uma pequena, mas importante, parte da família dos compostos inorgânicos. São comumente usados como cargas e pigmentos orgânicos para papel e celulose, indústria de plásticos, como cerâmicos e

em novas tecnologias eletrônicas. Estes óxidos mistos também são muito resistentes à temperatura e quimicamente inertes (COUSIN; ROSS, 1990).

As já conhecidas propriedades de redox do óxido de cério, influenciadas pelas interações com outros óxidos de metais, faz com que a sua capacidade de armazenar oxigênio seja maior do que ao óxido de cério sozinho. Interações entre o óxido de cério e o de alumínio vêm sendo estudadas devido a sua importante aplicação na catálise automotiva, o que pode ser explicado devido ao fato do óxido de cério poder ajudar a estabilizar a área superficial da  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ . Esta estabilização acaba gerando o aluminato de cério ( $\text{CeAlO}_3$ ) e sua extensão pode depender de uma variedade de fatores como a dispersão do óxido de cério, temperatura e o ambiente gasoso no qual o mesmo foi obtido (VENÂNCIO; MIRANDA, 2011).

Visando a aplicação do aluminato de cério como célula combustível de óxido sólido (SOFC), os autores Venâncio, Miranda (2011) buscaram a obtenção do óxido a partir do método do citrato amorfo, buscando também determinar as condições de síntese destes eletrocatalisadores na forma de pós nanométricos. A pesquisa demonstrou que o aluminato de cério sofre reações de oxidação-redução reversíveis, sendo oxidado pelo ar em óxido de cério e alumínio, reduzido novamente sob atmosfera de hidrogênio a  $\text{CeAlO}_3$ . Os autores também puderam notar que dependendo da temperatura de oxidação usada no tratamento térmico para a síntese do pó, uma quantidade importante do óxido de alumínio foi encontrado no estado amorfo, o que pode ser comprovado por meio das análises de raios X. A partir das demais análises, os autores puderam concluir que a metodologia foi eficaz e que o SFOC é um material que apresenta grande potencial eletrocatalítico devido a sua grande capacidade de redox.

O trabalho de Aruna *et. al.* (2010) buscou sintetizar o  $\text{CeAlO}_3$  por uma rota modificada da solução de combustão usando uma mistura de ureia e glicerina como combustível. Os autores afirmam que este método é um procedimento simples para síntese rápida de amostras policristalinas de aluminato de cério. Esta técnica consiste basicamente em uma solução contendo uma mistura do combustível apropriado e o sal de metal (normalmente utiliza-se o nitrato) feita em água e introduzida em um forno pré-aquecido a temperaturas relativamente baixas ( $\sim 500^\circ\text{C}$ ) para que se inicie uma reação exotérmica de auto-propagação a fim de obter assim, o óxido desejado. Alguns parâmetros da reação foram: o tipo do combustível, a taxa de oxidação do combustível, aditivos, pH da solução entre outros. Após a



caracterização dos pós, os autores consideraram todas as propriedades físicas das amostras como tão boas quanto, ou até melhores, que as já relatadas por outros autores. Assim, o mesmo considera sua síntese como de alta qualidade para obter fases simples do pó de  $\text{CeAlO}_3$ . A taxa de glicerina e ureia foi otimizada para obter esta fase simples, e a nanocristalinidade dos pós foi confirmada através da análise MEV.

### 3.4 FORMAÇÕES DE COMPLEXOS DE METAL-QUELATO

Os íons metálicos podem ser ácidos de Lewis, por serem receptores de pares de elétrons, de um ligante doador de elétrons, que será uma base de Lewis (HARRIS, 2001). Íons metálicos são usados para reunir estruturas polinucleares, orientar as estruturas dos ligantes e, possivelmente, ativar estes ligantes para que sofram reações (JONES, 2002).

Os complexos onde os ligantes estão ligados diretamente ao íon metálico central, são considerados de esfera interna, onde o número de ligantes depende do tamanho do metal, da identidade do ligante e das interações eletrônicas. Os ligantes constituem a esfera de coordenação primária do complexo e o número de ligantes é denominado número de coordenação do átomo metálico central. Pode-se ter uma grande variedade de números de coordenação, da mesma forma que nos sólidos, e a origem da riqueza estrutural e da diversidade química dos complexos vem da possibilidade do número de coordenação variar até 12 (SHRIVER et. al, 2008).

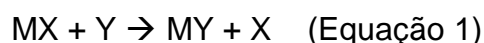
Aqueles que se ligam a íons metálicos através de apenas um átomo são denominados ligantes monodentados. Um ligante que se liga a um íon metálico valendo-se de mais de um átomo ligante é denominado ligante multidentado (polidentado) ou ligante quelante (HARRIS, 2001). Devido a alguns fatores entrópicos, estes são mais estáveis do que seus equivalentes com ligantes monodentados (OLIVEIRA, 2009).

Segundo Harris (2001), o efeito quelante é a habilidade de ligantes multidentados de formar complexos metálicos mais estáveis que os formados por ligantes monodentados similares. Este efeito pode estar relacionado com as diferenças na entropia de reação entre complexos quelatos e não-quelatos em

soluções. Esta reação resulta em um aumento do número de moléculas independentes nestas soluções (SHRIVER et. al, 2008).

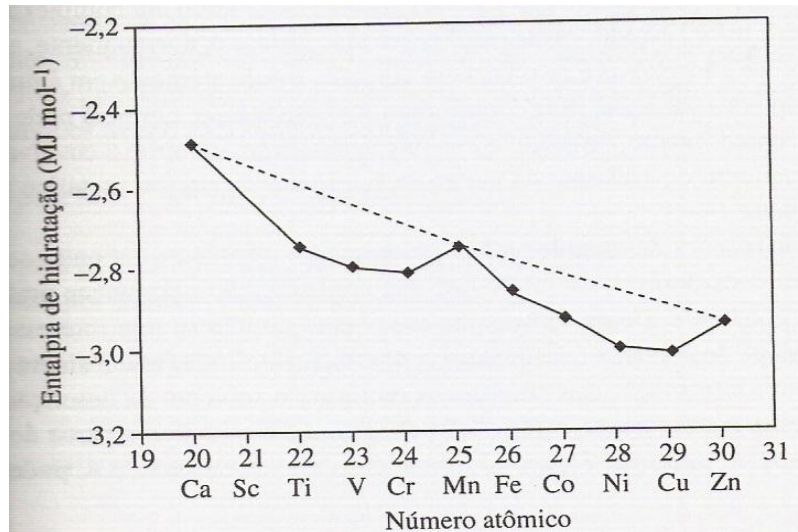
#### 3.4.1 Reações de complexos

A formação de complexos de metais *d* geralmente é estudada em solução. As moléculas do solvente irão competir com o íon metálico central e a formação de um complexo com outro ligante é considerada uma *reação de substituição*. Nesta reação, o grupo que acaba deslocando o ligante, que em solução é a molécula do solvente, que já está presente. Este grupo que entra é chamado de *grupo admitido* e o ligante que, por sua vez é deslocado, é chamado de *grupo abandonador*, conforme ilustra a Equação 1 abaixo, em que X é o grupo abandonador, Y o grupo admitido e M o metal (SHRIVER, 2003).



#### 3.4.2 Equilíbrio de coordenação

A formação de complexos metálicos pode ser quantificada através da termodinâmica e relacioná-lo ao potencial de eletrodo no qual o complexo sofre oxidação e redução. As sínteses dos complexos de metais de transição comumente são realizadas em solução, frequentemente em meio aquoso, envolvendo assim, íons metálicos solvatados. Quando moléculas de um solvente se associam a íons metálicos não solvatados, há liberação de energia. No caso de soluções aquosas, está relacionada a este processo a entalpia de hidratação. Para os cátions metálicos divalentes do primeiro período do bloco d, a entalpia de hidratação aumenta conforme o aumento do número atômico e com a diminuição do raio iônico, conforme a Figura 1 (JONES, 2002).



**Figura 1 - Entalpia de Hidratação conforme o número atômico**  
**Fonte: Jones (2002)**

A vantagem entrópica da quelação não é apenas para ligantes bidentados, mas sim, para qualquer ligante polidentado. Quando um grupo ligante de um composto polidentado liga-se a um íon metálico, aumenta-se a probabilidade dos outros grupos ligantes se ligarem, já que agora os mesmos são obrigados a uma proximidade maior do íon metálico, deste modo, os complexos quelatos também são favorecidos cineticamente (SHRIVER et. al, 2008).

“A formação de um complexo metálico a partir de um íon metálico e um conjunto de pré-ligantes pode ser descrita por uma constante de equilíbrio” (JONES, 2002).

Como as formações de complexos são estudadas em soluções, como a água, o solvente pode funcionar também como ligante ao metal, assim, a formação do complexo envolverá o deslocamento do solvente da esfera de coordenação do íon metálico pelo pré – ligante. Nestas reações, o solvente normalmente está em excesso, de modo que sua concentração permanece praticamente constante.

A constante de equilíbrio também pode ser denominada constante de estabilidade, e pode ser descrita segundo a equação 2, onde M é a concentração do metal, L do ligante.



Esta constante pode ser definida através das concentrações, assumindo-se que os coeficientes das atividades são iguais à unidade, como está descrito pela equação 3, onde K é a constante de estabilidade (JONES, 2002).

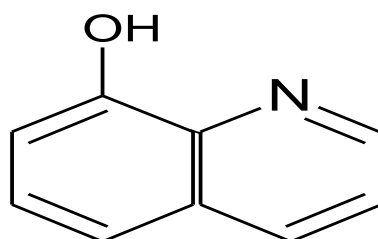
$$K = \frac{[ML]}{[M][L]} \quad (\text{Equação 3})$$

Quando o K apresenta um valor elevado, isto significa que o ligante de entrada se liga mais firmemente do que a água. Já quando o K é pequeno, não quer dizer absolutamente que o ligante de entrada é fraco, mas levemente mais fraco que a água.

A reação de equilíbrio pode ser influenciada pelo pH, pois o agente quelante não está totalmente na forma de íon livre, sendo assim, os íons de hidrogênio livres competem com o íon metálico na quelação (SHRIVER, 2003).

### 3.5 8-HIDROXIQUINOLINA

A 8-hidroxiquinolina, também comumente conhecida como 8-quinolinol, possui a fórmula estrutural  $C_9H_7ON$  e também é conhecida como oxina. É comumente usada como precipitante, e é conhecida por suas propriedades quelantes, já que a mesma é um composto bidentado. Esta, forma compostos,  $M(C_9H_6ON)_2$ , pouco solúveis com vários íons de metais que apresentam número de coordenação 4, como o zinco, cobre, chumbo entre outros. Já se o número de coordenação do metal for 6, os compostos têm fórmula  $M(C_9H_6ON)_3$ , como no caso do alumínio, ferro e o bismuto. Se o número de coordenação for 8, como no caso do zircônio e tório, a sua estrutura será  $M(C_9H_6ON)_4$  (VOGEL, 2002).



**Figura 2 - Fórmula Estrutural da 8-hidroxiquinolina**  
Fonte: ACD/3D (2008)

Berg foi o primeiro a introduzir a oxina e seus derivados simples na prática analítica para determinação de vários metais. Com isso, descobriu que a 8-quinolinol além de precipitante de íons metálicos em soluções aquosas muito diluídas, fazia isto de modo seletivo conforme o pH destas soluções (MATOS, 1989).

A solubilidade dos 8-hidroxiquinolatos metálicos varia de cátion para cátion e é dependente do pH, pois a 8-hidroxiquinolina sempre está desprotonada durante as reações de quelação (SKOOG et.al, 2006). Com os metais de número de coordenação quatro (magnésio, zinco, cobre, entre outros) forma compostos pouco solúveis (VOGEL, 2002).

Alguns autores já realizaram estudos sobre a determinação de complexos metálicos, óxidos metálicos complexados com a 8-hidróxiquinolina. Matos (1989) determinou através do calorímetro de combustão em bomba estática os valores de diversas entalpias de formação padrão, no estado cristalino, de diferentes hidroxiquinolinas complexadas a diferentes metais.

O acadêmico Eduardo Santos de Almeida e seu orientador Sebastião de Paula Eiras (2008), do instituto de Química da Universidade Federal de Uberlândia, analisaram através da prática espectrofotométrica a 8-hidroxiquinolina em mistura homogênea dos solventes água-etanol-clorofórmio para a determinação de íons  $Al^{3+}$ .

Alguns pesquisadores também vêm empregando a 8-hidroxiquinolina na obtenção de diversos óxidos cerâmicos, sejam eles simples ou mistos. Reolon, Gerstberger, Zorel (2012) estudaram a decomposição térmica de um coprecipitado de lantânio e manganês com a 8-hidroxiquinolina a fim de obter o óxido misto manganita de lantânio ( $LaMnO_x$ ). O trabalho de Zorel *et. al.* (2000) também utiliza a 8-hidroxiquinolina como agente precipitante para a obtenção do  $SrTiO_3$  através do método de coprecipitação.

### 3.6 PRECIPITAÇÃO QUÍMICA

A precipitação é um processo onde o soluto sai de uma solução na forma de pó finamente dividido, chamado precipitado. O soluto é separado tão rapidamente da solução que não há tempo para que sejam formados cristais simples, sendo assim, são formados pós-finos. A precipitação é, muitas vezes, instantânea (ATIKINS; JONE, 2006).

O agente precipitante deve reagir especificamente, ou pelo menos, seletivamente com o analito. Aqueles que reagem com apenas uma espécie química são denominados reagentes específicos e são considerados raros. Já aqueles que reagem com um número limitado de espécies são conhecidos como reagentes seletivos e são mais comuns. Além da seletividade e da especificidade, o agente precipitante ideal deve provocar uma reação com o analito formando um produto que obedeça algumas condições (SKOOG, et. al., 2006):

- Fácil filtração e lavagem para a remoção de contaminantes;
- Solubilidade suficientemente baixa para que não ocorra uma perda significativa do analito durante a filtração e lavagem;
- Não ter reatividade com os constituintes da atmosfera;
- Ter composição química conhecida após sua secagem, ou após calcinação;

É importante também ressaltar que o controle desta etapa é de extrema importância, pois o tamanho da partícula obtida pode variar conforme as condições do meio de precipitação, como relata o trabalho de Li *et. al.* (2008) onde estes controlaram a velocidade de agitação, a velocidade de alimentação do sistema, o tempo de agitação e a temperatura de precipitação e calcinação a fim de obter partículas grandes de óxidos de metais de terras raras.

Quanto à alimentação do sistema, os autores utilizaram dois modos. O primeiro, chamado de alimentação positiva, onde o agente precipitante era todo adicionado à solução do nitrato do metal e o segundo, chamado de alimentação reversa, onde a solução do agente precipitante foi adicionada gota a gota na solução. Após as análises percebeu-se que o tamanho das partículas do óxido de cério preparadas pela alimentação reversa eram muito menores do que as preparadas pela alimentação positiva. O que ocorre é que na alimentação reversa, o pH da solução é constante, sendo assim, o número de partículas agregadas aumenta rapidamente, mas o número de monocristais continua em um nível baixo. Sendo assim, a taxa de nucleação é maior do que a do crescimento dos cristais, portanto, a alimentação reversa gerou partículas finas. Concluindo que o modo de alimentação positiva é melhor para gerar partículas de tamanho grande (LI *et. al.*, 2008).

Outros fatores analisados foram o tempo de agitação, velocidade de agitação juntamente com o efeito da alimentação do precipitador. Foi observado que a uma velocidade de alimentação de  $5\text{-}20\text{mL min}^{-1}$ , não houve modificação significativa do

índice de fluidez. O tamanho da partícula máximo do  $\text{CeO}_2$  ocorreu quando a velocidade de alimentação foi de  $10\text{mL min}^{-1}$ . Isto pode ter ocorrido pois, à uma alimentação muito baixa, a taxa de crescimento dos cristais é maior que a taxa de nucleação na formação de grandes partículas. Já quando a alimentação é muito rápida, a taxa de nucleação é maior que a taxa de crescimento dos cristais, o que resulta na formação de partículas finas (LI et. al., 2008).

Uma velocidade de agitação excessivamente lenta aumenta a saturação instantânea do local, não gerando partículas de grande tamanho. Essas partículas geradas por baixa velocidade de agitação não são homogêneas. No entanto, uma velocidade de agitação excessivamente rápida pode destruir as condições de crescimento de grandes partículas através da quebra destas em pedaços, finalmente, resultando na formação de partículas menores uniformes.

Outro fator analisado foi o efeito das temperaturas de precipitação e calcinação do  $\text{CeO}_2$ , sendo este é um dos mais importantes fatores na preparação dos óxidos. Quando a quantidade do soluto é constante na solução, o grau de supersaturação desta solução geralmente diminui com o aumento da temperatura. Embora o grau de supersaturação seja muito alto quando a temperatura está muito baixa, a velocidade da formação do cristal pode ser muito baixa devido a uma menor energia das moléculas do soluto. Com o aumento da temperatura, a velocidade da formação dos cristais pode ser mais alta, mas o grau de supersaturação da solução será menor com o aumento da temperatura. A uma faixa de temperatura de  $30\text{-}60^\circ\text{C}$ , o tamanho das partículas e a densidade solta diminuiram com o aumento da temperatura. A velocidade de nucleação é maior a altas temperaturas, resultando em partículas agregadas menores, com diminuição da fluidez dos pós (LI et. al., 2008).

Os dados da temperatura de calcinação mostraram que o tamanho da partícula, densidade e os índices de fluidez aumentaram com o aumento da temperatura de calcinação. É conhecido que os cristais se desenvolvem mais completamente e o tamanho da partícula aumenta com o aumento desta temperatura (LI et. al., 2008).

Os autores concluíram que estes fatores são extremamente importantes para a obtenção dos pós de  $\text{CeO}_2$  com o tamanho e características desejados. Além de que o monitoramento destes fatores, para achar a melhor condição para sua formação, é fundamental.

### 3.7 SÍNTESE PARA OBTENÇÃO DE ÓXIDOS

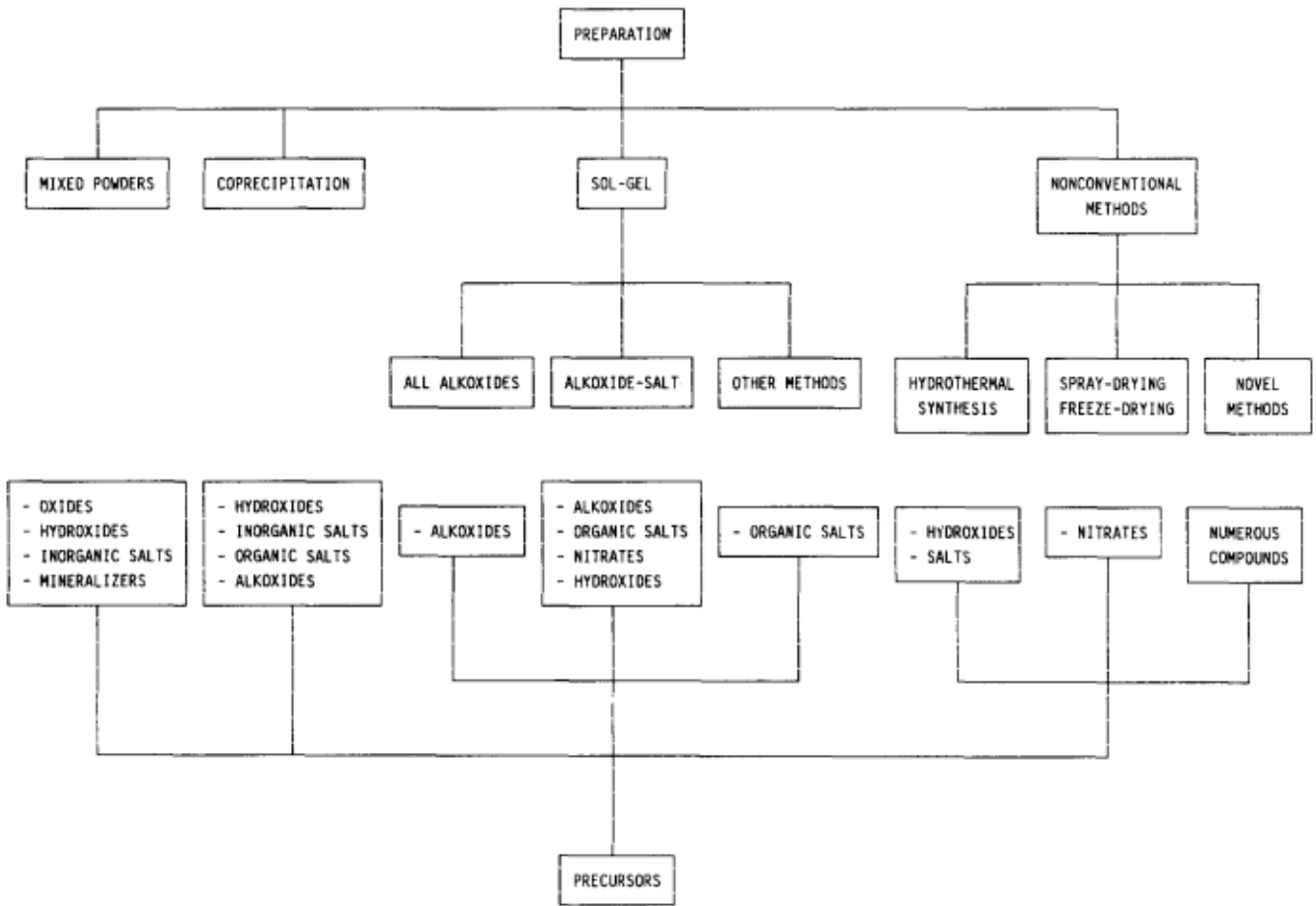
Existem diversos métodos para a obtenção de pós-cerâmicos, sendo que cada uma possui uma particularidade e, muitas vezes, confere ao óxido final uma característica distinta.

A escolha da metodologia varia de autor para autor, levando em consideração vários fatores como: custo do processo, tempo de síntese, estrutura final do óxido, reprodutibilidade, tamanho da partícula desejada, entre outros.

Muitos desses estudos, em particular de cerâmicos, têm natureza interdisciplinar. Neste momento a química vem fazendo uma importante contribuição para a pesquisa, desenvolvimento e fabricação de materiais cerâmicos, tendo dois dos maiores papéis na aplicação de cerâmicos. O primeiro está relacionado a sínteses desses novos materiais, uma vez que este requer não apenas métodos para síntese, mas também técnicas úteis de fabricação, já que para cada tamanho de partícula pode ser atribuída uma aplicação diferente. O segundo papel importante da química está relacionado ao desenvolvimento das formas cerâmicas, como por exemplo, revestimento e fibras (SEGAL, 1997).

A síntese e a fabricação destes materiais estão ocupando uma interface entre os estudos químicos convencionais e a ciência de materiais. O processamento é considerado hoje como uma importante característica nos estudos sobre cerâmicos em universidades e até mesmo em ambientes industriais, fazendo com que os métodos químicos para a síntese de cerâmicos estejam sempre sendo investigados e estudados (SEGAL, 1997). A Figura 3 demonstra através de um fluxograma os métodos de preparação mais utilizados na obtenção de óxidos.





**Figura 3 – Métodos de Preparação de compostos de óxidos mistos**  
 Fonte: COUSIN; ROSS, 1990.

### 3.7.1 Coprecipitação

Está técnica é uma das mais antigas para a preparação de óxidos mistos e tem como objetivo preparar óxidos cerâmicos por intermédio de uma precipitação estequiométrica, normalmente óxidos hidratados ou oxalatos, de modo que a mistura destes componentes seja formada durante a precipitação e a homogeneidade química seja mantida durante a calcinação (SEGAL, 1997). O precipitado é separado da solução restante através da filtração, seco e decomposto termicamente para que seja obtido o composto desejado (COUSIN; ROSS, 1990).

Para que se obtenha uma boa eficiência no método de precipitação, o mesmo deverá ser quantitativo e simultâneo, mantendo um rigoroso controle dos parâmetros reacionais.

Dentre as vantagens oferecidas por este método, podemos citar seu baixo custo e tempo de produção. Elevado grau de cristalinidade e homogeneidade dos pós, uma vez que pode ser feita a lavagem e remoção das impurezas solúveis antes do mesmo ser calcinado. Se comparado ao método sol-gel, o mesmo apresenta menor perda de massa durante a etapa de calcinação e um maior controle estequiométrico dos pós. É também amplamente empregado na obtenção de nanopartículas (LEAL, 2006).

### 3.7.2 Síntese sol-gel

Esta técnica de preparação de óxidos cerâmicos consiste na formação de um gel amorfo a partir de solução seguida por desidratação a temperaturas relativamente baixas (COUSIN; ROSS, 1990). Ou seja, a síntese destes cerâmicos é dada pela hidrólise do composto orgânico-metal, em particular metal alcóxidos,  $M(OR)_z$  onde R normalmente é um grupo alquil.

Para a preparação dos óxidos multicomponente, alcóxidos são misturados juntamente com o álcool e um componente disponível como o alcóxido é introduzido como sal. O resultado dessa solução deve ter composição de um cerâmico. A hidrólise deve ter um controle severo das condições de pH, adicionando água, alcóxido e álcool concentrado. As condições desta reação poderão resultar em um gel que será aquecido e calcinado para se tornar óxido em pó ou a precipitação dos pós acontecerá diretamente na solução (SEGAL, 1997).

A homogeneidade dos pós obtidos por intermédio desta técnica está associada com a cristalização com temperaturas inferiores do que as usadas para coloides, entre 400 e 800 °C para a conversão do gel em óxido.

### 3.7.3 Método Pechini

O método Pechini, também conhecido como Método dos Precursores Poliméricos, consiste na formação de quelatos entre cátions metálicos e ácidos  $\alpha$ -hidroxicarboxílicos, como o ácido cítrico, e posterior poliesterificação sob aquecimento com álcool polihidroxílico, o etileno glicol. O ácido atua como agente quelante que liga quimicamente os cátions que estão dissolvidos como sais em

solução (CARRENO, 2002). Este método foi desenvolvido para a preparação de pós de óxidos multicomponentes, em nanoescala e apresentando composição homogênea como: fibras, materiais dielétricos, filmes finos etc.

Esta metodologia vem ganhando bastante foco dos pesquisadores, principalmente na obtenção de óxidos mistos, por ter se mostrado uma promissora alternativa não agressiva ao meio ambiente e também pelo fato de consumir menos energia em comparação às técnicas convencionais como as de reação no estado sólido (JULIAG, 2009).

## 4 MÉTODOS

### 4.1 METODOLOGIA

#### 4.1.1 Preparo das soluções

Inicialmente foram preparadas as soluções dos sais dos metais e também do agente precipitante, a 8-hidroxiquinolina.

As soluções foram preparadas através da diluição dos sais de cério,  $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , e alumínio,  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ , em água, e da 8-hidroxiquinolina em ácido acético, para obtenção da concentração desejada, obedecendo à estequiometria dos reagentes. Sendo assim, as concentrações das soluções de nitrato de cério e alumínio serão de  $0,01 \text{ mol L}^{-1}$  enquanto que a de 8-hidroxiquinolina será de  $0,03 \text{ mol L}^{-1}$ .

#### 4.1.2 Obtenção dos complexos

Para a obtenção dos complexos a metodologia utilizada foi baseada na metodologia de coprecipitação química. Foram acrescentadas as soluções dos sais dos metais e a da 8-hidroxiquinolina, agente precipitante, ao meio reacional proporcionalmente. Foi adicionada a solução de hidróxido de amônio p.a. 26% no sistema, a fim de obter o precipitado e também como forma de controlar o pH do sistema. O sistema também foi controlado em termos de temperatura e tempo de agitação.

##### 4.1.2.1 Planejamento Experimental

Para um melhor controle das variáveis influentes no sistema de precipitação, pH, temperatura e tempo de agitação, elaborou-se um planejamento experimental, semelhante ao planejamento estatístico, visando a otimização do processo. Nesta

etapa serão analisadas três condições para cada uma das variáveis, sendo dois pontos extremos e um ponto central, como aponta a Tabela 02 abaixo.

**Tabela 1 – Planejamento experimental 2<sup>3</sup>**

Ensaio	Variáveis Codificadas			Variáveis Reais		
	pH	Temperatura	Tempo	pH	Temperatura(°C)	Tempo(h)
1	-1,00	-1,00	-1,00	5,0	25,0	1,0
2	-1,00	-1,00	1,00	5,0	25,0	3,0
3	-1,00	1,00	-1,00	5,0	60,0	1,0
4	-1,00	1,00	1,00	5,0	60,0	3,0
5	1,00	-1,00	-1,00	10,0	25,0	1,0
6	1,00	-1,00	1,00	10,0	25,0	3,0
7	1,00	1,00	-1,00	10,0	60,0	1,0
8	1,00	1,00	1,00	10,0	60,0	3,0
9	0,00	0,00	0,00	7,5	42,5	2,0

Foram obtidos precipitados de todas as combinações das variáveis possíveis, esperando ter como resposta as melhores condições de precipitação para a obtenção do óxido final. Após a obtenção dos precipitados, os mesmos foram filtrados e secos.

Para caracterizar cada um dos complexos obtidos foi realizada a análise de espectrofotometria no infravermelho.

#### 4.1.3 Decomposição Térmica

Os complexos obtidos foram submetidos à decomposição térmica em atmosfera dinâmica de ar sintético, variando as razões de aquecimento em 5,10 e 20°C min<sup>-1</sup>. O equipamento analisador térmico –TA Instruments, modelo SDT Q600.

Após a decomposição térmica, conseqüentemente a obtenção dos óxidos, os mesmos foram caracterizados por difratometria de raios X.

## 4.2 TÉCNICAS DE ANÁLISE E CARACTERIZAÇÃO

As análises utilizadas, tanto para os complexos, quanto para os óxidos finais obtidos, serão descritas abaixo.

#### 4.2.1 Espectroscopia no infravermelho

Uma molécula ao absorver um fóton, aumenta sua energia, promovendo-se para um estado excitado. No caso de a molécula emitir um fóton, sua energia diminui, voltando para seu estado de menor energia, chamado de estado fundamental. “A radiação infravermelha estimula as vibrações das moléculas, e a luz visível e a radiação ultravioleta provocam a promoção dos elétrons para orbitais de maior energia” (HARRIS,2001). Estes raios quebram as ligações químicas entre as moléculas e as ionizam.

“Espectrofotometria é qualquer processo que utiliza a luz para medir as concentrações químicas.” (HARRIS, 2001) É um processo onde são medidas as propriedades dos átomos em absorver e/ou emitir energia eletromagnética em uma das regiões do espectro eletromagnético (CIENFUEGOS; VAITSMAN; 2000).

Segundo Cienfuegos e Vaitsman (2000), a radiação infravermelha é a parte do espectro eletromagnético situado nas regiões do visível. A parte mais utilizada quimicamente está localizada na faixa entre 4000 e 666  $\text{cm}^{-1}$ . A importância destas análises no infravermelho consiste mais na identificação qualitativa das substâncias, tanto puras quanto misturas, estabelecendo suas estruturas e grupos funcionais (EWING, 1972).

No presente trabalho, as análises de espectroscopia foram utilizadas para identificar as bandas de ligação e as transferências de carga entre os metais e o ligante. As leituras de IV foram realizadas em um espectrofotômetro Perkin Elmer, modelo Frontier. As análises foram realizadas no modo de refletância na faixa de 4000 a 400  $\text{cm}^{-1}$  com uma resolução de 2  $\text{cm}^{-1}$  e acumulação de 16 varreduras. O perfil espectral foi obtido através da prensagem de misturas preparadas com as amostras em pó e KBr de grau espectroscópico.

#### 4.2.2 Análise Térmica

Segundo Mackenzie (1979 apud IONASHIRO, 2005) a definição aceita de análise térmica é a mesma aceita pela Confederação Internacional de Análise Térmica e Calorimetria (ICTAC):

“Um grupo de técnicas nas quais uma propriedade física de uma substância e/ou seus produtos de reação é medida como função da temperatura, enquanto a substância é submetida a um programa controlado de temperatura.” (IONASHIRO, 2005)

As técnicas em que as variações das propriedades físicas ou químicas de uma substância são medidas em função da temperatura são denominados de métodos térmicos de análises (VOGEL, 2002).

A análise térmica possui várias aplicações, desde determinação de teor de umidade, teor de cinzas, até a decomposição térmica, cinética de reações de cura e cristalização, entre outras aplicações (MOTHÉ, AZEVEDO, 2002).

Na presente pesquisa, foi feito um estudo do comportamento térmico dos complexos quando submetidos a diferentes taxas de aquecimento, bem como determinar a influência das variáveis da condição de obtenção.

Os complexos foram submetidos a três razões de aquecimento: 5, 10 e 20 °C min<sup>-1</sup>, com intervalo de temperatura de 30 a 800 °C em atmosfera de ar sintético. O equipamento analisador Térmico - TA Instruments, modelo SDT Q600. Os resíduos foram armazenados em eppendorf para análises posteriores.

#### 4.2.3 Difractometria de raios X

Esta técnica é comumente conhecida por sua potencial capacidade de determinar as fases cristalinas presentes em materiais cerâmicos, sendo a mais indicada para tal finalidade, mostrando-se um meio conveniente para identificar qualquer composto que possa ser obtido essencialmente puro ou na forma sólida (EWING, 1972).

Quando um feixe de raios X incide sobre um cristal, o mesmo interage com os átomos presentes, sendo refletido por um plano do cristal e através da variação do ângulo é selecionado o comprimento de onda. Esta análise está fundamentada na segunda Lei de Bragg:

$$n\lambda = 2d \sin\Theta \quad (\text{Equação 4})$$

Em que  $n$  é um número inteiro,  $\lambda$  é o comprimento de onda dos raios X incidentes,  $d$  a distância entre os planos e  $\Theta$  o ângulo de difração (EWING, 1972).

Algumas das vantagens que podem ser destacadas desta técnica são a simplicidade e a rapidez, a confiabilidade dos resultados obtidos e a possibilidade de se analisar materiais mistos, compostos por uma mistura de fases, fazendo uma análise quantitativa destas mesmas fases (ALBERS et al., 2002).

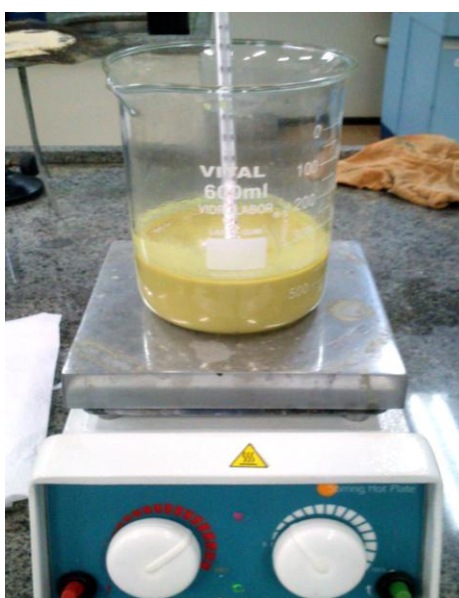
Neste trabalho, esta técnica foi utilizada para caracterizar os óxidos obtidos por decomposição térmica. Foi utilizado um difratômetro Rigaku de anodo rotatório modelo DMax/2500PC, usando radiação  $\text{CuK}\alpha$  ( $\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$ ) com tensão 40 kV e 150 mA em um intervalo de 20 a 120° no modo  $2\theta$  com abertura da fenda de divergência de 0,5° e da fenda de recepção de 0,3°, usando passo de 0,02° com acumulação de 1 s / ponto. As fases foram indexadas através das fichas cristalográficas JCPDS-ICDD (Joint Committee on Powder Diffraction Standards – International Center for Diffraction Data).



## 5. RESULTADOS E DISCUSSÕES

### 5.1 Síntese e Obtenção dos Complexos

Para a obtenção dos complexos a serem estudados, foi montado um aparato de maneira que todas as condições a serem analisadas pudessem ser controladas simultaneamente, como ilustra a figura 04.



**Figura 4** – Aparato utilizado para a síntese dos complexos.

Para todos os ensaios, após serem obtidos os precipitados, a solução foi deixada em repouso por 2 h a temperatura ambiente (“envelhecimento”). Depois de passado este tempo, a mesma foi filtrada e o precipitado foi então colocado em estufa de circulação de ar, durante 24h a 60 °C.

Foi notória a diferença entre os complexos obtidos pelas diferentes condições, tanto antes quanto após a secagem em estufa. Quanto maior o pH, mais escura a coloração dos complexos obtidos, mesmo que obtidos por condições muito semelhantes, o que pode ser observado na figura 05.



**Figura 5 - a) Ensaio 04 (pH 5, 60 °C e tempo de agitação de 3 h); b) Ensaio 08 (pH 10, 60 °C e tempo de agitação de 3 h).**

Também pode ser percebida uma diferença significativa quanto ao grau de aglomeração dos complexos obtidos, como mostra a figura 06 abaixo.

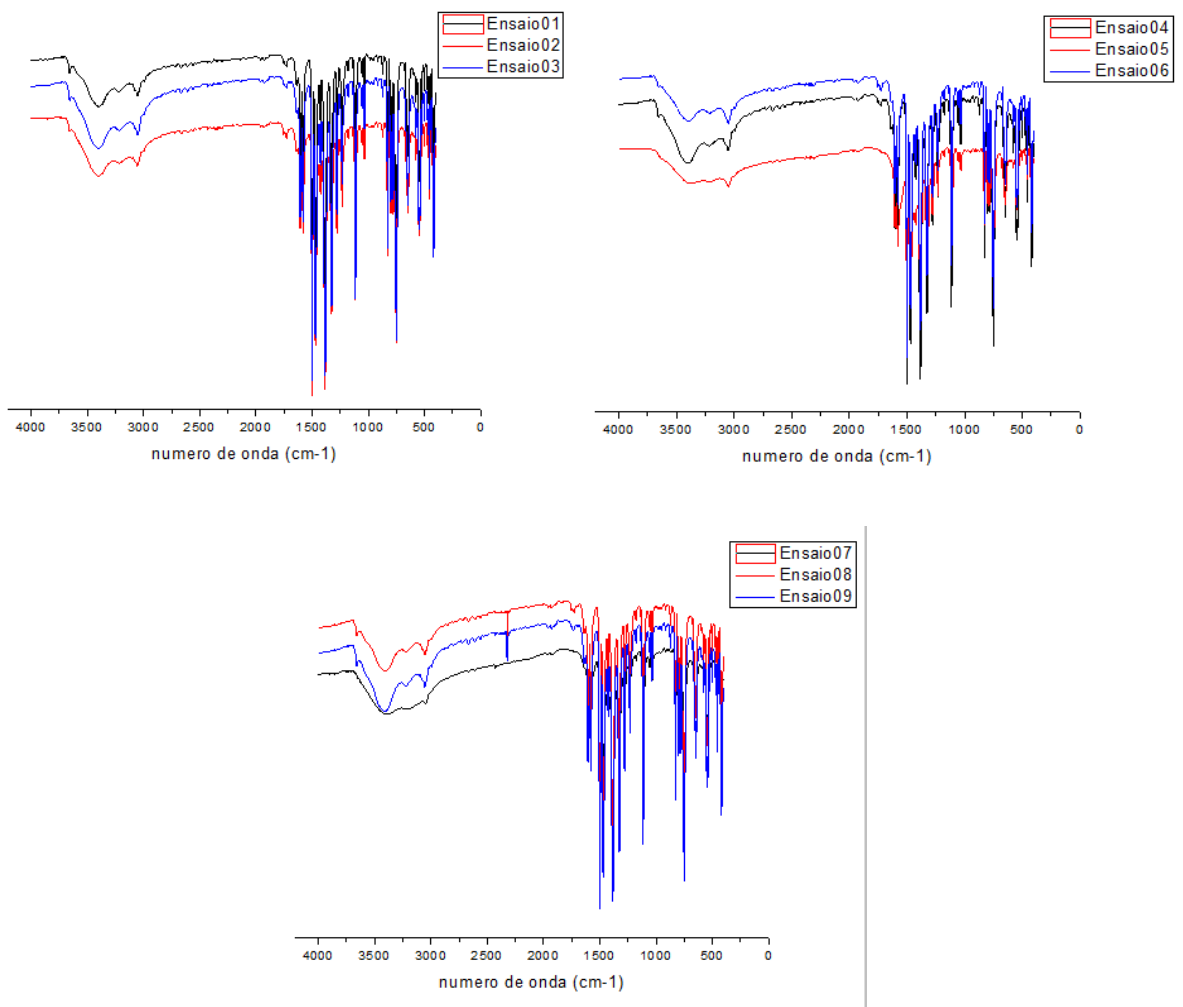


**Figura 6 - a) Ensaio 10 (pH 7,5, 43°C e tempo de agitação de 2h) b) Ensaio 05 (pH 10, 25°C e tempo de agitação de 1h).**

Os precipitados foram caracterizados pela análise de espectroscopia na região do infravermelho (FTIR).

## 5.2 Espectroscopia na região do infravermelho (FTIR).

Esta análise foi utilizada a fim de caracterizar os complexos obtidos, identificando e verificando informações moleculares, como apresenta a figura a seguir.



**Figura 7 - Infravermelho dos complexos obtidos.**

Os espectros dos ensaios foram divididos de três em três para melhor visualização, figura 7. Apesar de estes estarem separados, pode-se observar que os mesmos apresentaram bandas de intensidade em regiões muito semelhantes, em alguns casos até se sobrepuseram.

Os espectros de infravermelho de todos os ensaios apresentaram bandas entre  $3000$  e  $3500\text{ cm}^{-1}$ , possivelmente referente ao estiramento do grupamento OH,

provenientes de água adsorvida nos complexos e do próprio agente quelante (8-hidroxiquinolina) utilizada no processo de síntese. Nesta região, em 3050, também nota-se uma banda de menor intensidade, o que pode ser relacionada a presença de nitrogênio nas amostras, o que também pode ser relacionado ao ligante (SILVERSTEIN, 1994).

Na região de 1680, as bandas existentes são possivelmente referentes ao estiramento C=C, do ligante (SILVERSTEIN, 1994). Já as bandas na região de 1070  $\text{cm}^{-1}$  a ligação Al-OH (NASSAJ-TAHERI; TABRIZI-HASSANZADEH, 2011).

A grande quantidade de bandas sobrepostas na região de entre 500-1000  $\text{cm}^{-1}$ , podem ser relacionada as ligações de Al-O, entre 788,34 e 690  $\text{cm}^{-1}$ , e na região de 790  $\text{cm}^{-1}$  podem estar relacionadas estiramento da ligação cério-oxigênio (NASSAJ-TAHERI; TABRIZI-HASSANZADEH, 2011).

## 5.2 Decomposição Térmica dos Complexos

Os dados serão discutidos por ensaio, comparando as três taxas de aquecimento para cada um dos coprecipitados obtidos, conforme o planejamento experimental citado anteriormente.

Para o primeiro ensaio (pH = 5, T = 25 °C, tempo de agitação = 1 h), figura 8, foram observadas quatro perdas de massa significativas na curva TG. As duas primeiras, de menor intensidade, podem ser atribuídas à perda de massa da água adsorvida e ligada, com um pico endotérmico à temperatura de aproximadamente 50°C. Na terceira perda de massa, pode-se notar através da curva DTG que ocorreram reações pequenas durante a ocorrência da reação principal, o que também pode ser visto na curva TG nesta etapa de perda de massa. A quarta e última etapa, foi marcada por um pico intenso exotérmico a 589 °C, referente à decomposição oxidativa do complexo, obtendo o óxido final.

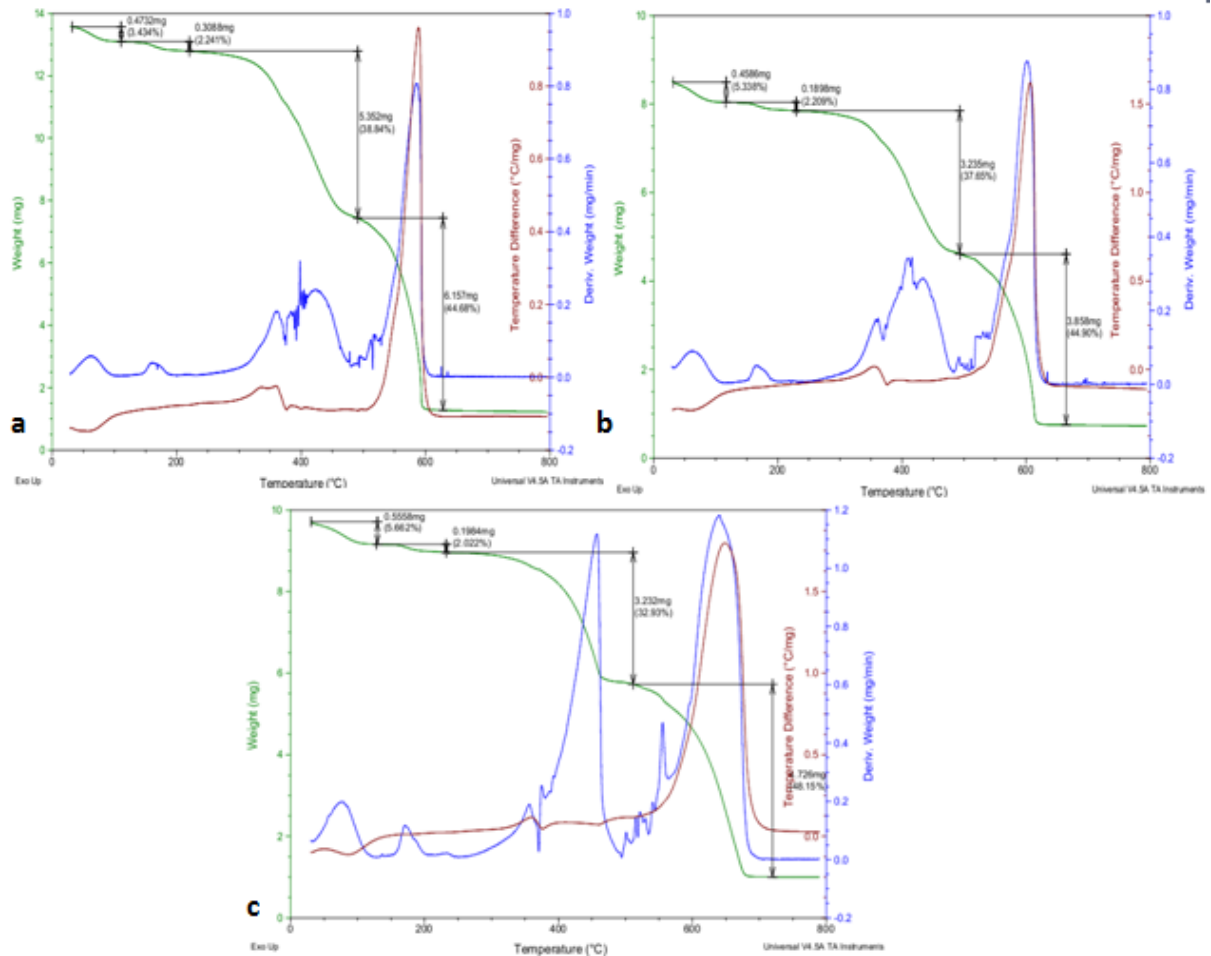


Figura 8 - Curvas TG/DTG e DTA- Ensaio 1 (pH = 5, T=25 °C, tempo de agitação=1 h): taxa de aquecimento 5, 10 e 20 °C min<sup>-1</sup> (a,b e c respectivamente).

Para a razão de aquecimento de 10 °C min<sup>-1</sup>, como ilustra a figura 8-b, pode-se também notar as duas perdas de massas iniciais, referentes à água adsorvida e ligada, com um pico endotérmico em 62,34 °C. Na terceira etapa de perda de massa, através da curva DTG e DTA, observa-se que além da reação principal ocorrem reações endotérmicas e exotérmicas consecutivas e simultâneas, com um pico exotérmico a 354,25 °C e um endotérmico a 374,67 °C, que pode ser atribuído a uma possível ocorrência de fusão (LUCAS; SOARES; MONTEIRO, 2001). A etapa de perda de massa final foi marcada por um intenso pico exotérmico a 608 °C.

Para a terceira razão de aquecimento, 20 °C min<sup>-1</sup>, figura 8-c, também ocorreram as duas perdas de massas iniciais referentes à desidratação, com um pico endotérmico a 80°C. A terceira etapa de perda de massa, também apresentou um pico endotérmico e um exotérmico, em 377,69 e 360,30 °C respectivamente. Nesta etapa as reações consecutivas e simultâneas à reação principal também

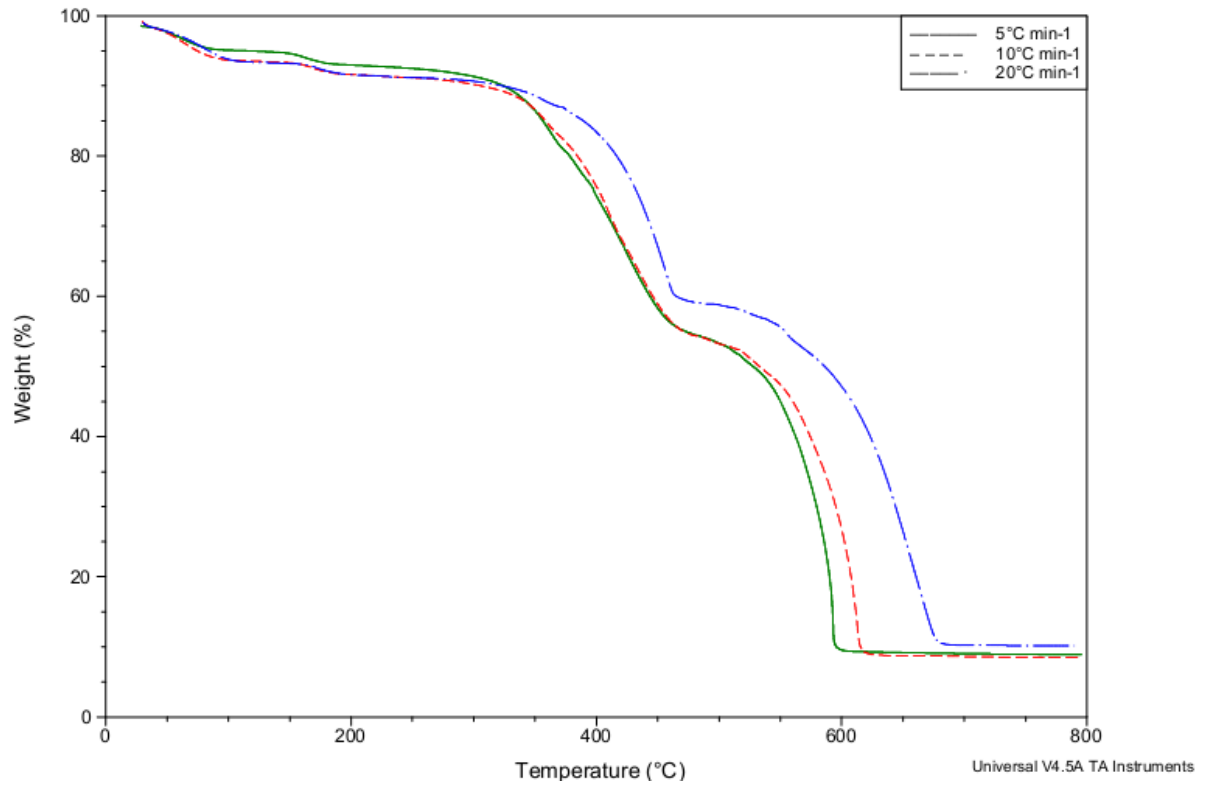
ocorreram. A etapa final de perda de massa apresentou um pico exotérmico a 650 °C e é atribuída a oxidação do complexo, formando o óxido final.

No trabalho de Nassaj-Taheri e Hassanzadeh-Tabrizi (2011), onde os mesmos buscaram obter os óxidos  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-CeO}_2$  a partir do método da coprecipitação inversa, observaram um pico endotérmico em aproximadamente 70 °C e outro em aproximadamente 270 °C, referentes a perda da água absorvida e desidratação do precipitado seco respectivamente.

Ao compararmos as três curvas de perda de massa, referentes às três razões de aquecimento, figura 9, veremos que todas tiveram um comportamento semelhante. O que pode ser observado é que a uma taxa de aquecimento menor, pode se ter uma melhor visualização dos fenômenos ocorridos, bem como uma temperatura final menor de obtenção do que se comparada às taxas de aquecimentos maiores. A temperatura da perda de massa não é alterada, o que acontece é uma variação na velocidade com que o equipamento consegue detectar a mesma, ou seja, a perda de massa ocorre em sua temperatura característica, porém, a uma taxa de aquecimento mais alta, o programador de temperatura continua aquecendo o forno e esta variação na massa só vai ser detectada quando o sensor que acompanha a mudança de temperatura já estiver acusando uma temperatura superior do que aquela em que a variação de massa realmente aconteceu (CAVALHEIRO G.T.E, et. al; 1995). Na razão de aquecimento de 20 °C  $\text{min}^{-1}$ , figura 9, nota-se que na terceira etapa de perda de massa, a curva DTG apresentou um pico muito intenso, o qual não teve a mesma intensidade nas demais razões de aquecimento, pois a reação aconteceu em uma faixa de temperatura pequena em um único estágio, ocasionado pelo aquecimento mais rápido da amostra em menor intervalo de tempo.

Em todas as razões de aquecimento, a terceira etapa de perda de massa foi tratada como uma única etapa. Porém, ao analisarmos curva DTG, constata-se a presença de mais um pico, o que é atribuído à reações consecutivas e/ou simultâneas que ocorrem nessa mesma etapa.

Em relação à porcentagem de matéria final, a que apresentou a maior quantidade de resíduo foi com a razão de aquecimento de 20 °C  $\text{min}^{-1}$ , com 12,56%, enquanto a taxa de 05 e 10°C  $\text{min}^{-1}$  apresentaram uma quantidade de resíduo de 11,45 e 8,56% respectivamente.



**Figura 9 - Curvas TG do Ensaio 01 (pH = 5, T=25 °C, tempo de agitação=1 h) sob diferentes razões de aquecimento.**

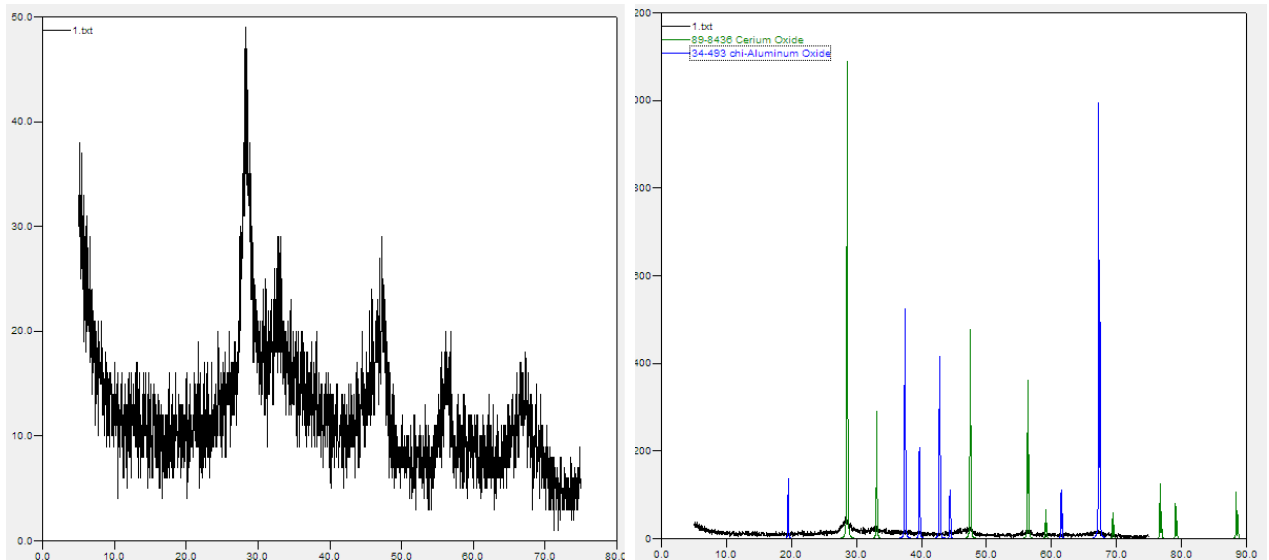
Todos os dados discutidos anteriormente estão descritos na tabela 02 abaixo

**Tabela 2: Dados da Análise Térmica para o Ensaio 1.**

TA	Massa Inicial (mg)	TG		DTA	
		$\Delta m$ (mg)	T (°C)	Endo (°C)	Exo (°C)
5°C min <sup>-1</sup>	13,78	- 0,4732	30,60-108,50	50,00	
		- 0,3088	110,74-193,17		
		-5,3520	318,70-483,56		355,00
		-6,1570	493,18-625,74		589,00
10°C min <sup>-1</sup>	8,59	- 0,4586	31,34-116,19	62,34	
		-0,1898	116,19-229,47		
		-3,2350	492,64-511,54	374,67	354,25
		-3,2320			608,00
20°C min <sup>-1</sup>	9,81	-0,5558	30,56-129,65	80,00	
		-0,1984	129,65-231,74		
		-3,2320	229,47-492,64	377,69	360,30
		-,4,7260	516,84-726,31		650,00

Com o auxílio da análise de difração de raios X, pode-se observar com o auxílio da ficha JCPDS nº 89-8436 e nº 34-493, que o resíduo é uma mistura dos óxidos Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e CeO<sub>2</sub>, figura 11.

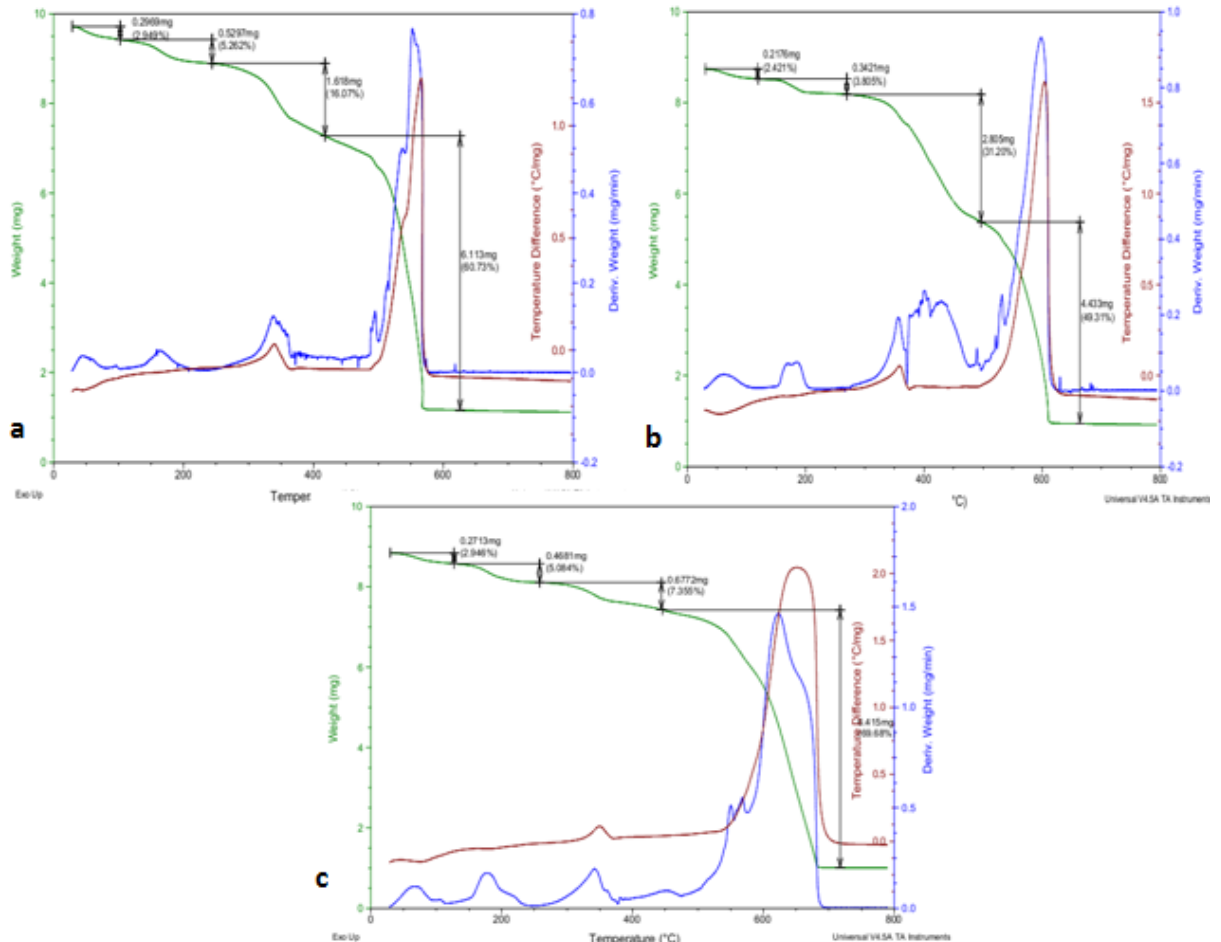




**Figura 10 - DRX do ensaio01 figura a) difratograma do ensaio01; figura b) picos do óxido de alumínio e óxido de cério, em azul e verde respectivamente, sob o difratograma original.**

Segundo análise dos picos, com o auxílio das fichas cristalográficas, nota-se que os picos detectados foram da presença das fases do óxido de cério e de alumínio.

Para o segundo ensaio (pH = 5, T = 25 °C, tempo de agitação: 3 h), o comportamento térmico do material apresentou diferenças em relação ao ensaio 1 analisado anteriormente. O complexo também apresentou quatro perdas de massa significativas. Para razão de aquecimento de 5 °C min<sup>-1</sup>, figura 11, as duas primeiras perdas de massa podem ser atribuídas à desidratação do complexo, com um pico endotérmico em 46,5 °C. Na terceira perda de massa, apesar de adotarmos esta como sendo uma única perda de massa, pela curva DTG nota-se a ocorrência de mais de uma perda de massa, consecutivas e simultâneas, com um pico exotérmico a 339,12 °C. Já para a última perda de massa, observa-se através da curva DTA que a mesma apresenta um pico exotérmico intenso a 565,24 °C. Pela curva DTG, nesta mesma etapa, observa-se um leve “ombro” em aproximadamente 540°C, o qual indica a ocorrência de duas reações nesta etapa, sendo que a primeira ocorre mais lentamente, seguida de uma segunda reação que ocorreu com uma velocidade superior.



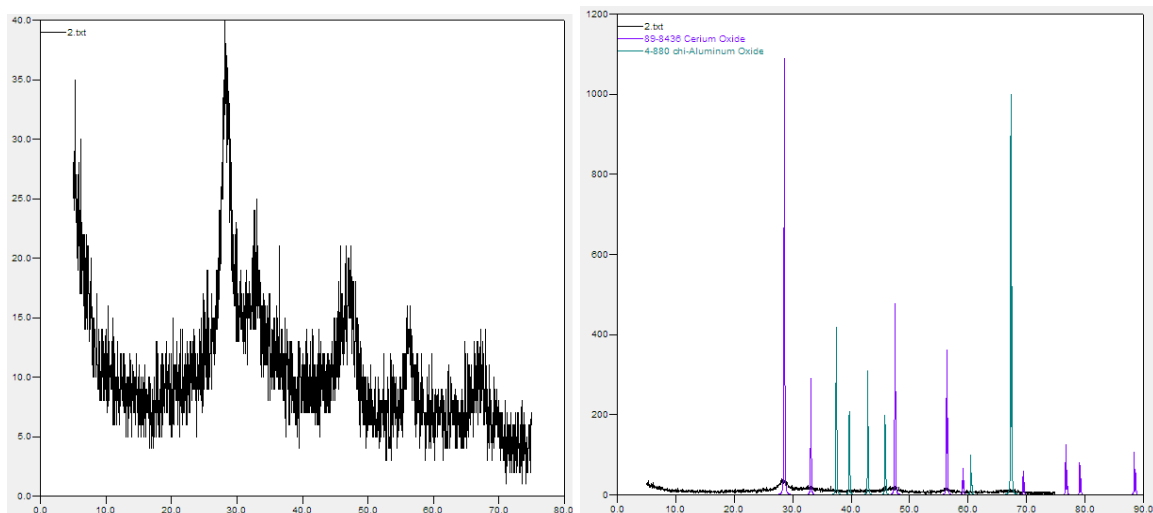
**Figura 11 - Curva TG/DTG e DTA - Ensaio 2 (pH = 5, T=25 °C, tempo de agitação = 3 h): razão de aquecimento 05, 10 e 20 °C min<sup>-1</sup> (a, b e c respectivamente).**

Para o mesmo ensaio, com a razão de aquecimento de 10 °C min<sup>-1</sup>, figura 11-b, o complexo também apresentou duas perdas de massa iniciais, atribuídas à desidratação do mesmo, com um pico endotérmico a 57 °C. Nesta segunda etapa de perda de massa, através da curva DTG, devido ao comportamento da curva, podemos supor a ocorrência de duas reações que se sobrepuseram parcialmente (LUCAS; SOARES; MONTEIRO, 2001). Na terceira perda de massa, ao observarmos a curva DTA, observaremos a evidência de um pico exotérmico (358,79 °C) seguido de um pico endotérmico (374,67 °C), o qual não foi tão perceptível para a razão de aquecimento de 05 °C min<sup>-1</sup>, figura 11. Na etapa de perda de massa final, onde obteve-se o óxido, observou-se a ocorrência de um pico exotérmico a 603,80 °C.

Para a razão de aquecimento de 20 °C min<sup>-1</sup>, figura 11-c, o complexo também apresentou duas perdas de massas atribuídas à desidratação. Na terceira etapa de

perda de massa, observou-se a ocorrência de um pico exotérmico a 348,20 °C. A etapa de perda de massa final foi marcada por um pico exotérmico a 652,20 °C.

Ao analisarmos as três curvas TG, apresentadas na figura 13, notaremos que as três tiveram quatro perdas de massa, porém, com quantidades de decomposição do composto diferentes. A quantidade de resíduo obtido para a primeira taxa de aquecimento (5 °C min<sup>-1</sup>) foi de 16,35%, para a taxa de 10 °C min<sup>-1</sup> houve uma porcentagem de 14,14% e para a última razão de aquecimento, 20 °C min<sup>-1</sup> este valor foi de 16,24%. Com o auxílio da análise DRX, fichas nº 89-8436 e nº 4-880, figura 14, pode-se observar a presença de uma mistura do óxido de cério e o alumínio.



**Figura 12 - DRX do ensaio02 figura a) difratograma do ensaio02; figura b) picos do óxido de alumínio e óxido de cério, em azul e roxo respectivamente, sob o difratograma original.**

Todos os dados referentes a este ensaio estão representados na tabela 03.

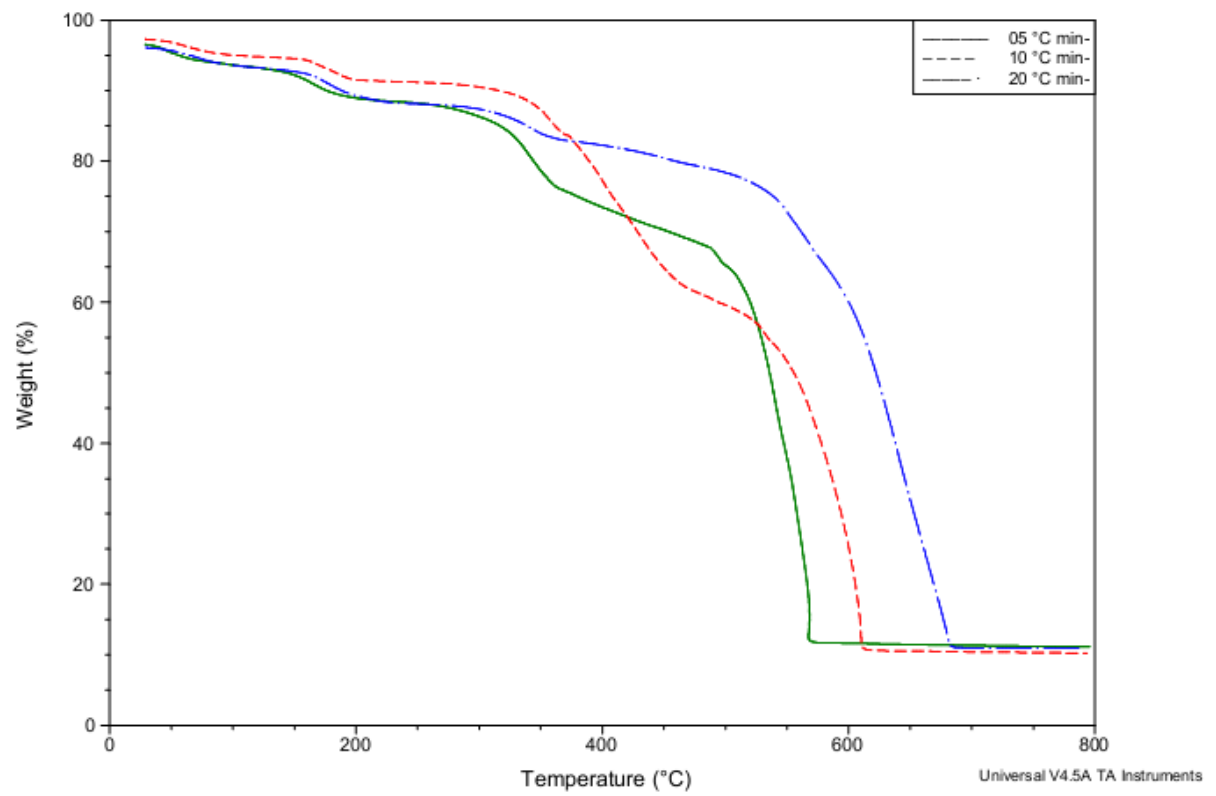


Figura 12 – Curvas TG do Ensaio 02 (pH = 5, T=25 °C, tempo de agitação=3 h) sob diferentes razões de aquecimento.

**Tabela 3 - Dados da Análise Térmica para o Ensaio 2.**

TA		TG		DTA	
	Massa Inicial (mg)	$\Delta m$ (mg)	T (°C)	Endo (°C)	Exo (°C)
5°C min <sup>-1</sup>	10,067	- 0,2969	28,80-100,90	46,50	
		- 0,5297	100,90-243,84		
		-1,6180	243,84-417,77		339,12
		-6,1130	417,77-625,74		565,24
10°C min <sup>-1</sup>	8,990	- 0,2176	30,58-120,00	57,00	
		-0,3421	120,00-268,79		
		-2,805	268,79-495,66	374,67	358,79
		-4,433	495,66-663,55		603,80
20°C min <sup>-1</sup>	9,207	-0,2713	29,82-126,62	74,44	
		-0,4681	126,62-258,21		
		-0,6772	258,21-443,48		348,20
		-6,415	443,48-718,00		652,20

Ao observarmos os gráficos de análise térmica para o ensaio 03 (pH = 5, T = 60 °C, tempo de agitação = 1 h ) veremos que em todas as taxas de aquecimento houveram quatro etapas de perda de massa evidentes, figura 14. Para as três razões de aquecimento de 05, 10 e 20 °C min<sup>-1</sup>, houve duas etapas de perda de massa iniciais, referentes à água adsorvida e a água ligada, com um pico endotérmico.

Para a razão de aquecimento a 05 °C min<sup>-1</sup>, figura 14-a, na terceira etapa de perda de massa, pode-se observar com o auxílio da curva DTG que a mesma não ocorreu em uma única etapa e através da curva DTA notaremos a formação de um pico exotérmico (348,35 °C) e um endotérmico (368,24 °C) logo em seguida, o que pode ser atribuído a uma possível fusão do composto analisado (LUCAS; SOARES; MONTEIRO, 2001). Na quarta e última etapa de perda de massa, houve um pico DTA exotérmico intenso a 592,45 °C.

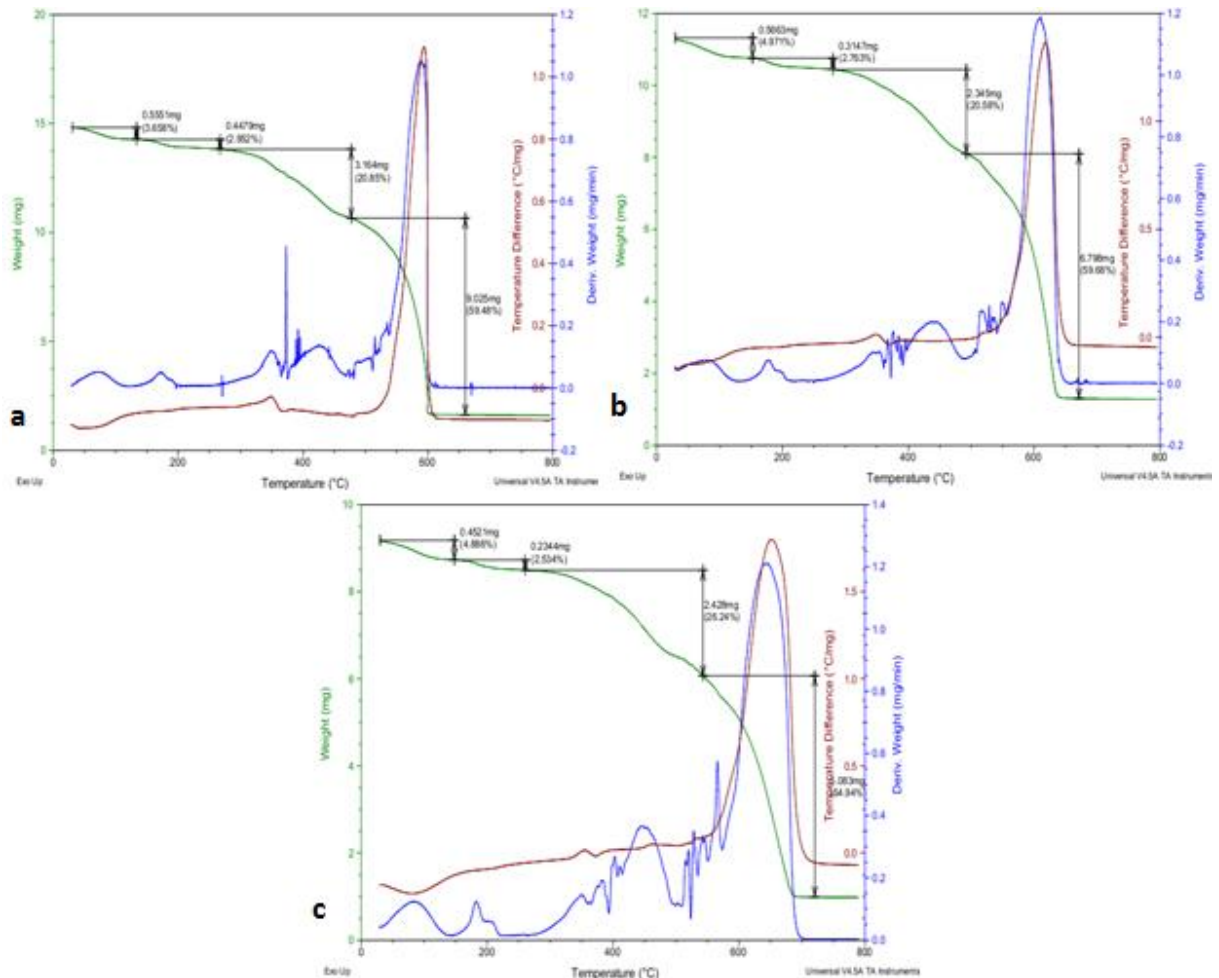


Figura 13 - Curva TG/DTG e DTA - Ensaio 3 (pH = 5, T=60 °C, tempo de agitação = 1 h): razão de aquecimento 05, 10 e 20 °C min<sup>-1</sup> (a, b e c respectivamente).

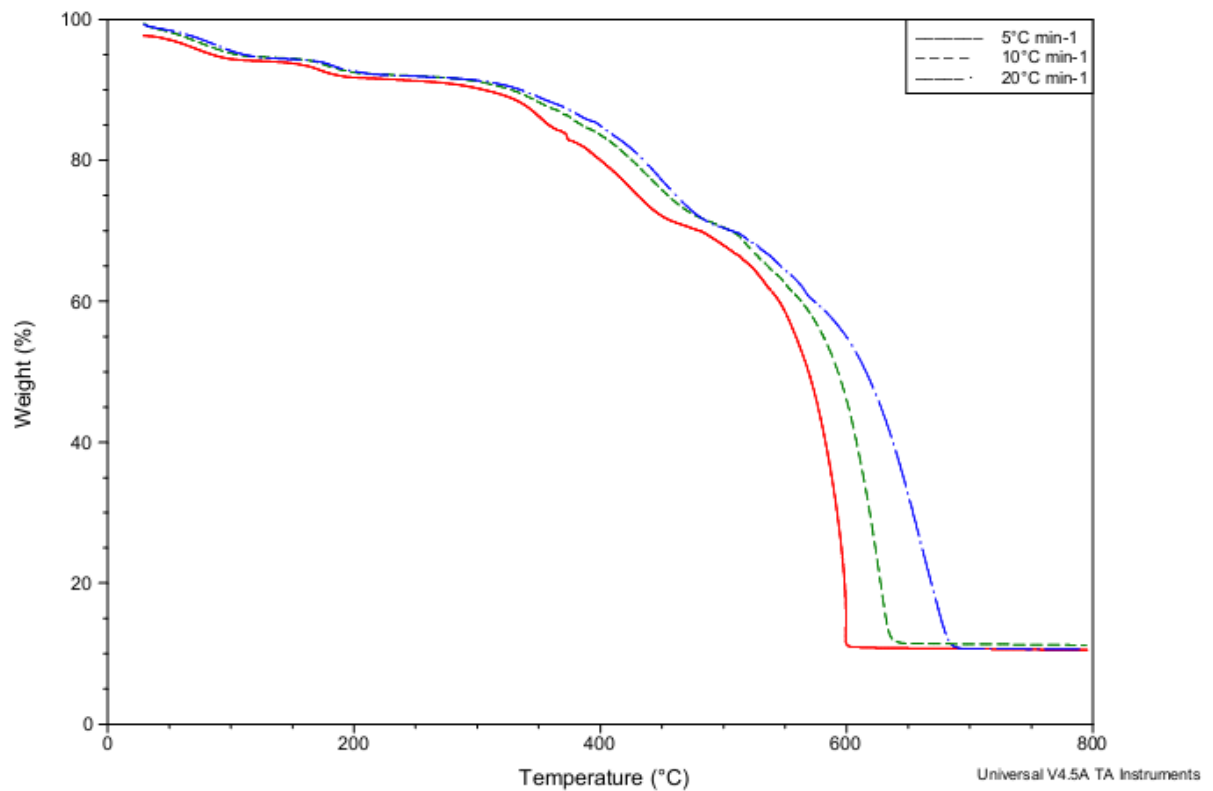
O comportamento térmico do ensaio 3 à uma razão de aquecimento de 10 °C min<sup>-1</sup>, foi semelhante ao da taxa de aquecimento anterior na terceira etapa de perda de massa, ao analisarmos a curva DTA, há também o provável acontecimento de fusão (LUCAS; SOARES; MONTEIRO, 2001).

Para a última razão de aquecimento (20 °C min<sup>-1</sup>), figura 14-c, na terceira etapa de perda de massa também pode-se observar na curva DTA a ocorrência de um pico endotérmico e outro exotérmico, 372,07 °C e 354,47 °C respectivamente, bem como a ocorrência de reações consecutivas e simultâneas na curva DTG nesta etapa de perda de massa adotada como uma única etapa.

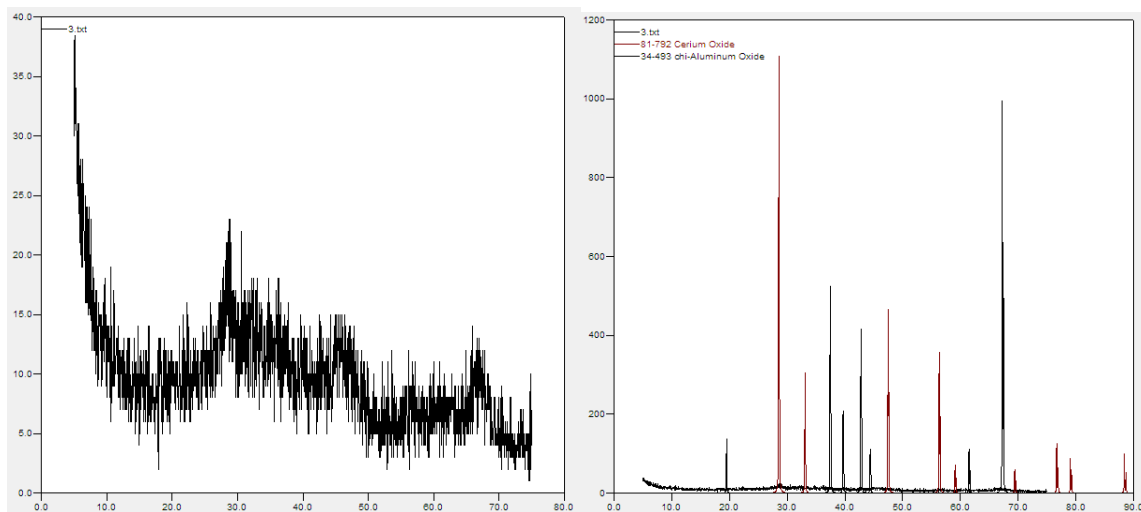
O que difere o comportamento térmico do complexo nestas três razões de aquecimento é a quantidade de resíduo final, a quantidade de massa perdida nas quatro etapas e a temperatura final de decomposição do mesmo, figura 19.

**Tabela 4 - Dados da Análise Térmica para o Ensaio 3.**

TA	TG		DTA		
	Massa Inicial (mg)	$\Delta m$ (mg)	T (°C)	Endo (°C)	Exo (°C)
5°C min <sup>-1</sup>	15,174	-0,5551	31,56-132,56	59,10	
		-0,4479	132,56-267,24		
		-3,164	267,24-477,67	368,24	348,35
10°C min <sup>-1</sup>	8,990	-9,025	477,67-659,79		592,45
		-0,5663	30,00-151,69	75,94	
		-0,3147	151,69-280,25		
20°C min <sup>-1</sup>	9,252	-2,345	280,25-492,21	367,48	348,35
		-6,789	492,21-672,00		618,50
		-0,4521	30,00-146,34	82,06	
		-0,2344	146,34-261,12		
		-2,428	261,12-542,71	372,07	354,47
		-5,083	542,71-718,00		652,20

**Figura 14 – Curvas TG do ensaio 03 (pH = 5, T=60 °C, tempo de agitação = 1 h) sob diferentes razões de aquecimento.**

Na razão de aquecimento mais lenta ( $5\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ ) a porcentagem obtida de resíduo foi de 13,50%. Já para a razão intermediária,  $10\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ , a quantidade foi de 13,09% e para a maior razão,  $20\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ , este valor foi de 12,11%. Neste ensaio, através da análise DRX, com o auxílio das fichas nº 81-792 e nº 34-493, apresentou apenas as fases do óxido de alumínio e do óxido de cério, figura 16.



**Figura 15 - DRX do ensaio03 figura a) difratograma do ensaio03; figura b) picos do óxido de alumínio e óxido de cério, em preto e vermelho respectivamente, sob o difratograma original.**

Ao estudarmos a decomposição térmica do Ensaio 4 ( $\text{pH} = 5$ ,  $T = 60\text{ }^{\circ}\text{C}$ , tempo de agitação = 3 h), figura 16, também observa-se quatro perdas de massa principais. As duas primeiras relacionadas à perda da água adsorvida e ligada, com a evidência de um pico endotérmico na curva DTA. O que difere esta etapa entre as três razões de aquecimento é a temperatura do pico endotérmico e a quantidade de perda de massa ocorrida, o que pode ser relacionado à quantidade de amostra inicial em cada um dos ensaios e a diferença da razão de aquecimento.



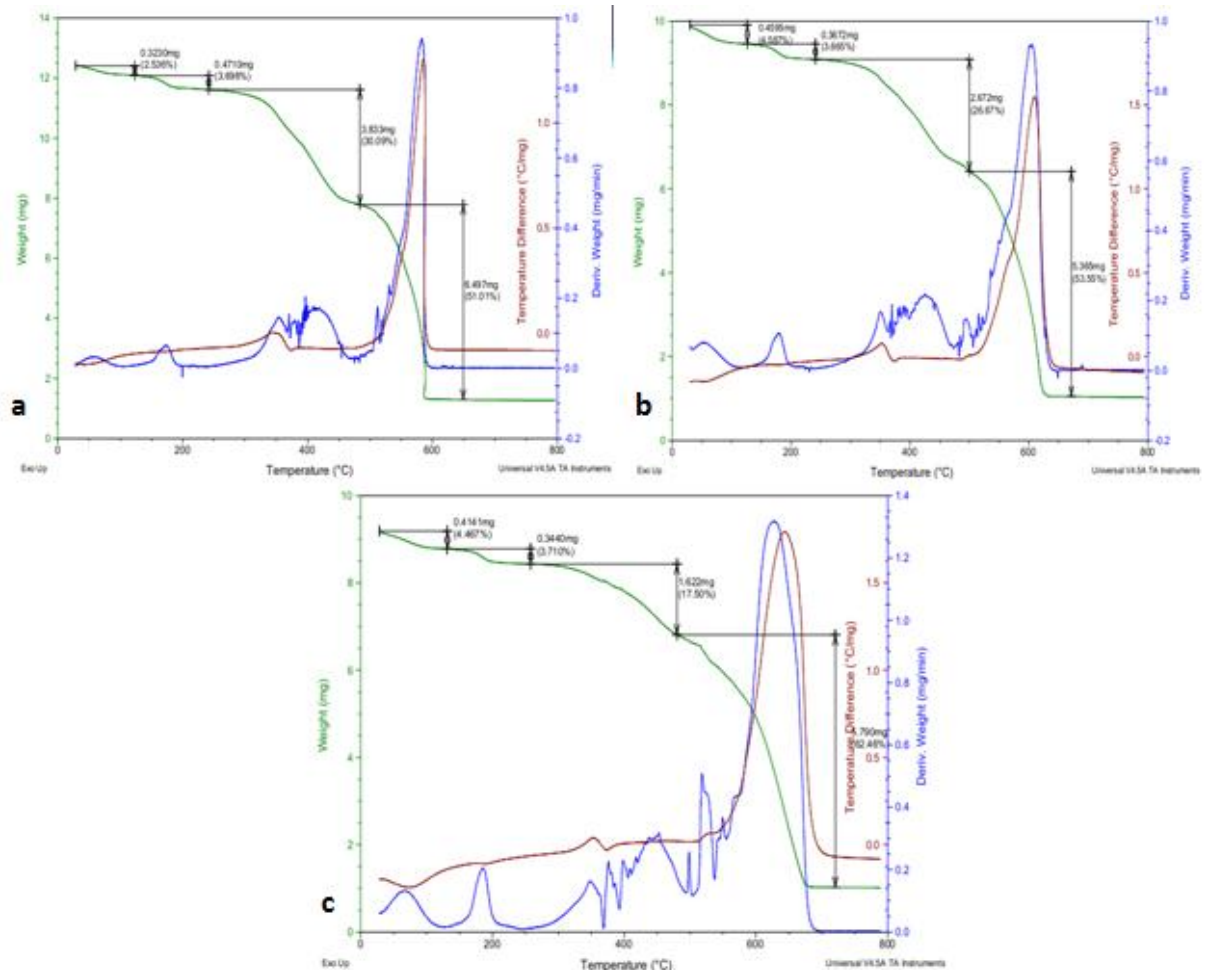


Figura 16 - Curva TG/DTG e DTA - Ensaio 4 (pH = 5, T=60 °C, tempo de agitação = 3 h): razão de aquecimento 05 °C min<sup>-1</sup> (a, b e c respectivamente).

A ocorrência de um pico exotérmico seguido de um pico endotérmico, na curva DTA, na terceira etapa de perda de massa, também foi algo que pode ser evidenciado nas três taxas de aquecimento. Bem como, para esta etapa de perda de massa, a evidência a partir da curva DTG de que esta etapa, adotada como uma única etapa de perda de massa para a TG, não ocorreu em uma única etapa, mas sim, por um conjunto de reações consecutivas e simultâneas a reação principal. A temperatura de cada um dos eventos está descrita na tabela 05.

A última etapa de perda de massa, nas três razões de aquecimento, figura 16, foi evidenciada por um pico exotérmico intenso. Pelo comportamento da curva DTG, nota-se que ocorreram reações pequenas durante ou próximas à ocorrência da reação principal, que é evidenciada pelo pico mais intenso nesta etapa.

**Tabela 5 - Dados da Análise Térmica para o Ensaio 4.**

TA		TG		DTA	
	Massa Inicial (mg)	$\Delta m$ (mg)	T (°C)	Endo (°C)	Exo (°C)
5°C min <sup>-1</sup>	12,737	- 0,3230	28,84—123,38	54,50	
		- 0,4710	123,38-245,00		
		-3,833	245,00-483,79	372,07	345,00
10°C min <sup>-1</sup>	10,018	-6,497	483,79-649,84		584,80
		- 0,4595	30,00-125,67	50,00	
		-0,3672	125,67-245,00		
20°C min <sup>-1</sup>	9,271	-2,672	245,00-502,00	353,71	373,60
		-5,365	502,00-670,50		609,28
		-0,4141	28,75-131,03	72,11	
20°C min <sup>-1</sup>	9,271	-0,3440	131,03-258,05		
		-1,622	258,05-542,71	373,60	352,94
		-5,790	542,71-719,47		643,72

Quanto a porcentagem de resíduo obtido no final deste procedimento, a razão de 05 °C min<sup>-1</sup> apresentou uma porcentagem de 13,50%. Já as razões de 10 e 20 °C min<sup>-1</sup> apresentaram uma quantidade de resíduo de 12,55 e 12,93% respectivamente, figura 17.

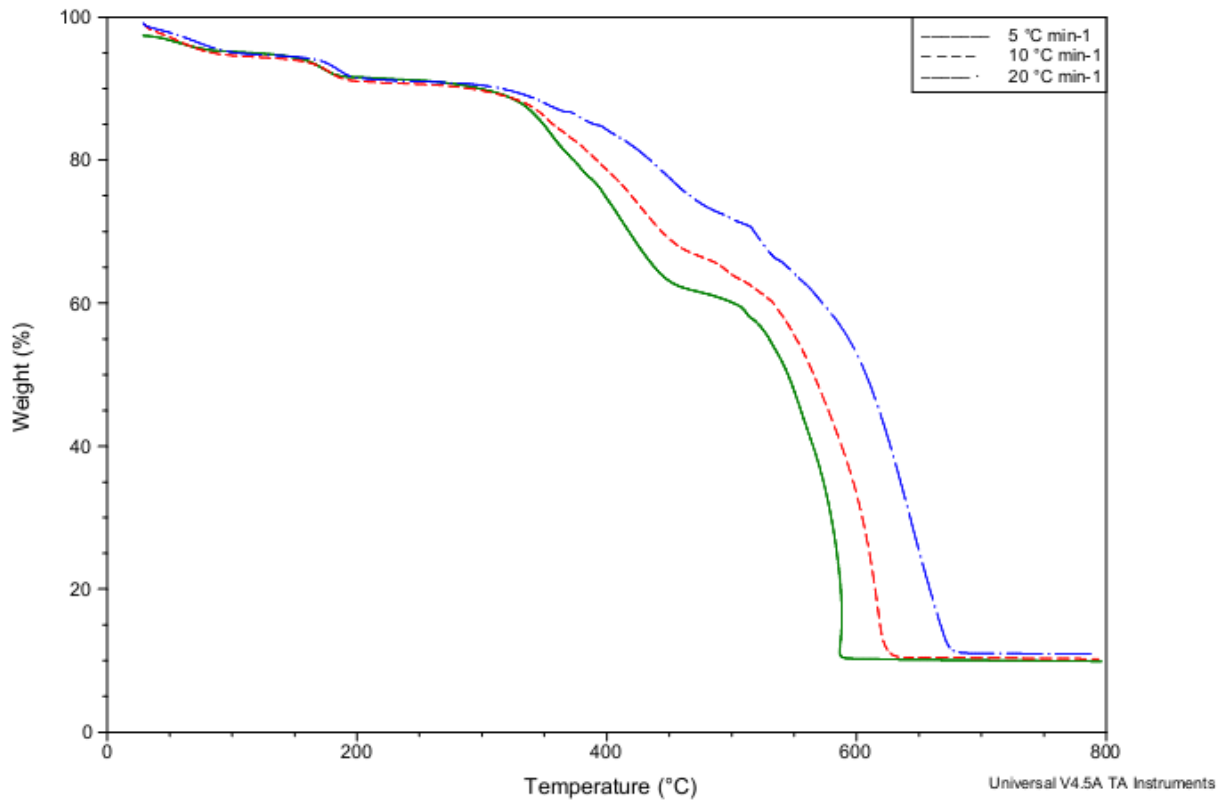


Figura 17 - Curvas TG do ensaio 04 (pH = 5, T=60 °C, tempo de agitação = 3 h) sob diferentes razões de aquecimento.

Em relação à análise de difratometria de raios X para este ensaio, também quando comparado as fichas catalográficas nº 65-5923 e nº 29-1486, as fases possíveis para o produto obtido foram do óxido de alumínio e óxido de cério, não apresentando nenhum pico referente ao aluminato de cério, figura 18.

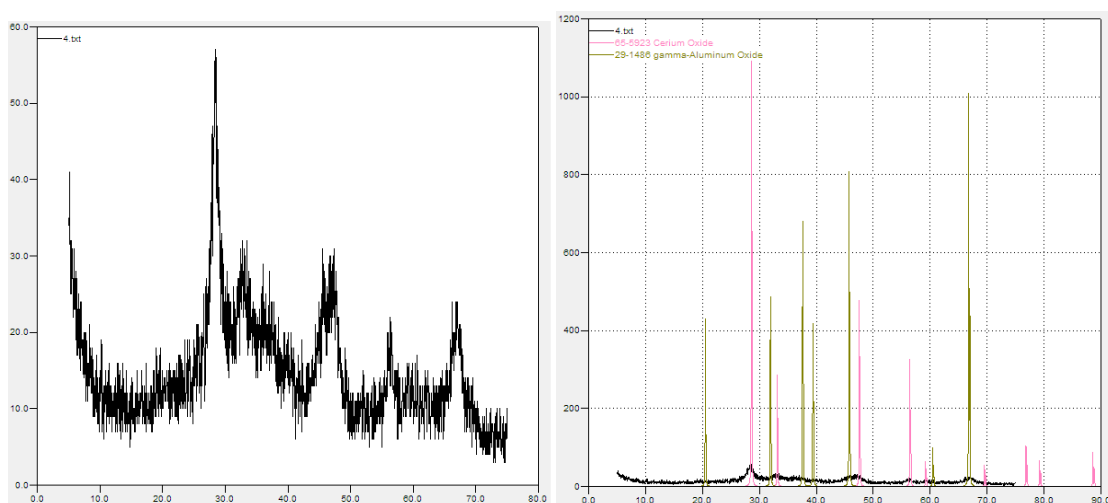


Figura 18 - DRX do ensaio04 figura a) difratograma do ensaio04; figura b) picos do óxido de alumínio e óxido de cério, em verde e rosa respectivamente, sob o difratograma original.

O ensaio 05 teve um comportamento diferente dos demais já discutidos até o presente momento. Para este ensaio foram observadas três etapas de perda de massa principais, ao invés de quatro, para as três razões de aquecimento, figura 20. A primeira etapa de perda de massa, para as três razões de aquecimento, pode ser atribuída à desidratação do complexo. Para as razões de aquecimento de 10 e 20°C min<sup>-1</sup>, figura 20-b e 20-c, nesta mesma etapa de perda de massa, nota-se na curva DTA a presença de um pico endotérmico a 60 e 76,52°C respectivamente, o qual não ocorreu na taxa de aquecimento de 05 °C min<sup>-1</sup> mesmo com a ampliação do gráfico neste intervalo de temperatura.

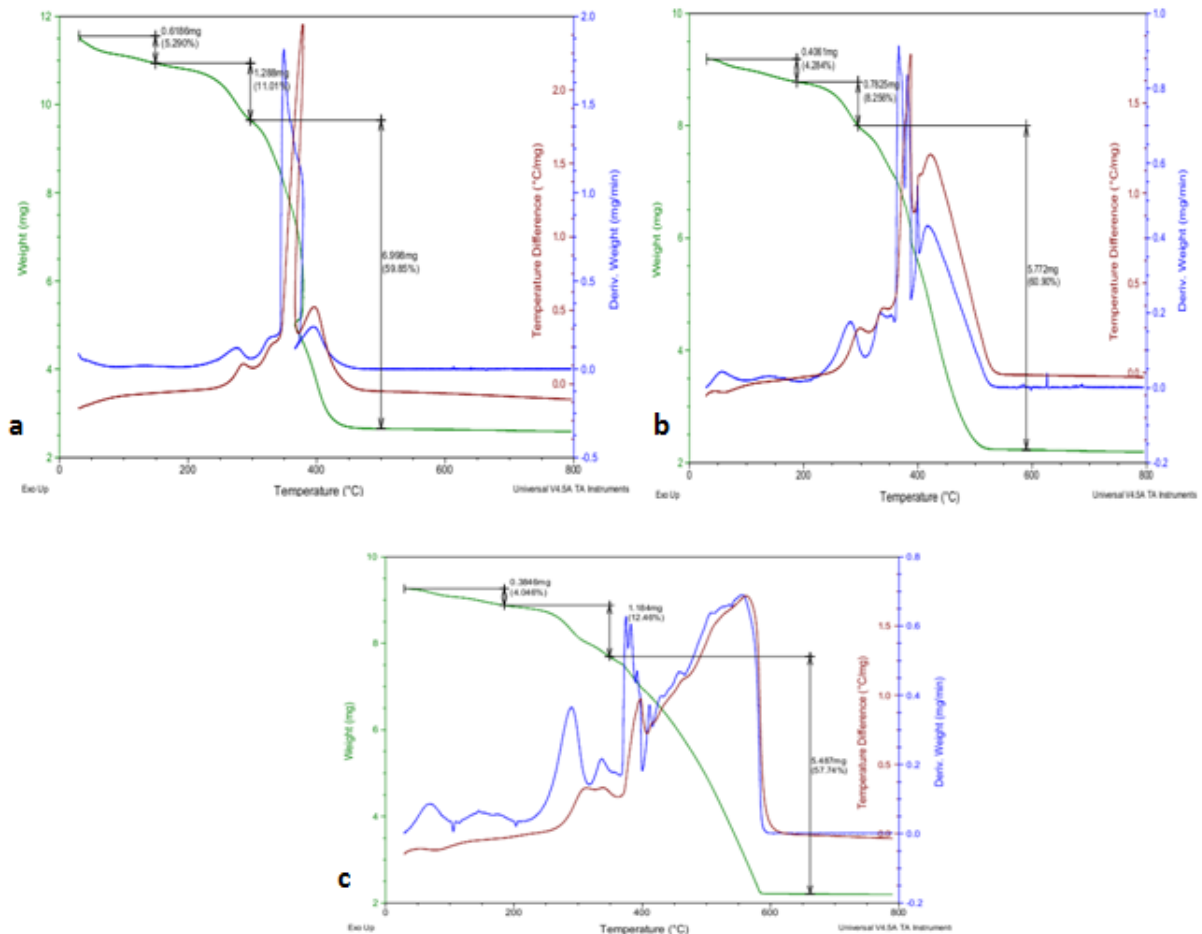


Figura 19 - Curva TG/DTG e DTA - Ensaio 5 (pH = 10, T=25 °C, tempo de agitação = 1 h): razão de aquecimento 05 °C min<sup>-1</sup> (a, b e c respectivamente).

Para as razões de aquecimento de 05 e 10°C min<sup>-1</sup>, na segunda etapa de perda de massa, observa-se que nesta região ocorrem diferentes etapas de perda de massa, muito próximas entre si, que podem caracterizar etapas simultâneas e/ou consecutivas de decomposição térmica. O pico de maior intensidade na terceira

etapa de perda de massa significa que, numa dessas decomposições, a reação oxidativa é mais intensa que as demais, liberando maior quantidade de energia.

Para a terceira razão de aquecimento,  $20\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ , na segunda etapa de perda de massa também houve reações consecutivas e simultâneas. Ao observamos a curva DTA notaremos a existência de dois picos exotérmicos muito próximos, o que indica a ocorrência de duas reações que se sobrepuseram parcialmente. Na última etapa, houve vários picos exotérmicos, mas um de maior intensidade, ou seja, apresentou maior liberação de energia do que os demais.

**Tabela 6 - Dados da Análise Térmica para o Ensaio 5.**

TA	Massa Inicial (mg)	TG		DTA	
		$\Delta m$ (mg)	T ( $^{\circ}\text{C}$ )	Endo ( $^{\circ}\text{C}$ )	Exo ( $^{\circ}\text{C}$ )
$5^{\circ}\text{C min}^{-1}$	11,693	- 0,6186	31,35—148,55		
		- 1,288	148,55-295,26		286,19
		-6,998	295,26-500,00		
$10^{\circ}\text{C min}^{-1}$	9,478	- 0,4061	30,58-108,36	60,00	
		-0,7825	108,36-296,00		297,53
		-5,7720	296,00-590,00		
$20^{\circ}\text{C min}^{-1}$	9,504	-0,3846	29,53-184,22	76,52	
		-1,184	184,22-347,30		
		-5,486	347,30-662,05		

As quantidades percentuais foram de 25,17%, 27,75% e 26,85% respectivamente para as razões de 5, 10 e  $20\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ . Neste ensaio a formação do aluminato de cério também não foi perceptível, apenas pode-se identificar os picos característicos do óxido de cério e do óxido de alumínio, figura 22, fichas nº 4-880 e nº 89-8436.

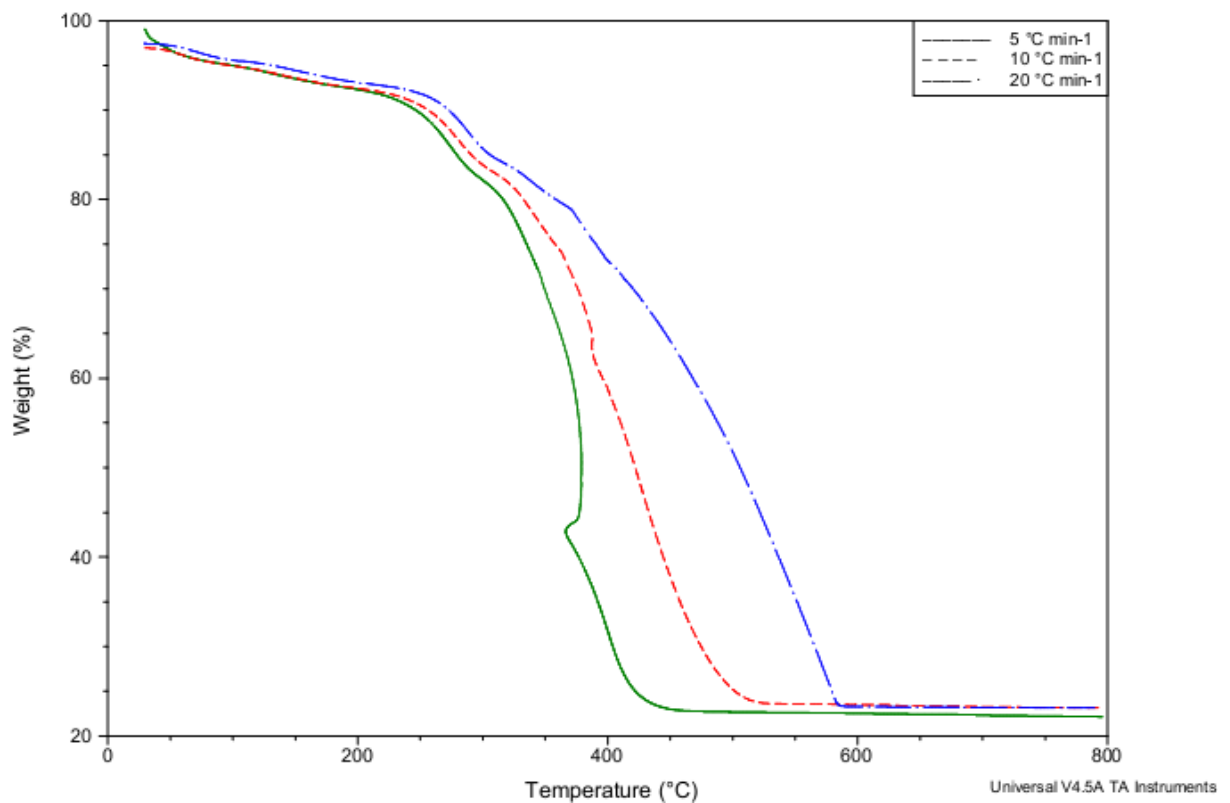


Figura 20 - Curvas do ensaio 05 (pH = 10, T=25 °C, tempo de agitação = 1 h) sob diferentes razões de aquecimento.

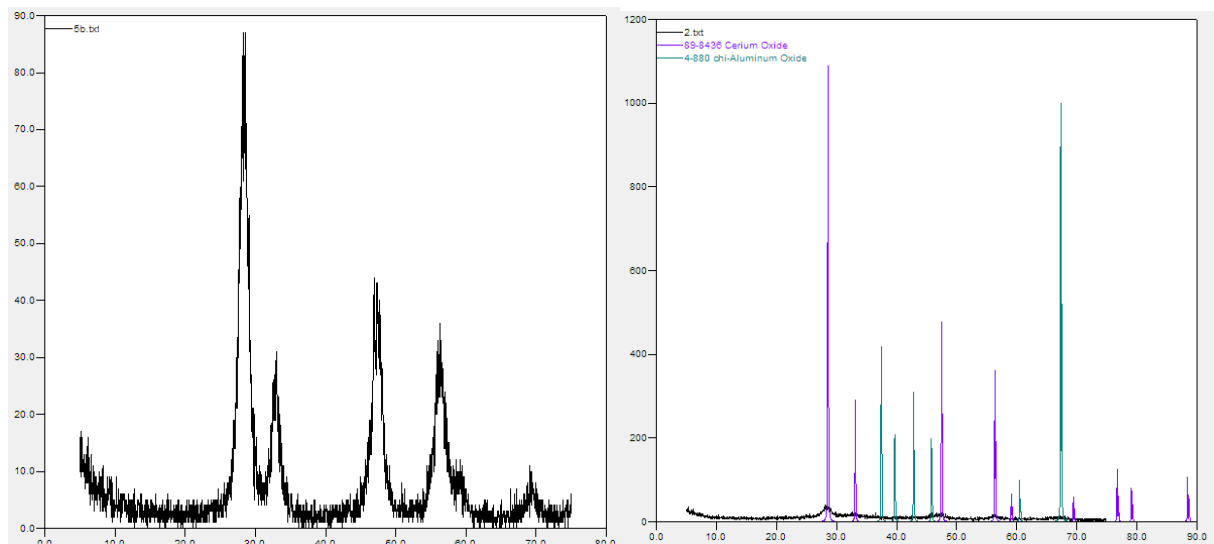


Figura 21 - DRX do ensaio05 figura a) difratograma do ensaio05; figura b) picos do óxido de cério, em roxo respectivamente, sob o difratograma original.

O ensaio 06 foi realizado nas seguintes condições: pH 10, temperatura – 60 °C e tempo de agitação de 3 h. O comportamento do complexo, nas três razões de aquecimento, foi semelhante como ilustra a figura 23. Nas três

razões, houve três perdas de massa mais evidentes sendo que a primeira pode ser atribuída a desidratação do complexo nos três casos.

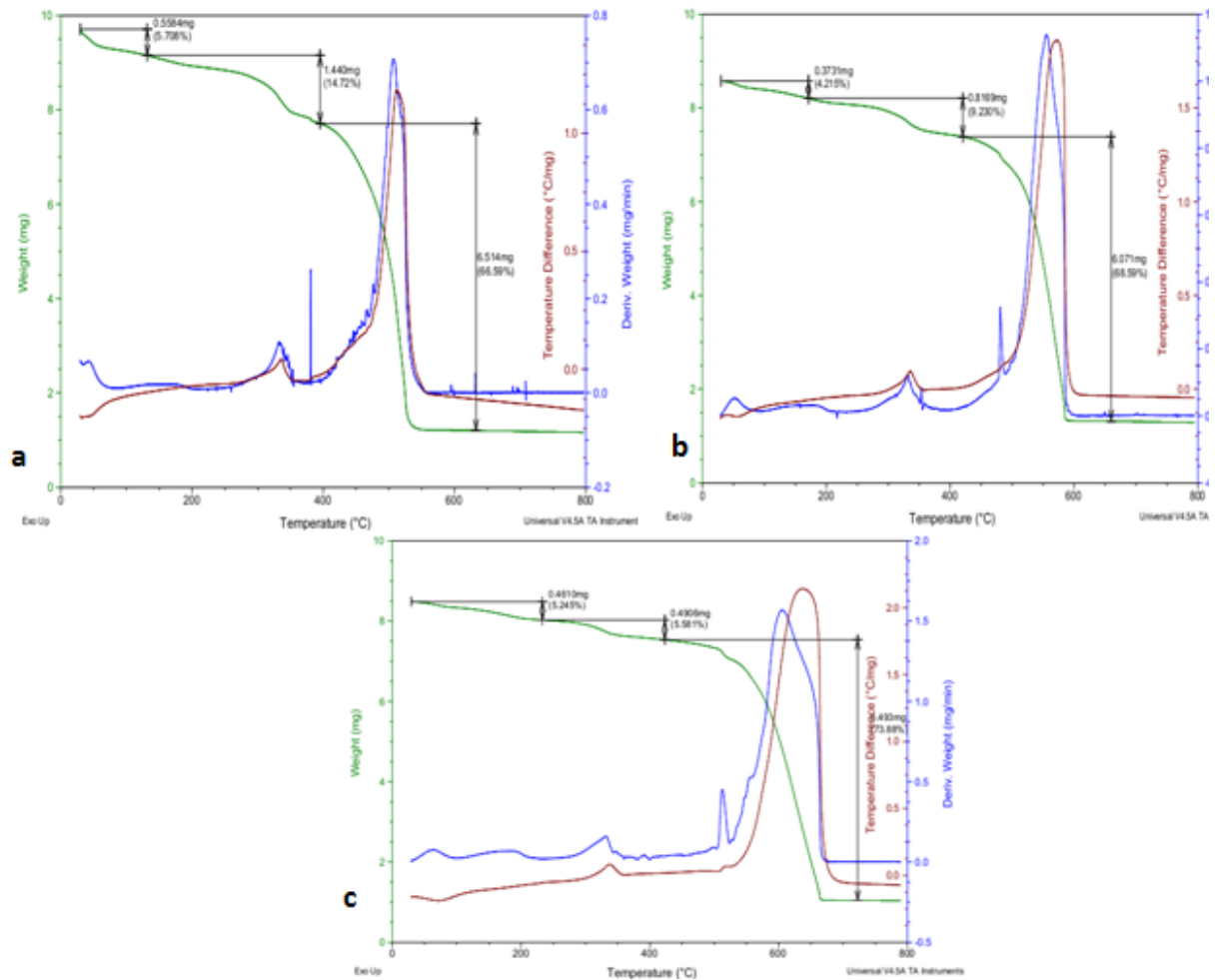


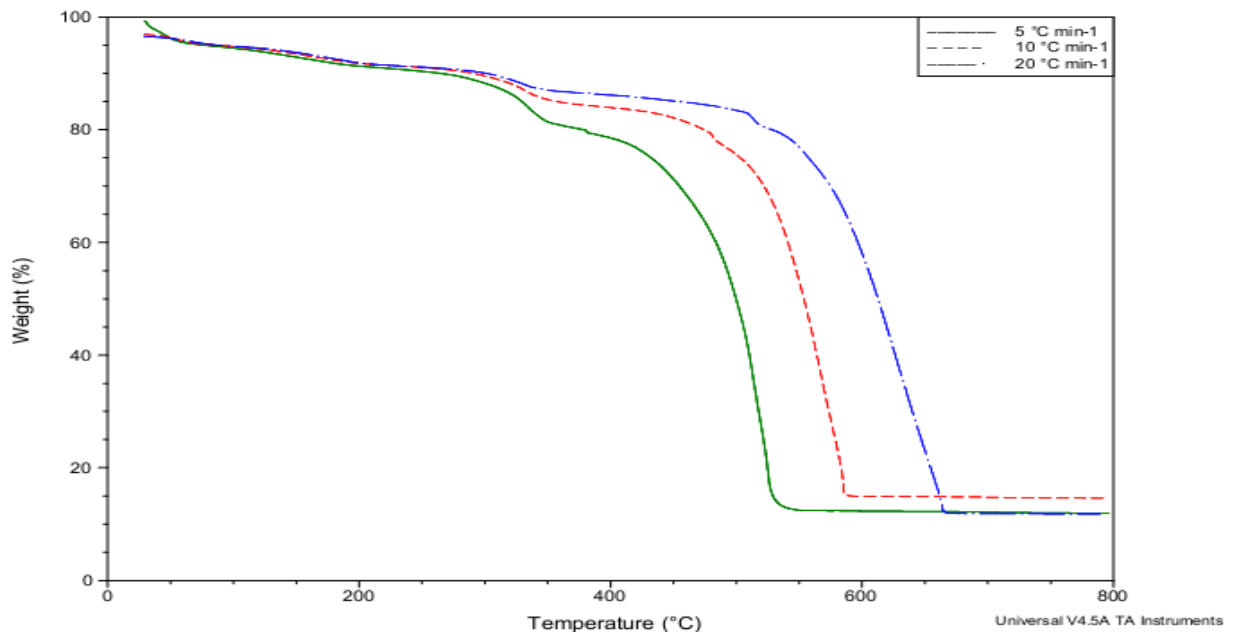
Figura 22 - Curva TG/DTG e DTA - Ensaio 6 (pH = 10, T=25 °C, tempo de agitação = 3 h): razão de aquecimento 05 °C min<sup>-1</sup> (a, b e c respectivamente).

Na segunda etapa de perda de massa, para as três razões de aquecimento, ao examinarmos a curva DTA notamos um pico exotérmico. Nas etapas de 05 e 10 °C min<sup>-1</sup> a temperatura em que ocorreu este pico foi de 335,34 °C. Já para a razão de 20 °C min<sup>-1</sup> esta temperatura foi de 336,85 °C, o que pode ser associado a sua maior razão de aquecimento.

Na última etapa de perda de massa, notaremos que para as três razões de aquecimento, figura 23, esta foi evidenciada pela ocorrência de reações oxidativas consecutivas e/ou simultâneas, ou seja, a mesma não ocorreu devido a uma perda de massa apenas. Ocorreram reações pequenas durante ou próximas a reação principal, como mostra a curva DTG. Através desta, também podemos observar que para esta etapa, nas taxas de aquecimento de 10 e 20 °C min<sup>-1</sup>, figuras 23-b e 23-c, um pico de menor intensidade ocorreu antes do pico de maior intensidade, o que

pode ser associado à ocorrência de duas reações, na qual a primeira foi mais lenta e com menor liberação de calor do que a segunda reação que foi mais rápida.

Na taxa de aquecimento de  $20\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ , figura 23-c, também se observa que o pico exotérmico da última etapa de perda de massa foi menos agudo que o das outras razões de aquecimento, o que pode ser relacionado a sua maior razão de aquecimento.



**Figura 23 - Curvas TG do ensaio 06 (pH = 10, T=25 °C, tempo de agitação = 3 h) sob diferentes razões de aquecimento.**

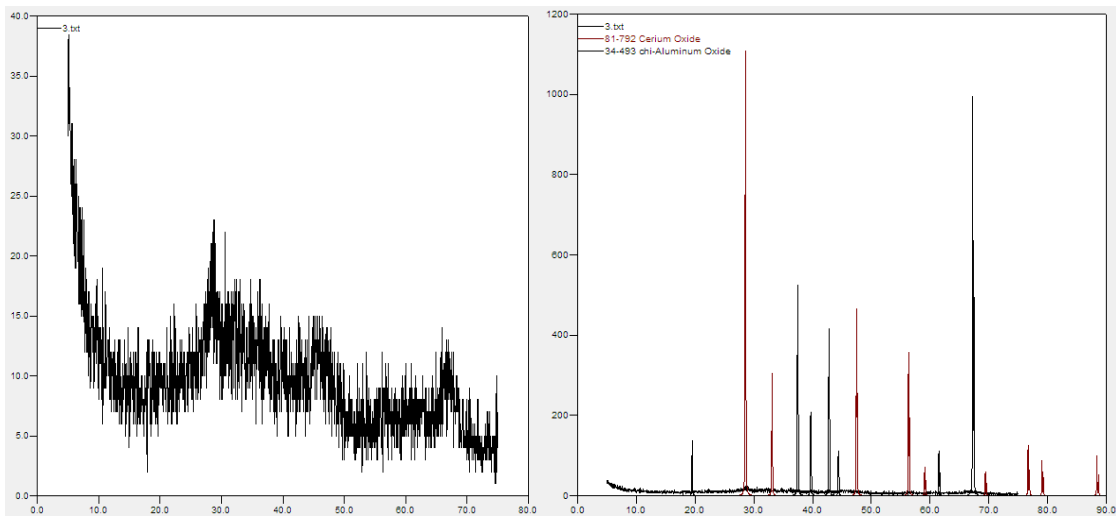


**Tabela 7 - Dados da Análise Térmica para o Ensaio 6.**

TA		TG		DTA	
	Massa Inicial (mg)	$\Delta m$ (mg)	T (°C)	Endo (°C)	Exo (°C)
5°C min <sup>-1</sup>	9,783	- 0,5584	30,58—131,92	38,90	
		- 1,440	131,92-396,60		335,34
		-6,514	396,60-632,54		512,30
10°C min <sup>-1</sup>	8,851	- 0,3741	29,82-171,24	54,00	
		-0,8169	171,24-419,28		335,34
		-6,493	419,28-659,77		572,04
20°C min <sup>-1</sup>	8,789	-0,461	29,42-233,25	76,52	
		-0,4906	233,25-423,82		336,85
		-5,486	423,82-722,53		638,59

Em relação a quantidade de resíduo final, este ensaio também não se aproximou da quantidade de 20% desejada. A taxa de 5 °C min<sup>-1</sup> apresentou uma porcentagem de 13,77% e a taxa de 10 °C min<sup>-1</sup> uma quantidade de 13,76%. Já a taxa de 20 °C min<sup>-1</sup> esta quantidade foi muito superior as demais, com um valor de 28,23%.

Quanto a análise de difratometria de raios-X as fases observadas com base nas fichas nº 81-792 e nº 34-493, também foram da formação de óxido de cério e de óxido de alumínio, figura 25.



**Figura 24 - DRX do ensaio05 figura a) difratograma do ensaio05; figura b) picos do óxido de cério, em roxo respectivamente, sob o difratograma original.**

As curvas TG do ensaio 07 também apresentaram quatro perdas de massa principais, figura 26. Este ensaio foi obtido a partir de um pH = 10, temperatura de 60 °C e tempo de agitação de 1 h.

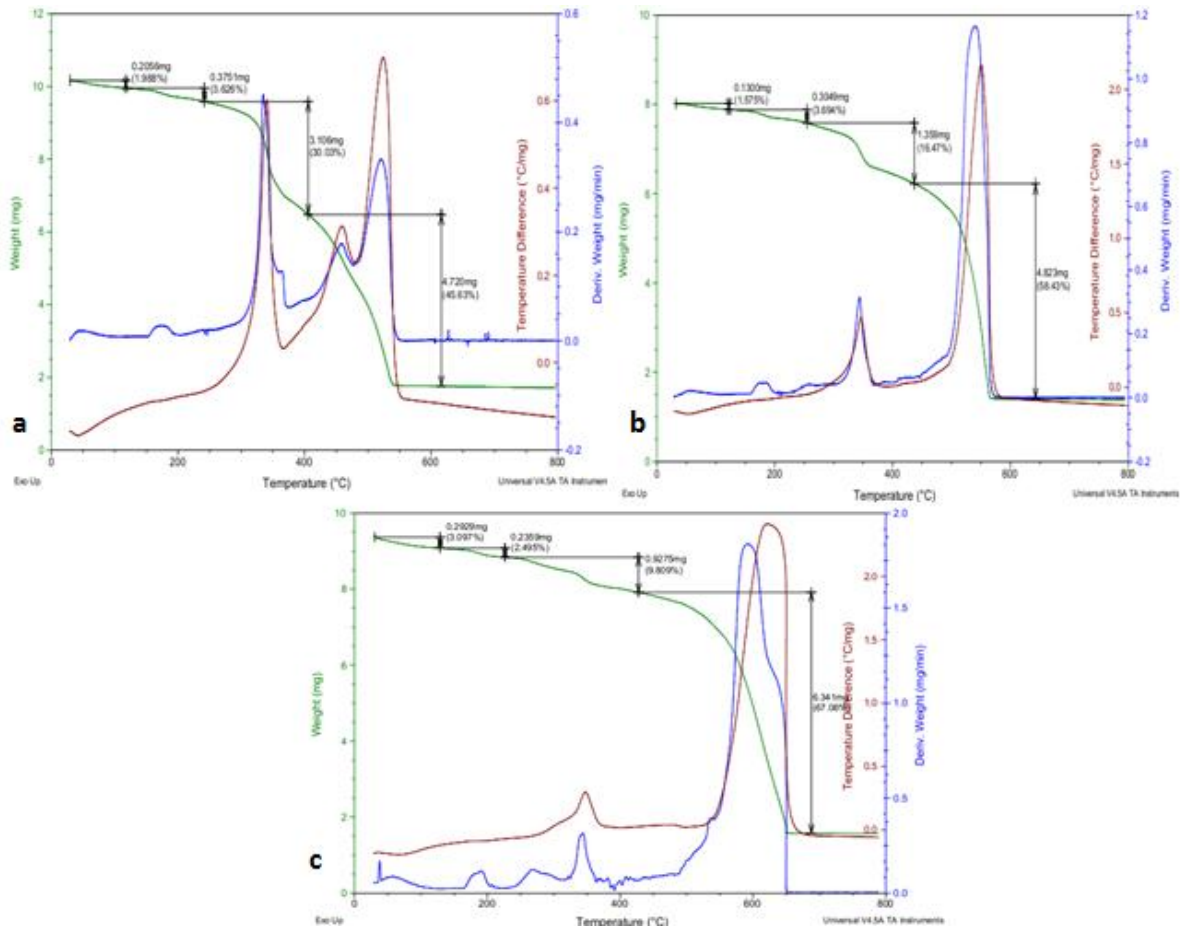


Figura 25 - Curva TG/DTG e DTA - Ensaio 7 (pH = 10, T=60 °C, tempo de agitação = 1 h): razão de aquecimento 05 °C min<sup>-1</sup> (a, b e c respectivamente).

As etapas de perda de massa iniciais podem ser associadas à perda de água adsorvida e ligada. Para todas as taxas de aquecimento, na primeira etapa de perda de massa, pode ser observado um pico endotérmico na curva DTA, cujas temperaturas estão apresentadas na tabela 8.

Na terceira perda de massa, como pode ser observado para todas as etapas de perda de massa, houve a ocorrência de um pico exotérmico. Para a razão de aquecimento de 05 °C min<sup>-1</sup> este pico foi muito intenso do que em relação ao das outras razões de aquecimento nesta mesma etapa. Quanto a curva DTG nesta etapa, observa-se a existência de um pico intenso seguido de um pico menor, o que pode indicar a ocorrência de duas reações. O primeiro pico está associado a uma reação que ocorreu mais rapidamente e com menor liberação de energia do que a segunda, que representa uma reação que aconteceu mais lentamente e com maior energia, figura 26-a.

Para a razão de aquecimento de  $10\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ , figura 26-b, o pico exotérmico da terceira etapa de perda de massa foi de menor intensidade do que em relação ao da razão de aquecimento anterior. Quanto à curva DTG, observa-se que nesta etapa houve a evidência de um pico mais intenso em relação aos demais nesta mesma etapa, em aproximadamente  $346\text{ }^{\circ}\text{C}$ , que pode ser relacionado a uma reação de um único estágio que aconteceu em um intervalo de temperatura muito pequeno.

Para a razão de  $20\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ , figura 36-c, o pico exotérmico na curva DTA, na terceira etapa de perda de massa, foi o de menor intensidade das três taxas. Ao analisarmos a curva DTG, notaremos que nesta etapa não ocorreu apenas uma reação de perda de massa, mas sim uma série de reações consecutivas e simultâneas.

A quarta e última etapa de perda de massa, apresentou um comportamento muito similar em relação à curva DTA para as razões de  $10$  e  $20\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ , com a presença de um pico exotérmico muito intenso, figura 26-b e 26-c. Para a razão de  $05\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$  esta etapa apresentou dois picos exotérmicos consecutivos, sendo o primeiro menos intenso do que o segundo, o que pode ser explicado pela razão de aquecimento ser inferior do que os demais, por isto, foi perceptível apenas nesta etapa.

As curvas DTG apresentaram comportamentos diferentes na última etapa de perda de massa nos três casos em questão. Através da curva DTG podemos supor que nesta etapa ocorreram duas reações oxidativas finais, sendo que a primeira apresentou menor liberação de calor do que a segunda, conseqüentemente foi menos intensa.

Para a razão de  $10\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ , a curva DTA apresentou apenas um pico muito intenso, indicando uma reação com grande liberação de energia. Já o comportamento da curva DTA a  $20\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ , foi um pico muito intenso com a presença de um leve “ombro”, o que indica a existência de uma de uma reação pequena que ocorreu próxima ou durante a reação principal.

**Tabela 8 - Dados da Análise Térmica para o Ensaio 7.**

TA		TG		DTA	
	Massa Inicial (mg)	$\Delta m$ (mg)	T (°C)	Endo (°C)	Exo (°C)
5°C min <sup>-1</sup>	10,344	- 0,2056	29,82—116,79	43,44	
		- 0,3751	116,79-242,33		
		-3,106	242,33-405,67		339,88
		-4,720	405,67-615,15		457,85
					523,64
10°C min <sup>-1</sup>	8,254	- 0,130	32,85-122,08	52,51	
		-0,3049	122,08-254,43		
		-1,359	254,43-435,92		347,44
		-4,823	435,92-643,13		549,36
20°C min <sup>-1</sup>	9,456	-0,2929	29,14-128,89	67,64	
		-0,2359	128,89-224,93		
		-0,9725	224,93-426,85		347,44
		-6,341	426,85-687,75		625,74

Em relação a porcentagem de produto final neste ensaio, as quantidades obtidas foram de 19,84%, 20,93% e 18,07% respectivamente para as razões de 05, 10 e 20 °C min<sup>-1</sup>.

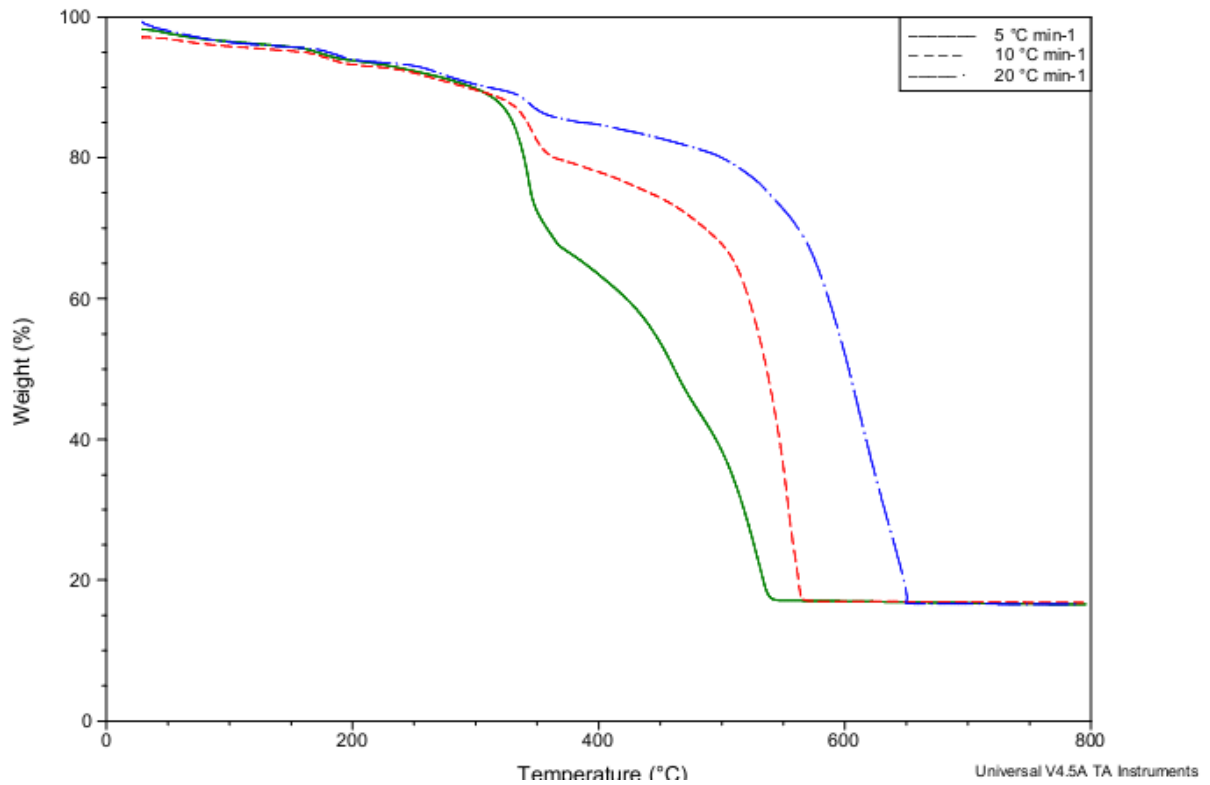


Figura 26 - Curvas TG do ensaio 07 (pH = 10, T=60 °C, tempo de agitação = 1 h) sob diferentes razões de aquecimento.

A partir da análise de DRX não foi perceptível a evidência da formação dos picos característicos do aluminato de cério, apenas do óxido de cério e do óxido de alumínio, figura 28.

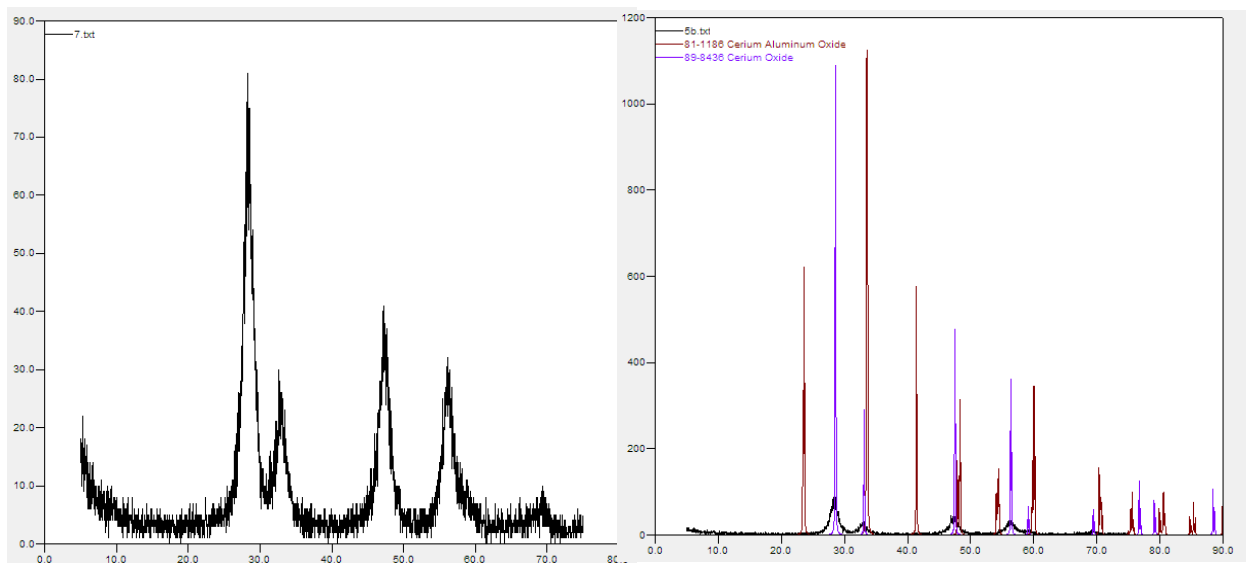


Figura 27 - DRX do ensaio07 figura a) difratograma do ensaio 07; figura b) picos do óxido de cério, em verde, sob o difratograma original.

O ensaio 08 foi obtido nas condições de: pH = 10, T = 60 °C e tempo de agitação de 3 h. As curvas TG/DTG e DTA, das três razões de aquecimento, estão representadas abaixo pela figura 29.

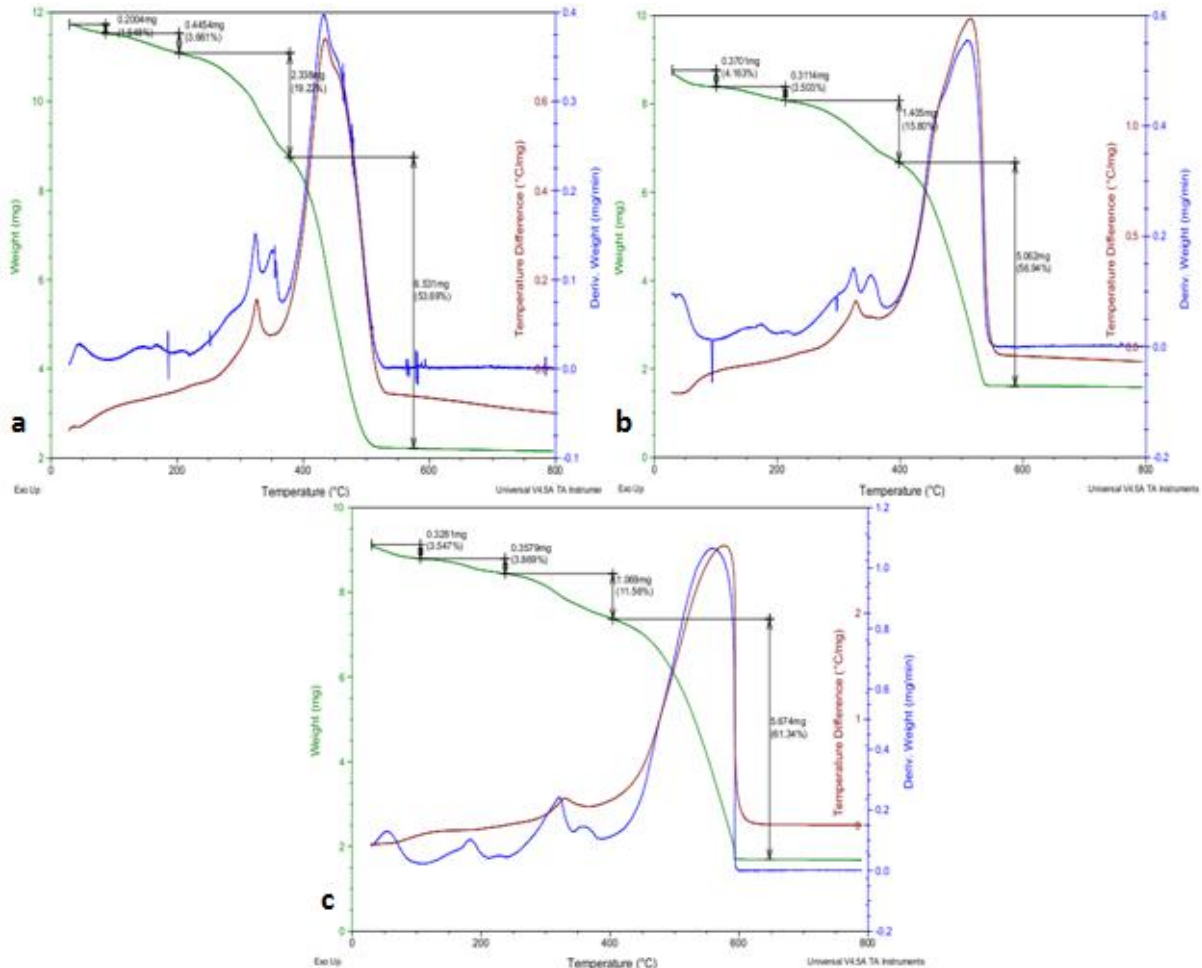


Figura 28 - Curva TG/DTG e DTA - Ensaio 8 (pH = 10, T=60 °C, tempo de agitação = 3 h): razão de aquecimento 05 °C min<sup>-1</sup>.

Neste ensaio, também houve quatro perdas de massa principais, sendo as duas primeiras, para os três casos, atribuídas à perda da água adsorvida e da água ligada ao complexo, com um pico endotérmico na primeira perda de massa, como mostra a curva DTA na figura 30.

Na terceira etapa de perda de massa, na razão de aquecimento de 05 °C min<sup>-1</sup>, figura 29-a, observa-se um pico exotérmico na curva DTA, que pode ser relacionado a uma possível mudança de fase. Embora se trate esta etapa com uma única perda de massa, observa-se através da curva DTG que houve mais de um pico nesta região, o que indica a ocorrência de duas reações principais que parcialmente se sobrepuseram.

Para as razões de aquecimento de 10 e 20 °C min<sup>-1</sup>, figura 29-b e 29-c, a terceira etapa de perda de massa apresentou um comportamento muito similar. A diferença entre estas e a etapa da razão de 05 °C min<sup>-1</sup> é a intensidade dos picos e a temperatura onde os mesmos ocorreram, tabela 9, o que pode ser justificado pelo aumento da taxa de aquecimento.

A quarta e última etapa da decomposição térmica dos complexos, nas três razões de aquecimento, foi evidenciada na curva DTA por um pico exotérmico muito intenso, cujas temperaturas estão descritas na tabela 09. Juntamente com este pico exotérmico, na curva DTG nota-se que esta última etapa apresentou uma grande perda de massa com uma alta liberação de energia.

**Tabela 9 - Dados da Análise Térmica para o Ensaio 8.**

TA	Massa Inicial (mg)	TG		DTA	
		$\Delta m$ (mg)	T (°C)	Endo (°C)	Exo (°C)
5°C min <sup>-1</sup>	12,165	- 0,2004	29,49—85,62	44,66	
		- 0,4454	85,62-202,42		
		-2,338	242,33-378,38		326,05
		-6,531	378,38-574,82		435,27
					454,99
10°C min <sup>-1</sup>	8,890	- 0,3701	29,49-100,79	46,18	
		-0,3114	100,79-213,04		
		-1,405	213,04-398,10		327,57
		-5,062	398,10-586,96		514,91
		-0,3281	31,01-106,86	50,73	
20°C min <sup>-1</sup>	9,251	-0,3579	106,86-237,81		
		-1,069	237,81-404,83		328,08
		-5,674	404,83-646,12		577,10

Quanto a porcentagem de resíduo final, a uma razão de 05 °C min<sup>-1</sup> esta quantidade foi de 23%. A uma razão de 10 °C min<sup>-1</sup> este valor foi de 21,21% e para razão de 20 °C min<sup>-1</sup> a quantidade obtida foi de 21,27%.



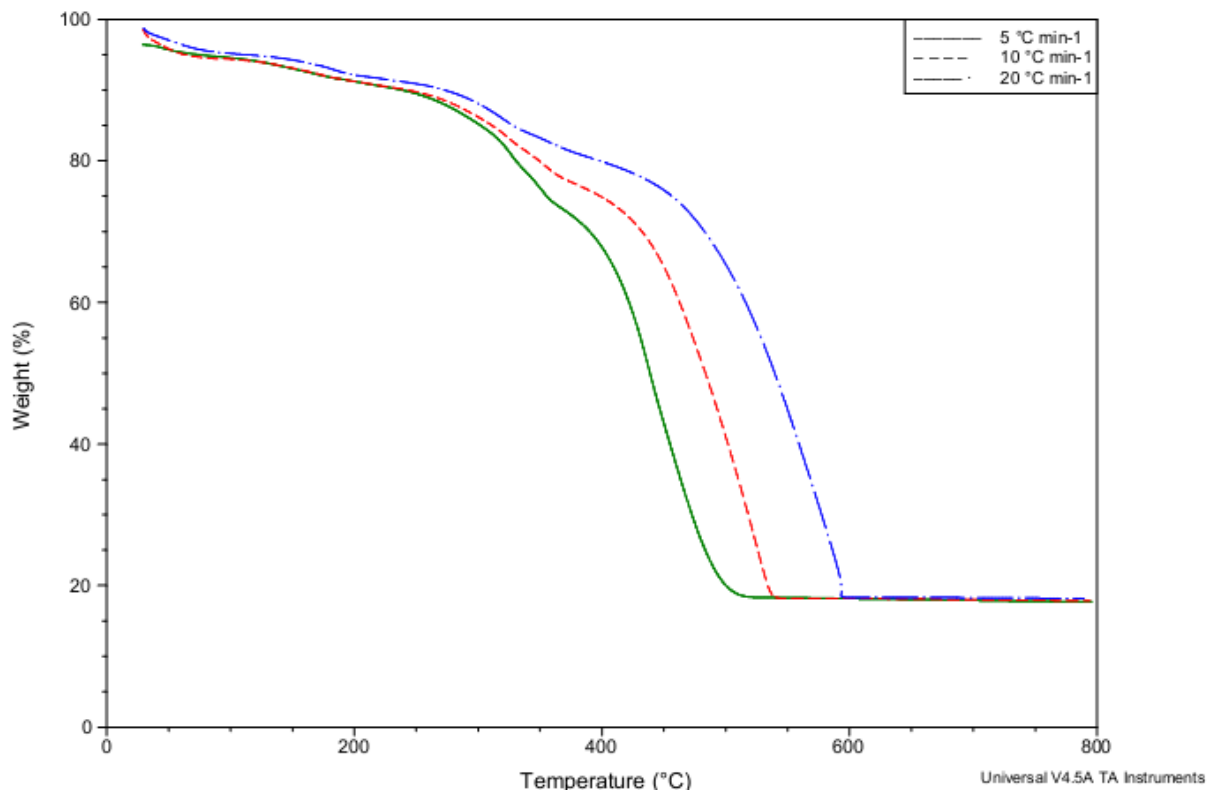


Figura 29 - Curvas TG do ensaio 08 (pH = 10, T=60 °C, tempo de agitação = 3 h) sob diferentes razões de aquecimento.

Ao observar o difratograma para este ensaio, figura 31, constata-se que possivelmente não houve formação do óxido misto, mas sim, uma mistura de fases entre o óxido de alumínio e o óxido de cério, como pode ser observado ao comparar com as fichas nº81-1185 e nº 89-8436.

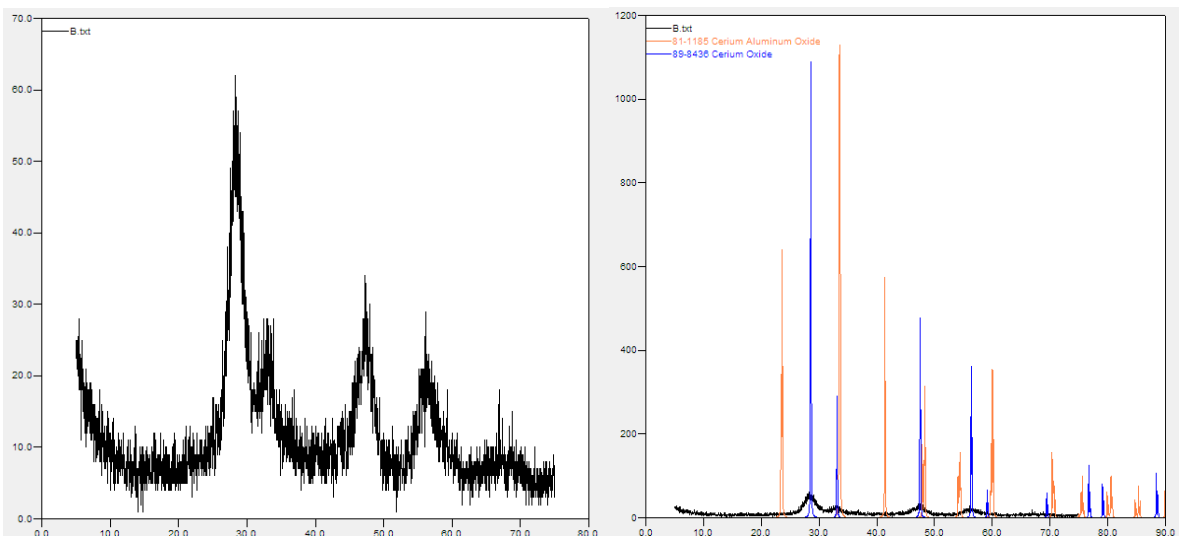


Figura 30 - DRX do ensaio08 figura a) difratograma do ensaio08; figura b) picos do óxido de alumínio e do óxido de cério, em laranja e azul respectivamente, sob o difratograma original.

O ensaio 9 foi realizado a partir de médias dos valores utilizados como máximo e mínimo para as três condições estudadas no processo de obtenção: pH, temperatura e tempo de agitação. Sendo assim, as condições para este ensaio foram de pH= 7,5, temperatura de 42,5 °C e tempo de agitação de 2 h.

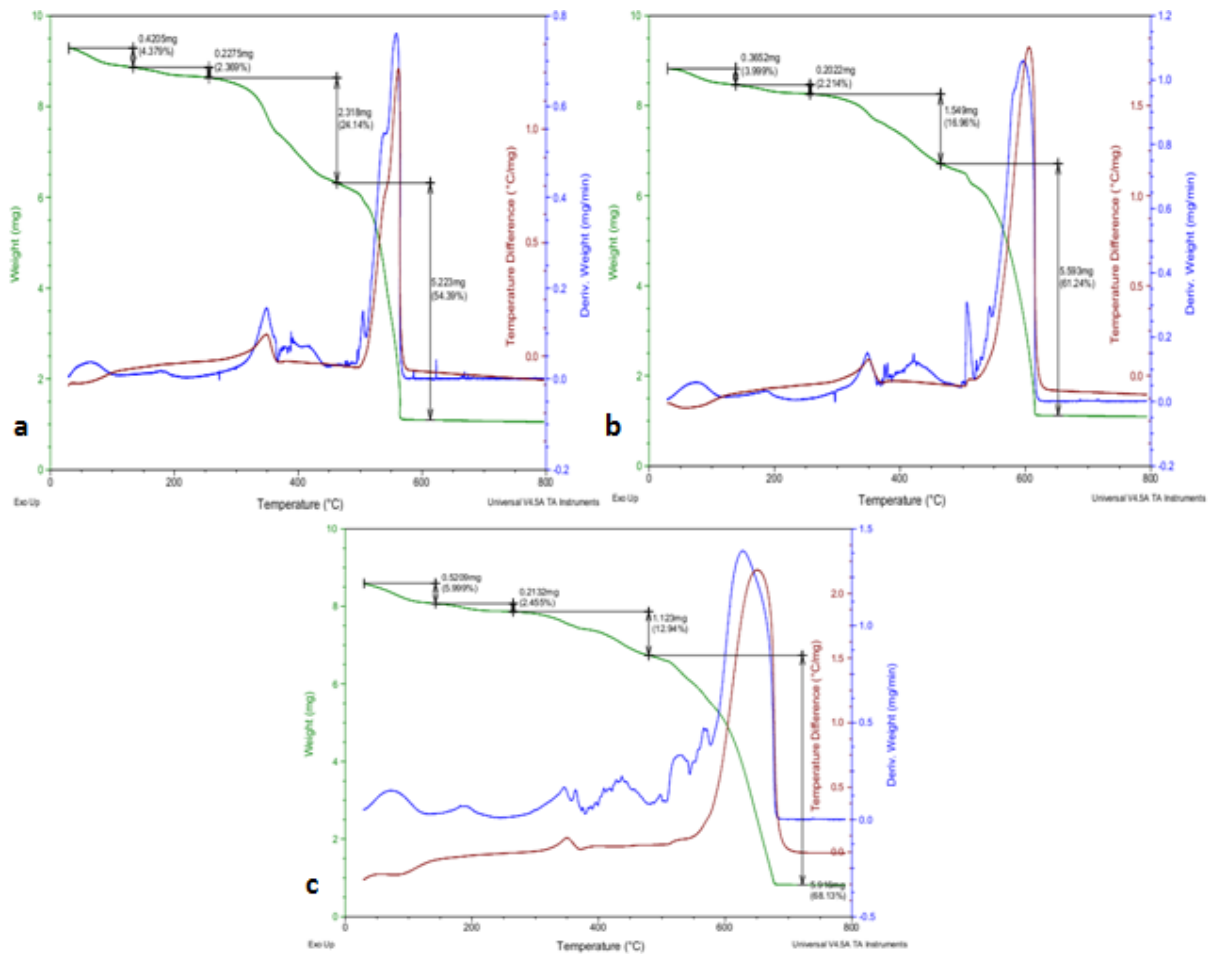


Figura 31 - Curva TG/DTG e DTA - Ensaio 9 (pH = 7,5, T= 42,5 °C, tempo de agitação = 2 h): razão de aquecimento 05 °C min<sup>-1</sup>.

Para as três razões de aquecimento, o comportamento térmico dos complexos obtidos foi muito semelhante. Houveram quatro perdas de massa totais, sendo as duas primeiras atribuídas a desidratação do complexo e a perda da água ligada. Nesta primeira etapa, ao observamos a curva DTA, notaremos um pico endotérmico também para as três razões de aquecimento, figura 32. O dado exato da temperatura deste pico para cada uma das taxas está descrito na tabela 11.

A terceira etapa de perda de massa foi evidenciada por um pico exotérmico na curva DTA, também para as três razões de aquecimento. Para as razões de 05 e

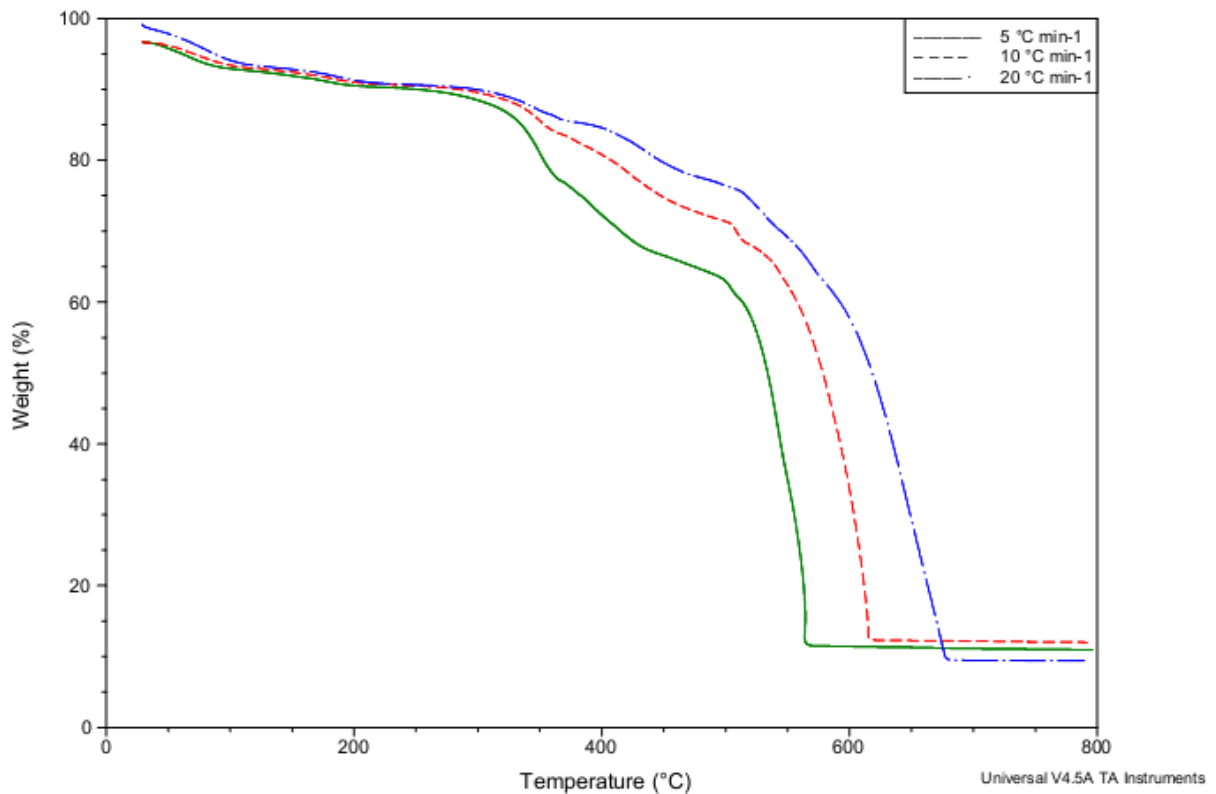
10 °C min<sup>-1</sup>, figura 32-a e 32-b, o pico foi evidenciado na mesma temperatura, de 349,71 °C, já para a razão de aquecimento de 20 °C min<sup>-1</sup>, figura 32-c, esta temperatura foi um pouco superior, 358,03 °C. Esta diferença na temperatura onde o pico exotérmico foi detectado pode ser justificada pelo aumento da razão de aquecimento, onde a temperatura detectada acaba sendo superior a qual de fato o evento aconteceu devido ao aquecimento mais rápido. Embora tratamos esta etapa de perda de massa como um único evento, com o auxílio da curva DTG observamos que a mesma é consequência de várias reações consecutivas e simultâneas de perda de massa.

A quarta e última etapa de perda de massa é evidenciada por uma grande liberação de energia e perda de massa. Para as três taxas há o aparecimento de um pico exotérmico intenso na curva DTA. Nota-se que quanto maior a razão de aquecimento, maior a energia liberada nesta última etapa, uma vez que o pico exotérmico tem uma área maior a uma razão de aquecimento maior, figura 33. Para esta última etapa, também apesar de tratarmos como uma única etapa de perda de massa, a mesma é consequência de várias reações consecutivas e/ou simultâneas de perda de massa.

**Tabela 11 - Dados da Análise Térmica para o Ensaio 11.**

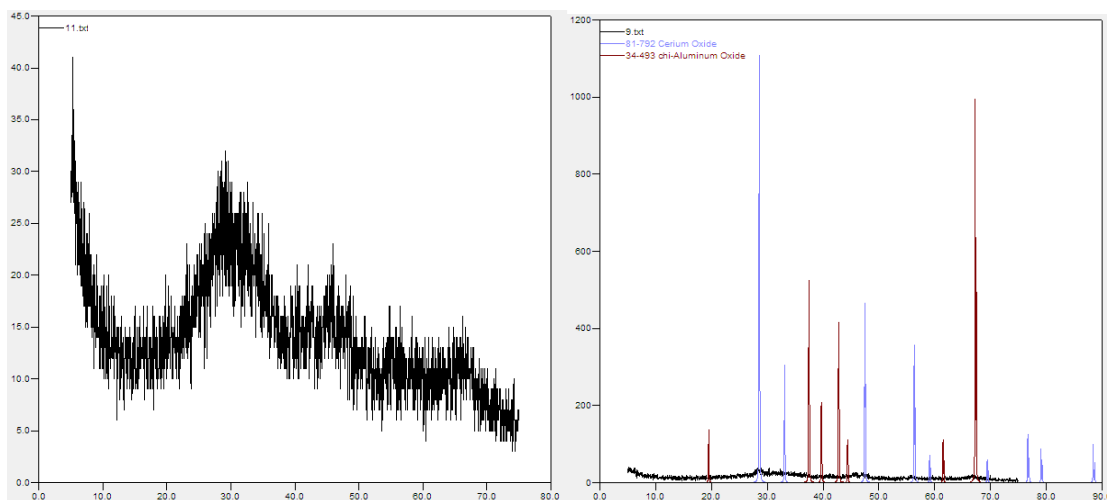
TA		TG		DTA	
	Massa Inicial (mg)	$\Delta m$ (mg)	T (°C)	Endo (°C)	Exo (°C)
5°C min <sup>-1</sup>	9,603	- 0,4205	29,82-133,43	60,83	
		- 0,2275	133,43-255,94		
		-2,318	255,94-462,39		349,71
10°C min <sup>-1</sup>	9,133	-5,223	462,39-612,88		561,46
		- 0,3652	29,82-137,21	64,61	
		-0,2022	137,21-256,69		
20°C min <sup>-1</sup>	8,683	-1,549	256,69-464,66		349,71
		-5,593	464,66-652,20		605,32
		-0,5209	29,82-141,75	77,47	
20°C min <sup>-1</sup>	8,683	-0,2132	141,75-265,01		
		-1,123	265,01-479,03		358,03
		-5,916	479,03-722,53		650,00

A razão de 05 °C min<sup>-1</sup> obteve uma porcentagem final de 15,79%, a razão de 10 °C min<sup>-1</sup>, obteve uma quantidade de 17,67% e a razão de 20 °C min<sup>-1</sup> apresentou um valor de 11,44%, figura 33.



**Figura 32 - Curvas TG do ensaio 09 (pH = 7,5, T= 42,5 °C, tempo de agitação = 2 h) sob diferentes razões de aquecimento.**

Com o auxílio da análise de difratometria de raios X, observou-se que para este ensaio, em comparação com as fichas catalográficas, também não foram evidenciados os picos referentes ao aluminato de cério, apenas do óxido de cério e do óxido de alumínio, figura 34.



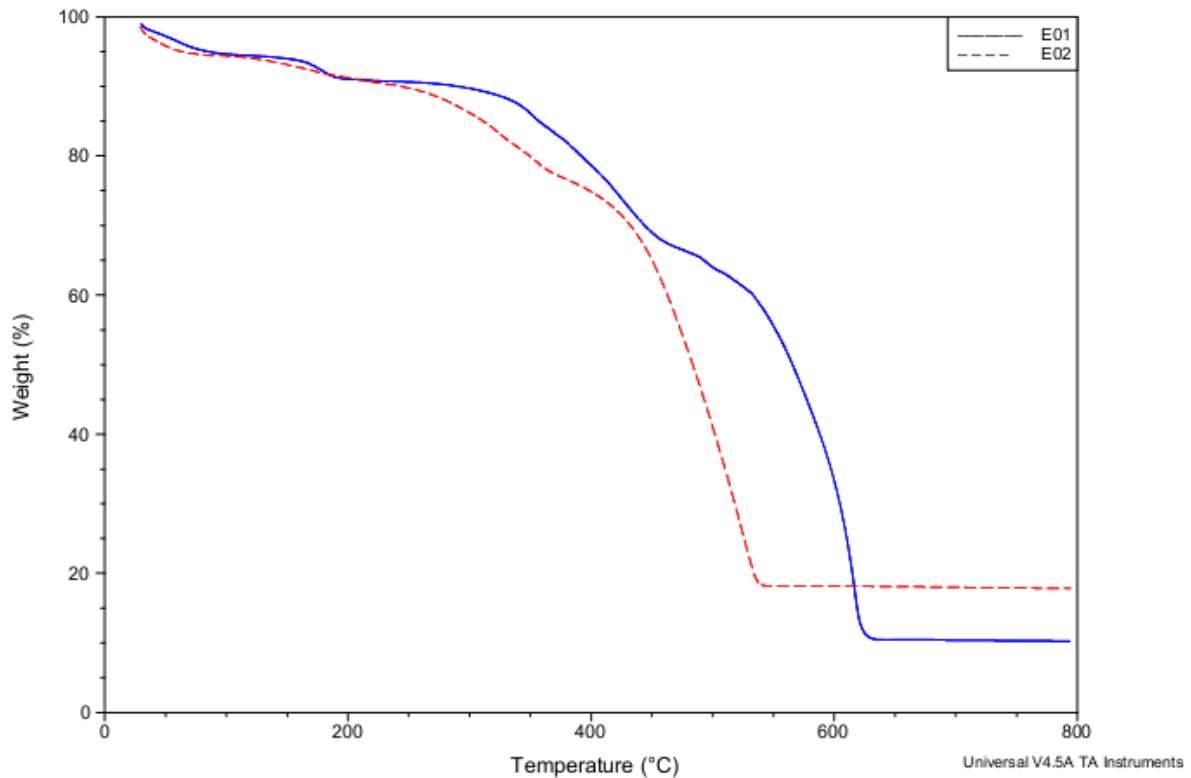
**Figura 33 - DRX do ensaio09 figura a) difratograma do ensaio09; figura b) picos do óxido de alumínio e do óxido de cério, em vermelho e azul respectivamente, sob o difratograma original.**

A fim de compararmos os efeitos das variáveis escolhidas no processo de síntese, escolheu-se condições onde duas destas variáveis (pH, temperatura e tempo de agitação) fossem iguais e uma das três variasse de um ensaio para o outro, para de fato conseguir identificar diferenças no comportamento térmico dos ensaios devido a alteração em uma das condições do processo.

Ao fixar as condições de temperatura e tempo de agitação em 60 ° C e 3 h, e variando o pH de 5 para 10, com a razão de aquecimento de 10 °C min<sup>-1</sup>, ensaios 04 e 08 respectivamente, nota-se discrepâncias na terceira etapa de perda de massa figura 35. No ensaio 04 houve a formação de um pico exotérmico e um pico endotérmico subsequente na curva DTA que pode ser associado à um processo de fusão. Este mesmo fenômeno não foi constatado no ensaio 02, onde o mesmo apresentou apenas um pico exotérmico.

Na quarta e última etapa de perda de massa, para o ensaio 04 foi evidenciada por um pico exotérmico intenso. Pelo comportamento da curva DTG, nota-se que ocorreram reações pequenas durante ou próximas à ocorrência da reação principal, que é evidenciada pelo pico mais intenso nesta etapa, o que não se tornou tão evidente para o ensaio 08, em que esta última etapa de perda de massa foi evidenciada na curva DTA por um pico exotérmico muito intenso.

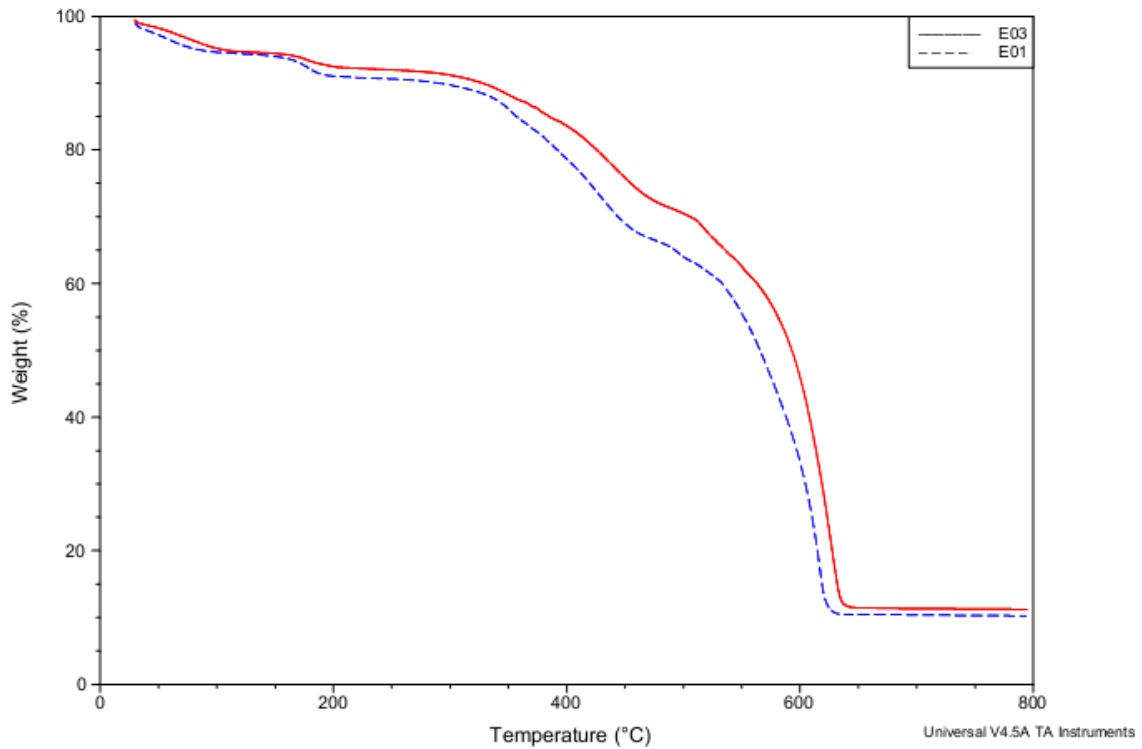
Ao analisarmos a curva TG para ambos os ensaios, notaremos que estas tiveram um comportamento diferente, figura 35. A temperatura final de decomposição térmica do complexo obtido pelo ensaio 01, pH 5, foi de 609,28 °C, sendo esta superior a temperatura final de decomposição do ensaio 02, pH 10, 584,80 °C.



**Figura 34 - Curvas TG dos Ensaio 04 (pH 5, 60 °C e tempo de agitação de 3 h) e 08 (pH 10, 60 °C e tempo de agitação de 3 h).**

A quantidade de resíduo nas duas condições também apresentou discrepâncias. A condição de menor pH, ensaio 04, teve uma quantidade menor de resíduo que a condição com maior pH, ensaio 08.

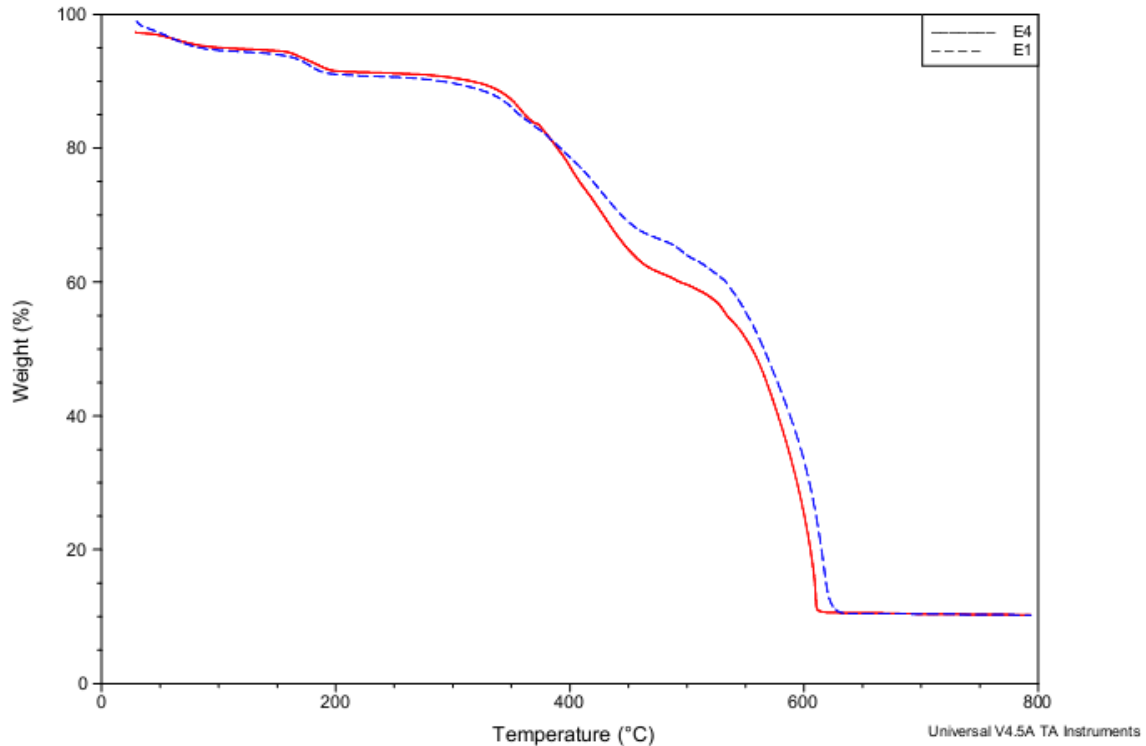
Ao fixarmos o pH e temperatura, em 5 e 60 °C respectivamente, e alterando o tempo de agitação de 3 para 1 h, notou-se que este ensaio, 04, também apresentou na terceira etapa de perda de massa, segundo a curva DTG, um pico exotérmico seguido de um pico endotérmico, também possivelmente associado a ocorrência de fusão e, na última etapa de perda de massa um pico exotérmico intenso. Ao observar as curvas TG dos ensaios 03 e 04, nota-se que estas apresentaram um comportamento muito semelhante, figura 36. A diferença entre estas, está na quantidade de resíduo e na temperatura final de decomposição dos complexos, onde o ensaio com maior tempo de agitação, ensaio 04, teve uma maior temperatura final de decomposição, bem como uma maior quantidade de resíduo final.



**Figura 35 - Curvas TG para os ensaios 04 (pH 5, 60 °C e tempo de agitação de 3 h) e 03 (pH 5, 60 °C e tempo de agitação de 1 h).**

Ao fixar o pH e tempo de agitação, em 5 e 3 h, variando a temperatura para 25 °C, e comparando este ensaio 02 com o ensaio 04 (pH 5 temperatura 60 °C e tempo de agitação 3 h), observa-se que estes apresentam comportamentos semelhantes.





**Figura 36 - Curvas TG para os ensaios 04 (pH 5, 60 °C e tempo de agitação de 3 h) e 02 (pH 5, 25 °C e tempo de agitação de 3 h).**

Ao analisar as curvas TG para os ensaios 04 e 02, figura 37, nota-se que estas tiveram um comportamento semelhante, com a mesma quantidade de resíduo, porém o ensaio com maior temperatura, 60 °C, apresentou maior temperatura final de decomposição térmica.

## 6 CONSIDERAÇÕES FINAIS

Em relação às variáveis escolhidas para o presente estudo, observou-se que as três tiveram um impacto diferente quanto as características físicas e sob o comportamento térmico dos complexos analisados, sendo o pH o que apresentou maior influência sobre o comportamento térmico dos complexos, seguido pela temperatura e pelo tempo de agitação.

Foi observado também que nas diferentes condições de obtenção as quantidades de resíduo não foram iguais, pois condições diferentes de obtenção podem propiciar a formação de outros compostos além dos complexos, como por exemplo, hidróxidos dos metais utilizados. Sugere-se fazer um estudo mais aprofundado sobre os compostos obtidos nestas condições.

Através da difratometria de raios X observou-se que houve a formação de uma mistura dos óxidos de cério e de alumínio após o tratamento térmico, não apresentando a formação do aluminato de cério.

Pensando em um controle de processo químico, escolhendo a condição que possivelmente apresentaria um menor custo, levando em consideração a influência das variáveis no processo, o Ensaio 05 (pH 10, T = 25 °C e tempo de agitação 1 h) seria uma provável escolha, uma vez que estas condições possuem uma menor temperatura final de decomposição e, exceto pelo pH, foram os valores mínimos utilizados para cada uma das variáveis. O que se sugere é que se faça um estudo mais aprofundado desta condição e se a mesma irá fornecer o óxido desejado ao final do processo.

## 8 REFERÊNCIAS

ACD Labs. **ACD/3D Viwer**. Advanced Chemistry Development, Inc. Toronto, 22 out. De 2008.

ABRÃO, Alcídio; **Química e Tecnologia das Terras-Raras**, CETEM/CNPq: Rio de Janeiro 1994.

ALMEIDA, Eduardo S.; EIRAS, Sebastião P. Avaliação do emprego de 8-hidroxiquinolina e mistura homogênea dos solventes água-etanol-clorofórmio para determinação de íon  $Al^{3+}$ . Disponível em <<http://www.seer.ufu.br/index.php/horizontecientifico/article/viewFile/4053/3017>>. Acesso 06 de Nov. 2013.

ARUNA et. al.. Synthesis of nanocrystalline CeAlO; **Materials Chemistry and Physics**, v 119, pag. 485-489. Out 2009.

ATKINS, Peter W; JONES, Loretta. **Princípios de Química**: questionando a vida moderna e o meio ambiente. Porto Alegre: Bookman, 2006

BERNAL, Cláudia et. al. A influência de fatores experimentais nos resultados de análises termogravimétricas. **Quím. Nova**, São Paulo, v.18, n 3a, Fev. 1995.

CARRENO, Neftalí L. V. et al. Síntese, caracterização e estudo das propriedades catalíticas e magnéticas de nanopartículas de Ni dispersas em matriz mesoporosa de  $SiO_2$ . **Quím. Nova**, São Paulo, v. 25, n. 6a, Nov. 2002.

CIENFUEGOS, Freddy; VAISTMAN, Delmo. **Análise Instrumental**. Rio de Janeiro: Interciência, 2000.

COUSIN, P., ROSS R.A. Preparation of Mixed Oxides: a Reviw. **Marerials Science and Engineering**, v 130, pag. 119-125. Mai 1990.

DEDAVI, Berenice A.; GOMES, Carmem I.; MACHADO, Giovanna. **Microscopia eletrônica de varredura**: aplicações e preparação de amostras. Porto Alegre, EDIPUCRS, 2007.

EWING, Galen W. **Métodos Instrumentais de Análises Químicas**. Edgar Blucher, 1972.

FERREIRA, Hadma S.; RANGEL, Maria C.. Nanotecnologia: aspectos gerais e potencial de aplicação em catálise. **Quím. Nova**, São Paulo , v. 32,n. 7, 2009 .

HARRIS, Daniel C.. **Análise Química Quantitativa**. Rio de Janeiro: LTC, 2001

HOCHEPIED J.F, ILIOUKHINA O., BERGER M.H.; Effect of the mixing procedure on aluminium (oxide)-hydroxide obtained by precipitation of aluminium nitrate with soda; **Material Letters**, v.57, pag. 2817–2822; Jun. 2003.

HUHEEY J.E., KEITER E.A., KEITER R.L., **Química Inorgânica: Princípios de estrutura e reatividade**. 4ª ed. Alfaomega, 1997.

IONASHIRO, Giolito M. **Fundamentos da Termogravimetria e Análise Térmica Diferencial/ Calorimetria Exploratória Diferencial**. São Paulo: Giz Editora, 2005

JONES, Chris J.. **A Química dos elementos dos Blocos d e f**. Porto Alegre: Bookman, 2002

JULIANG, L. et. al. Synthesis and magnetic properties of quasi-single domain M-type barium hexaferrite powders via sol-gel autocombustion: **Effects of pH and the ratio of citri acid to metal ions**. Journal of Alloys and Compounds vol. 479, pg 863, 2009

KILBOURN, Byron. T.; **A Lanthanide Lanthology, Molycorp**. White Plains: New York, 1993.

LEAL, Sérgio H. B. S. **Preparação e caracterização de pós e filmes finos cerâmicos de titanato de chumbo e estrôncio obtidos por método**. 2006. 174 pg. Tese de Doutorado – Universidade Federal de São Carlos, 2006. químico

LEISANT, Cédric et al. Synthesis and characterization of mesoporous alumina materials with large pore size prepared by a double hydrolysis route. **Microporous and Mesoporous Materials**, v 119, pag 245-251. Mar 2009.

LI M., et.al; Cerium dioxide with large particle size prepared by continuous precipitation; **Journal of Rare Earths**, v. 27, pag. 991-996; Dez. 2009.

LUCAS, Elizabete F.; SOARES, BLUMA G., MONTEIRO, Elisabeth. **Caracterização de Polímeros**. Rio de Janeiro: e-paper, 2001.

MARTINS, Tereza S.; HEWER, Thiago L. R.; FREIRE, Renato S.. Cério: propriedades catalíticas, aplicações tecnológicas e ambientais. **Quím. Nova**, São Paulo, v. 30, n. 8, 2007

MATOS, Agostinha R. **Estudo termoquímico de algumas hidroxiquinolininas e seus quelatos metálicos**. 1989. 240 pg. Tese de Doutorado – Faculdade de Ciências do Porto, Portugal, 1989. Disponível em: <<http://repositorio-aberto.up.pt/handle/10216/10159>> Acesso em: 22 abr. 2011

MOTHÉ, Cheila G., AZEVEDO, Aline D. **Análise Térmica de Materiais**. São Paulo: Editora Artliber, 2009.

NASSAJ-TAHERI E., TABRIZI-HASSANZADEH S.A. Synthesis of high surface area Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-CeO<sub>2</sub> composite nanopowder via inverse co-precipitation method. **Ceramics International**. v. 37, pag. 1251-1257; Jan. 2011

OLIVEIRA, André F. de. **Equilíbrio em solução aquosa: sistemas ácido-base de Bronsted e outros equilíbrios**. São Paulo: Átomo, 2009

ORGE, Carla A., et.al; Ozonation of model organic compounds catalysed by nanostructured cerium oxides. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 103, pag.190-199, Mar.2011

REOLON, Tais N.; GERSTBERGER, Juliana A.; ZOREL, Henrique E.J.; Obtenção de LaMnO<sub>x</sub> via decomposição térmica de 8-hidroxiquinolinatos de manganês e lantânio coprecipitados. **VII Congresso Brasileiro III Congresso Pan-Americano de Análise Térmica e Calorimetria**. São Paulo.

RUSSEL, John. B. **Química Geral**. v.2. São Paulo: Makron Books, 1994.

SILVERSTEIN, Robert. M.; BASSLER, Clayton G.; MORRILL, Terence. C.; **Identificação Espectrométrica de Compostos Orgânicos**. 5ª edição. Rio de Janeiro: Guanabara Koogan S.A., 1994.

SEGAL, David. Chemical synthesis of ceramic materials. **Journal of Materials Chemistry**, v. 7, pag. 1297-1305. Jan 1997.

SHRIVER, D. F.; ATKINS, Peter W. **Química inorgânica**. Porto Alegre: Bookman, 2008

SKOOG, Douglas A., et al. **Fundamentos de Química Analítica**. São Paulo: Thomson Learnig, 2006.

SUJANA, M.G.; CHATTOPADYAY, K.K.; ANAND, S.; Characterization and optical properties of nano-ceria synthesized by surfactant-mediated precipitation technique in mixed solvent system. **Applied Surface Science**. V 254, pag 7405–7409, 2008.

TEIXEIRA, Viviane G., COUTINHO, Fernanda M., GOMES, Ailton S.. Principais métodos de caracterização da porosidade de resinas à base de divinilbenzeno. **Química Nova**, v 24, pag 808-818. Abr 2001.

VENÂNCIO, Selma A.; MIRANDA, Paulo E. V.. Synthesis of  $\text{CeAlO}_3/\text{CeO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$  for use as a solid oxide fuel cell functional anode material; **Ceramics International**, v 37, pag. 3139-3152, Mai 2011.

VOGEL, Arthur I. **Análise Química Quantitativa**. Rio de Janeiro: Guanabara Koogan, 2002

ZOREL, Henrique E. J., et. al.;  $\text{SrTiO}_3$  preparation through corprecipitation methods. **Materials Letters**, v. 42, pag. 16-20, Jan 2000.