

UNIVERSIDADE TECNOLÓGICA FEDERAL DO PARANÁ

DEPARTAMENTO DE QUÍMICA

CURSO DE BACHARELADO EM QUÍMICA

EDUARDO LUIZ BOLSON GERON

**OBTENÇÃO, CARACTERIZAÇÃO E ESTUDO DO COMPORTAMENTO TÉRMICO
DE QUELATOS MISTOS DE Ce E Mn COM 8-HIDROXIQUINOLINA**

TRABALHO DE CONCLUSÃO DE CURSO

**PATO BRANCO
2018**

EDUARDO LUIZ BOLSON GERON

**OBTENÇÃO, CARACTERIZAÇÃO E ESTUDO DO COMPORTAMENTO TÉRMICO
DE QUELATOS MISTOS DE Ce E Mn COM 8-HIDROXIQUINOLINA**

Trabalho de conclusão de curso, apresentado à Comissão de Diplomação do Curso de Bacharelado em Química da Universidade Tecnológica Federal do Paraná (UTFPR), Campus Pato Branco, como requisito parcial para obtenção do título de Bacharel em Química.
Orientador: Prof. Henrique Emilio Zorel Junior
Co-orientador: Alessandro Retislaf

Pato Branco – PR

2018

TERMO DE APROVAÇÃO

O trabalho de diplomação intitulado Obtenção, Caracterização e estudo do comportamento térmico de quelatos mistos de Ce e Mn com 8-hidroxiquinolina foi considerado APROVADO de acordo com a ata da banca examinadora N° 4.1.2018-B de 2018.

Fizeram parte da banca os professores.

Henrique Emilio Zorel Junior

Raquel Dalla Costa da Rocha

Leandro Zatta

AGRADECIMENTOS

Primeiramente quero agradecer aos meus pais que desde pequeno me ensinaram a distinguir o certo do errado, por me mostrarem o caminho e por me moldarem no ser humano que sou hoje, além de sempre me incentivarem e me apoiarem em todas as minhas decisões.

Quero agradecer também a todos os meus amigos, que sempre estiveram ao meu lado em todas as situações possíveis, inusitadas e até inimagináveis ao longo dessa jornada. Uma menção honrosa ao Luizinho, meu colega e amigo original da turma de 2014/01 único a se formar dentro dos quatro anos.

A todos os professores que de alguma forma contribuíram ao longo da graduação para o meu desenvolvimento profissional e como pessoa, seja como exemplo a se seguir ou como um exemplo a não se seguir.

Por fim, e com toda a certeza não menos importante, agradeço ao meu orientador Henrique, um exemplo de professor o qual não poderia ter escolhido melhor, e, que provavelmente em algum momento deve ter se arrependido em me aceitar como orientando.

ΕΠΙΓΡΑΦΕ

“I am your father.”

Darth Vader, *The Empire Strikes Back*

RESUMO

Geron, Eduardo Luiz Bolson. **Obtenção, Caracterização E Estudo Do Comportamento Térmico De Quelatos Mistos De Ce E Mn Com 8-Hidroxiquinolina**. 2018. 33 f. Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação) – Química Bacharelado. Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Pato Branco, 2017.

Neste trabalho são apresentados os resultados da obtenção, caracterização e comportamento térmico de quelatos mistos de Ce e Mn com a 8-hidroxiquinolina. Para a formação dos quelatos utilizou-se de soluções aquosas dos nitratos de Ce e Mn e uma solução da 8q dissolvida em acetona, com elevação do pH pela adição de hidróxido de amônio. O precipitado foi caracterizado por Colorimetria pelo sistema CIELab, indicando que sua cor é marrom; por espectroscopia vibracional de absorção na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR), confirmando a quelação dos metais através das bandas C-O e C-N, e, sugerindo excesso de material quelante através das bandas OH; e por difratometria de raios X (DRX), confirmando a presença dos quelatos individuais de Ce e Mn, e excesso de 8q no coprecipitado. O estudo do comportamento térmico foi realizado por termogravimetria (TGA) e análise térmica diferencial (DTA) em diferentes razões de aquecimento e atmosfera, indicando que independentemente da razão de aquecimento ou atmosfera houveram três eventos principais, a perda de água, a eliminação de excesso de ligante coprecipitado e a decomposição oxidativa do coprecipitado. Os óxidos obtidos em mufla na razão de aquecimento de $20^{\circ}\text{C min}^{-1}$ em temperaturas finais de 600, 700, 800 e 900 °C, foram caracterizados por DRX como uma mistura de CeO_2 e Mn_3O_4 , majoritariamente; e, por meio da técnica de microscopia eletrônica de varredura (MEV), constatou-se que os óxidos tendem a se organizar através do processo de sinterização.

Palavras-chave: 8-hidroxiquinolina, Decomposição Térmica, Quelatos.

ABSTRACT

Geron, Eduardo Luiz Bolson. **Attainment, Characterization And Thermal Decomposition Study Of Mixed Cerium And Manganese Chelates With 8-Hidroxiquinoline**. 2018. 33 s. Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação) – Química Bacharelado. Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Pato Branco, 2017.

In this work the results of obtaining, characterizing and thermal behavior of mixed chelates of Cerium and Manganese with 8-hydroxyquinoline are presented. For the formation of the chelates, aqueous solutions of the nitrates of Cerium and Manganese and a solution of 8q dissolved in acetone were used, with rising of the pH by the addition of ammonium hydroxide. The co-precipitated was characterized by Colorimetry by CIELab system, indicating that its color is brown; by Fourier-transform infrared absorption spectroscopy (FTIR), confirming the chelation of the metals through the C-O and C-N bands, and suggesting excess chelating material through the OH bands; and by X-ray diffractometry (XRD), confirming the presence of the individual chelates of Cerium and Manganese, and excess of 8q in the co-precipitated. The thermogravimetric (TGA) and differential thermal analysis (DTA) were performed in different heating and atmosphere ratios, indicating that, independently of the heating or atmosphere ratio, there were three main events: water loss, excess elimination of the co-precipitated binder and the oxidative decomposition of the co-precipitate. The oxides obtained in muffle at the heating rate of $20\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ at final temperatures of 600, 700, 800 and $900\text{ }^{\circ}\text{C}$, were characterized by XRD as a mixture of CeO_2 and Mn_3O_4 , for the most part; and by scanning electron microscopy (SEM), it was found that the oxides tend to be organized through the sintering process.

Keywords: 8-hydroxyquinoline, Thermal Decomposition, Chelates.

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	1
2 OBJETIVOS	2
2.1 OBJETIVO GERAL.....	2
2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	2
3 REFERENCIAL TEÓRICO	3
3.1 ELEMENTOS DE TRANSIÇÃO	3
3.2 O MANGANÊS	3
3.3 LANTANÍDEOS	5
3.4 O CÉRIO	5
3.5 A 8-HIDROXIQUINOLINA (8q)	6
3.6 ESTRUTURA CRISTALINA $A_mB_nX_p$	7
3.7 ROTAS DE SÍNTESE	8
4 MATERIAIS E MÉTODOS.....	9
4.1 PREPARO DO COMPLEXO E DOS ÓXIDOS	9
4.2 CARACTERIZAÇÃO DO QUELATO E DOS ÓXIDOS	10
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	11
5.1 QUELATO	11
5.2 ANÁLISE TÉRMICA	14
5.3 ÓXIDO.....	19
6 CONSIDERAÇÕES FINAIS.....	22
REFERÊNCIAS	23

1 INTRODUÇÃO

Materiais cerâmicos na forma de perovskitas de metais de transição com elementos de terras raras têm ganhado uma atenção importante nos últimos anos devido as suas características únicas em propriedades eletrônicas e magnéticas, gerando estudos para que se possam ser aplicadas em diversas áreas industriais. (BERRI et al., 2014; CHAIKA et al., 2001; KHANDY et al., 2016).

Das propriedades elétricas podem-se destacar a ferroeletricidade, a piezo eletricidade, termoeletricidade, semicondutividade, supercondutividade e transistores metal-isolante. (BERRI et al., 2014; HUSAIN et al., 2002; KHANDY et al., 2016); das propriedades magnéticas destacam-se a resistência magnética colossal, geradores magneto-hidrodinâmicos e transistores de fase magnética. (BERRI et al., 2014; CHAIKA et al., 2001; HUSAIN et al., 2002; YANG et al., 2016).

Para saber se um material possui eficiência eletrônica e magnética utiliza-se da equação $zT = S^2\sigma T/\kappa$, em que maiores valores de zT representam maior desempenho termoelétrico, diretamente proporcional ao coeficiente de Seebeck do material. (KHANDY et al., 2016).

Estudos também mostram que esses compostos atuam em células de combustível (BERRI et al., 2014; YANG et al., 2016) e em catálise de NO. (BERRI et al., 2014; LIANG et al., 2017; ZHOU et al., 2008).

Para a síntese desses óxidos, existem quatro métodos reportados na literatura, o de autocombustão de sol-gel, o de reação sólido-sólido, o método de precursores poliméricos e o método por precipitação química.

Com base nesses estudos a perovskita escolhida para a síntese nesse projeto é a Manganita de Cério (CeMnO_3) e o método utilizado foi o de precipitação química, partindo dos nitratos de cério (III) e manganês (II), utilizando do agente quelante 8-hidroxiquinolina (8q), levando a mistura à decomposição térmica sob diferentes razões de aquecimento e de atmosfera (ZANGARO et al., 2017), e analisando por métodos instrumentais.

2 OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GERAL

Obter, caracterizar e estudar o comportamento térmico de quelatos mistos de Ce e de Mn com 8-Hidroxiquinolina.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Precipitar os metais Ce^{3+} e Mn^{2+} na forma de quelatos pelo agente quelante 8-hidroxiquinolina.
- Caracterizar o quelato pelas técnicas de microscopia eletrônica de varredura (MEV), difratometria de raios X (DRX), espectroscopia de absorção na região do infravermelho (FTIR) e Colorimetria CIELab.
- Estudar a decomposição térmica variando a razão de aquecimento e a atmosfera.
- Caracterizar o óxido obtido pelas técnicas de microscopia eletrônica de varredura (MEV) e difratometria de raios X (DRX).

3 REFERENCIAL TEÓRICO

3.1 ELEMENTOS DE TRANSIÇÃO

Os elementos de transição possuem essa denominação por estarem situados entre os blocos *s* e *p* e por fazerem a transição desses blocos, e, diferente dos elementos dos blocos *s* e *p*, os elementos de transição possuem um nível *d* parcialmente preenchido. Os elementos do grupo 12 possuem uma configuração d^{10} onde esse nível está totalmente preenchido, acarretando em diferentes propriedades dos demais. As várias possibilidades de estado de oxidação caracterizam muito bem os elementos de transição, os quais podem estar relacionados às suas estruturas eletrônicas distintas. (LEE, 2008).

Quanto à estabilidade dos elementos em seus diversos estados de oxidação, segundo LEE 2008, 7ª ed., p. 329:

Os compostos são considerados estáveis quando subsistem à temperatura ambiente, não são oxidados pelo ar, não são hidrolisados por vapor d'água e não sofrem reação de desproporcionamento ou decomposição a temperaturas normais.

Os elementos de transição quando se encontram no seu estado de oxidação mais estável têm a preferência por se ligarem com halogênios e com o oxigênio; formando óxidos, fluoretos, cloretos, brometos e iodetos. Esses elementos em estado de oxidação fortemente redutor formam compostos com haletos mais pesados, enquanto os em estado de oxidação fortemente oxidante formam óxidos e fluoretos. (LEE, 2008).

A facilidade dos elementos de transição de formarem complexos com bases de Lewis é inigualável, pois possuem orbitais vazios receptores de pares de elétrons provenientes dos agentes quelantes, em que, complexos com os metais no estado de oxidação +2 são geralmente menos estáveis que os metais no estado de oxidação +3. (LEE, 2008).

3.2 O MANGANÊS

O Manganês é o 12º elemento em abundância na crosta terrestre, possuindo sete isótopos. Entretanto apenas o Manganês 55 é estável e presente na natureza,

fazendo que a massa atômica do mesmo seja de $54,9380451 \text{ g mol}^{-1}$. (COHEN, et. al., 2008; GONÇALVES, 2014).

Situado no bloco d, é o primeiro elemento do grupo do Manganês originando o nome para o grupo. Sua configuração eletrônica é d^5s^2 , acarretando na possibilidade do estado de oxidação ser de até +7, onde todos os elétrons são usados para formar ligações. O Mn possui a maior faixa de estados de oxidação, variando de -3 até +7, onde o estado de oxidação +2 é o mais estável, sendo encontrado em vários sólidos, soluções e complexos na forma de Mn^{+2} . Mesmo possuindo uma vasta possibilidade de estados de oxidação, o Mn^{+3} e Mn^{+6} tendem a se desproporcionar, e, no último caso a ser pouco conhecido. (LEE, 2008).

Nos seus estados de oxidação inferiores pode ser encontrado em compostos carbonílicos aniônicos, como o $[\text{Mn}(\text{CO})_5]^-$ tendo a valência de -1; no complexo $\text{K}_2[\text{Mn}(\text{CN})_6] \cdot 2\text{NH}_3$ na sua valência zero, o qual é instável e fortemente redutor; e obtido com muita dificuldade na valência +1. (LEE, 2008).

A razão pela qual sua valência +2 é a mais estável corresponde ao fato de que sua configuração eletrônica é $3d^5$, possuindo um nível *d* semipreenchido em que a maioria dos seus complexos é octaédrica e de *spin* alto com cinco elétrons desemparelhados, acarretando em uma maior estabilização com agentes quelantes. (LEE, 2008).

O Mn_3O_4 é um óxido que apresenta uma mistura de Mn^{+2} e Mn^{+3} na sua composição, possuindo uma estrutura em espinélio, onde o Mn^{+2} ocupa a posição tetraédrica e o Mn^{+3} a posição octaédrica. (LEE, 2008).

No seu estado +4 tem-se o MnO_2 , possuindo grande importância comercial; no seu estado +5 tem-se o íon hipomanganato (MnO_4^{-3}); no seu estado +6 tem-se o íon manganato (MnO_4^{-2}); e no seu estado +7 tem-se o íon permanganato (MnO_4^-). (LEE, 2008).

Suas aplicações variam entre ligas, sais e na sua forma pura. Em pequenas quantidades é utilizado como antioxidante e na indústria farmacêutica como complexo de vitaminas. Nas ligas metálicas, é utilizado junto com o Ferro para fabricação de aços para cofres fortes; com Níquel e Cobre apresenta característica não corrosiva usada nas hélices de barcos e é utilizado para fabricação de cabos e resistências elétricas de precisão. Na forma de MnO_2 é usado para a fabricação de pilhas, pinturas e colorações. Seus permanganatos de Sódio e Potássio são usados como oxidantes. (GONÇALVES, 2014).

3.3 LANTANÍDEOS

Possuem essa denominação pelo Lantânio ser o primeiro elemento do grupo. Sua principal característica é a presença do orbital f preenchendo gradativamente o nível energético $4f$. Suas propriedades são muito semelhantes entre si (sendo geralmente representados apenas por Ln), principalmente pela característica dos elétrons do nível $4f$ não participarem das ligações, pelo fato de estarem muito bem isolados do ambiente químico pelos elétrons $5s$ e $5p$. Além do mais, não há grande importância de como os orbitais do nível f estão preenchidos para as propriedades químicas. Contudo, seus espectros e propriedades magnéticas são dependentes dessa configuração eletrônica. (LEE, 2008).

Na maioria dos Ln pode-se observar um único estado de oxidação estável, o +3, dominando a química desses elementos. Estados de oxidação +2 e +4, mesmo ocorrendo, são de menor incidência comparada ao +3. Elementos com estado de oxidação maior irão formar óxidos e fluoretos, enquanto elementos com estado de oxidação menor ocorrem nos demais haletos. (LEE, 2008).

3.4 O CÉRIO

O Cério é o 26º elemento mais abundante na crosta terrestre, possuindo nove isótopos, dentre os quais quatro são estáveis e dentro desses apenas dois possuem abundância significativa, sendo eles o Cério 142 com 11,07% e o Cério 140 com 88,48%, fazendo com que a massa atômica do mesmo seja de $139,9054387 \text{ g mol}^{-1}$. (COHEN, et. al., 2008; GONÇALVES, 2014).

É encontrado em dois estados de oxidação possíveis, o +3 e o +4, e, pelo fato de ser um lantanídeo seu estado de oxidação mais estável é o +3. Possui muita facilidade para reagir, pois é mais leve e não possui uma camada protetora de óxido na sua superfície. (LEE, 2008).

No seu estado de oxidação +3, quando exposto ao ar, perde seu brilho característico, e se aquecido, forma o óxido Ce_2O_3 . É possível reagir com o gás hidrogênio a uma temperatura entre 300 e 400 °C, formando um sólido CeH_2 muito estável, o qual posteriormente pode ser decomposto com água para formação do óxido CeO_2 . (LEE, 2008).

Apesar de ser pouco estável no estado de oxidação +4, o Ce^{+4} é o único lantanídeo que pode ser encontrado em solução aquosa, mesmo que seja raríssimo encontrá-lo em solução. A carga elevada do íon leva a uma intensa hidratação, levando o Ce^{+4} a se hidrolisar formando espécies poliméricas, salvo em soluções muito ácidas. (LEE, 2008).

Possui um vasto ramo de aplicações, variando entre agente oxidante, atuante na medicina e ligas metálicas. É utilizado em ligas para confecção de isqueiros, em que sua composição chega à 70%. A fabricação de células fotoelétricas e vidros especiais para radiação também requerem o Cério como matéria prima. Seu nitrato é usado na medicina para o tratamento de vômito, enquanto seu sulfato é usado na química analítica como agente oxidante. (GONÇALVES, 2014).

O Óxido de Cério é usado para polimento em lentes óticas de alta precisão, sendo mais eficiente que o Óxido de Ferro; é usado no processo de *cracking* do petróleo; no processo de polimentos; e em aplicações como fungicida e impermeabilizantes. Sua principal liga metálica é composta por 50% de Ce, 25% de La, 18% de Nd, 5% de Pr e 2% de demais Ln, a qual é utilizada em larga escala para diversas áreas na metalurgia. (GONÇALVES, 2014).

3.5 A 8-HIDROXIQUINOLINA (8q)

É um composto orgânico branco em forma de pó, de fórmula molecular C_9H_7NO de cadeia aromática bicíclica. Possui um Nitrogênio como heteroátomo em sua cadeia principal e uma hidroxila no carbono oito. Sua massa molecular é 145,16 $g\ mol^{-1}$ e densidade de 1,034 $g\ cm^{-3}$, com pontos de fusão em 73°C e ebulição perto dos 276°C. (NANJING ODYSSEY CHEMICAL INDUSTRY CO., 2017).

A 8q possui um desempenho excepcional atuando como agente quelante, pelo fato de ser um agente quelante de campo forte. O par não ligante de elétrons do Nitrogênio faz com que a 8q atue como uma base de Lewis, facilitando a complexação com metais. (ALBERT et al., 1948; BARDEZ et al., 1997).

A quelação com metais se dá pela ligação do íon metálico com o oxigênio aniônico formado após a saída do átomo de H^+ como mostrado nas reações a seguir para os íons Mn^{+2} e Ce^{+3} :

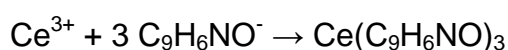
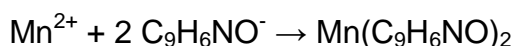
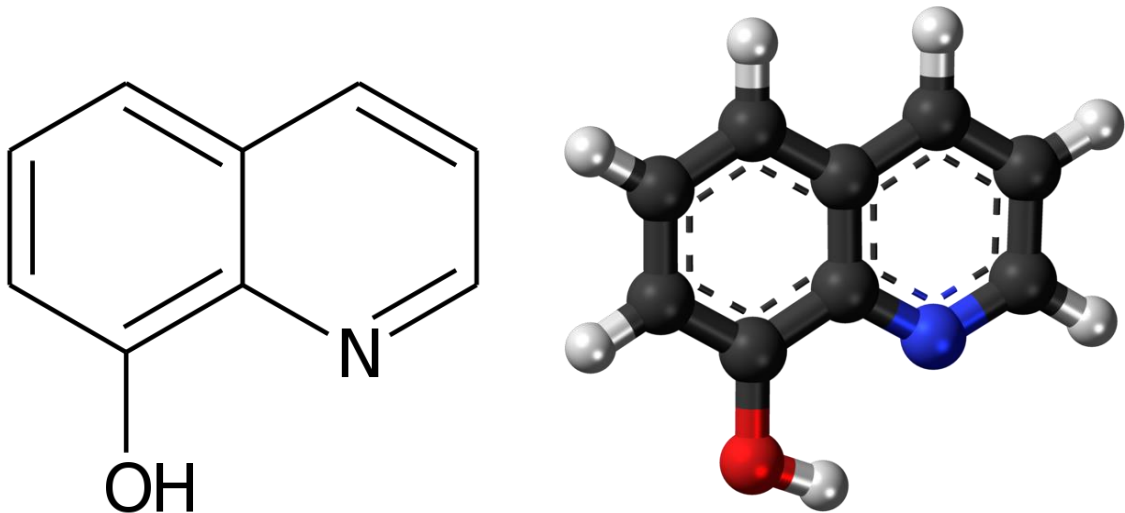


Figura 1 – Fórmula estrutural da 8q.

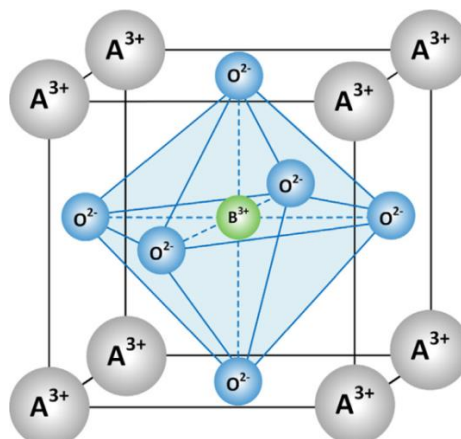


Fonte: (NANJING ODYSSEY CHEMICAL INDUSTRY CO., 2017).

3.6 ESTRUTURA CRISTALINA $A_mB_nX_p$

Materiais cerâmicos que possuem mais de um tipo cátion, são descritos pela fórmula química $A_mB_nX_p$, onde A e B são os cátions e X é um ânion de carga contrária total equivalente à soma das cargas dos cátions. A estrutura formada é chamada de perovskita, possuindo uma estrutura cristalina cúbica, onde na célula unitária, o cátion A se localiza nos vértices do cubo, o cátion B se localiza no centro do cubo e os ânions X nas faces (CALLISTER, 2008; VAN VLACK, 1984), como mostrado na Figura 2.

Figura 2 – Uma célula unitária para a estrutura cristalina da perovskita.



Fonte: (GUPTA et al., 2015).

3.7 ROTAS DE SÍNTESE

Para obtenção de óxidos mistos existem quatro métodos de obtenção de óxidos mistos, o método de autocombustão de sol-gel, o método de reação sólido-sólido, o método de precursores poliméricos e o método por precipitação química, cada qual com suas características únicas e processos específicos.

O método de autocombustão sol-gel consiste em dissolver o óxido do lantanídeo em um ácido forte, misturando com o nitrato do elemento de transição dissolvido em água destilada, e então, levar a mistura a um forno na temperatura indicada para a formação do óxido desejado. Após a mistura e com a elevação da temperatura, o material irá entrar em autocombustão, formando então as partículas do óxido final. (HERNÁNDEZ et al., 2015).

Na reação sólido-sólido utiliza-se do óxido do lantanídeo e do óxido do metal de transição, onde estes são calcinados separadamente em torno de 6 horas em temperaturas específicas e então misturados e calcinados novamente em novas temperaturas por mais 12 horas, resultando no óxido desejado. (YANG et al., 2016).

Já pelo método de precursores poliméricos, utiliza-se citratos do lantanídeo e do metal de transição em conjunto com etilenoglicol para a formação do óxido. Esse método se divide em duas etapas térmicas, a primeira para oxidar a matéria orgânica e a segunda para a obtenção da cristalinidade. (LEITE et al., 2000).

Por fim, existe o método de precipitação química, a qual se utiliza de soluções aquosas de nitratos dos metais de interesse, adicionando uma solução para que esses metais precipitem. A solução final é filtrada e o precipitado é levado para decomposição térmica em razões de aquecimento e temperatura final específica. (ZANGARO et al., 2017)

4 MATERIAIS E MÉTODOS

Utilizou-se dos seguintes reagentes com seus respectivos fabricantes representados na Tabela 1:

Tabela 1 - Reagentes utilizados nos experimentos e seus fabricantes.

Reagente	Fabricante
Mn(NO ₃) ₂	Alphatec
Ce(NO ₃) ₃ · 6H ₂ O	NEON
C ₉ H ₇ NO	Vetec
C ₃ H ₆ O	REATEC
NH ₄ OH	Alphatec

Fonte: Autoria própria

4.1 PREPARO DO COMPLEXO E DOS ÓXIDOS

Prepararam-se em béqueres separados soluções aquosas dos cátions metálicos Mn²⁺ e Ce³⁺ a partir de seus respectivos nitratos, calculando a massa necessária por meio da estequiometria do composto final prevista; e, uma solução de 8g dissolvida em acetona.

Misturaram-se as soluções previamente preparadas em um único recipiente sob agitação constante. O pH da solução foi elevado lentamente até 9 utilizando solução aquosa de NH₄OH com a finalidade de haver precipitação gradativa dos quelatos. Posteriormente o precipitado foi filtrado, lavado e levado à estufa por 24 h à 50°C.

O precipitado seco foi macerado, armazenado em dessecador com sílica gel, e, posteriormente analisado por FTIR, MEV, DRX, TGA/DTA e Colorimetria.

Obteve-se o óxido por meio de decomposição em mufla com a finalidade de haver material o suficiente para prosseguir com a caracterização do óxido. A taxa de aquecimento e a temperatura final foram utilizadas de acordo com os dados de TGA/DTA; nas temperaturas finais de 600 °C, 700 °C, 800 °C e 900 °C; todas com razão de aquecimento de 20 °C min⁻¹.

Os óxidos resultantes foram analisados por DRX e MEV.

4.2 CARACTERIZAÇÃO DO QUELATO E DOS ÓXIDOS

A análise de FTIR para o quelato utilizou do equipamento FT-IR Spectrometer Frontier, de marca Perkin Elmer®. A análise foi realizada com pastilhas de KBr, de 4000 a 400 cm^{-1} , com 2 cm^{-1} de resolução e, por fim, 16 de número de acumulações.

Utilizou-se do colorímetro Chroma Meter CR-400 da marca Konica Minolta Optics, Inc, para a caracterização de cor do quelato.

Avaliou-se a decomposição térmica do quelato em função da razão de aquecimento e atmosfera. Utilizando a atmosfera de ar sintético foram aplicadas razões de aquecimento de 5, 10 e 20 $^{\circ}\text{C min}^{-1}$ com fluxo de gás de 50 mL min^{-1} ; enquanto com a atmosfera de nitrogênio a razão de apenas 10 $^{\circ}\text{C min}^{-1}$. O equipamento utilizado foi o SDT Q600 da empresa TA Instruments com porta-amostra de alfa-alumina e temperatura de análise de 30 a 700 $^{\circ}\text{C}$.

A obtenção dos óxidos foi realizada na mufla de modelo F1-1700 do fabricante FORTELAB com circulação de ar, na razão de aquecimento de 20 $^{\circ}\text{C min}^{-1}$, nas temperaturas finais de 600, 700, 800 e 900 $^{\circ}\text{C}$, com fluxo de ar sintético de 5 L min^{-1} .

Foi avaliado a cristalinidade do quelato e dos óxidos por DRX com o equipamento Difrátômetro MiniFlex600, de marca Rigaku®. Os dados de raios X foram coletados no modo de varredura contínua com velocidade de 0,5 $^{\circ} \text{min}^{-1}$ no alcance de 5 a 60 $^{\circ}$ para o complexo, com a mesma velocidade e no alcance de 5 a 120 $^{\circ}$ para os óxidos. Foi utilizado tubo de cobre, operando a 40 kV e 15 mA.

Com o auxílio do MEV foi estudado a morfologia do quelato e do óxido com o equipamento TM 3000 de marca Hitachi®, sem recobrimento, com o auxílio de fitas de Cobre para fixação da amostra.

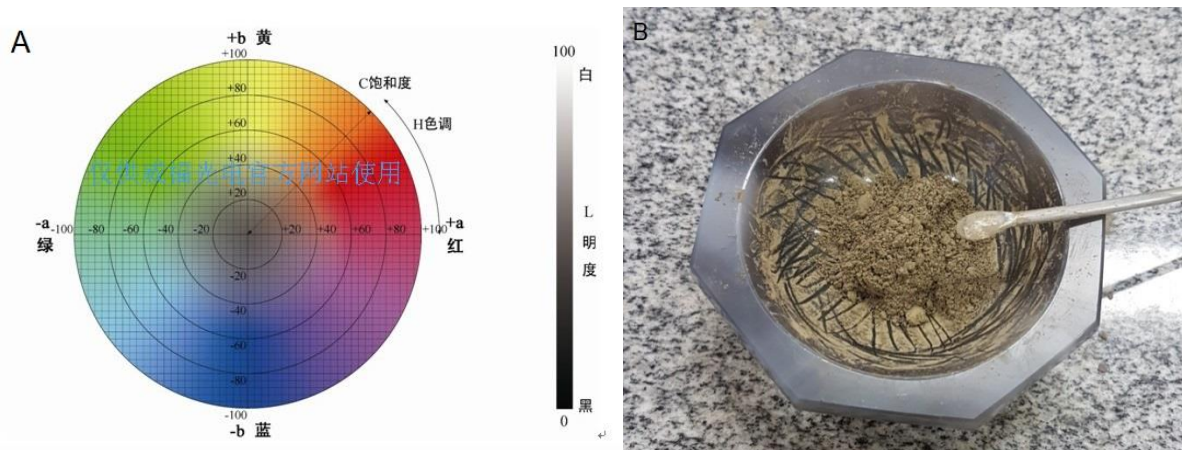
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 QUELATO

Utilizando da técnica de Colorimetria, seguiu-se a Comissão Internacional de Iluminação (CIE) como sistema de identificação, utilizando das coordenadas $L^*a^*b^*$, onde, L^* representa a luminosidade do composto (0 a 100), a^* representa a faixa do vermelho (+100) ao verde (-100), e b^* representa a faixa do amarelo (+100) ao azul (-100). (ANDRADE et al., 2018). Os valores $L^*a^*b^*$ obtidos através do Colorímetro para o coprecipitado foram: $37,68^*-0,06^*4,31^*$. Analisando as coordenadas, a luminosidade do complexo (L^*) se deu baixa, tendendo à cor preta; a coordenada a^* resultou em um número negativo, tendendo à cor verde; e a coordenada b^* resultou em um número positivo tendendo à cor amarela.

Utilizando o círculo de cores da CIELab e das coordenadas obtidas pode-se constatar que a cor do complexo se dá na região central do círculo, relacionada aos tons de marrom, e, acrescentado à sua baixa luminosidade, pode-se dizer que a percepção visual é coloração marrom para o quelato.

Figura 3 – A: Círculo das cores da CIELab e sua intensidade de luminosidade, B: quelato macerado.

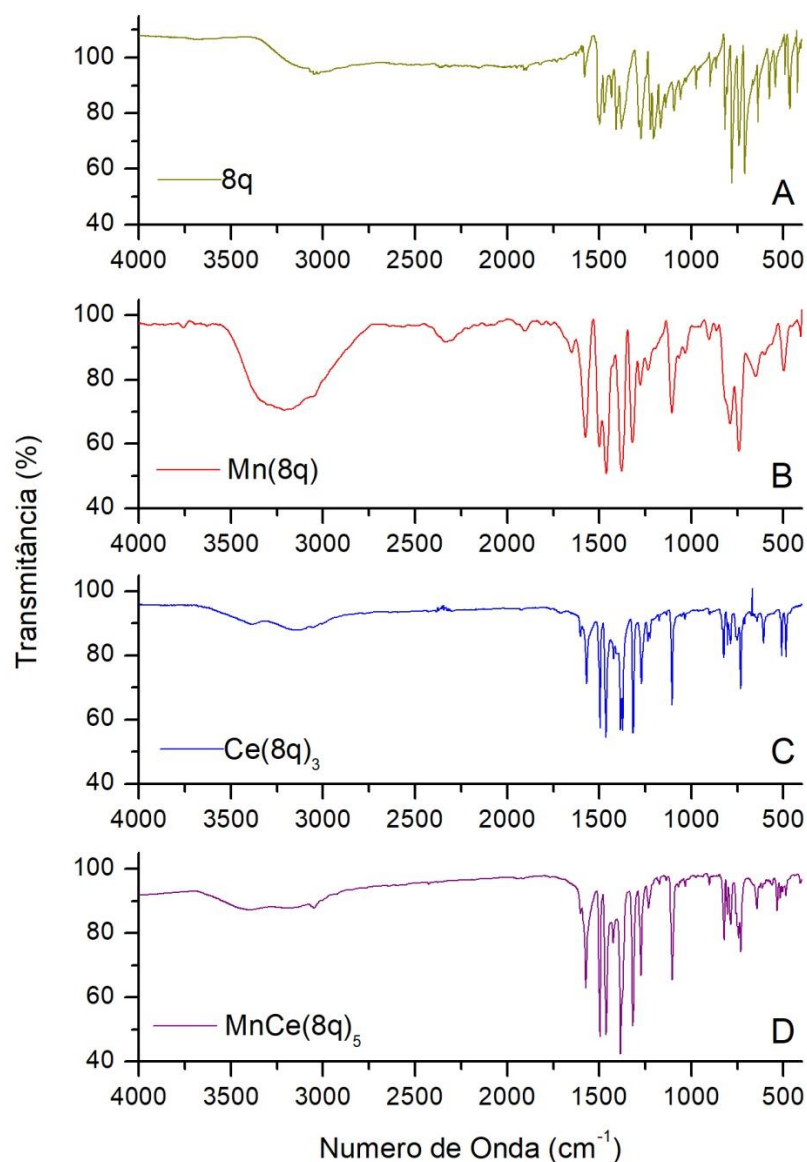


Fonte: A: (FRU, 2016) e B: autoria própria.

Utilizando da técnica FTIR, a Figura 4 contém os espectros da 8q pura, das quelações individuais do Mn e do Ce pela 8q e da quelação obtida em laboratório. Com essa análise, observa-se nos espectros individuais e no espectro do

coprecipitado duas bandas intensas principais, uma em torno de 1100 cm^{-1} referente à ligação C-O, e uma em 1316 cm^{-1} referente a deformação axial C-N, as quais juntas confirmam a quelação do metal (ZANGARO et al., 2017). No espectro do coprecipitado entre 400 cm^{-1} e 500 cm^{-1} , pode-se observar bandas provenientes das ligações M-O e M-N referentes ao Mn (CHARLES et al., 1956; SHABAKA et al., 1990); bem como bandas de pouca intensidade entre 2900 cm^{-1} e 3800 cm^{-1} , as quais podem ser atribuídas às ligações OH, possivelmente sendo do excesso de material quelante e de moléculas de água.

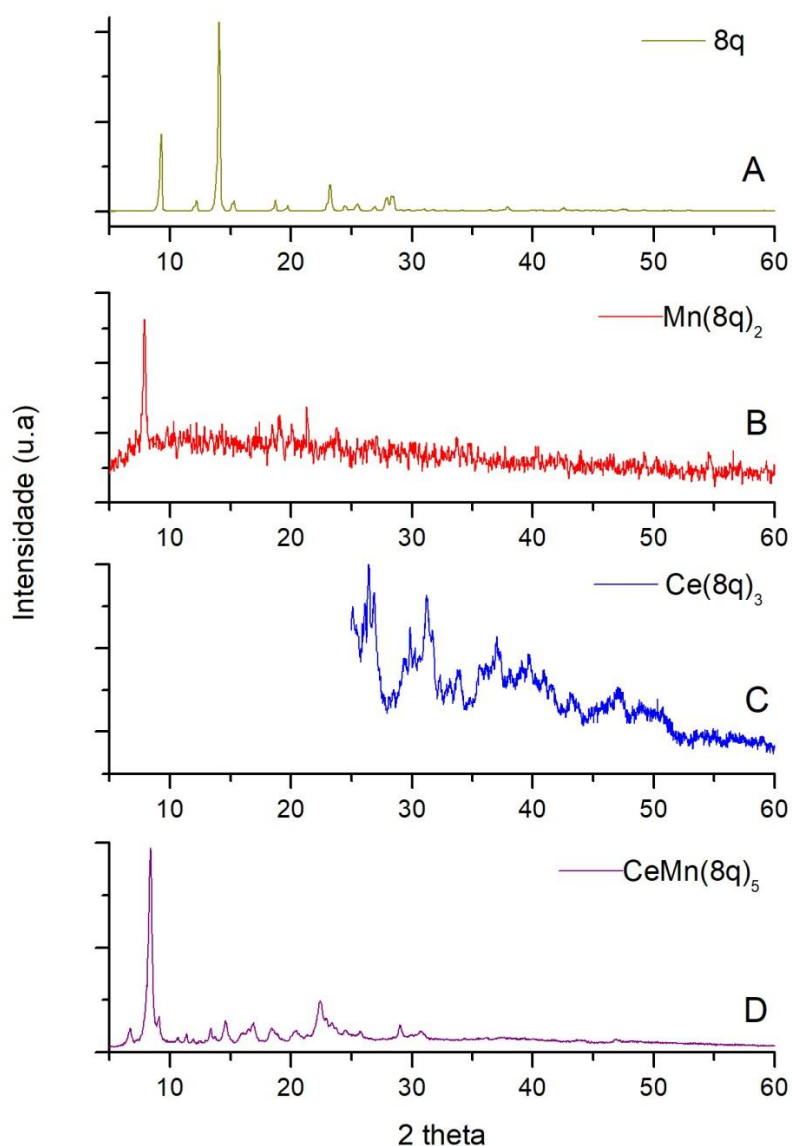
Figura 4 – Espectros de FTIR da 8q (A), do Quelato de Manganês (B), do Quelato de Cério (C), e do Coprecipitado (D).



Fonte: A B e C (ZOREL et al., 2001); D Autoria Própria.

Utilizando da técnica DRX, a Figura 5 mostra os difratogramas de raios X da 8q, dos quelatos individuais de Manganês e Cério, e, do coprecipitado obtido. Para os difratogramas do quelato de Manganês e do quelato de Cério observa-se picos semelhantes ao do coprecipitado em torno de $8,0^\circ 2\theta$ para o Manganês e em $29,5^\circ$ e $31,0^\circ 2\theta$ para o Cério; confirmando a presença de ambos quelatos no coprecipitado. Já para a 8q pura observam-se dois picos semelhantes em $9,0^\circ$ e $14,0^\circ 2\theta$; sugerindo que haja resíduo de material quelante.

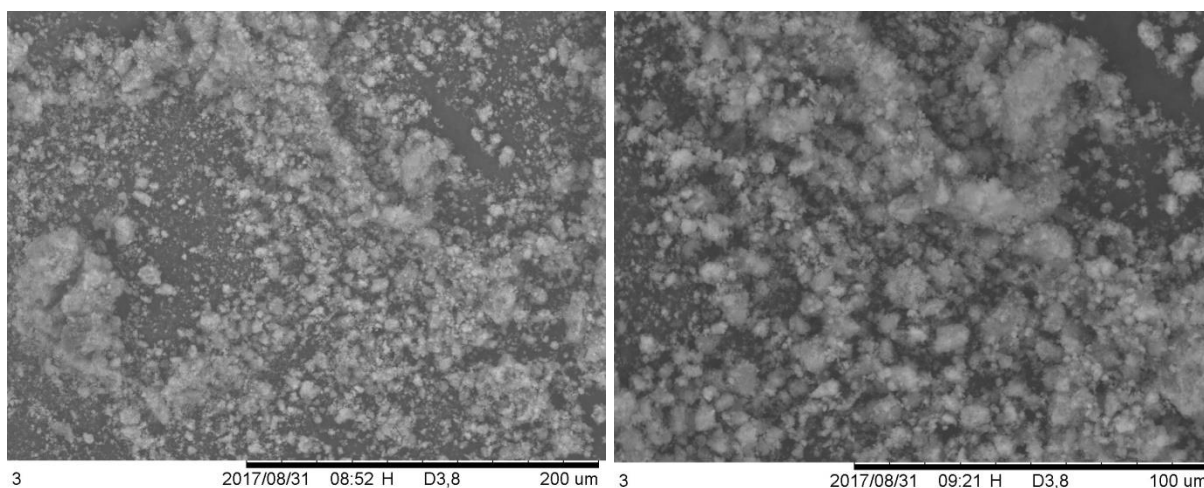
Figura 5 – Difractometria de raios X da 8q pura, do Quelato de Manganês, do Quelato de Cério, e do Coprecipitado.



Fonte: A e B (ZOREL et al., 2001); C (ZANGARO et al., 2017); D autoria própria.

Utilizando da técnica de MEV, a Figura 6 mostra a disposição das partículas do coprecipitado, é possível observar a formação de aglomerados de partículas em alguns pontos juntamente com a formação de partículas fora dos aglomerados. Como comparação, observou-se que no precipitado de CeO_2 além de formar aglomerados de partículas, estes se organizaram em formato de bastões. (ZANGARO et al., 2017). Infelizmente o equipamento não possui poder o suficiente para se determinar o tamanho das partículas formadas.

Figura 6 – Fotomicroscopia do Coprecipitado em ampliações de x500 (esquerda) e x1000 (direita).

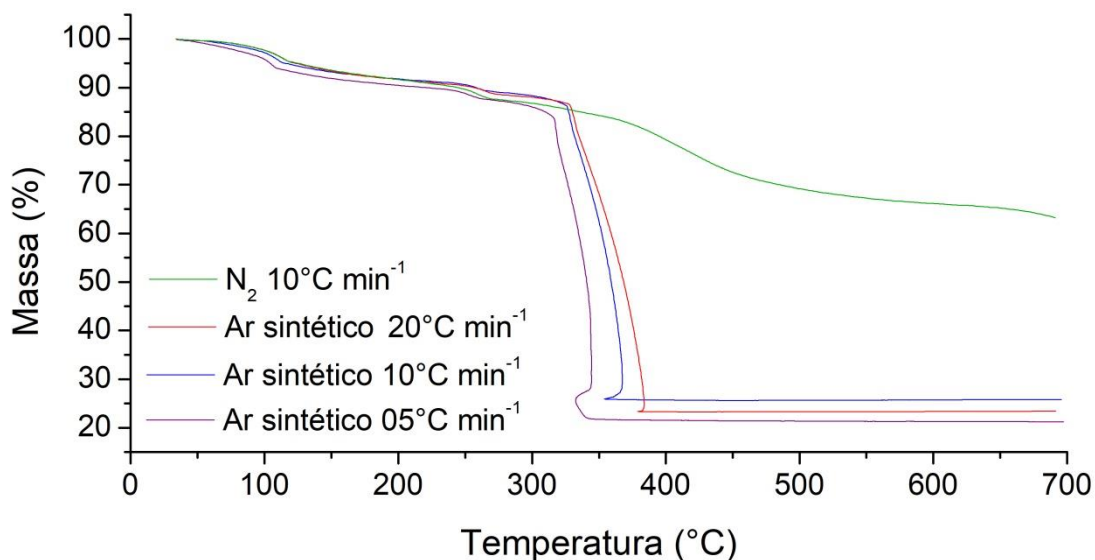


Fonte: Autoria própria.

5.2 ANÁLISE TÉRMICA

Utilizando da técnica TGA, a Figura 7 serve como comparativo das razões de aquecimento aplicadas no coprecipitado obtido. É possível observar que independentemente da razão de aquecimento ou atmosfera aplicada, obtiveram-se três eventos principais, a primeira etapa sendo a perda de água, a segunda etapa sendo a perda material quelante em excesso e a etapa final sendo a de decomposição do coprecipitado. Entretanto, apenas nas razões de aquecimento de atmosfera de ar sintético obteve-se a decomposição completa do coprecipitado, e, dentre as razões de aquecimento de ar sintético, obteve-se diferentes compostos finais, como indicado na % final de massa.

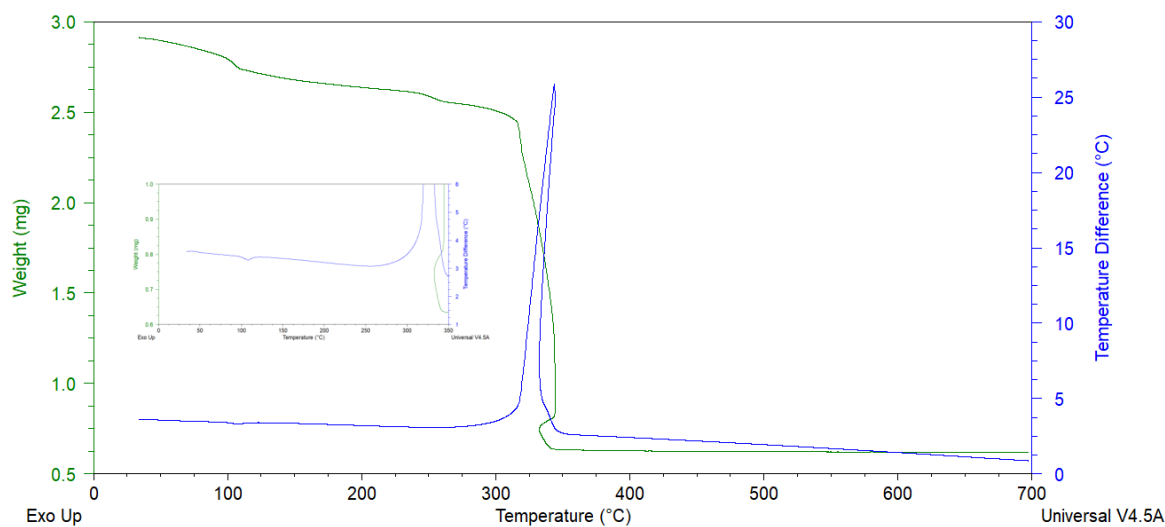
Figura 7 – Curvas TGA obtidas sob diferentes razões de aquecimento e atmosfera.



Fonte: Autoria própria.

Utilizando da técnica de DTA em conjunto com a técnica de TGA, as Figuras 8, 9, 10, e 11, indicam os eventos ocorridos durante o aumento de temperatura para decomposição do coprecipitado, correlacionando a perda de massa com as diferenças de temperatura em cada evento. As tabelas 2, 3, 4 e 5, mostram os dados retirados de cada curva.

Figura 8 – Curvas TGA/DTA obtidas sob atmosfera de ar sintético e razão de aquecimento de 05 °C min⁻¹.



Fonte: Autoria própria.

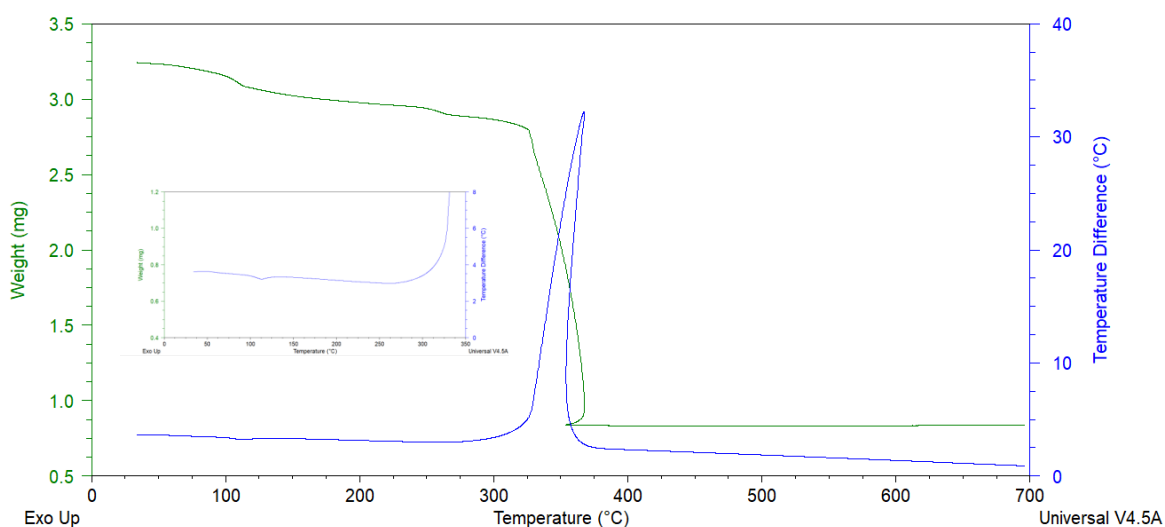
Para a razão de aquecimento de $05\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ observam-se três eventos: a perda de massa observada na curva TGA entre $34,04$ e $108,15\text{ }^{\circ}\text{C}$, com um evento endotérmico em $111,46\text{ }^{\circ}\text{C}$ na curva DTA, atribuída à desidratação do coprecipitado, com perda de $3,4$ mols de H_2O ; uma segunda etapa de perda de massa na curva TGA entre $108,15$ e $260,34\text{ }^{\circ}\text{C}$, atribuída à eliminação do excesso de ligante coprecipitado (ZOREL et al., 2001), sem evento térmico na curva DTA, com perda de $0,4$ mols de $8q$; e a terceira etapa de perda de massa na curva TGA, entre $260,34$ e $415,84\text{ }^{\circ}\text{C}$, atribuída à decomposição oxidativa do coprecipitado, indicada por um evento exotérmico em $343,71\text{ }^{\circ}\text{C}$ na curva DTA, com resíduo final de $24,48\%$.

Tabela 2 – Resultados obtidos através das curvas TGA/DTA para a razão de aquecimento de $05\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$.

Etapas	Δt ($^{\circ}\text{C}$)	m_i (mg)	m_f (mg)	Δm (mg)	End ($^{\circ}\text{C}$)	Exo ($^{\circ}\text{C}$)
1 ^a	108,15 – 34,04	2,913	2,741	0,172	111,46	-
2 ^a	260,34 – 108,15	2,741	2,559	0,182	-	-
3 ^a	415,84 – 260,34	2,559	0,6265	1,9325	-	343,71

Fonte: Autoria própria.

Figura 9 – Curvas TGA/DTA obtidas sob atmosfera de ar sintético e razão de aquecimento de $10\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$.



Fonte: Autoria própria.

Para a razão de aquecimento de $10\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ observam-se três eventos: a perda de massa observada na curva TGA entre $34,07$ e $113,11\text{ }^{\circ}\text{C}$, com um evento endotérmico em $120,06\text{ }^{\circ}\text{C}$ na curva DTA, atribuída à desidratação do coprecipitado,

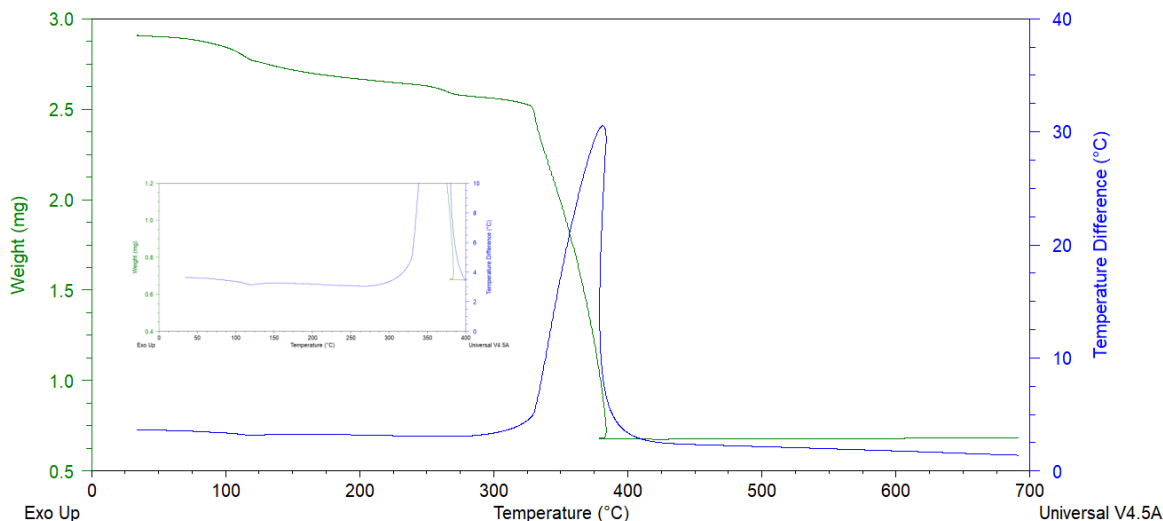
com perda de 2,7 mols de H_2O ; uma segunda etapa de perda de massa na curva TGA entre 113,11 e 264,31 °C, atribuída à eliminação do excesso de ligante coprecipitado (ZOREL et al., 2001), sem evento térmico na curva DTA, com perda de 0,4 mols de 8q; e a terceira etapa de perda de massa na curva TGA, entre 264,31 e 387,821 °C, atribuída à decomposição oxidativa do coprecipitado, indicada por um evento exotérmico em 366,87 °C na curva DTA, com resíduo final de 28,76%.

Tabela 3 – Resultados obtidos através das curvas TGA/DTA para a razão de aquecimento de 10 °C min⁻¹.

Etapas	Δt (°C)	m_i (mg)	m_f (mg)	Δm (mg)	End (°C)	Exo (°C)
1 ^a	113,11 – 34,07	3,242	3,087	0,155	120,06	-
2 ^a	264,11 – 113,11	3,087	2,901	0,186	-	-
3 ^a	387,82 – 264,31	2,901	0,8343	2,0667	-	366,87

Fonte: Autoria própria.

Figura 10 – Curvas TGA/DTA obtidas sob atmosfera de ar sintético e razão de aquecimento de 20 °C min⁻¹.



Fonte: Autoria própria.

Para a razão de aquecimento de 20 °C min⁻¹ observam-se três eventos: a perda de massa observada na curva TGA entre 35,36 e 122,04 °C, com um evento endotérmico em 119,34 °C na curva DTA, atribuída à desidratação do coprecipitado, com perda de 2,7 mols de H_2O ; uma segunda etapa de perda de massa na curva TGA entre 122,04 e 270,26 °C, atribuída à eliminação do excesso de ligante coprecipitado (ZOREL et al., 2001), sem evento térmico na curva DTA, com perda de

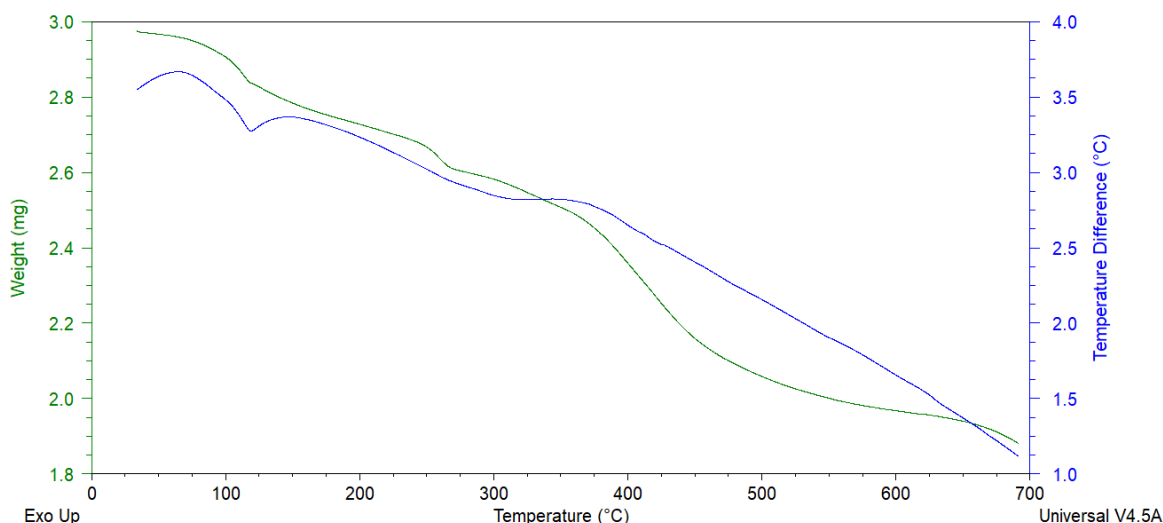
0,4 mols de 8q; e a terceira etapa de perda de massa na curva TGA, entre 270,26 e 430,21 °C, atribuída à decomposição oxidativa do coprecipitado, indicada por um evento exotérmico em 381,29 °C na curva DTA, com resíduo final de 26,15%.

Tabela 4 – Resultados obtidos através das curvas TGA/DTA para a razão de aquecimento de 20 °C min⁻¹.

Etapas	Δt (°C)	m_i (mg)	m_f (mg)	Δm (mg)	End (°C)	Exo (°C)
1 ^a	122,04 – 35,36	2,907	2,766	0,141	119,39	-
2 ^a	270,26 – 122,04	2,766	2,583	0,183	-	-
3 ^a	430,21 – 270,26	2,583	0,6754	1,9076	-	381,29

Fonte: Autoria própria.

Figura 11 – Curvas TGA/DTA obtidas sob atmosfera de nitrogênio e razão de aquecimento de 10° C min⁻¹.



Fonte: Autoria própria.

Para análise sob atmosfera de N₂ observam-se três eventos: a perda de massa observada na curva TGA entre 34,07 e 118,07 °C, com um evento endotérmico em 119,39 °C na curva DTA, atribuída à desidratação do coprecipitado, com perda de 2,6 mols de H₂O; uma segunda etapa de perda de massa na curva TGA entre 118,07 e 265,63 °C, atribuída à eliminação do excesso de ligante coprecipitado (ZOREL et al., 2001), sem evento térmico na curva DTA, com perda de 0,5 mols de 8q; e a terceira etapa de perda de massa na curva TGA, entre 265,63 e 689,78 °C, atribuída à decomposição oxidativa do coprecipitado, indicada por um evento exotérmico em 343,05 °C na curva DTA, entretanto, com resíduo de massa

molar de 72,09%, muito acima à do CeMnO_3 , mostrando que a atmosfera de N_2 não é eficaz para a formação do Óxido.

Tabela 5 – Resultados obtidos através das curvas TGA/DTA para a atmosfera de N_2 .

Etapas	Δt (°C)	m_i (mg)	m_f (mg)	Δm (mg)	End (°C)	Exo (°C)
1ª	118,07 – 34,07	2,974	2,839	0,135	118,73	-
2ª	265,63 – 118,07	2,839	2,617	0,222	-	-
3ª	689,78 – 118,07	2,617	1,885	0,732	-	343,05

Fonte: Autoria própria.

5.3 ÓXIDO

Utilizando da técnica de DRX, a Figura 12 serve como comparativo das quatro temperaturas finais de decomposição do coprecipitado. Em relação a cristalinidade do óxido, é possível visualizar o aumento da mesma conforme a temperatura final aumenta, pois, os picos presentes nos difratogramas se encontram mais definidos, diminuindo as larguras dos sinais e melhorando os sinais de base.

Em relação à identificação do composto final, quando comparado com as cartas disponíveis, observou-se a formação de óxidos mistos nas suas formas majoritárias de CeO_2 e Mn_3O_4 , com seus respectivos picos indicados no difratograma.

Por meio da equação de Scherrer, descrita abaixo, foi possível calcular o tamanho das partículas formadas para ambos os óxidos.

Equação de Scherrer:

$$\tau = \frac{K \lambda}{\beta \theta}$$

Onde:

τ = tamanho do cristalito;

K = constante de forma do cristalito;

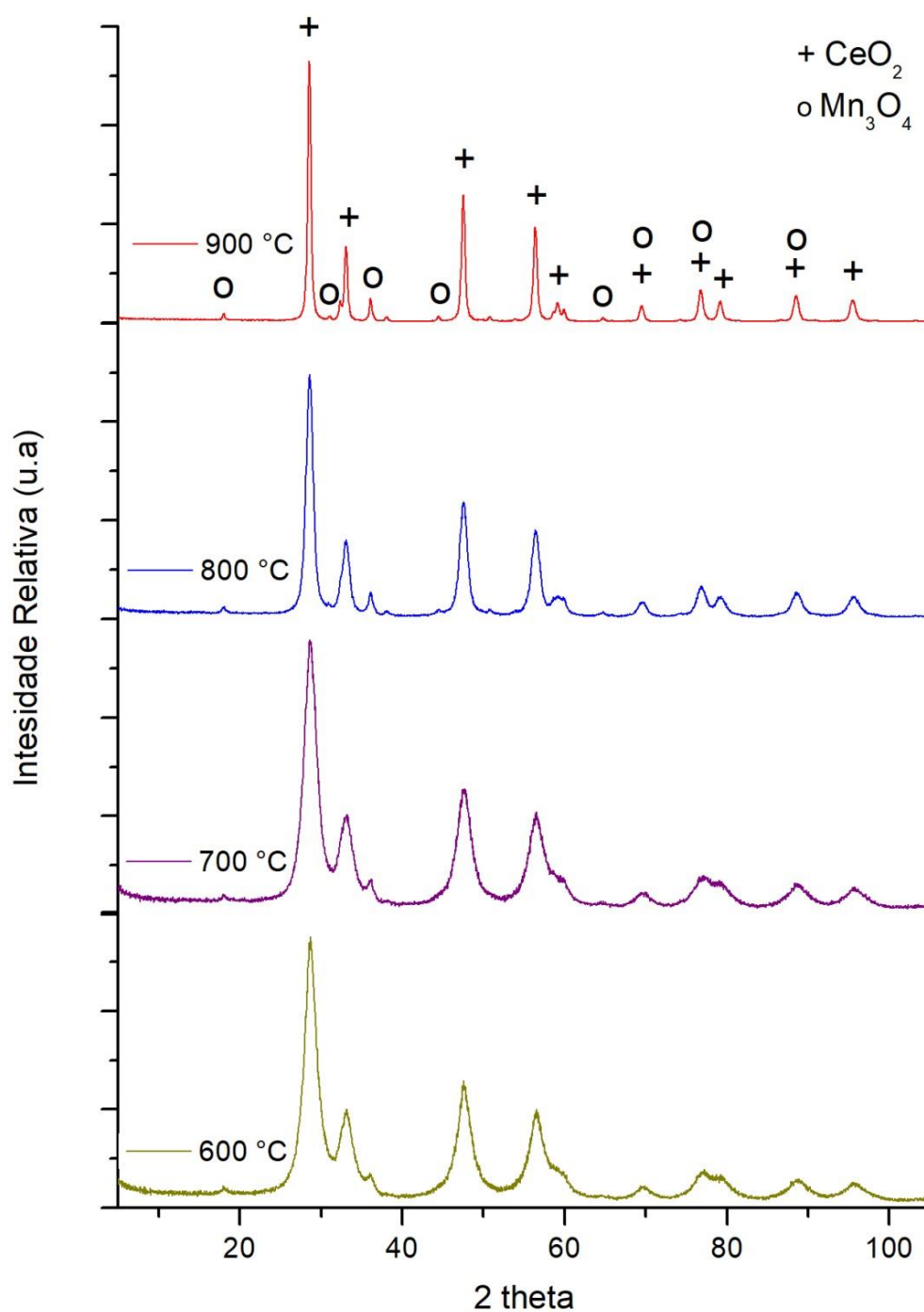
λ = comprimento de onda incidente

β = largura do pico na metade da intensidade máxima

θ = ângulo de Bragg

Os valores obtidos para o CeO_2 foram de 2,8 nm, 3,0 nm, 5,3 nm e 12,2 nm referentes as temperaturas de 600, 700, 800 e 900 °C; e, respectivamente para o Mn_3O_4 os valores obtidos foram de 3,4 nm, 4,3 nm, 5,8 nm e 10,3 nm.

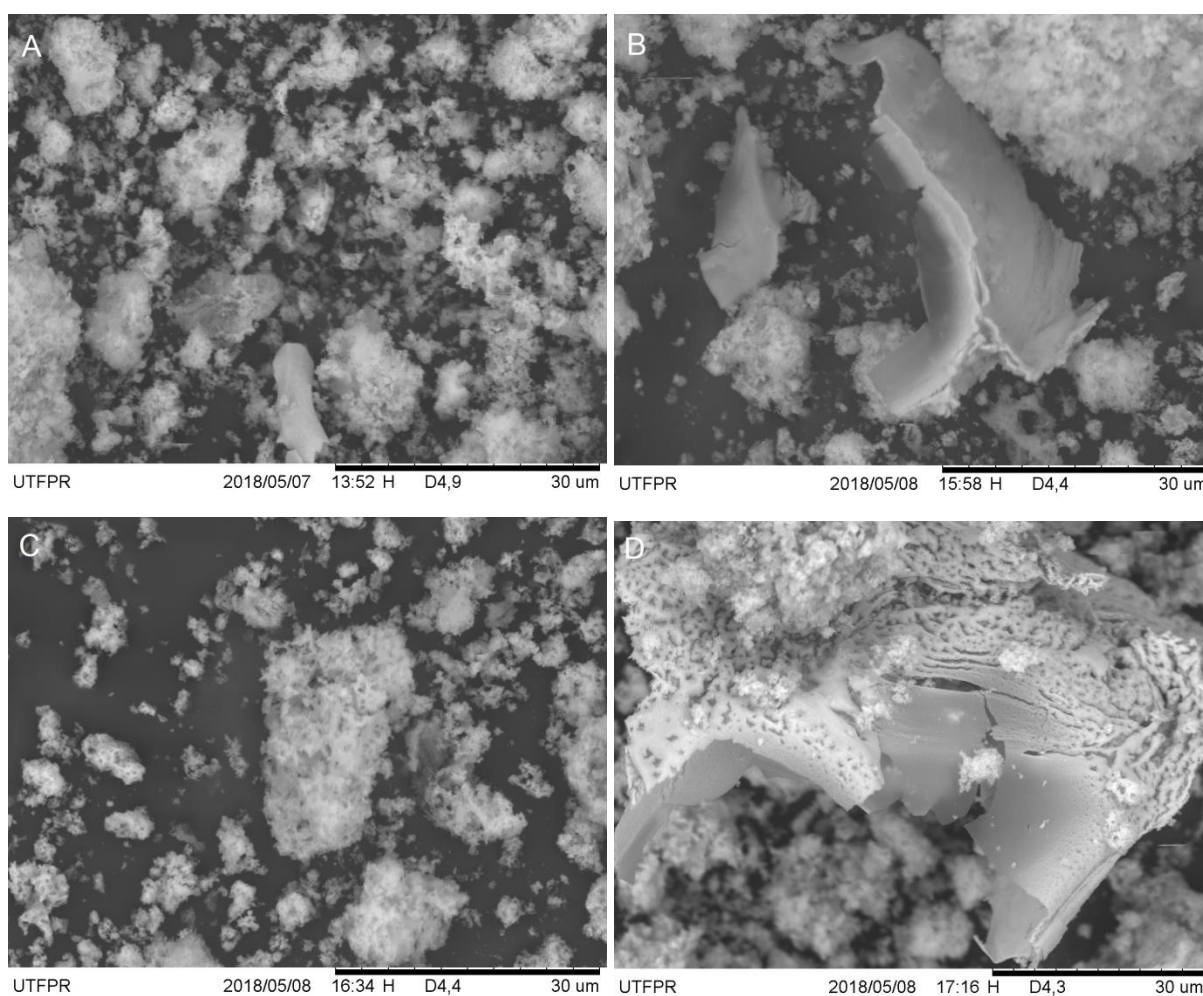
Figura 12 – Difratometria de raios X do óxido obtido em mufla em temperaturas finais de 600 °C, 700 °C, 800 °C e 900 °C.



Fonte: Autoria própria.

Utilizando da técnica de MEV, a Figura 13 mostra a organização das partículas do óxido obtido em mufla. É possível observar que conforme se aumenta a temperatura o óxido tende a se organizar de uma forma específica, caracterizada pelo processo de sinterização, a qual se dá pela coalescência das partículas, as quais se difundem a partir de onde estão ligados para aumentar a área de contato, desse modo, os espaços que existiam entre as partículas se preenchem, aumentando a densidade do composto. (CALLISTER, 2008; VAN VLACK, 1984)

Figura 13 – MEV do óxido obtido em mufla. Sendo A, B, C e D respectivamente nas temperaturas finais de 600, 700, 800 e 900 °C com ampliação de x2500.



Fonte: Autoria própria.

6 CONSIDERAÇÕES FINAIS

Neste trabalho foi demonstrado a preparação, a caracterização e o estudo do comportamento térmico dos quelatos de Ce e de Mn com 8-hidroxiquinolina no estado sólido.

Os dados indicam que o Ce e o Mn formam quelatos distintos, não gerando um quelato constituído pelos dois elementos em uma única estrutura. Pelo estudo de decomposição térmica observou-se que o comportamento térmico dos quelatos sofre influência da razão de aquecimento e da atmosfera, os quais podem gerar resíduos de diferentes características, sendo a decomposição total observada apenas sob atmosfera oxidante.

Os óxidos obtidos foram caracterizados como uma mistura de CeO_2 e Mn_3O_4 , majoritariamente, concluindo que não se trata de um óxido tipo perovskita CeMnO_3 . As mudanças morfológicas e de cristalinidade dos óxidos observadas com a variação da temperatura final de calcinação, indicam que o processo pode ser controlado para obtenção de compostos com diferentes características, para diferentes aplicações.

REFERÊNCIAS

ALBERT, A.; PHILLIPS, J. N. Ionization Constants of Heterocyclic Substances. Part II.* Hydroxy- derivatives of Nitrogenous Six-membered Ring- compounds. **Journal of the Chemical Society**, n. 264, p. 1294–1304, 1948.

ANDRADE, T. M. et al. Compreendendo as propriedades (estrutural, espectroscópica, colorimétrica e térmica) de sais de níquel. **Revista Matéria**, v. 23, n. 01, 2018.

BARDEZ, E. et al. Excited-State Processes in 8-Hydroxyquinoline: Photoinduced Tautomerization and Solvation Effects. **The Journal of Physical Chemistry B**, v. 101, n. 39, p. 7786–7793, 1997.

BERRI, S. et al. Electronic structure and magnetic properties of the perovskite cerium manganese oxide from ab initio calculations. **Materials Science in Semiconductor Processing**, v. 26, n. October, p. 199–204, 2014.

CALLISTER, W. D. **Ciência e Engenharia de Materiais Uma Introdução**. 7^a ed. Rio de Janeiro: LTC - Livros Técnicos e Científicos Editora S.A., 2008.

CHAIKA, A. N. et al. Electron Spectroscopy of the Ln_{1-x}Sr_xMnO₃ (Ln = La, Ce, Pr, Eu) compounds. **Phys. Low-Dim. Struct**, v. 11, p. 201–210, 2001.

CHARLES, R. G. et al. Infra-red absorption spectra of metal chelates derived from 8-hydroxyquinoline, 2-methyl-8-hydroxyquinoline, and 4-methyl-8-hydroxyquinoline. **Spectrochimica Acta**, v. 8, n. 1, p. 1–8, 1956.

COHEN, E. R.; CVITAS, T.; FREY, J. G.; HOLMSTRÖM, B.; KUCHITSU, K.; MARQUARDT, R.; MILLS, I.; PAVESE, F.; QUACK, M.; STOHNER, J.; STRAUSS, H. L.; TAKAMI, M.; THOR, A. J. **IUPAC: Quantities, Units and Symbols in Physical Chemistry**. 3. ed. [s.l.] Cambridge: IUPAC & RSC Publishing, 2008.

FRU. **Color knowledge introduced: the CIELAB color space**. Disponível em:

<<http://www.sechayi.org/wap/en/companynews/256.html>>.

GONÇALVES, J. C. **Tabela Atômica Interdisciplinar**. 37. ed. [s.l.] Curitiba: Editora Atômica, 2014.

GUPTA, S.; MAHAPATRA, M. K.; SINGH, P. Lanthanum chromite based perovskites for oxygen transport membrane. **Materials Science and Engineering R: Reports**, v. 90, n. April, p. 1–36, 2015.

HERNÁNDEZ, E.; SAGREDO, V.; DELGADO, G. E. Synthesis and magnetic characterization of LaMnO₃ nanoparticles. **Revista Mexicana de Física**, v. 61, n. June, p. 166–169, 2015.

HUSAIN, S. et al. Study of structural and electronic transport properties of Ce-doped LaMnO₃. **PRANAMA Journal of physics**, v. 58, n. 5–6, p. 1045–1049, 2002.

KHANDY, S. A.; GUPTA, D. C. Investigation of Transport, Structural and Mechanical Properties of Half-metallic REMnO₃ (RE = Ce and Pr) Ferromagnets. **RSC Adv.**, v. 6, n. 100, p. 97641–97649, 2016.

LEE, J. D. **Química Inorgânica não tão concisa**. 7. ed. São Paulo: Edgard Blücher, 2008.

LEITE, E. R. et al. A New Method to Control Particle Size and Particle Size Distribution of SnO₂ Nanoparticles for Gas Sensor Applications. **Advanced Materials**, v. 12, n. 13, p. 965–968, 2000.

LIANG, Y. et al. Interactional effect of cerium and manganese on NO catalytic oxidation. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 24, n. 10, p. 9314–9324, 2017.

NANJING ODYSSEY CHEMICAL INDUSTRY CO., L. **8-Hydroxyquinoline**. Disponível em: <<http://www.odysseychem.net/products/148-24-3.htm>>. Acesso em: 24 maio. 2017.

SHABAKA, A. A. et al. IR spectroscopic study of some oxine transition metal complexes. **J. Mat. Sci.**, v. 25, n. 4, p. 2193–2198, 1990.

VAN VLACK, L. H. **Princípios de Ciência e Tecnologia dos Materiais**. 4^a ed. São Paulo: Elsevier Editora Ltda., 1984.

YANG, A. M. et al. Copper doped EuMnO₃: synthesis, structure and magnetic properties. **RSC Adv.**, v. 6, n. 17, p. 13928–13933, 2016.

ZANGARO, G. A. C.; ZOREL, H. E. PREPARAÇÃO, CARACTERIZAÇÃO E DECOMPOSIÇÃO TÉRMICA DE 8-HIDROXIQUINOLINATOS PARA OBTENÇÃO DE CeO₂. **SODEBRAS**, v. 12, n. 138, p. 127–148, 2017.

ZHOU, G.; SHAH, P. R.; GORTE, R. J. A Study of Cerium-Manganese Mixed Oxides for Oxidation Catalysis. **Catalysis Letters**, v. 120, n. 3–4, p. 191–197, 2008.

ZOREL, H. . et al. COMPORTAMENTO TÉRMICO DO 8-QUINOLINOL E SEUS NITRO-DERIVADOS. **Quimica Nova**, v. 24, n. 5, p. 599–603, 2001.