

**UNIVERSIDADE TECNOLÓGICA FEDERAL DO PARANÁ
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA
CURSO DE BACHARELADO EM QUÍMICA**

JEFFERSON CRISTIANO GEMELLI

**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE QUELATOS DE CÁDMIO
E COBRE COM 8-HIDROXIQUINOLINA**

TRABALHO DE CONCLUSÃO DE CURSO

PATO BRANCO

2019

JEFFERSON CRISTIANO GEMELLI

**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE QUELATOS DE CÁDMIO
E COBRE COM 8-HIDROXIQUINOLINA**

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado ao Curso de Química da Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Campus Pato Branco, como requisito parcial à obtenção do título de Bacharel em Química.

Orientador: Prof. Dr. Henrique Emilio Zorel Junior

Co-orientador: Me. Alessandro Retizlaf

PATO BRANCO

2019

TERMO DE APROVAÇÃO

O trabalho de diplomação intitulado Síntese e Caracterização de Quelatos de Cádmio e Cobre Com 8-Hidroxiquinolina foi considerado APROVADO de acordo com a ata da banca examinadora N° (3.1.2019-B) de 2019.

Fizeram parte da banca os professores.

Henrique Emilio Zorel Junior

Orientador

Elídia Aparecida Vetter Ferri

Membro da banca

Raquel Dalla Costa da Rocha

Membro da banda

AGRADECIMENTOS

Sou horrível com agradecimentos, porém preciso agradecer muitas pessoas que fizeram valer a pena.

Antes de tudo eu agradeço a DEUS que sempre esteve ao meu lado quando eu orava pedindo força e proteção a todos que eu amo.

Agradeço também a meus pais Idair Gemelli e Denise Aparecida Meurer Gemelli que sempre estiveram do meu lado, corrigindo meus erros, e me apoiando nas minhas decisões mais difíceis e ao grande carinho que sentem por mim.

Minha irmã foi a figura mais importante que eu colecionei nesses 5 anos, onde morei junto por 3 anos e pouco e pudemos compartilhar muitas coisas nesse tempo. Meu cunhado também ajudou um pouco.

Aos professores da UTFPR-PB que ajudaram a moldar meu conhecimento, e contribuíram para meu crescimento pessoal e profissional, em especial ao Adir Hildo Kalinke grande mestre que teve importante contribuição na minha formação.

Agradeço também a Henrique Emilio Zorel Junior por ter dedicado seu tempo a produzir o trabalho de conclusão de curso, e meu Co-orientador Alessandro Retizlaf por ter me orientado também nesse trabalho.

A UTFPR-PB me proporcionou muitas amizades e colegas, mas em especial a todos meus amigos que sempre estiveram do meu lado, aguentando minha hiperatividade de manhã cedo, bobearias e até mesmo coisas desnecessárias. Mas graças a essas amizades podemos dividir momentos bons e ruins também, mas isso faz parte do crescimento. Então sou grato a todo mundo que pode contribuir com meu crescimento.

EPÍGRAFE

“No meio da dificuldade encontra-se a oportunidade.”

Albert Einstein

RESUMO

GEMELLI, Jefferson Cristiano. **Síntese e Caracterização de Quelatos de Cádmio e Cobre com 8-Hidroxiquinolina**. 2019. 43. Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação) – Química Bacharelado. Universidade Tecnológica Federal do Paraná.

Neste trabalho são apresentados os resultados da obtenção, caracterização e comportamento térmico de quelatos de cádmio (II) e cobre (II) com a 8-hidroxiquinolina (8-HQ). Para formação dos quelatos utilizou-se soluções aquosas dos nitratos de Cd e Cu e a 8-HQ dissolvida em acetona, elevando-se o pH com a adição do hidróxido de amônio. Com a técnica de espectroscopia vibracional de absorção na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR), pode confirmar a quelação dos metais com a formação das bandas de C-N, C-O, Metal-O, Metal-N, por difratometria de raios X (DRX), confirmando a presença dos quelatos individuais dos metais estudados. O estudo do comportamento térmico foi realizado por termogravimetria e análise térmica diferencial, sob taxas de aquecimento de 5, 10 e 20° C/min e atmosferas de ar sintético e de nitrogênio. Sob atmosfera de ar sintético observou-se que se obtém um deslocamento das temperaturas finais de decomposição, e a decomposição completa da matéria orgânica. Em atmosfera dinâmica de nitrogênio observou-se para os compostos de cádmio e cobre que a decomposição não é completa nas condições de análise. Pelas curvas TGA determinou-se que o quelato de cobre é anidro e o de cádmio é dihidratado, e com as curvas DTA observou-se picos endotérmicos, atribuídos para desidratação e fusão, e picos exotérmicos, sob atmosfera de ar sintético, para a decomposição oxidativa dos complexos anidros. Assim, conclui-se que as condições de análise interferem no comportamento de decomposição térmica dos quelatos.

Palavras-chave: Rotas de Síntese, Decomposição Oxidativa, Caracterização, TGA/DTA.

ABSTRACT

GEMELLI, Jefferson Cristiano. **Synthesis and Characterization of Cadmium and Copper Chelates with 8-Hydroxyquinoline**. 2019. 43 Undergraduate thesis - Bachelor Chemistry. Federal Technological University of Paraná.

This work brings the results of obtainment, description and analysis of the thermal behavior of chelates of cadmium (Cd) and copper (Cu) with 8-hydroxyquinoline (8-HQ). For the formation of the chelates, aqueous solutions of the nitrates of Cd and Cu and 8-HQ dissolved in acetone were used, raising the pH with the addition of the ammonium hydroxide. With the Fourier transform infrared (FTIR) vibration spectroscopy technique, it can confirm the chelation of the metals with the formation of CN, CO, Metal-O, Metal-N, X-ray diffractometry (DRX), confirming the presence of the studied metals. The thermogravimetry and differential thermal analysis were carried out under heating rates of 5, 10 and 20°C/min and atmospheres of synthetic air and nitrogen. Under an atmosphere of synthetic air, it was observed that the final decomposition temperatures and the complete decomposition of the organic matter were obtained. In the nitrogen dynamic atmosphere it was observed for the cadmium and copper compounds that decomposition is not complete under the conditions of analysis. From the TGA curves it was determined that the copper chelate is anhydrous and that of cadmium is dihydrate, and with the DTA curves it was observed endothermic peaks, attributed to dehydration and fusion, and exothermic peaks, under an atmosphere of synthetic air, for the oxidative decomposition of complexes of anhydrous. Thus, it is concluded that the analysis conditions interfere in the thermal decomposition behavior of the chelates.

Keywords: Synthesis Routes, Oxidative Decomposition, Description, TGA/DTA.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 - Fórmula estrutural da 8-HQ	15
Figura 2 - FTIR obtidos do complexo $\text{Cu}(\text{HQ})_2$, $\text{Cd}(\text{HQ})_2$ e da 8-HQ.....	23
Figura 3 - FTIR obtidos dos complexos $\text{Cu}(\text{HQ})_2$, $\text{Cd}(\text{HQ})_2$ e da 8-HQ	24
Figura 4 - Difratoograma da 8-HQ e dos quelatos sintetizados.....	25
Figura 5 – Difratoograma do $\text{Cu}(\text{HQ})_2$ JCPDS nº 00-019-1869	26
Figura 6 - Imagens de MEV para amostras de $\text{Cd}(\text{HQ})_2$ (a, b, c).....	27
Figura 7 - Comportamento térmico da amostra $\text{Cd}(\text{HQ})_2$ à $5\text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$ em ar	28
Figura 8 - Comportamento térmico da amostra $\text{Cd}(\text{HQ})_2$ à $10\text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$ em ar	28
Figura 9 - Comportamento térmico da amostra $\text{Cd}(\text{HQ})_2$ à $20\text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$ em ar	29
Figura 10 - Comportamento térmico da amostra $\text{Cu}(\text{HQ})_2$ à $5\text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$ em ar	30
Figura 11 - Comportamento térmico da amostra $\text{Cu}(\text{HQ})_2$ à $10\text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$ em ar	31
Figura 12 - Comportamento térmico da amostra $\text{Cu}(\text{HQ})_2$ à $20\text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$ em ar	32
Figura 13 - Curvas de $\text{Cd}(\text{HQ})_2$ em atmosfera de Ar sintético e.....	34
Figura 14 - Curvas de $\text{Cu}(\text{HQ})_2$ em atmosfera de Ar sintético e.....	34
Figura 15 - Estrutura proposta para o quelato de cobre.....	35
Figura 16 - Estrutura proposta para o quelato de cádmio	36

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Reagentes utilizados nos experimentos e seus fabricantes.....	21
Tabela 2 - Dados das curvas TGA e DTA (Ar sintético) para amostras de $\text{Cu}(\text{HQ})_2$ e $\text{Cd}(\text{HQ})_2$	33

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	10
2 OBJETIVOS	11
2.1 OBJETIVOS GERAIS	11
2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	11
3 REFERENCIAL TEÓRICO.....	12
3.1 CÁDMIO.....	12
3.2 COBRE	13
3.3 COMPLEXO.....	13
3.4 8-HIDROXIQUINOLINA	14
3.5 ROTAS DE SÍNTESE	15
3.6 TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO DE QUELATOS.....	16
3.6.1 Microscopia Eletrônica de Varredura	16
3.6.2 Difratomia de Raios X.....	17
3.6.3 Espectrometria Vibracional de Absorção na Região do Infravermelho	19
3.6.4 Análise Térmica	20
4 MATERIAL E MÉTODOS.....	21
4.1 PREPARO DOS QUELATOS	21
4.2 CARACTERIZAÇÃO DOS QUELATOS.....	22
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO	23
5.1 ESPECTROSCOPIA NO INFRAVERMELHO POR TRANSFORMADA DE FOURIER	23
5.2 DIFRATOMIA DE RAIOS X	24
5.3 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA	26
5.4 ESTUDO DO COMPORTAMENTO TÉRMICO.....	27
5.5 GEOMETRIAS PROPOSTAS DOS QUELATOS DE $\text{Cu}(\text{HQ})_2$ E $\text{Cd}(\text{HQ})_2$	35
6 CONSIDERAÇÕES FINAIS	37
REFERÊNCIA.....	38

1 INTRODUÇÃO

Na tabela periódica, os metais de transição são definidos como os elementos cujo átomo possui um sub nível *d* incompleto ou que possa vir a formar cátions com um sub nível *d* incompleto, estão localizados no grupo 3 ao 12. Os metais de transição são amplamente empregados na indústria metalomecânica com diversas aplicações para utilidade humana (LEÃO et al., 2017).

O cádmio é metal pesado e tóxico muito parecido com o mercúrio, o descarte do cádmio na natureza pode chegar ao ser humano basicamente por duas formas, através da água ou por inalação. E normalmente são encontrados em minas de zinco. Aproximadamente 75% do cádmio são usados nas indústrias de bateria, especialmente em baterias de níquel-cádmio, na galvanoplastia é empregado em alta escala (BAIRD, 2002). O cobre é um dos metais mais importantes na economia e nas indústrias, pela sua vasta aplicabilidade, as características mais importantes são por ser um bom condutor de eletricidade entre eles fios, cabos, ligas metálicas como latão e bronze (HAMMOND, 2004).

Existem vários métodos utilizados para a obtenção dos óxidos, sendo que alguns deles são possíveis obter intermediários, um deles é a precipitação química com a utilização do quelante 8-hidroxiquinolina (8-HQ), para então obter os óxidos de cobre e cádmio intermediário da precipitação química (ZOREL, 2001).

Neste trabalho, o método de precipitação química foi optado pela formação do composto intermediário que posteriormente foi caracterizado. Nesse método a precipitação do cátion metálico de interesse pelo agente quelante (8-HQ), a partir dos seus nitratos de cádmio e cobre. Após a formação dos quelatos foi realizado o estudo do comportamento térmico, DRX, MEV e FTIR dos quelatos de cádmio e cobre.

2 OBJETIVOS

2.1 OBJETIVOS GERAIS

Obter e avaliar o comportamento térmico dos quelatos de cádmio (II) e cobre (II) com 8-Hidroxiquinolina.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Estudar a formação e composição dos quelatos de cádmio (II) e cobre (II) com 8-Hidroxiquinolina;
- Avaliar o comportamento térmico dos quelatos em diferentes condições de atmosfera e razão de aquecimento;
- Propor a estrutura dos quelatos de cádmio (II) e cobre (II).

3 REFERENCIAL TEÓRICO

3.1 CÁDMIO

O cádmio compõe cerca de 0,1 ppm da crosta terrestre. É muito mais raro que o zinco, que perfaz cerca de 65 ppm. Não são conhecidos depósitos significativos de minérios que contenham cádmio sendo o único mineral de cádmio de importância, a greenockita (CdS), que está quase sempre associado à esfalerita (ZnS). Essa associação é causada pela similaridade geoquímica entre o zinco e o cádmio, sem que nenhum processo geológico possa separá-los. Assim, o cádmio é produzido principalmente como subproduto da mineração, da fundição e do refino de minérios sulfídricos de zinco e, em menor grau, de chumbo e cobre (MEIJA et al., 2016).

É um metal bivalente macio, maleável, dúctil e branco-azulado. É semelhante em muitos aspectos ao zinco, mas forma compostos mais complexos. Ao contrário da maioria dos outros metais, o cádmio é resistente à corrosão e é usado como placa protetora em outros metais. O cádmio é insolúvel em água e não é inflamável; no entanto, na sua forma em pó, pode queimar e libertar fumos tóxicos. O cádmio queima no ar formando óxido de cádmio amorfo marrom (CdO); a forma cristalina deste composto é um vermelho escuro que muda de cor quando aquecido, semelhante ao óxido de zinco (FTHENAKIS, 2004).

Embora o cádmio geralmente tenha um estado de oxidação de +2, ele também existe no estado +1. O cádmio e seus congêneres nem sempre são considerados metais de transição, na medida em que não possuem camadas de elétrons parcialmente preenchidas nos estados de oxidação elementar ou comum (FLEISCHER et al., 1980).

Ácido clorídrico, ácido sulfúrico e ácido nítrico são capazes de dissolver o cádmio formando cloreto de cádmio (CdCl₂), sulfato de cádmio (CdSO₄), ou nitrato de cádmio (Cd(NO₃)₂). O estado de oxidação +1 pode ser produzido pela dissolução de cádmio em uma mistura de cloreto de cádmio e cloreto de alumínio, formando o cátion Cd₂²⁺, que é semelhante ao cátion Hg₂²⁺ em cloreto de mercúrio (I) (SHARMA et al., 2015).

3.2 COBRE

O cobre está presente na crosta terrestre em uma proporção de cerca de 50 partes por milhão (ppm). Na natureza, o cobre ocorre numa variedade de minerais, incluindo cobre nativo, sulfuretos de cobre, tais como calcopirita, bornita, digenita, covelita, e calcocita além de carbonatos de cobre, tais como azurita e malaquita e como óxidos de cobre (I) ou cobre (II) (CHINCHILLA; NAJERA, 2007).

O cobre está em uso há pelo menos 10.000 anos, mas mais de 95% de todo o cobre extraído e fundido já foi extraído desde 1900 e mais da metade foi extraída nos últimos 24 anos (LEE, 1980).

Tal como acontece com muitos recursos naturais, a quantidade total de cobre na Terra é enorme, com cerca de 10 a 14 toneladas no topo da crosta terrestre, que corresponderia a cerca de 5 milhões de anos de extração no ritmo atual. No entanto, apenas uma pequena fração dessas reservas é economicamente viável com os preços e tecnologias atuais (CHINCHILLA; NAJERA, 2007).

O cobre é um elemento a nível traço importantíssimo para o funcionamento celular, onde é responsável pelo transporte de ferro no desenvolvimento do esqueleto e para o sistema nervoso central (FAQUIM, 1994).

O cobre forma inúmeros complexos de coordenação. Em solução aquosa, o cobre (II) existe como $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$. Este complexo exhibe a taxa de troca de água mais rápida (velocidade de ligantes de água que se ligam e separam) para qualquer complexo aquo/metálico de transição. A adição de hidróxido de sódio aquoso causa a precipitação de hidróxido de cobre sólido. Muitos outros oxo-ânions formam complexos (OLIVEIRA et al., 2009).

3.3 COMPLEXO

Um complexo consiste em um átomo central ou íon, que é geralmente metálico e é chamado de centro de coordenação e um conjunto circundante de moléculas ou íons ligados, que por sua vez são conhecidos como ligantes ou agentes complexantes. Muitos compostos contendo metais, especialmente aqueles de metais de transição, são complexos de coordenação (WELLS, 1984).

Os íons ou moléculas que circundam o átomo central são chamados de ligantes. Os ligantes são geralmente ligados ao átomo central por uma ligação

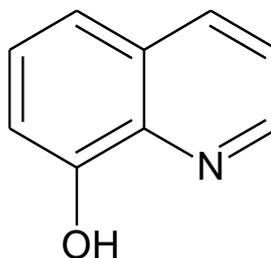
covalente coordenada (doando elétrons de um par de elétrons isolado para um orbital de metal vazio), e dizem-se coordenados ao átomo. Há também ligantes orgânicos, como alcenos cujas ligações *pi* podem se coordenar a orbitais metálicos vazios (HOFFMANN et al., 1977).

Para Kaupp (2001) na química de coordenação, uma estrutura é descrita primeiramente pelo seu número de coordenação, o número de ligantes ligados ao metal (mais especificamente, o número de átomos doadores). Os números de coordenação são normalmente entre dois e nove, mas um grande número de ligantes não é incomum para os lantanídeos e os actinídeos. O número de ligações depende do tamanho, carga e configuração eletrônica do íon metálico e dos ligantes.

Tipicamente, a química dos complexos de metais de transição é dominada pelas interações entre os orbitais moleculares *s* e *p* dos átomos doadores nos ligantes nos orbitais *d* dos íons metálicos. Os orbitais *s*, *p* e *d* do metal podem acomodar 18 elétrons. O número máximo de coordenação para um determinado metal é, portanto, relacionado à configuração eletrônica do íon metálico (para ser mais específico, o número de orbitais vazios) e à razão entre o tamanho dos ligantes e o íon metálico. Os metais grandes e os ligantes pequenos levam a altos números de coordenação (HOFFMANN et al., 1977).

3.4 8-HIDROXIQUINOLINA

A 8-hidroxiquinolina é um composto orgânico com a fórmula C_9H_7NO , é um ligante de campo forte e com massa molar de $145,16 \text{ g mol}^{-1}$, que possui um nitrogênio como hetero-átomo em seu anel primário (ALDRICH, [s.d.]; ASH; ASH, 2004). É um derivado da quinolina heterocíclica por meio da colocação de um grupo OH no carbono número 8 (COLLIN et al., 2012).

Figura 1 - Fórmula estrutural da 8-HQ

Fonte: (RETIZLAF, 2019).

A 8-hidroxiquinolina é um agente quelante bidentado monoprótico conforme a Figura 1. Em solução neutra, a hidroxila está na forma protonada ($pK_a= 9,89$) e o nitrogênio não é protonado ($pK_a= 5,13$) (RETIZLAF, 2019).

Os complexos, assim como o próprio heterociclo, exibem propriedades antisépticas, desinfetantes e pesticidas. Sua solução em álcool é usada em ligaduras líquidas (ALBERT; PHILLIPS, 1948).

A reação da 8-hidroxiquinolina com o alumínio (III) resulta em um componente comum dos diodos emissores de luz orgânicos (OLEDs). Variações nos substituintes nos anéis de quinoleína afetam suas propriedades de luminescência (MONTES et al., 2006).

Crespi, et al. (1999), utilizaram a 8-HQ para produzir quelatos de cobre (II) e cádmio (II) a partir dos seus nitratos, misturados com uma solução de 8-HQ diluída em ácido etanoico. Os compostos sofreram sublimação, fusão e volatilização no processo térmico.

3.5 ROTAS DE SÍNTESE

Para obtenção de óxidos existem pelo menos quatro rotas de síntese possíveis, o método de sol-gel, método de reação sólido-sólido, precursores poliméricos e o método por precipitação química.

Na reação sólido-sólido utiliza-se de pulverizações sucessivas do material com o objetivo de homogeneizar a amostra, após isso a amostra é levada para a mufla, para obtenção do óxido desejado. Após isso é pulverizado de novo para passar por novo processo térmico, é um processo simples porém demorado (YANG et al., 2016).

O método sol-gel consiste em dissolver o óxido em um ácido forte, e misturar com seu nitrato dissolvido em água destilada, e levar a mistura para o forno a uma temperatura necessária para formação do óxido, a partícula entrara em combustão, formando o oxido final (HERNÁNDEZ et al., 2015).

A rota dos precursores poliméricos tem o intuito de formar uma resina a partir do etilenoglicol e do citrato metálico, envolvendo dois processos térmicos, um de da decomposição da matéria orgânica e outro para obter o óxido final, podendo demorar por volta de 18 horas de síntese (LEITE et al., 2000).

A rota de precipitação química usa-se a solução aquosa dos nitratos metálicos e a adição de algum agente quelante e após esse processo, adicionar uma base para aumentar seu pH, seguido usa-se processo térmico para decomposição térmica da matéria orgânica, assim obtendo o oxido de interesse (ZANGARO et al., 2017).

3.6 TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO DE QUELATOS

3.6.1 Microscopia Eletrônica de Varredura

No ano de 1965 a empresa Cambridge instrumentos científicos lançou o primeiro microscópio eletrônico de varredura, a partir daí se progrediu ativamente. Atualmente, existem modernos microscópios eletrônicos de varredura, equipados com bancos de dados para análises comparativas, bobinas de detecção altamente sensíveis capazes de gerar imagens em alta resolução, etc. Além disto, alguns modelos são capazes de operar com baixo vácuo e em grande velocidade, o que faz com que atualmente microscópios eletrônicos de varredura não estejam presentes somente em laboratórios de análise, mas também fazendo parte da linha para produção em série em empresas e na inspeção e controle de qualidade de fármacos, semicondutores e peças de precisão (WATT, 1997).

O microscópio eletrônico de varredura tem por finalidade a realização de observações e análises morfológicas de amostras sólidas através de imagens de alta resolução. Equipamentos comerciais chegam à ordem de 2 a 5 nm, enquanto equipamentos modernos, utilizados em pesquisas mais avançadas, resultam em imagens de até 10 Angströms (Å) de resolução (NAGATANI et al., 1987).

Para se analisar uma amostra por meio da técnica de microscopia eletrônica de varredura se deve, inicialmente, incidir sobre a mesma um feixe de elétrons que normalmente possui energia que varia de 0,2 keV a 40 keV, este feixe é focalizado por uma ou duas lentes condensadoras, é direcionado acelerado por uma série de bobinas e sistemas de difração de forma a fazer a quadriculação da superfície da amostra (GOLDSTEIN et al., 1981).

Utiliza-se de inúmeros tipos de amplificadores eletrônicos para se melhorar a capacidade de detecção dos sinais, estes por sua vez são direcionados para detectores mais sensíveis que se ocupam da detecção dos sinais e conversão para dados assimiláveis pelo computador. Dessa forma, cada pixel expresso pelo processamento do computador é sincronizado com a posição do feixe na amostra no microscópio, e a imagem resultante acaba sendo um mapa de distribuição da intensidade do sinal sendo emitido da área de varredura da amostra (GOLDSTEIN et al., 1981).

Os elétrons secundários ocorrem na superfície do material ou alguns nanômetros abaixo em função de sua baixa energia, esses são ejetados da camada k dos átomos da amostra em função da interação inelástica com o feixe incidente. Os elétrons retroespalhados, ou *backscatter*, por sua vez são elétrons de alta energia que são, como o próprio nome indica, retroespalhados após colidirem com o material que está se analisando, estes ocorrem em maior profundidade (MANNHEIMER, 2002).

O feixe, ao incidir na amostra resulta na reflexão de elétrons de alta energia por espalhamento elástico, emissão de elétrons secundários por espalhamento inelástico e emissão de radiação eletromagnética, cada um dos quais pode ser detectado por detectores especializados (EVERHART; THORNLEY, 1960).

3.6.2 Difractometria de Raios X

Uma vez os raios X tendo sido mais bem compreendido e sua aplicação na caracterização de materiais cristalinos tendo sido observado, diferentes pesquisadores se propuseram a desenvolver um método simples que envolvesse a difração de raios X para a identificação de materiais cristalinos diversos (MARTINS, 1998).

A radiação eletromagnética, ao incidir sobre a amostra, irá ser difratada conforme a disposição dos átomos nos retículos e a partir dessa radiação difratada seria possível caracterizar o material uma vez que os ângulos da radiação difratada, bem como sua intensidade (fruto das interações construtivas e destrutivas que viriam a ocorrer), são consequência da disposição dos átomos no material, do caminho percorrido pelos raios X (expresso pela lei de Bragg) e pela distância interplanar (expresso pelos índices de Miller). Dessa forma, dois materiais diferentes apresentariam pouca ou nenhuma semelhança ao terem seus difratogramas comparados (FINK et al., 2012)

A intensidade será afetada diretamente pelo número de elétrons no material, o que, mais uma vez, é um fato chave para o uso da difração de raios X na caracterização de um material (FINK et al., 2012).

A técnica de difratometria passou a ser aperfeiçoada para que pudesse gerar resultados mais concisos e confiáveis. Este processo envolveu o desenvolvimento de diferentes metodologias, todas envolvendo a incidência de raios X sobre a amostra e de um sistema de leitura da radiação difratada. Um dos fundamentos da análise moderna está no uso de radiação monocromática (em um único comprimento de onda), com o aperfeiçoamento da técnica esse fator se mostrou decisivo para o uso da mesma uma vez que, para se avaliar a difração elástica de uma certa radiação é preciso saber sua frequência inicial a fim de se atestar, de fato, que o espalhamento foi elástico, além de que, ao se usar radiação não monocromática se observaria uma taxa muito maior de espalhamentos inelásticos que viriam a difratar e interagir destrutivamente com outras, o que inviabilizaria a técnica, dentre outros vários pontos que fazem necessário o uso de radiação monocromática (BRAGG, 1913).

O comprimento de onda da radiação incidente sobre o material será pertencente à faixa dos raios X, porém pode ser alterado, segundo o método de tubos catódicos, ao se variar o material do ânodo e a diferença de potencial do sistema, os diferentes métodos que estavam sendo estudados utilizavam dessa variável fundamental para buscar melhores resultados, porém uma conclusão sobre qual o melhor comprimento de onda da radiação a ser usada não foi encontrada, a faixa dos raios X como um todo é eficiente uma vez que seu comprimento de onda é da ordem das ligações nos retículos e variações pequenas dos comprimentos de onda dentro desse intervalo, podem apresentar melhores resultados para um ou

outro material, mas não apresenta diferenças exclusivas entre si. Atualmente o cobre segue sendo usado como material anódico mais comum, uma vez que possui um bom resultado na caracterização de materiais associado a um baixo custo (AMENT et al., 2018).

3.6.3 Espectrometria Vibracional de Absorção na Região do Infravermelho

A espectroscopia de infravermelho estuda a vibração dos átomos da molécula quando são incididos por radiação eletromagnética na faixa do infravermelho. O espectro de infravermelho obtém-se geralmente pela passagem da radiação de IV através da amostra e pela determinação da radiação incidente absorvida a uma determinada energia. A energia de cada pico num espectro de absorção corresponde à frequência de vibração de parte da molécula da amostra. Para que uma molécula apresente absorção infravermelho deve possuir características específicas: a molécula precisa que o momento dipolar sofra uma variação durante a vibração, ou seja, moléculas homo nucleares não apresentam espectro vibracional (LEITE, 2008).

O número de modos vibracionais (M) possíveis para uma molécula será dado pelas equações: $M=3N-5$ e $M=3N-6$, para moléculas lineares e não lineares respectivamente, onde N é o número de átomos (SHRIVER; ATKINS, 2003).

A técnica de FTIR é dividida em três categorias, com foco nas regiões espectrais do IV. Usa-se mais amplamente a região do IV-médio, que se estende de 670 até 4000 cm^{-1} já, na região de 4000 a 14000 cm^{-1} temos o IV-próximo e o IV-distante compreende 200 a 10 cm^{-1} (HOLLER, SKOOG; CROUCH, 2009).

A espectroscopia FTIR, *Fourier Transform Infrared* (Transformada de Fourier Infravermelho), é o método de espectroscopia infravermelho mais utilizado. A elevada sensibilidade e resolução, como a rapidez de registo apresentam-se como as grandes vantagens do FTIR, sendo as desvantagens lideradas pela complexidade dos instrumentos e seu elevado custo. Este método é baseado na interferência da radiação entre dois feixes resultando um interferograma. Um interferograma é o registo do sinal produzido pela combinação das múltiplas frequências possíveis de obter com a transformada de Fourier (SHRIVER; ATKINS, 2003).

3.6.4 Análise Térmica

A Análise Térmica é definida como o “grupo de técnicas por meio das quais uma propriedade física de uma substância e/ou de seus produtos de reação é medida em função da temperatura e/ou tempo, enquanto essa substância é submetida a um programa controlado de temperatura e sob uma atmosfera específica” (CLEMENTINO et al., 2007).

A Análise Termogravimétrica (TGA) é uma técnica na qual a variação de massa de uma substância é determinada como função do tempo ou da temperatura. Há inúmeros fatores que afetam a natureza, precisão e exatidão dos resultados experimentais (SANTOS, 2004).

Na Termogravimétrica m é a massa, T é a temperatura e t é o tempo.

$$M = f(T, t) \quad (1)$$

Então os desníveis em relação ao eixo são os patamares de perda de massa da amostra, é possível obter dados quantitativos desses desníveis (IONASHIRO, 2004).

A Termogravimétrica Derivada (DTG) deriva-se a massa em relação tanto ao tempo quanto a temperatura (IONASHIRO, 2004).

$$\frac{dm}{dt} = f(T, t) \quad (2)$$

Após esse procedimento de derivar a curva TGA, se obtém picos cuja área é proporcional a perda de massa da amostra (IONASHIRO, 2004). Já a Análise Térmica Diferencial (DTA), que registra a diferença entre temperatura entre a substância e um material (referência inerte), em função da temperatura ou do tempo é a Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC), onde a energia necessária para estabelecer um zero de diferença de temperatura entre uma substância e um material de referência é registrado em função da temperatura ou do tempo (EWIG, 1972 e VOGEL, 2002).

4 MATERIAL E MÉTODOS

4.1 PREPARO DOS QUELATOS

Os reagentes utilizados estão especificados na Tabela 1.

Tabela 1 - Reagentes utilizados nos experimentos e seus fabricantes

Reagentes	Fabricante
$\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	VE TEC
$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	DINÂMICA
$\text{C}_9\text{H}_7\text{NO}$ (8-HQ)	VE TEC
NH_4OH	ALPHATEC
HNO_3	ALPHATEC
$\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$ (Acetona)	REATEC

Fonte: Autoria própria (2019).

O preparo do complexo seguirá os passos descritos abaixo:

- Foram preparados em béqueres separados as soluções aquosas dos nitratos de Cd^{+2} e Cu^{+2} , sendo a massa do complexo obtida pela estequiometria esperada.
- A solução de 8-HQ foi dissolvida em acetona em temperatura ambiente.
- Sob agitação constante foram adicionada a solução de 8-HQ nos nitratos metálicos.
- Na sequência foram adicionadas algumas gotas de ácido nítrico para corrigir o pH para aproximadamente 1, devido a precipitação imediata dos nitratos metálicos.
- Posteriormente o pH foram elevado até 8 para permitir a precipitação completa dos complexos.
- As soluções ficaram em processo de digestão por 2 horas sendo na sequência filtradas com bomba a vácuo.
- Os materiais filtrados foram levados à estufa por 24 horas a 50°C e então armazenadas no dessecador com sílica-gel.
- Os precipitados secos foram analisados por FTIR, DRX, MEV e Análise Térmica.

A escolha dos reagentes usados na precipitação química foi escolhida para que não haja interferentes nos quelatos, os nitratos e hidróxido de amônio ao ser aquecido são volatilizados totalmente não gerando resíduos nas amostras estudadas.

4.2 CARACTERIZAÇÃO DOS QUELATOS

As análises de DRX foram realizadas no modo de varredura contínua com velocidade de $0,5 \text{ min}^{-1}$ no alcance de 5 a 60° . Utilizou-se fonte de radiação $\text{CuK}\alpha$ de $1,5418 \text{ \AA}$, operando a 40 kV e 15 mA. A análise realizada sem preparo secundário da amostra, com o objetivo de determinar a cristalinidade da amostra e a presença de excesso de 8-HQ, no caso do complexo. O equipamento utilizado é o difratômetro MiniFlex600, de marca Rigaku®.

As análises térmicas do quelato, foram analisadas sob razões de aquecimento de 5, 10 e $20^\circ\text{C min}^{-1}$ em atmosfera dinâmica de ar sintético e sob atmosfera de nitrogênio, a $20^\circ\text{C min}^{-1}$, com fluxo de 100 mL min^{-1} . As análises termogravimétricas foram realizadas no intervalo de temperatura compreendido entre 30°C a 800°C . O equipamento utilizado é o SDT Q600 da empresa TA Instruments, e o porta amostra de α -alumina.

Para fazer as análises no MEV, previamente as amostras na forma de pó foram depositadas sobre uma fita de cobre e, em seguida, metalizadas com ouro durante 3 minutos. Posteriormente, procedeu-se a análise utilizando o microscópio TESCAN VEGA3 LMU, o qual estava operando entre 10-15 kv e com distância de trabalho de 7-8 mm, as ampliações foram de 4, 12 e 30 kx para os quelatos, estas análises foram feitas no Centro de Microscopia Eletrônica (CME) Universidade Federal do Paraná.

Para a análise de FTIR, realizaram-se a confecção das pastilhas de brometo de potássio (KBr) com concentrações menores que 1%. A análises foram realizadas no intervalo de 4000 a 400 cm^{-1} , com 1 cm^{-1} de resolução e, 32 de número de acumulações, utilizando o equipamento de Espectroscopia Vibracional de Absorção no Infravermelho com Transformada de Fourier o mesmo é o FT- IR *Spectrometer Frontier*, de marca Perkin Elmer®.

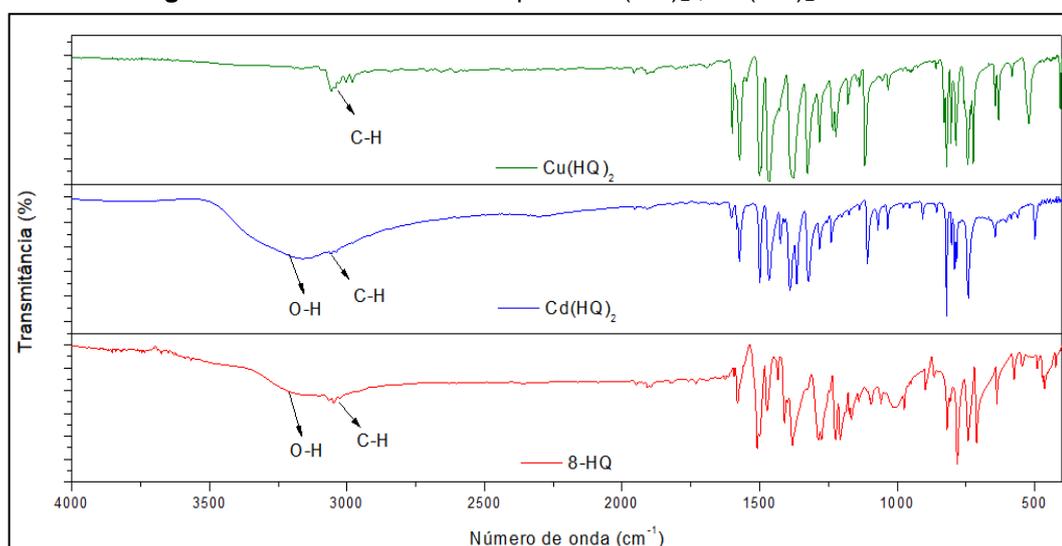
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 ESPECTROSCOPIA NO INFRAVERMELHO POR TRANSFORMADA DE FOURIER

A Figura 2 ilustra os espectros de absorção na região do infravermelho do quelante 8-hidroxi-quinolina (RETIZLAF, 2019) e dos quelatos de cobre e de cádmio. A região de 3100 a 3500 cm^{-1} demonstra deformação axial da ligação O-H para o composto de cádmio (RAJASEKARAN, et al., 2010). No espectro do 8-HQ a região de 1327 e 1223 cm^{-1} demonstra a deformação axial do C-N e em 1102 cm^{-1} representa a C-O (RETIZLAF, 2019). Já a região de 2900 a 3100 cm^{-1} é dada pela deformação axial da ligação C-H no anel aromático.

O composto de cádmio apresenta estiramento do O-H entre 3000 a 3500 cm^{-1} e em 2850 a 3000 cm^{-1} apresenta o estiramento C-H (HOUSECROFT, C. E.; SHARPE, A. G., 2013), no entanto, o quelato de cobre não apresenta o sinal do O-H, indicando que o composto é desidratado.

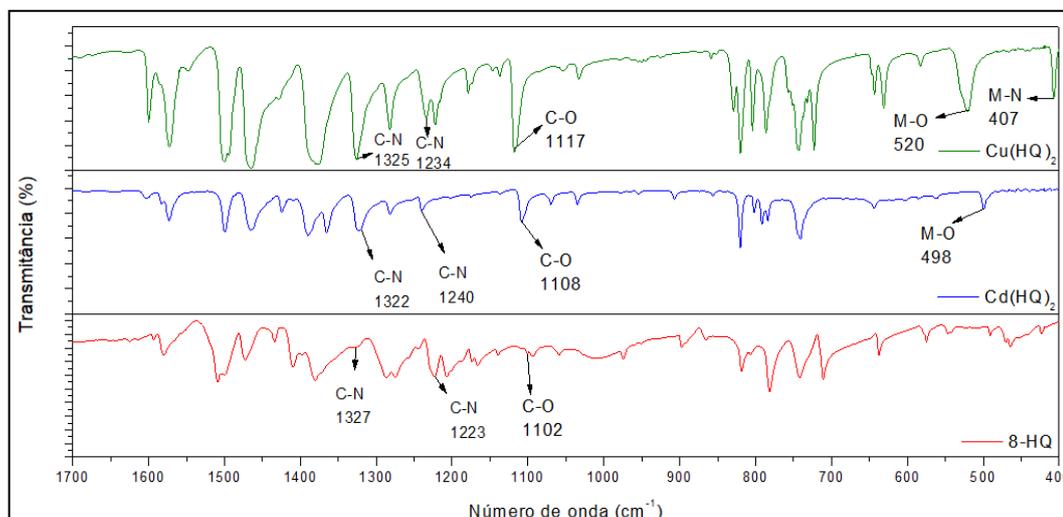
Figura 2 - FTIR obtidos do complexo $\text{Cu}(\text{HQ})_2$, $\text{Cd}(\text{HQ})_2$ e da 8-HQ



Fonte: Autoria própria (2019) ($\text{Cd}(\text{HQ})_2$ e $\text{Cu}(\text{HQ})_2$ e Retizlaf, (2019) (8-HQ).

Na Figura 3 são apresentados os FTIR de 1700-400 cm^{-1} , ao comparar os espectros da 8-HQ com os resultados dos quelatos metálicos. Com a interação do oxigênio e do nitrogênio com o centro metálico, nota-se a estabilidade do composto (WAGNER, et al., 2007).

Figura 3 - FTIR obtidos dos complexos $\text{Cu}(\text{HQ})_2$, $\text{Cd}(\text{HQ})_2$ e da 8-HQ



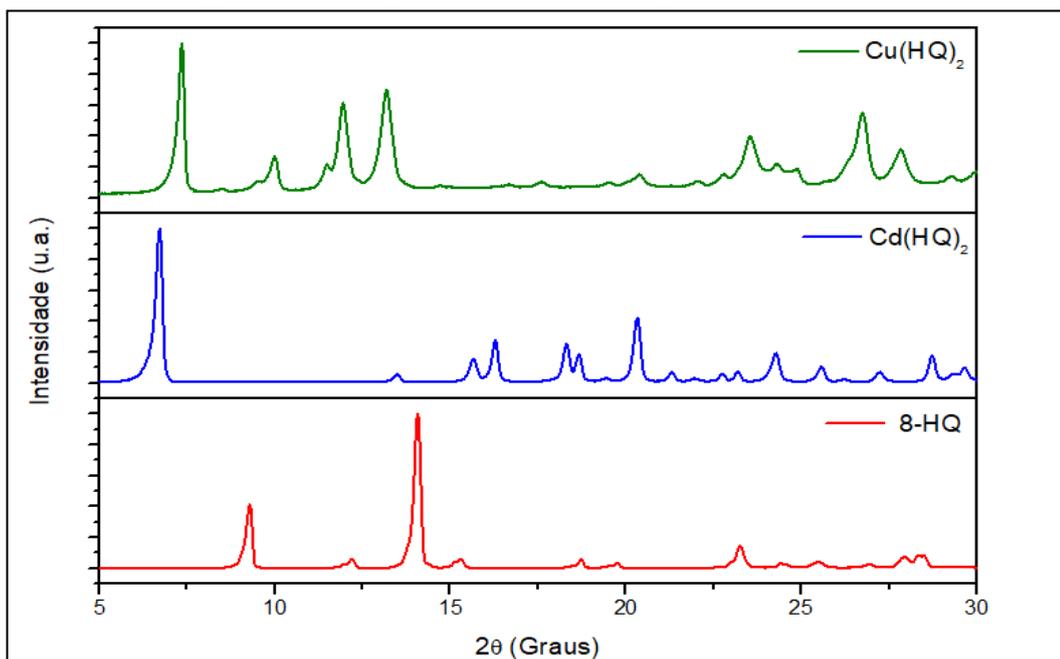
Fonte: Autoria própria ($\text{Cd}(\text{HQ})_2$ e $\text{Cu}(\text{HQ})_2$ e Retizlaf, 2019 (8-HQ).

Na Figura 3 é possível notas a banda de C-O, o aumento da intensidade do sinal se dá pela ligação do oxigênio com o metal (MAGEE e GORDON, 1963). Quando é trocado o metal nota-se também uma mudança na posição do sinal dada a massa relativa dos átomos; constante de força das ligações; geometria dos átomos, átomos mais leves vibram em frequências maiores que átomos mais pesados (PAVIA et al., 2010). Como por exemplo, os elementos de cobre e zinco foram identificados em 1113, 1112 cm^{-1} (IR) (MAGEE e GORDON, 1963).

Ainda na Figura 3 observa-se o aumento do sinal das ligações C-N, o que demonstra a ligação do metal com nitrogênio, os sinais de estiramento de Cu-O em 520 cm^{-1} e Cu-N em 407 cm^{-1} no espectro de $\text{Cu}(\text{HQ})_2$ (SHABAKA, et al., 1990). Já para o espectro de $\text{Cd}(\text{HQ})_2$ apenas foi avistado o sinal em 498 cm^{-1} que pode ser atribuído ao estiramento Cd-N (NAKAMOTO, K., 1963).

5.2 DIFRATOMETRIA DE RAIOS X

Na Figura 4 é apresentado o difratograma da 8-HQ e dos quelatos sintetizados na faixa de 5 à 60 graus de 2 theta, porem os difratogramas foram normalizados de 5 a 30 graus de 2 theta.

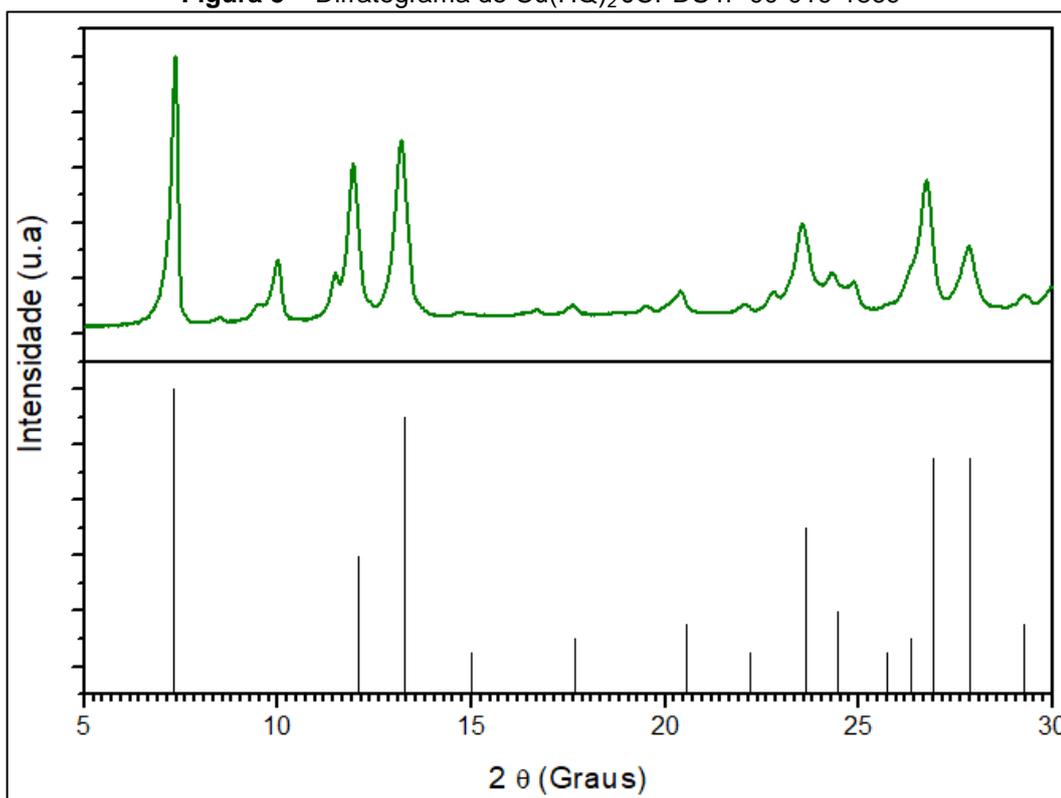
Figura 4 - Difratoograma da 8-HQ e dos quelatos sintetizados

Fonte: Aatoria Própria (2019).

Com base na Figura 4 é possível observar que ocorreu a formação dos quelatos de cádmio (II) e cobre (II), pois ao se comparar o difratograma da 8-HQ com os quelatos observa-se que os complexos apresentam o primeiro pico em ângulos abaixo de $9,3$ (2θ) que é o primeiro pico no difratograma da 8-HQ. Essa constatação na mudança do primeiro pico é característico nos quelatos metálicos (RETIZLAF, 2019).

A constatação da formação do quelato de cobre pode ser confirmada por meio da indexação dos planos cristalográficos a ficha JCPDS nº 00-019-1869 na Figura 5. Em que é possível verificar que a maioria dos picos foram identificados.

Figura 5 – Difratoograma do $\text{Cu}(\text{HQ})_2$ JCPDS nº 00-019-1869



Fonte: Aatoria Própria (2019).

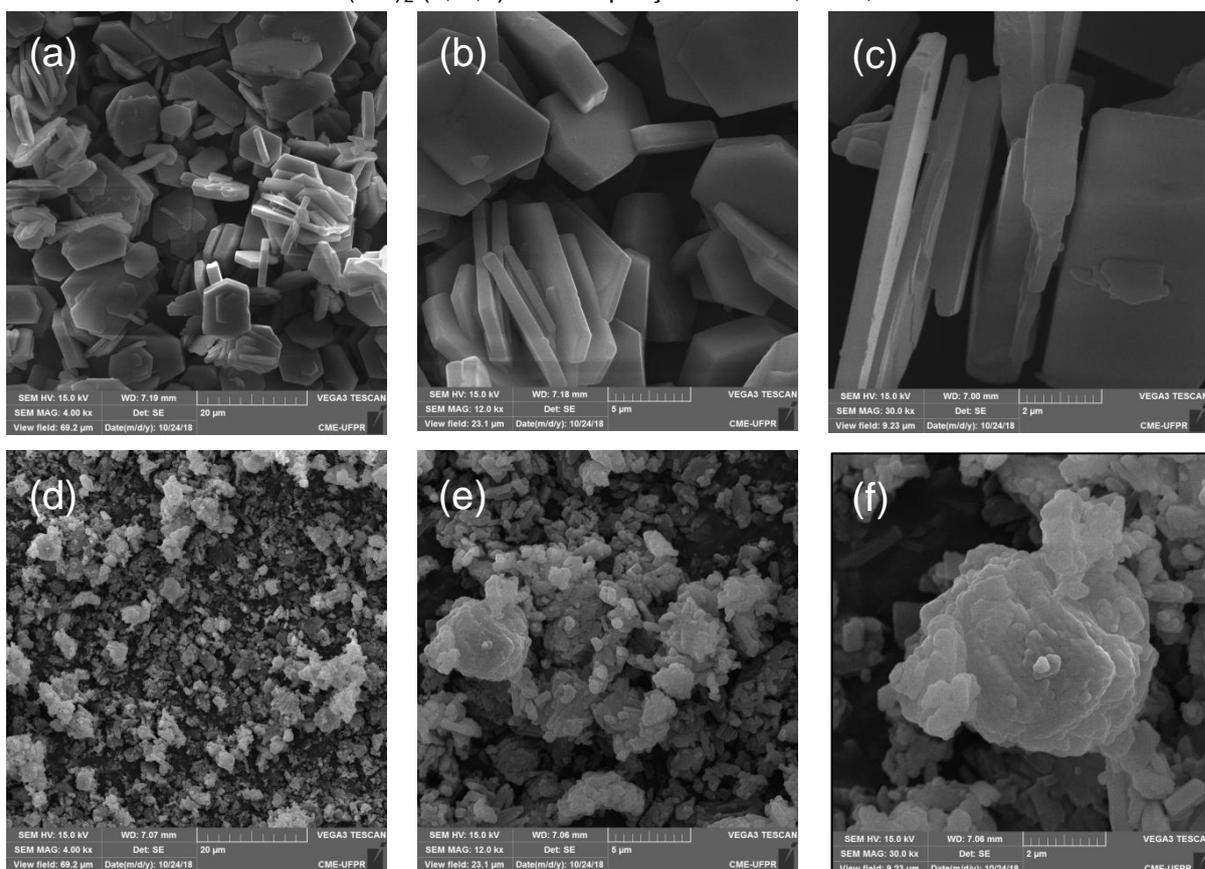
Já para o quelato de cádmio não foi possível encontrar nenhuma uma carta cristalográfica para esse composto e por esse motivo não foi indexado a nenhuma carta, no entanto quando se compara o difratograma do $\text{Cd}(\text{HQ})_2$ com o difratograma da 8-HQ fica evidente a formação do quelato. Desta maneira é possível afirmar com base nos difratogramas que ocorreu a formação de ambos os quelatos metálicos.

5.3 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA

Na Figura 6 é apresentado as imagens obtidas pelo MEV, as amostras (a), (b) e (c) são referente ao composto de $\text{Cd}(\text{HQ})_2$ e as imagens (d), (e) e (f) são do quelato de $\text{Cu}(\text{HQ})_2$ com ampliação de 4kx, 12kx e 30kx.

Ao comparar os as imagens (a), (b) e (c) com (d), (e) e (f), é possível distinguir diferentes morfologia entre as amostras. O quelato de cádmio possui estruturas laminares, superfície lisa e regular, onde não apresentam poros, com formato hexagonal. Já o quelato de cobre não tem forma regular, sua superfície é irregular formando vários aglomerados.

Figura 6 - Imagens de MEV para amostras de $\text{Cd}(\text{HQ})_2$ (a, b, c) e $\text{Cu}(\text{HQ})_2$ (d, e, f) com ampliações de 4kx, 12kx, 30kx



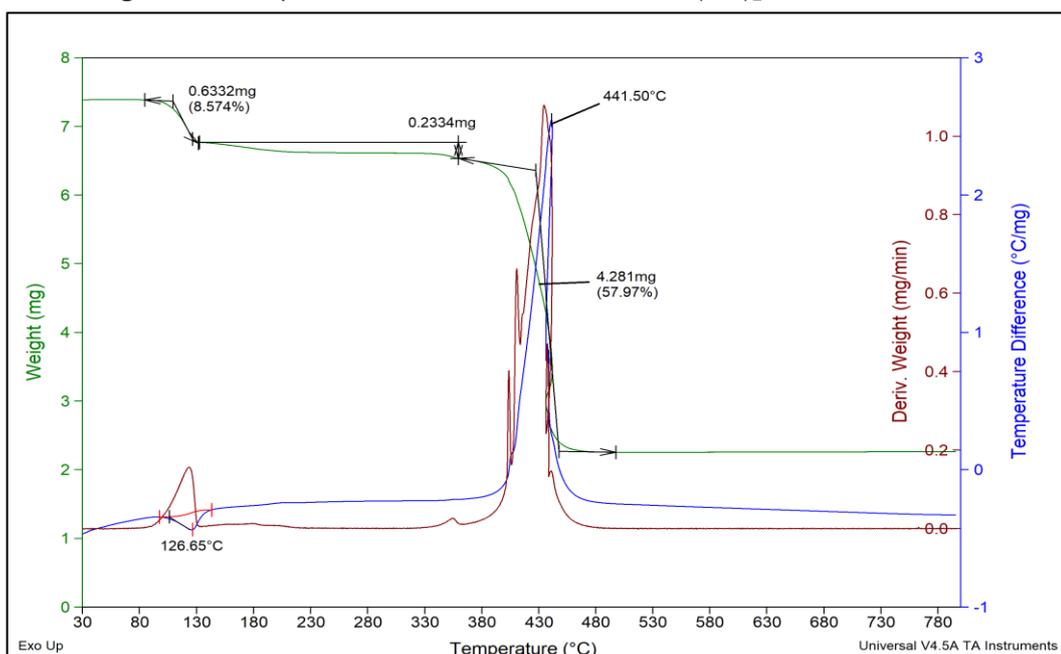
Fonte: Autoria própria (2019).

5.4 ESTUDO DO COMPORTAMENTO TÉRMICO

A caracterização principal é a partir dos quelados, foi feito o estudo térmico em atmosfera oxidante em três razões de aquecimento 5, 10 e 20 °C min⁻¹ e em atmosfera de nitrogênio com razão de aquecimento de 20 °C min⁻¹.

Observa-se na Figura 7 uma etapa de perda de massa entre 84 e 130 °C que é atribuída a perda de água de 0,6332 mg ou 8,574%, nota-se também um pico endotérmico na curva DTA em 126,6 °C. Entre 130 e 360 °C observa-se a perda de 0,2334 mg que se dá a matéria orgânica, já entre 360 e 485 °C observa-se apenas um pico exotérmico na curva DTA em 441,5 °C, nessa etapa perdeu-se 4,281 mg (57,97%) de massa, que pode ser atribuído à decomposição oxidativa do composto.

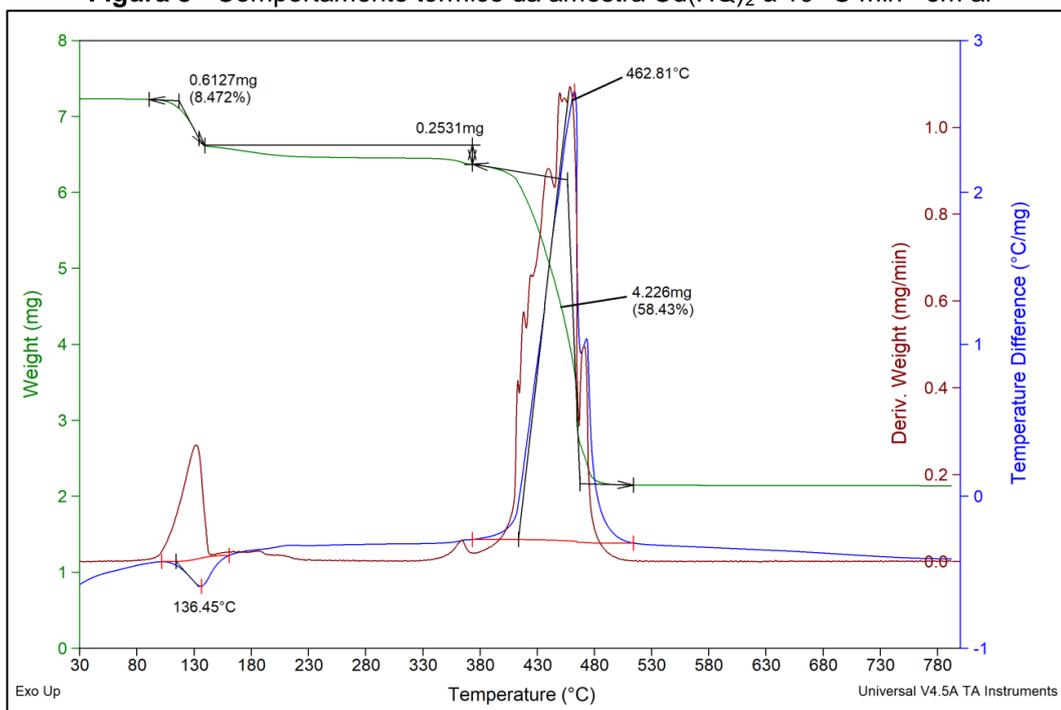
Figura 7 - Comportamento térmico da amostra $\text{Cd}(\text{HQ})_2$ à $5\text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$ em ar



Fonte: A autoria própria (2019).

A Figura 8, apresenta as curvas TGA, DTG e DTA para amostra sintetizada $\text{Cd}(\text{HQ})_2$ e analisada com razão de aquecimento de $10\text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$ em atmosfera de ar sintético.

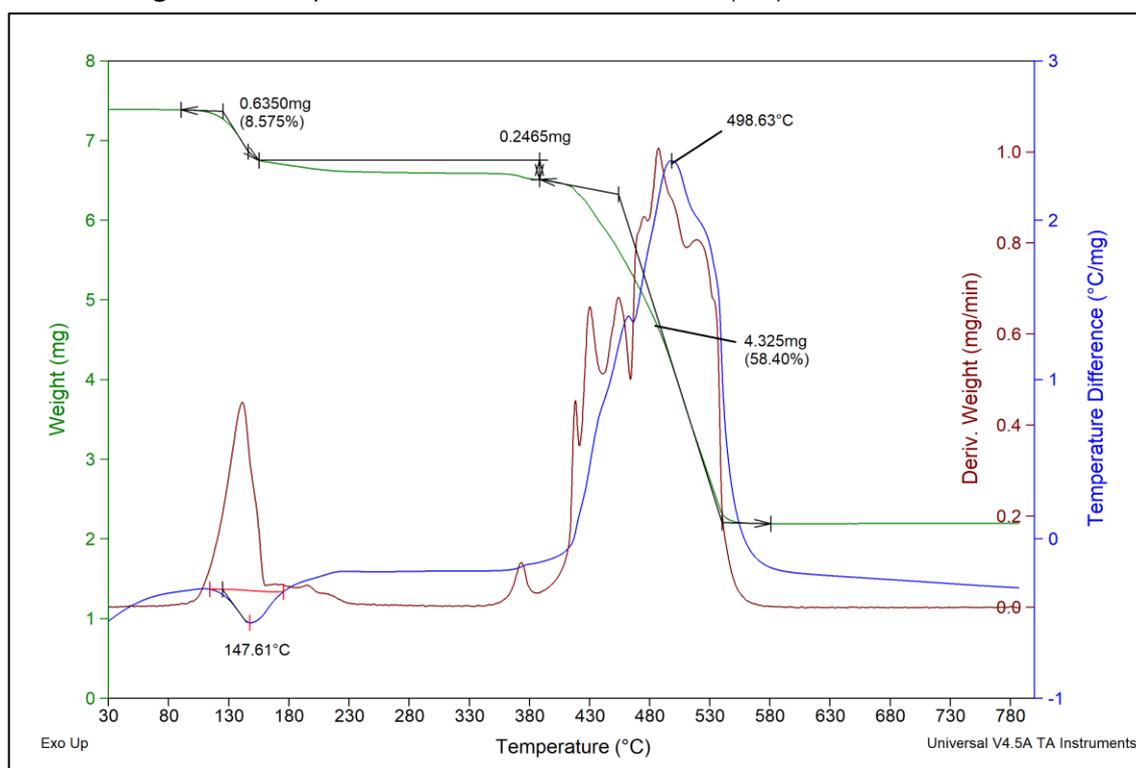
Figura 8 - Comportamento térmico da amostra $\text{Cd}(\text{HQ})_2$ à $10\text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$ em ar



Fonte: A autoria própria (2019).

Alterando a razão de aquecimento, nota-se que a primeira perda de massa de 0,6127 mg (8,472%), e estão entre as temperaturas de 86 e 140,2 °C e é atribuída a desidratação, com pico endotérmico de 136,4 °C visto na curva DTA. A segunda etapa de perda é pouco significativa, mas é possível ver a perda de 0,2531 mg, a etapa de formação do óxido que é o resíduo final, essa etapa ocorre entre 371,40 e 497 °C com a perda de 4,226 mg (58,43%) e é atribuída a decomposição oxidativa do composto anidro. Observa-se também um pico exotérmico na DTA em 462,8 °C.

Figura 9 - Comportamento térmico da amostra $\text{Cd}(\text{HQ})_2$ à 20 °C min^{-1} em ar



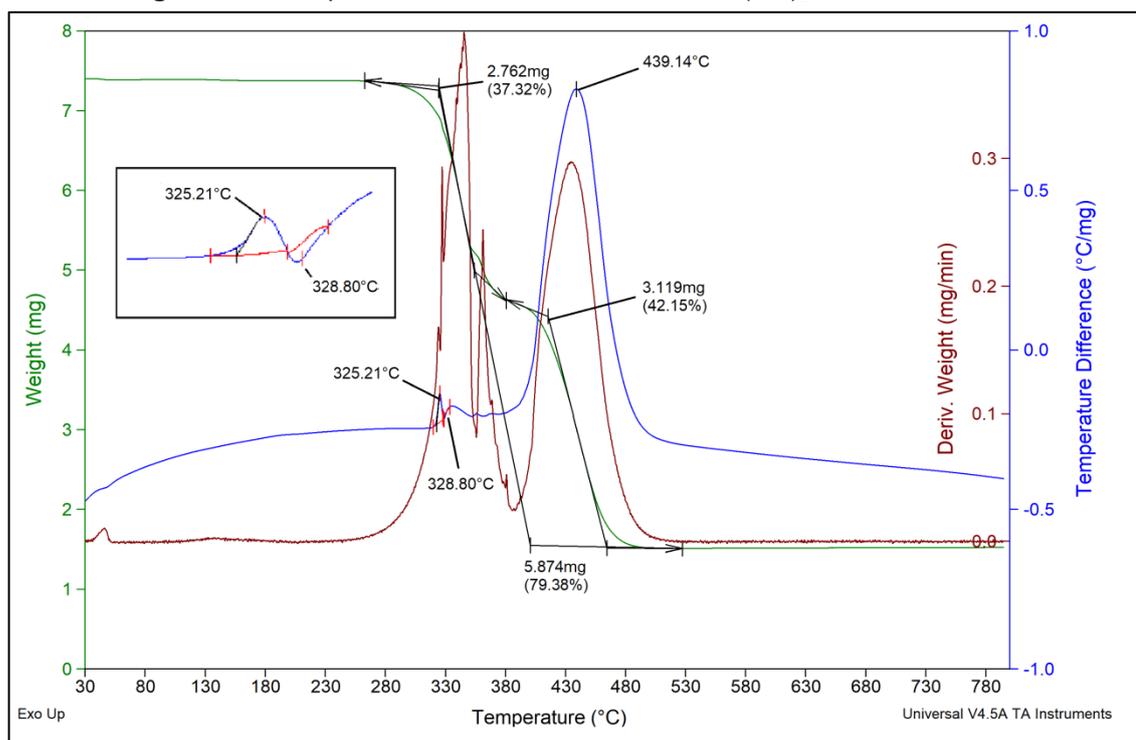
Fonte: Autoria própria (2019).

A Figura 9, apresenta as curvas TGA, DTG e DTA para amostra $\text{Cd}(\text{HQ})_2$ e submetida a análise térmica com razão de aquecimento de 20 °C min^{-1} e atmosfera oxidativa. Ao analisar-se a figura 9, entre 97 e 156,6 °C observa-se a perda de dois mols de água, uma massa de 0,635 mg (8,575%), com um pico endotérmico evidenciado na curva DTA a uma temperatura de 147,6 °C. Em uma segunda perda de massa é possível observar a perda de 0,2465 mg. Uma terceira etapa é observada na curva TGA nas temperaturas de 382 a 564,2 °C com a variação de massa de 4,325 mg (58,40%) da massa total de 7,391 mg. Essa etapa se dá a

decomposição oxidativa do composto livre de água, e a curva DTA mostra que o pico é exotérmico na temperatura de 498,6 °C.

A Figura 10, apresenta as curvas TGA, DTG e DTA para amostra $\text{Cu}(\text{HQ})_2$ e submetida a análise térmica na razão de aquecimento de 5 °C min^{-1} e em atmosfera de ar.

Figura 10 - Comportamento térmico da amostra $\text{Cu}(\text{HQ})_2$ à 5 °C min^{-1} em ar



Fonte: Autoria própria (2019).

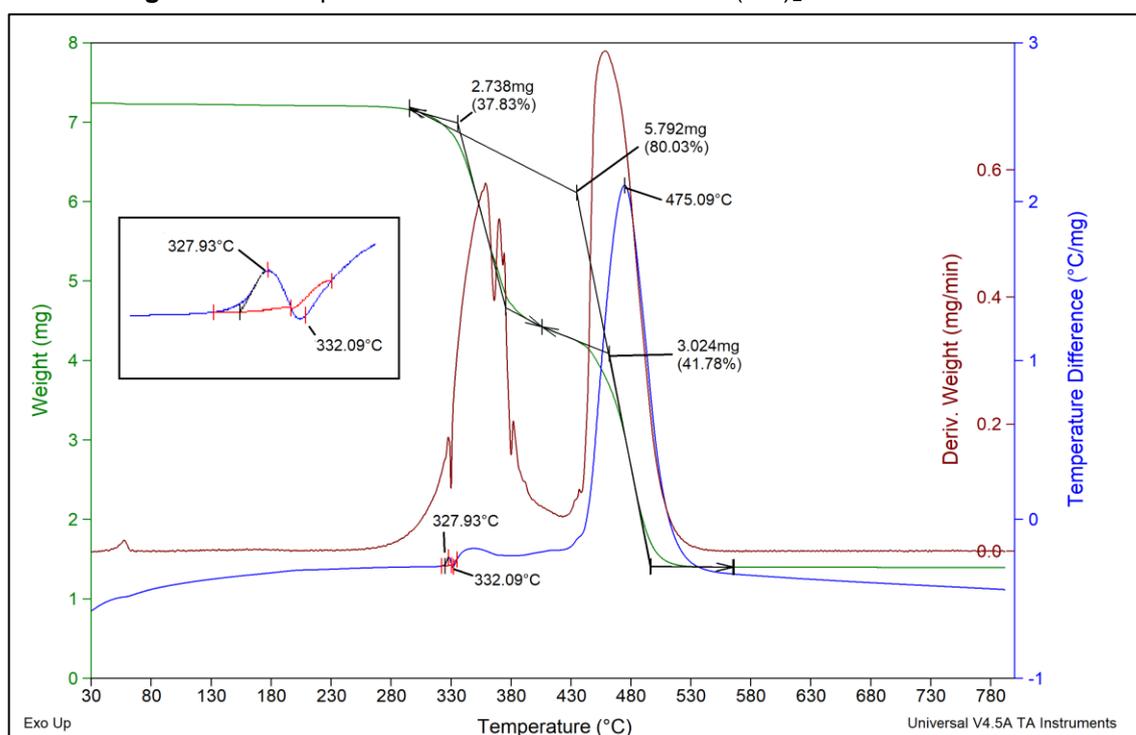
Observa-se que na faixa de 30 a 285 °C mantenha-se estável a linha base, demonstrando que o composto já está anidro, ou seja, a ausência do pico endotérmico nessa região na curva DTA indica que a molécula não houve a perda de água.

Ainda na Figura 10, na curva TGA entre 288 e 500 °C observa-se duas etapas de perda de massa consecutiva, que será discutida como uma única etapa, uma vez que os fenômenos são consecutivos dificultando analisar de forma separada, na primeira perda de massa é relatado 2,738 mg (37,83%), e na segunda 3,024 mg ou 41,78%, mais tratando os dados como uma única etapa a perda de massa no processo de decomposição oxidativa é de 5,874 mg (79,38%) do quelato anidro. No inset da curva DTA ampliada é observado um pico exotérmico em 325,21

°C que se dá ao começo da decomposição oxidativa e em 328,8 °C com pico endotérmico se dá à fusão do material, em 439,1 °C observa-se a um pico exotérmico atribuído a decomposição do quelato para formação do óxido de cobre (II).

A Figura 11, apresenta as curvas TGA, DTG e DTA para amostra $\text{Cu}(\text{HQ})_2$ e submetida a análise térmica na razão de aquecimento de 10 °C min^{-1} em atmosfera de ar sintético.

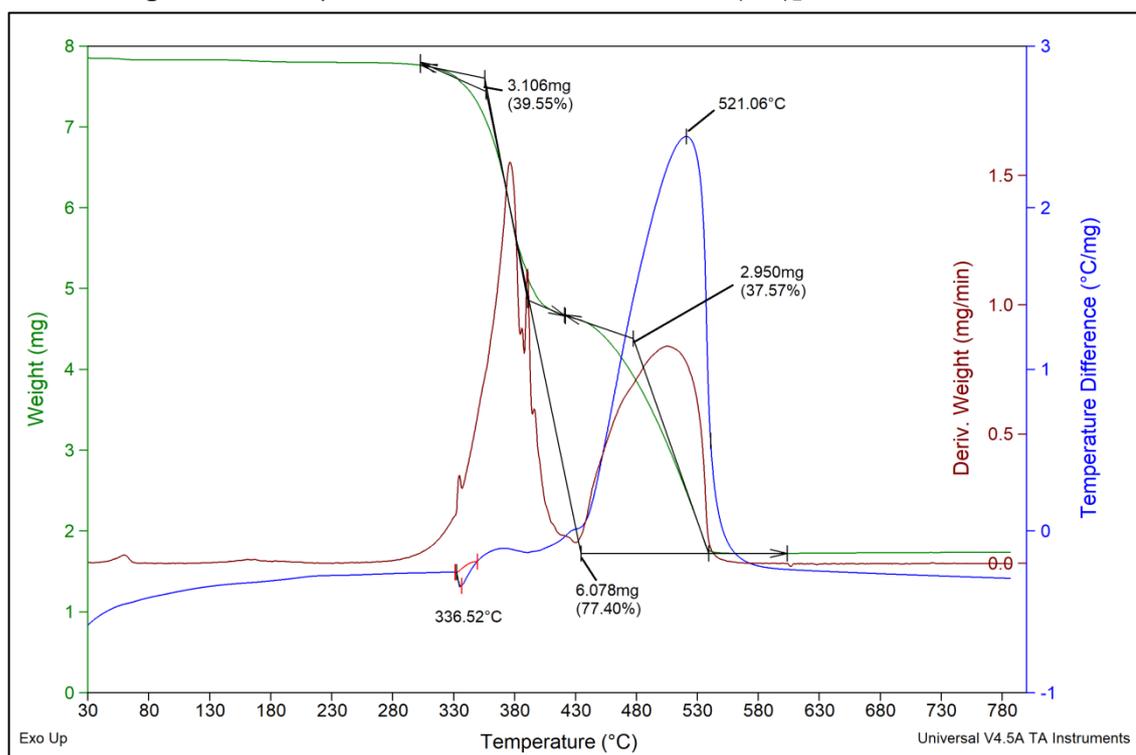
Figura 11 - Comportamento térmico da amostra $\text{Cu}(\text{HQ})_2$ à 10 °C min^{-1} em ar



Fonte: Autoria própria (2019).

Observa-se uma perda de massa de 5,792 mg (80,03%) na faixa de 288 a 503 °C, na curva DTA o pico exotérmico em 475,09 °C é dado pela decomposição oxidativa do composto ausente de água. Na curva TGA observa-se dois picos que ocorrem à decomposição, mais será tratado como uma única etapa pela complexidade de analisar os dados. Na ampliação da curva DTA mostra um pico exotérmico em 327,9 °C que se dá ao início da decomposição oxidativa e em 332,1 °C existe um pico endotérmico que é atribuído à fusão da amostra.

Figura 12 - Comportamento térmico da amostra $\text{Cu}(\text{HQ})_2$ à $20\text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$ em ar



Fonte: Autoria própria (2019).

A Figura 12, apresenta as curvas TGA, DTG e DTA para amostra $\text{Cu}(\text{HQ})_2$ e submetida a análise térmica na razão de aquecimento de $20\text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$ em atmosfera de ar sintético.

A decomposição térmica começa em 299,6 a $565\text{ }^\circ\text{C}$ com perda de massa de 6,078 mg, até essa temperatura não forma nem um patamar mostrando que a amostra não contém água em sua composição, é possível avistar um pico endotérmico em $336,5\text{ }^\circ\text{C}$ dado a fusão do composto, pela razão de aquecimento ser maior não é possível ver o pico exotérmico como na Figura 10 e Figura 11, analisando a curva DTA observa-se um pico exotérmico em $521,1\text{ }^\circ\text{C}$, como não forma um patamar estável a decomposição oxidativa será tratada com apenas uma etapa

Nas amostras de $\text{Cd}(\text{HQ})_2$, o primeiro pico da curva DTA, foi associada a saída de água, com o aumento da taxa de aquecimento ocorre um deslocamento do pico para temperaturas maiores. Nas amostras de $\text{Cu}(\text{HQ})_2$, não foi possível avistar a perda de água. Por meio dos cálculos determinou-se a presença de água no composto de $\text{Cd}(\text{HQ})_2$ sendo igual a dois.

Na Tabela 2 é exposto os dados das curvas TGA e DTA para as amostras de $\text{Cd}(\text{HQ})_2$ e $\text{Cu}(\text{HQ})_2$ respectivamente.

Tabela 2 - Dados das curvas TGA e DTA (Ar sintético) para amostras de $\text{Cu}(\text{HQ})_2$ e $\text{Cd}(\text{HQ})_2$

Amostra	Razão de Aquecimento	Massa inicial (mg)	TG Δm (mg)	T (°C)	DTA	
					End. (°C)	Exo. (°C)
$\text{Cd}(\text{HQ})_2$	5 °C min ⁻¹	7,387	-0,6332	84,0 – 130,0	126,6	-
			-0,2334	130,0 – 360,0	-	-
			-4,2810	360,0 – 485,0	-	441,0
	10 °C min ⁻¹	7,321	-0,6127	86,0 – 140,2	136,4	-
			-0,2531	140,2 – 371,4	-	-
			-4,2260	371,4 – 497,0	-	462,8
20 °C min ⁻¹	7,391	-0,6350	97,0 – 156,6	147,6	-	
		-0,2465	156,6 – 382,0	-	-	
		-4,3250	382,0 – 564,2	-	498,6	
$\text{Cu}(\text{HQ})_2$	5 °C min ⁻¹	7,402	-	-	-	325,2
			-	-	328,8	-
			-5,7920	288,0 – 500,0	-	439,0
	10 °C min ⁻¹	7,240	-	-	-	327,9
			-	-	332,1	-
			-5,7920	288,0 – 500,0	-	475,1
20 °C min ⁻¹	7,853	-	-	336,0	-	
		-	-	-	-	
		-6,0780	299,6 – 565,0	-	521,1	

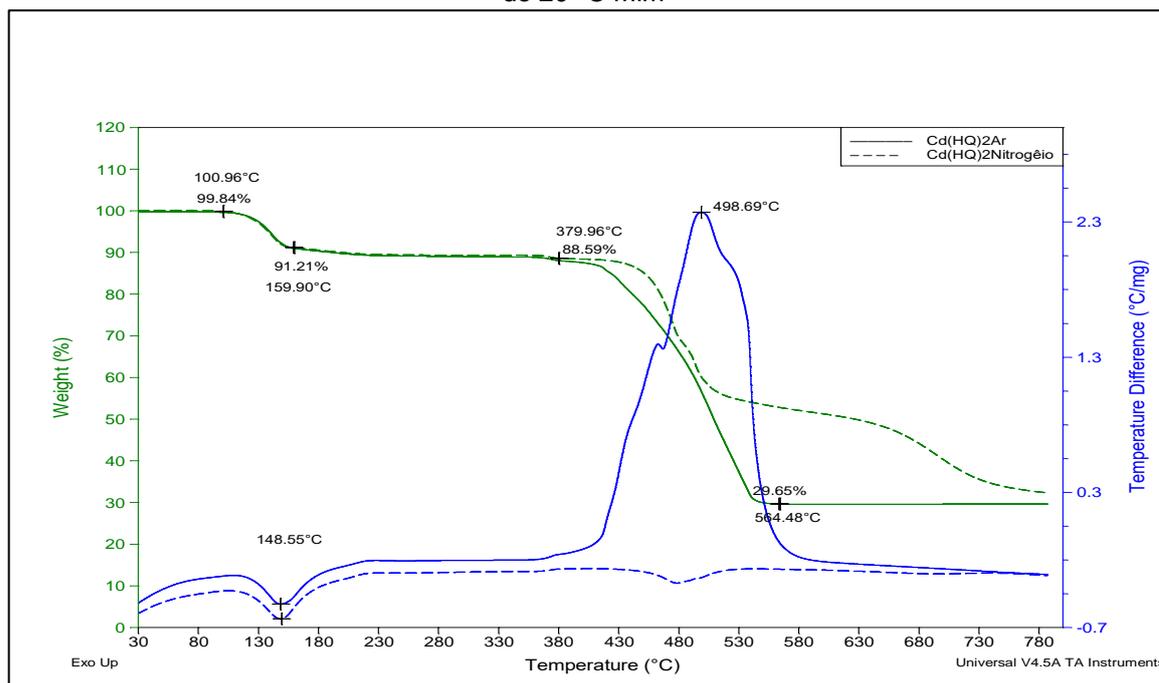
Fonte: Autoria Própria (2019).

As Figura 13 e Figura 14 apresentam as curvas TGA e DTA para amostras de $\text{Cd}(\text{HQ})_2$ e $\text{Cu}(\text{HQ})_2$ submetidas a comparação da atmosfera inerte e oxidante mantendo-se a razão de aquecimento a 20 °C min⁻¹, assim podendo obter o comportamento térmico das amostras.

Com base na Figura 13 observa-se que até a temperatura de 379 °C que para ambas as atmosferas estudadas a perda de massa é semelhante, no entanto, a partir dessa temperatura o comportamento térmico difere em virtude da mudança de atmosfera.

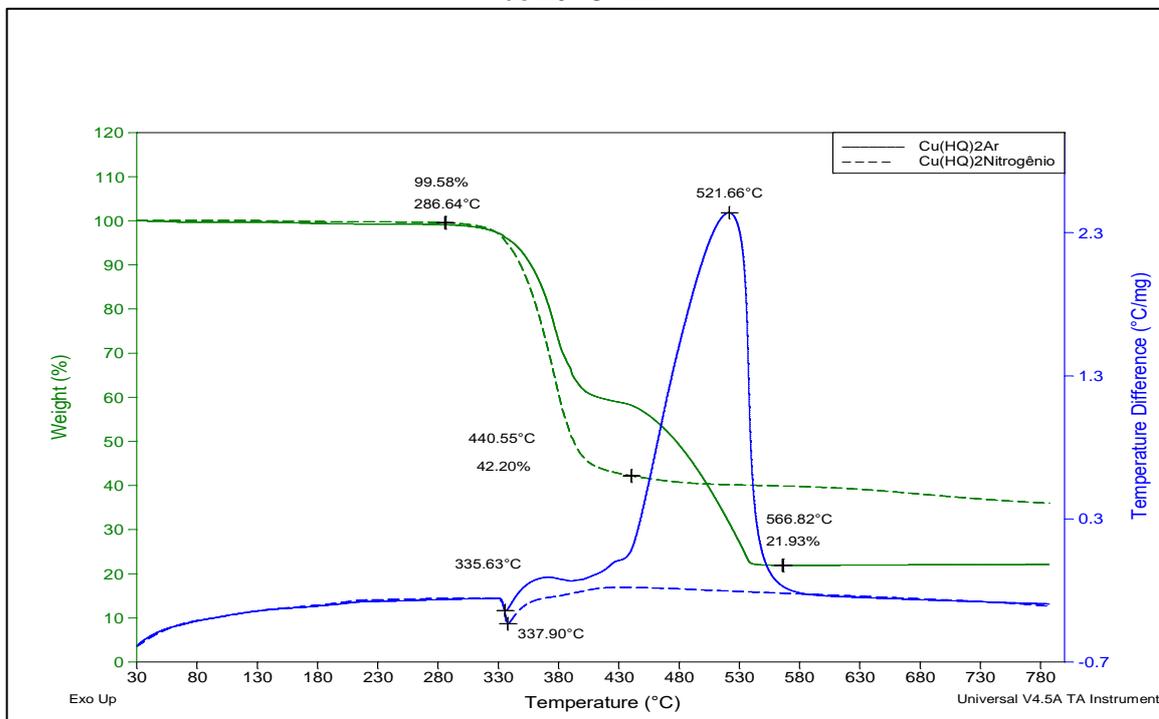
Na Figura 14, o comportamento térmico até 286 °C mantenha-se parecido, a partir desta temperatura os comportamentos são diferentes em razão da mudança da atmosfera. Observa-se que a decomposição térmica não foi completa até a temperatura estudada para ambos os compostos.

Figura 13 - Curvas de $\text{Cd}(\text{HQ})_2$ em atmosfera de Ar sintético e Nitrogênio na razão de aquecimento de $20\text{ }^\circ\text{C}\text{ min}^{-1}$



Fonte: Autoria própria (2019).

Figura 14 - Curvas de $\text{Cu}(\text{HQ})_2$ em atmosfera de Ar sintético e Nitrogênio na razão de aquecimento de $20\text{ }^\circ\text{C}\text{ min}^{-1}$



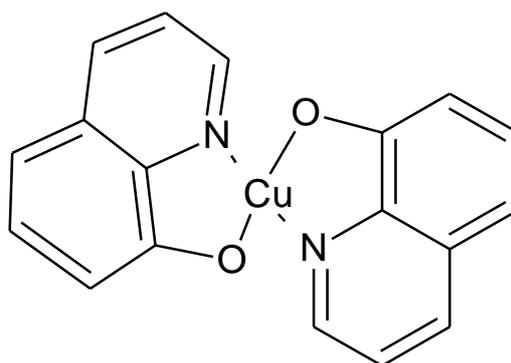
Fonte: Autoria própria (2019).

5.5 GEOMETRIAS PROPOSTAS DOS QUELATOS DE $\text{Cu}(\text{HQ})_2$ E $\text{Cd}(\text{HQ})_2$

Segundo Housecroft, C. E, Sharpe, A. G (2013) em toda química do cobre (II), são observadas distorções Jahn-Teller conforme prevista para íons d^9 octaedro, os complexos que contem ligantes N e O doadores são muito comuns, e os números de coordenação 4, 5 e 6 predominam, exemplos de quadrado planares são $[\text{Cu}(\text{ox})_2]^{2-}$; $[\text{Cu}(\text{en})(\text{NO}_3\text{-O})_2]$.

No final da decomposição térmica é possível observa a formação do CuO , então propondo que pela falta de evidencia de água na amostra, uma possível geometria para o composto $\text{Cu}(\text{HQ})_2$ é a quadrado planar conforme a Figura 15, o composto apresentam ligantes de N e O.

Figura 15 - Estrutura proposta para o quelato de cobre

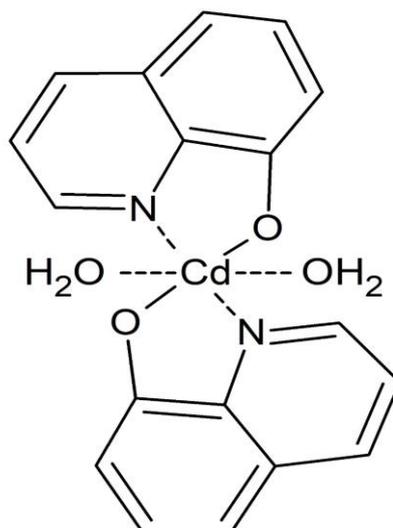


Fonte: Autoria própria (2019).

De acordo com Housecroft, C. E, Sharpe, A. G (2013), em soluções de NH_3 está presente o $[\text{Cd}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$, tetraédrico, porem em concentrações maiores forma-se $[\text{Cd}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$. Pela falta de energia do campo ligante do Cd^{2+} (d^{10}) observa-se uma variedade de geometria, números de coordenação 4, 5 e 6 são mais comuns. Exemplos da forma octaedra é elementos como $[\text{Cd}(\text{en})_3]^{2+}$ e $[\text{CdCl}_6]^{4-}$.

A estrutura do $\text{Cd}(\text{HQ})_2$ após ser analisada e identificado tanto no FTIR quanto na Análise Térmica a presença de água. É proposto o composto na Figura 16.

Figura 16 - Estrutura proposta para o quelato de cádmio



Fonte: A autoria própria (2019).

6 CONSIDERAÇÕES FINAIS

O método de precipitação química mostrou ser eficiente para formação dos quelatos de cádmio e cobre, onde foram caracterizados por FTIR, DRX, MEV e análise térmica.

Os dados das análises apontam que os quelatos de cádmio (II) e cobre (II) apresentam estruturas diferentes, onde o $\text{Cu}(\text{HQ})_2$ apresenta forma quadrado planar enquanto o composto $\text{Cd}(\text{HQ})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ tem a forma de um octaedro.

Pelo estudo da decomposição térmica observou-se que os quelatos reagem diferentes em razão da atmosfera e da taxa de aquecimento, na atmosfera inerte não foi possível identificar o produto final, apenas na atmosfera oxidante obteve-se o óxido final.

Os quelatos foram estudados e caracterizados extraindo várias informações, são dados importantes para futuros trabalhos com a 8-hidroxiquinolina, e possíveis aplicações e caracterização dos óxidos de cádmio (II) e cobre (II), que são muito empregados na indústria eletrônica.

REFERÊNCIA

ALBERT, B. A.; PHILLIPS, J. N. **Ionization Constants of Heterocyclic Substances**. Journal of the Chemical Society n. 1294, p. 1294–1304, 1948.

AMENT, L. J. P.; VEENENDAAL, M. VAN; DEVEREAUX, T. P.; HILL, J. P. **Resonant Inelastic X-ray Scattering Studies of Elementary Excitations**. , 2018.

ASH, M.; ASH, I. Handbook of Preservatives. New York: Synapse Information Resources, Inc., 2004

BAIRD, C. **Química Ambiental**. Editora BOOKman, 2ª ed, p. 450-461, 2002.

BRAGG, W. H.; BRAGG, W. L. **The Reflection of X-rays by Crystals Article cited in : , , n. July, 1913.**

CHINCHILLA, R.; NAJERA, C. The Sonogashira reaction: a booming methodology in synthetic organic chemistry. **Chemical reviews**, v. 107, n. 3, p. 874—922, 2007.

CLEMENTINO, E.; VALÉRIA, M.; VELASCO, R.; MATOS, R. Análise térmica aplicada à cosmetologia. **Revista Brasileira de Ciências Farmacêuticas**, v. 43, n. 3, 2007.

COLLIN, G; DECHEMA, V; HOKE, H. Quinoline And Isoquinoline. **Federal Republic of Germany**. Frankfurt, 2012.

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

EVERHART, T. E.; THORNLEY, R. F. M. **Wide-Band Detector For Micromicroampere Low-Energy Electron Currents**. Journal Of Scientific Instruments. p. 246–248, 1960.

EWIG, G. W. **Métodos Instrumentais de Análise Química**. 1ª ed ed. 1972.

FAQUIM, E. S. Estudo da Determinação de Cobre por Análise por Diluição Isotópica Subestequiométrica. **Dissertação** (Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares Autarquia) Autarquia Associada a Universidade de São Paulo, São Paulo, 1994.

FINK, J.; SCHIERLE, E.; WESCHKE, E.; GECK, J. **Resonant Elastic Soft X-Ray Scattering**. , 2012.

FLEISCHER, M; CABRI, L. J; CHAO, G. Y; PABST, A. **New Mineral Names. American Mineralogist**, v. 65, p. 808-814, 1980.

FRNRSCNR, M.; CHEO, L. J. C. G. Y.; PABST, A. **NEW MINERAL NAMES** *. , v. 65, n. 1979, p. 808–814, 1980.

FTHENAKIS, V. M. **Life Cycle Impact Analysis Of Cadmium In Cdte. PV Production**, v. 8, p. 303–334, 2004.

GOLDSTEIN, G. I.; NEWBURY, D. E.; ECHLIN, P.; JOY, D. C.; FIORI, C.; LIFSHIN, E. **Scanning Electron Microscopy And X-Ray Microanalysis**. Plenum Press, New York, 1981.

HAMMOND, C. R. **The Elements, in Handbook of Chemistry and Physics** 81st edition, 2004.

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.

HOFFMANN, R; BEIER, B. F; MUETTERTIES, E. L; ROSSI, A. R. Seven-Coordination. A Molecular Orbital Exploration of Structure, Stereochemistry, and Reaction Dynamics. **American Chemical Society**, v. 16, n. 3, p. 511–522, 1977.

HOLLER, F. J.; SKOOG, D. A.; CROUCH, S. R. **Princípios de Análise Instrumental**. 6ª edição ed. São Paulo, 2009.

HOUSECROFT, CATHERINE E.; SHARPE, ALAN G. **Química Inorgânica: v.2**. 4 ed. Rio de Janeiro: LTC, 2013.

IONASHIRO, M. Giolito: **Princípios Básicos da Termogravimetria e Análise Térmica Diferencial/ Calorimetria Exploratória Diferencial**. v. 1, n. 5, p. 561–563, 2004.

KAUPP, M. Non-VSEPR^o. **Structures and Bonding in d Systems**. Institut fur **Anorganische Chemie**, v. 40, p 3534 - 3545, 2001.

LEÃO, M. F.; CLAUDIO, J.; PINO, D. Aprendizagem Significativa em Revista/Meaningful Learning Review – V7(2), pp. 01-17, 2017. , v. 7, n. 2, p. 1–17, 2017.

LEE, J. D. **Química Inorgânica: Um Novo Texto Conciso**. 3^a ed, 1980.

LEITE, E. R.; WEBER, I. T.; LONGO, E.; VARELA, J. A. A New Method to Control **Particle Size and Particle Size Distribution of SnO₂ Nanoparticles for Gas Sensor Applications** **. n. 13, p. 965–968, 2000.

LEITE, J. G. **Aplicação das Técnicas de Espectroscopia FTIR e de Micro Espectroscopia Confocal Raman à Preservação do Património**. Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto, Porto, 2008.

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

MANNHEIMER, W. A. **Microscopia Dos Materiais - Uma Introdução**. E-papers Serviços Editoriais, Rio de Janeiro, 2002.

MARTINS, R. A. **A Descoberta dos Raios X: O Primeiro Comunicado de Rontgen**. Revista Brasileira de Ensino de Física. v. 20, n. 4, 1998.

MEIJA, J.; COPLEN, T. B.; BERGLUND, M.; et al. **Atomic Weights Of The Elements 2013** (IUPAC Technical Report). , v. 88, n. 3, p. 265–291, 2016.

MONTES, V. A; POHL, R; SHINAR, J; ANZEBACHER, P. J. **Effective Manipulation of the Electronic Effects and Its Influence on the Emission of 5-Substituted Tris(8-quinolinolate) Aluminum ACHTUNG TRENNUNG(iii) Complexes**. Full Paper , p. 4523–4535, 2006.

NAGATANI, T.; SAITO S.; SATO, M.; YAMADA, M. **Development Of An Ultra High Resolution Scanning Electron Microscope By Means Of A Field Emission Source And Inlens System**. Scanning Microscopy. v.11, 901-909, 1987.

NAKAMOTO, KAZUO. **Infrared Spectra Of Inorganic And Coordination Compounds**. 2 ed. New York:, Wiley, 1963.

OLIVEIRA, I. M.; SILVA, M. J. S. F.; TÓFANI, S. F. B. Aula 9 - **Equilíbrio De Complexação**. Universidade Federal de Minas Gerais, Minas Gerais, p. 1–22, 2009.

PAVIA, Donald L.; LAMPMAN, Gary M.; KRIZ, George S.; VYVYAN, James R. **Introdução à Espectroscopia**. 4. ed. São Paulo: Editora Cengage Learning, 2010.

PHILLIPS, J. P. **The Reactions Of 8-Quinolinol**. Chemistry Department, University of Louisville, Louisville, p. 271–297, 1955.

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

RETIZLAF, A. **Obtenção De Ferrita De Cobalto Pelo Processo De Síntese E Decomposição Térmica De 8-Hidroxiquinolinatos**. Dissertação (Programa de Pós-Graduação em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos-PPGPT) Universidade Tecnológica Federal do Paraná-UTFPR, Pato Branco, 2019.

SANTOS, J. E. **Preparação, Caracterização e Estudos Termoanalíticos de Bases de Schiff Biopoliméricas e seus Complexos de Cobre**. Dissertação (Programa de Pós-Graduação em Química) Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2004.

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

SHARMA, H.; RAWAL, N.; MATHEW, B. B. Cadmium: **Toxicity effect and its mechanism**. Department of Biotechnology, p. 1–5, Karnataka, 2015.

SHRIVER, D. F.; ATKINS, P. W. **Química Inorgânica**. , p. 808, 2003.

VOGEL, A. I. **Análise Química Quantitativa**. 6^a ed. ed. Rio de Janeiro: LTC, 2002.

WAGNER, C. C.; CALVO, S; TORRE, M. H.; BARAN, E. J.; **Vibrational Spectra Of Clioquinol And Its Cu(II) Complex**. Journal Of Raman Spectroscopy J. Raman Spectrosc; 38: 373–376, 2007.

WATT, I. M. **The Principles and Practice of Electron Microscopy**. Cambridge University Press, 2 ed., New York, 1997.

WELLS, A. F. **Structural Inorganic Chemistry**, 5th ed., Clarendon, Oxford, 1984.

YANG, A. M. et al. **Copper Doped Eumno 3: Synthesis, Structure And Magnetic Properties**. RSC Adv., v. 6, n. 17, p. 13928–13933, 2016

ZANGARO, G. A. C.; ZOREL JR., H. E. **Preparação, Caracterização E Decomposição Térmica De 8-Hidroxiquinolinatos Para Obtenção De Ceo₂**. Sodebras, v. 138, p. 127–148, 2017.

ZOREL, H. E. **PbTiO₃ Preparation Through Coprecipitation Methods.**, n. C, p. 621–623, 2001.