

**UNIVERSIDADE TECNOLÓGICA FEDERAL DO PARANÁ**

**DEPARTAMENTO DE QUÍMICA**

**CURSO DE BACHARELADO EM QUÍMICA**

**LUIZ FELIPE POMPERMAIER**

**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE ÓXIDOS DE CÉRIO E DE  
COBALTO OBTIDOS POR DECOMPOSIÇÃO TÉRMICA DE  
QUELATOS COPRECIPITADOS**

**TRABALHO DE CONCLUSÃO DE CURSO**

**PATO BRANCO  
2017**

MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO  
UNIVERSIDADE TECNOLÓGICA FEDERAL DO PARANÁ  
CAMPUS PATO BRANCO  
CURSO DE QUÍMICA BACHARELADO

LUIZ FELIPE POMPERMAIER

**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE ÓXIDOS DE CÉRIO E DE  
COBALTO OBTIDOS POR DECOMPOSIÇÃO TÉRMICA DE  
QUELATOS COPRECIPITADOS**

PATO BRANCO

2017

**LUIZ FELIPE POMPERMAIER**

**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE ÓXIDOS DE CÉRIO E DE  
COBALTO POR DECOMPOSIÇÃO TÉRMICA DE QUELATOS  
COPRECIPITADOS**

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: Prof. Tiago Favero

PATO BRANCO

2017

## TERMO DE APROVAÇÃO

O trabalho de diplomação intitulado SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE ÓXIDOS DE CÉRIO E DE COBALTO OBTIDOS POR DECOMPOSIÇÃO TÉRMICA DE QUELATOS COPRECIPITADOS foi considerado APROVADO de acordo com a ata da banca examinadora N°2.2.2017-B de 2017.

Fizeram parte da banca os professores.



Henrique Emilio Zorel Júnior



Leandro Zatta



Raquel Dalla Costa da Rocha

## **AGRADECIMENTOS**

Antes de tudo, gostaria de agradecer ao meu orientador, Henrique, pela sugestão do tema que me agradou tanto, e por toda a ajuda durante todo o trabalho, juntamente ao meu co-orientador, Tiago.

Em seguida, os agradecimentos devem ir a meus pais, os quais me ajudaram muito durante minha formação como pessoa e profissional, sem vocês eu não seria quem sou hoje.

Aos meus amigos também devo agradecer, pois vocês também me ajudaram a ser quem sou hoje, além de estarem sempre ao meu lado quando precisei de consolo ou então quando estava triste, pra baixo com sono e irritado.

Aos professores da universidade, os que me mostram o exemplo a se seguir e aqueles que mostraram o exemplo a não se seguir também.

A todos vocês, o meu muito obrigado é pouco, mas mesmo assim vocês o têm.

## EPÍGRAFE

“É somente através do método científico que podemos combater a ignorância da fé.”

Luiz Felipe Pompermaier

## RESUMO

Pompermaier, Luiz Felipe. **Síntese e caracterização de óxidos de cério e de cobalto obtidos por decomposição térmica de quelatos coprecipitados**. 2017. 27 f. Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação) – Química Bacharelado. Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Pato Branco, 2017.

Neste trabalho são apresentados os resultados da síntese e caracterização de óxidos mistos de cério e de cobalto, obtidos pela decomposição térmica de 8-hidroxiquinolinatos coprecipitados. Os 8-hidroxiquinolinatos foram coprecipitados em meio aquoso de ácido acético, com elevação do pH pela adição de solução aquosa de amônia. Os coprecipitados foram caracterizados por difratometria de raios X (DRX) que indicou a coprecipitação do excesso de 8-hidroxiquinolina, e, por espectroscopia vibracional de absorção na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR), que indicou a complexação dos metais caracterizados pelas bandas de absorção M-O e M-N. O estudo do comportamento térmico realizado por termogravimetria (TGA) e análise térmica diferencial (DTA) indica que, após a eliminação do excesso de ligante, o coprecipitado se decompõe em apenas uma etapa de perda de massa indicada pela curva TGA em 371,58 °C, em função da decomposição oxidativa do quelato, indicada pelo pico exotérmico intenso na curva DTA. Estudos realizados em mufla indicam que a mistura dos óxidos  $\text{CeO}_2$  e  $\text{CoO} \cdot \text{Co}_2\text{O}_3$  (espinélio de cobalto) foi obtida em 500 °C e que a cristalinidade aumenta com o aumento da temperatura, comprovado por DRX.

**Palavras-chave:** 8-hidroxiquinolina, Óxido de Cério(IV), Óxido de Cobalto(II,III), TGA/DTA.

## ABSTRACT

Pompermaier, Luiz Felipe. **Synthesis and characterization of cerium and cobalt oxides obtained by thermal decomposition of coprecipitated chelates.** 2017. 27 f. Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação) – Química Bacharelado. Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Pato Branco, 2017.

In this work the results of the synthesis and characterization of mixed oxides of cerium and cobalt, obtained by thermal decomposition of coprecipitated 8-hydroxyquinolines are presented. The 8-hydroxyquinolines were coprecipitated in aqueous acetic acid medium, with elevation of the pH by the addition of aqueous ammonia solution. The co-precipitates were characterized by X-ray diffractometry (XRD) which indicated coprecipitation of the excess ligand, and, by Fourier-transform infrared absorption spectroscopy (FTIR), which indicated the complexation of the metals characterized by absorption bands M-O and M-N. The thermal behavior study realised by thermogravimetry (TGA) and differential thermal analysis (DTA) indicate that, following the elimination of excess ligand, the coprecipitate decomposes into only one mass loss step indicated by the TG curve at 371.58 °C, as a function of the oxidative decomposition of the chelate, indicated by the intense exothermic peak in the DTA curve. Studies carried out in muffle indicate that the mixture of oxides CeO<sub>2</sub> and CoO.Co<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (cobalt spinel) was obtained at 500 °C and that crystallinity increases with increased temperature, provided by XRD.

**Keywords:** 8-hydroxyquinoline, Cerium (IV) Oxide, Cobalt (II,III) Oxide, TGA/DTA.

## SUMÁRIO

<b>1</b>	<b>INTRODUÇÃO.....</b>	<b>1</b>
<b>2</b>	<b>OBJETIVOS .....</b>	<b>3</b>
2.1	OBJETIVOS GERAIS .....	3
2.2	OBJETIVOS ESPECIFICOS .....	3
<b>3</b>	<b>REFERENCIAL TEÓRICO .....</b>	<b>4</b>
3.1	ÓXIDO DE COBALTO(II,III).....	4
3.2	ÓXIDO DE CÉRIO(IV) .....	5
3.3	ROTAS DE SÍNTESE .....	5
3.4	8-HIDROXIQUINOLINA.....	7
<b>4</b>	<b>MATERIAIS E MÉTODOS.....</b>	<b>8</b>
4.1	PREPARO DO COMPLEXO E DO ÓXIDO .....	8
4.2	CARACTERIZAÇÃO.....	9
<b>5</b>	<b>RESULTADOS E DISCUSSÃO.....</b>	<b>11</b>
5.1	COMPLEXO .....	11
5.2	ANÁLISE TÉRMICA .....	13
5.3	ÓXIDO .....	14
<b>6</b>	<b>CONSIDERAÇÕES FINAIS.....</b>	<b>17</b>
	<b>REFERÊNCIAS.....</b>	<b>18</b>

## 1 INTRODUÇÃO

Materiais cerâmicos são substâncias compostas por uma mistura de ligações covalentes, iônicas e metálicas, sendo estes materiais, também, substâncias que, apesar de possuir uma fórmula empírica associada, não possuem estrutura discreta, e sim formada por longas sequências de átomos interconectados (CARTER; NORTON, 2001).

Dentre as várias classes de materiais cerâmicos, se encaixam os óxidos metálicos, os quais, têm ganho grande atenção nas últimas décadas em função de suas várias propriedades, como altos coeficientes de Seebeck<sup>1</sup>, baterias de íon lítio, diferentes graus de condutividade de calor e eletricidade, entre outras propriedades (CARTER; NORTON, 2001; FU et al., 2013).

Para a síntese destes óxidos alguns métodos estão disponíveis, como o método de sol-gel, precursores poliméricos, reação no estado sólido e precipitação química. Dentre todos estes métodos, o método escolhido neste trabalho, foi o da precipitação química por possuir o menor tempo de síntese entre todos e ser relativamente simples (FU et al., 2012; HERNANDEZ; SAGREDO; DELGADO, 2015; YANG et al., 2016). Este método necessita a precipitação química dos cátions metálicos de interesse por um agente quelante e, então, o tratamento térmico do precipitado para remoção da matéria orgânica relacionada ao agente quelante, realizar a oxidação do metal e transforma-lo em óxido (FU et al., 2012).

Os metais Cério e Cobalto têm apresentado propriedades interessantes na forma de óxido como supercondutores, semicondutores e catalisadores (RAVEAU; SEIKH, 2012; ZHANG et al., 2012). Portanto estes são objeto de pesquisa do presente trabalho, e, para suas sínteses serão utilizados em suas formas de nitrato de cério(III) e nitrato de cobalto(II).

Justamente, pelo seu grande potencial de precipitação e seletividade em elevados valores de pH a 8-hidroxiquinolina (8q) foi escolhida para ser o agente precipitante (ZANGARO; ZOREL JR., 2017; ZOREL JR. et al., 2001).

Tendo em vista essas propriedades, tanto do método como do material, o presente trabalho vem propor uma rota de síntese e caracterização dos óxidos dos

---

<sup>1</sup> Coeficiente de Seebeck é um número com unidades de  $V K^{-1}$  e ele indica a capacidade que um material tem de transformar energia elétrica em térmica, e vice-versa (BLUNDELL; BLUNDELL, 2006).

referidos metais, através do método da precipitação química, sendo estes, analisados por métodos instrumentais.

## 2 OBJETIVOS

### 2.1 OBJETIVOS GERAIS

Sintetizar os óxidos de Cério e de Cobalto por meio de precipitação dos cátions com o quelante 8q e posterior decomposição térmica.

### 2.2 OBJETIVOS ESPECIFICOS

- Precipitar os cátions  $Ce^{3+}$  e  $Co^{2+}$  na forma de quelatos com a 8q.
- Caracterizar o quelato por espectroscopia de absorção na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR), Difratometria de Raios X (DRX) e Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).
- Estudar o comportamento térmico dos quelatos coprecipitados sob diferentes razões de aquecimento por Termogravimetria (TGA) e Análise Térmica Diferencial (DTA).
- Obter os óxidos em mufla pelo método de calcinação.
- Analisar a morfologia e cristalinidade dos óxidos por MEV e DRX.

### 3 REFERENCIAL TEÓRICO

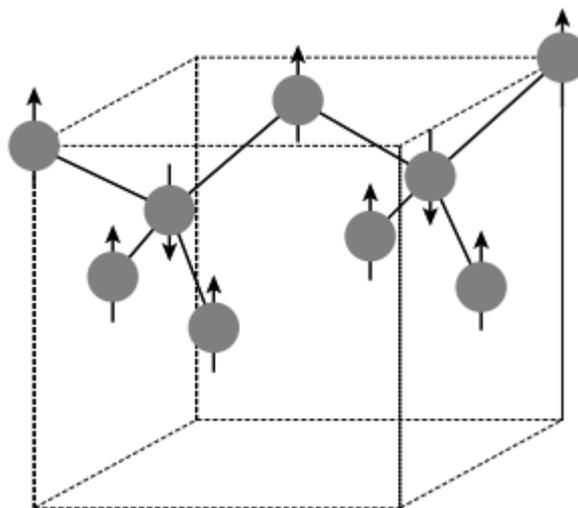
#### 3.1 ÓXIDO DE COBALTO(II,III)

De acordo com Greenwood e Earnshaw (1997) existem apenas dois óxidos de cobalto na natureza, o  $\text{CoO}$  e o  $\text{CoO} \cdot \text{Co}_2\text{O}_3$ , porém é possível encontrar relatos do  $\text{Co}_2\text{O}_3$  sendo utilizado em trabalhos de pesquisa relacionados a oxidação catalítica de compostos orgânicos contendo oxigênio e nitrogênio (ITO; AKITA; INOUE, 1989; STONE; ULIRCH, 1989).

Entre os três óxidos, os óxidos de cobalto(II) e de cobalto(II,III) estabelecem uma reação equilíbrio em torno de  $600\text{ }^\circ\text{C}$  a  $700\text{ }^\circ\text{C}$  sendo favorecido a formação do óxido de cobalto(II,III), porém este equilíbrio pode ser facilmente levado a formação de somente óxido de cobalto(II) acima de  $900\text{ }^\circ\text{C}$  (GREENWOOD; EARNSHAW, 1997).

O óxido de cobalto(II,III), de cor preta e estrutura cúbica de corpo centrado em relação aos íons óxido ( $\text{O}^{2-}$ ), com os íons  $\text{Co}^{2+}$  em estrutura tetraédrica e os  $\text{Co}^{3+}$  em estrutura octaédrica, possui propriedades fortemente antiferromagnéticas, ainda não bem entendidas entre seus íons  $\text{Co}^{2+}$  devido a alta distância entre estes íons ( $\sim 3,5\text{ \AA}$ ) (GREENWOOD; EARNSHAW, 1997; RAVEAU; SEIKH, 2012).

**Figura 1 - Estrutura antiferromagnética dos íons  $\text{Co}^{2+}$ .**



**Fonte:** (RAVEAU; SEIKH, 2012)

Algumas aplicações desse material podem ser encontradas em microeletrônicos, microbaterias, aplicações em catálises, supercondutores, cerâmicas eletrônicas, pigmentos, entre varias outras (AZONANO, 2013).

### 3.2 ÓXIDO DE CÉRIO(IV)

O cério é uma das exceções da família dos lantanídeos, pois ao ser produzido pela sua combustão, ou então pela decomposição térmica de seus sais, o mesmo assume a fórmula  $CeO_2$ , com estado de oxidação 4+, diferente da maioria dos lantanídeos que assumem estado de oxidação 3+ com fórmula  $Ln_2O_3$  ( $Ln = La, Nd, Pm, Sm, Eu, Gd, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu$ ). Da mesma forma, sua estrutura também difere da assumida normalmente pelos elementos mais leves de sua família, sendo cúbica, como a da fluorita (GREENWOOD; EARNSHAW, 1997; PATNAIK, 2003).

Também chamado de céria, o oxido de cério(IV) pode ser encontrado na forma de um pó branco, quando puro, amarelo pálido em concentrações analíticas, e, ainda pode apresentar coloração avermelhada quando junto de outros lantanídeos (GREENWOOD; EARNSHAW, 1997; PATNAIK, 2003).

A céria também pode apresentar defeitos em sua estrutura acima de 700 °C, podendo variar entre  $CeO_{1,5}$  a  $CeO_2$ , isso implica que até dois  $Ce^{4+}$  devem ser reduzidos a  $Ce^{3+}$  para compensar a carga do oxigênio removido (GREENWOOD; EARNSHAW, 1997; HAYES; STONEHAM, 2004). Por esse motivo, a céria pode ser utilizada como recobrimento de cerâmicas, materiais refratários, semicondutores, catodos, capacitores, catalisador, diluente em combustível nuclear, entre outras aplicações (PATNAIK, 2003).

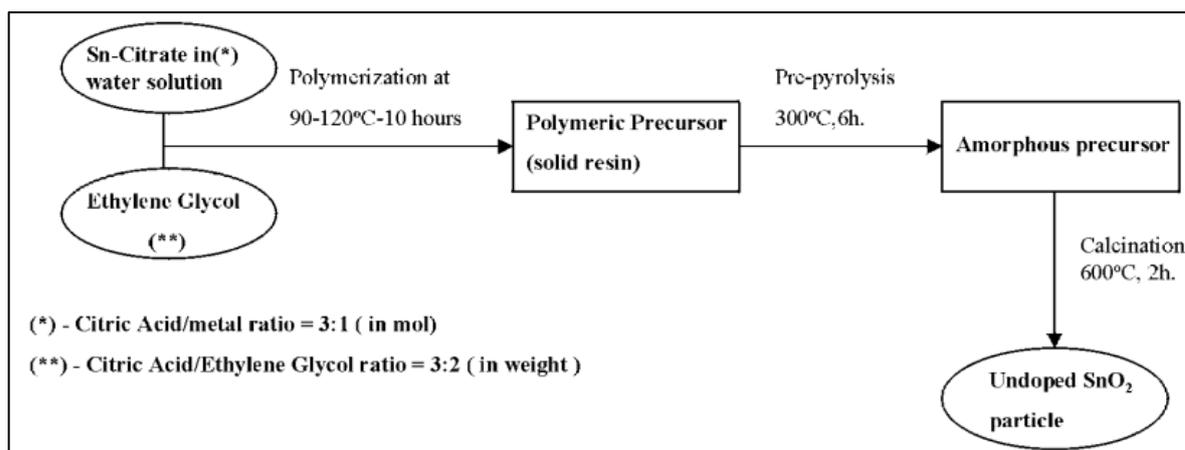
### 3.3 ROTAS DE SÍNTESE

Quando se fala em óxidos metálicos existem algumas rotas de síntese possíveis, e algumas variações das mesmas, entre elas se encontram reações no estado sólido, o método dos precursores poliméricos e o método da coprecipitação química. Estes, além de diferirem dos reagentes utilizados, diferem também, no tempo de preparo do óxido de interesse (LEITE et al., 2000; TIAN et al., 2008; YANG et al., 2016).

A rota que envolve reações no estado sólido necessita de pulverizações sucessivas e intercaladas do material com intuito de homogeneizar a amostra, após isto a amostra é levada para mufla em temperaturas dependentes do óxido desejado, e, depois de pulverizada novamente, passa por um novo tratamento térmico. O processo todo pode chegar a durar pouco mais de 18 h, porém apresenta simplicidade no preparo (YANG et al., 2016).

A rota dos precursores poliméricos visa formar uma resina sólida a partir da polimerização de citratos metálicos com etilenoglicol, seguido de dois tratamentos térmicos, o primeiro para oxidação da matéria orgânica e o segundo para obtenção de cristalinidade, um fluxograma do processo é mostrado na Figura 2. Novamente, a rota de síntese pode se prolongar por pouco mais de 18 h, tendo esta maior grau de complexidade que a rota anterior (LEITE et al., 2000).

**Figura 2 - Método dos precursores poliméricos.**



**Fonte:** (LEITE et al., 2000)

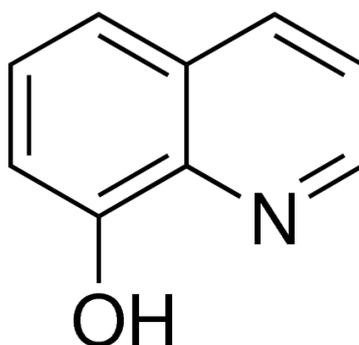
A rota da coprecipitação química envolve a dissolução dos sais metálicos de interesse e a precipitação dos mesmos com a adição de algum agente quelante<sup>2</sup> e elevação de pH, seguido por decomposição térmica da possível matéria orgânica oriunda do quelato. Dependendo da velocidade em que o pH é elevado, e as taxas de aquecimento utilizadas na decomposição térmica, o processo pode se estender por mais de 8 h e possui um grau de complexidade intermediário as rotas anteriores (TIAN et al., 2008; ZANGARO; ZOREL JR., 2017).

<sup>2</sup> Molécula capaz de doar pelo menos dois pares de elétrons a um centro metálico (IUPAC, 2014; LEE, 2008).

### 3.4 8-HIDROXIQUINOLINA

A 8-hidroxiquinolina (8q) é um pó branco de estrutura bicíclica, aromática, que possui um N como heteroátomo em seu anel primário, como mostrado na Figura 3, sua fórmula molecular é  $C_9H_7NO$  e sua massa molar de  $145,16 \text{ g mol}^{-1}$ , seu ponto de fusão varia entre  $73 \text{ }^\circ\text{C}$  e  $75 \text{ }^\circ\text{C}$  e seu ponto de ebulição é igual a  $267 \text{ }^\circ\text{C}$ . A 8q é solúvel em álcool, acetona, solventes orgânicos clorados e aromáticos, porém relativamente insolúvel em água (ALDRICH, [s.d.]; ASH; ASH, 2004).

Figura 3 - Fórmula estrutural da 8q.



Fonte: (ALDRICH, [s.d.])

Em função do par eletrônico livre presente no átomo de nitrogênio da 8q, esta pode ser considerada uma base de Lewis, e, portanto sua função como quelante é notória. Além do nitrogênio, a 8q ainda pode fazer mais uma ligação ao metal, favorecida em meio básico, pois o hidrogênio da hidroxila é abstraído, facilitando a ligação do oxigênio com o metal em questão. Portanto a 8q é um agente quelante bidentado (LEE, 2008).

Além de ser utilizada como quelante lipofílico a 8q também pode ser utilizada, na medicina, como agente bactericida e na agricultura como fungicida, tendo essas propriedades atribuídas, em parte, a sua capacidade de formação de complexos (ALDRICH, [s.d.]; PHILLIPS, 1956).

## 4 MATERIAIS E MÉTODOS

### 4.1 PREPARO DO COMPLEXO E DO ÓXIDO

O preparo do complexo seguiu os passos descritos abaixo.

- a. Foi medida a massa de quantias equimolares dos nitratos metálicos e da 8q, com a 8q estando em excesso de aproximadamente 10%.
- b. Os nitratos metálicos foram dissolvidos em água destilada e a 8q em solução de ácido acético 50%, ambos na menor quantia de solvente possível.
- c. A solução de 8q foi adicionada a solução dos nitratos metálicos sob agitação magnética.<sup>3</sup>
- d. O pH da solução foi elevado, com solução de amônia 10%, até 9 para precipitação.
- e. O precipitado foi filtrado em papel filtro quantitativo, lavado com solução de amônia 1%, para impedir a solubilização, secado em estufa por 60 h a 60°C, e, posteriormente, armazenado em dessecador contendo sílica gel como agente dessecante.
- f. O precipitado seco foi analisado por FTIR, DRX, MEV e TGA/DTA.
- g. Com base nos dados obtidos por TGA/DTA o precipitado foi decomposto em mufla a 5 °C min<sup>-1</sup>, com temperaturas finais de decomposição em 500 °C, 600 °C e 700 °C.
- h. Os óxidos resultantes da decomposição foram analisados por DRX e MEV. Os reagentes utilizados estão especificados na tabela 1.

Tabela 1 - Reagentes e seus respectivos fabricantes a serem utilizados.

Reagente	Fabricante	Pureza (%)
<b>Co(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O</b>	ALPHATEC	98,0
<b>Ce(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O</b>	NEON	99,0
<b>C<sub>9</sub>H<sub>7</sub>NO</b>	NEON	99,0
<b>Ácido Acético</b>	ALPHATEC	98,5
<b>HNO<sub>3</sub></b>	ALPHATEC	65,0

<sup>3</sup> A adição de algumas gotas de ácido nítrico se fez necessária devido à precipitação imediata após adição da 8q à solução dos nitratos metálicos.

<b>NH<sub>4</sub>OH</b>	<b>ALPHATEC</b>	<b>28,2</b>
-------------------------	-----------------	-------------

Fonte: Aatoria própria

Devido à forma como a 8q complexa com os metais, descrita pela equação (1) (PHILLIPS, 1956), para um maior rendimento se faz necessária à adição de alguma base, pois conforme a reação avança há uma acidificação do meio, dessa forma a adição de bases ao meio reacional para elevar o pH da solução, provoca um deslocamento do equilíbrio em direção a formação de produtos.



## 4.2 CARACTERIZAÇÃO

A análise de DRX do complexo foi realizada no modo de varredura contínua com velocidade de  $0,5^\circ \text{ min}^{-1}$  no alcance de  $5^\circ$  a  $90^\circ$ , diferente do óxido, realizado com velocidade de  $2^\circ \text{ min}^{-1}$  no alcance de  $5^\circ$  a  $120^\circ$ . Foi utilizado fonte de radiação  $\text{CuK}\alpha$  de  $1,5418 \text{ \AA}$ , operando a  $40 \text{ kV}$  e  $15 \text{ mA}$ . A análise foi realizada sem preparo secundário da amostra, com o objetivo de determinar a cristalinidade da amostra e a presença de excesso de 8q, no caso do complexo. O equipamento utilizado foi o difratômetro MiniFlex600, de marca Rigaku®.

Da mesma forma, as análises térmicas, não necessitam de preparo secundário da amostra, e, ocorreram, no quelato, sob razões de aquecimento de  $5^\circ \text{ C min}^{-1}$  em atmosfera dinâmica de ar sintético com fluxo de  $100 \text{ mL min}^{-1}$ . As análises termogravimétricas foram realizadas no intervalo de temperatura compreendido entre  $30^\circ \text{ C}$  a  $700^\circ \text{ C}$ , de forma a garantir decomposição total do quelato, além da determinação do comportamento de decomposição do quelato. O equipamento utilizado foi o SDT Q600 da empresa TA Instruments, e o porta amostra de  $\alpha$ -alumina.

A obtenção do óxido em mufla foi realizada com razão de aquecimento  $5^\circ \text{ C min}^{-1}$ , com temperaturas finais de decomposição em  $500^\circ \text{ C}$ ,  $600^\circ \text{ C}$  e  $700^\circ \text{ C}$ . A mufla utilizada foi a F1-1700 da FORTELAB com circulação de ar.

Realizou-se análise por MEV no quelato e no óxido, com auxílio de fita de carbono para afixação da amostra. Esta análise teve por objetivo determinar

tamanho da partícula e morfologia da mesma, sendo utilizado equipamento TM 3000 de marca Hitachi®, sem recobrimento.

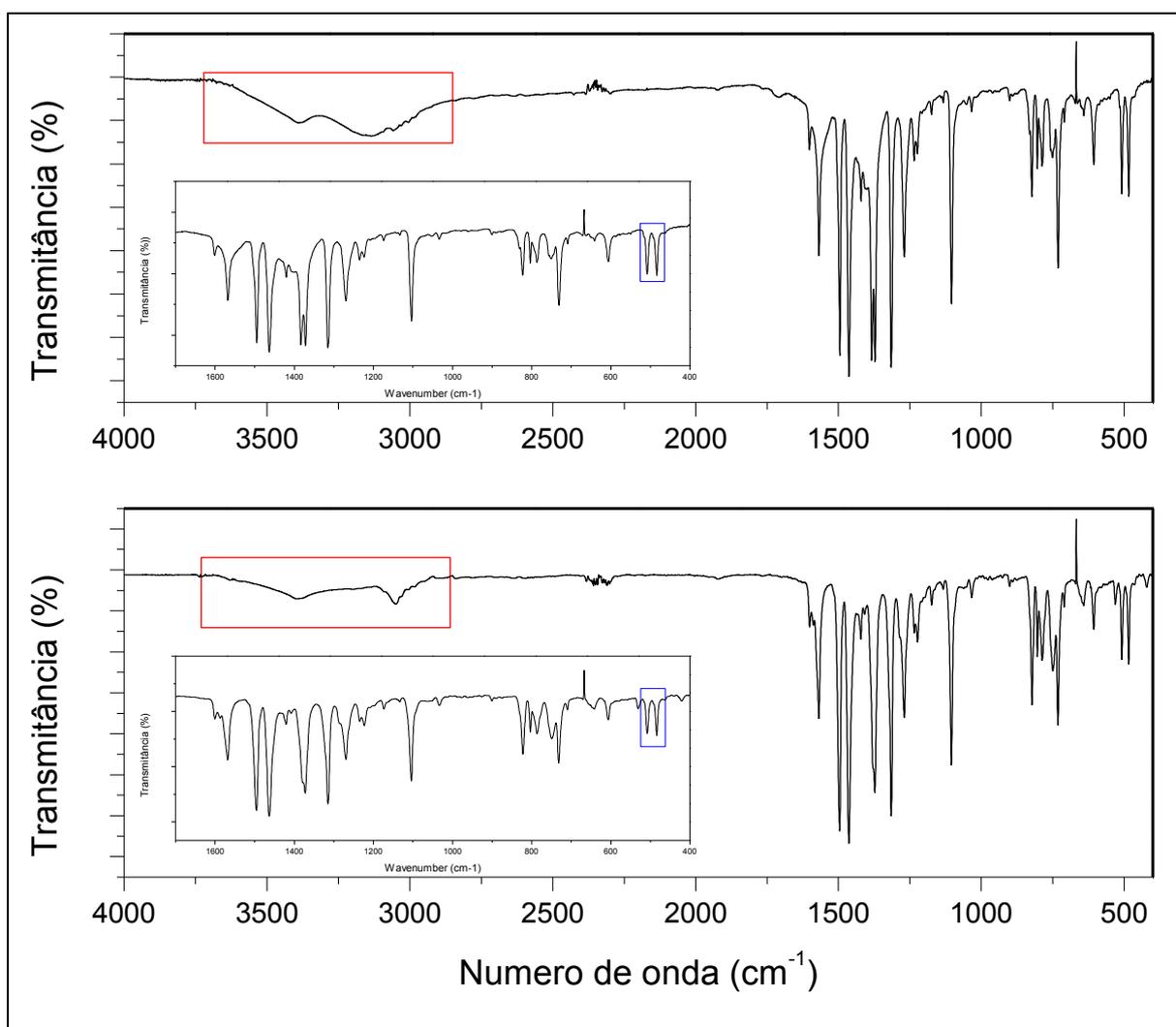
Para a análise de FTIR, no quelato, foi realizado a confecção da pastilha de brometo de potássio (KBr) com concentrações menores que 1‰ previamente a inserção no equipamento. A análise, realizada no intervalo de 4000 a 400  $\text{cm}^{-1}$ , com 2  $\text{cm}^{-1}$  de resolução e, 32 de número de acumulações, 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 COMPLEXO

A Figura 4 mostra análise de FTIR realizada no complexo, a qual indicou a formação do quelato pela presença de sinais de estiramento referente às ligações M-O e M-N de  $500\text{ cm}^{-1}$ . Foi possível também sugerir o excesso de 8q não quelada pela banda de vibração na região de  $3250\text{ cm}^{-1}$  referente ao OH não ligado.

Figura 4 - FTIR obtidos do complexo Ce(8q)3 (acima) (ZANGARO; ZOREL JR., 2017) e do complexo Ce(8q)3.Co(8q)2 (abaixo).

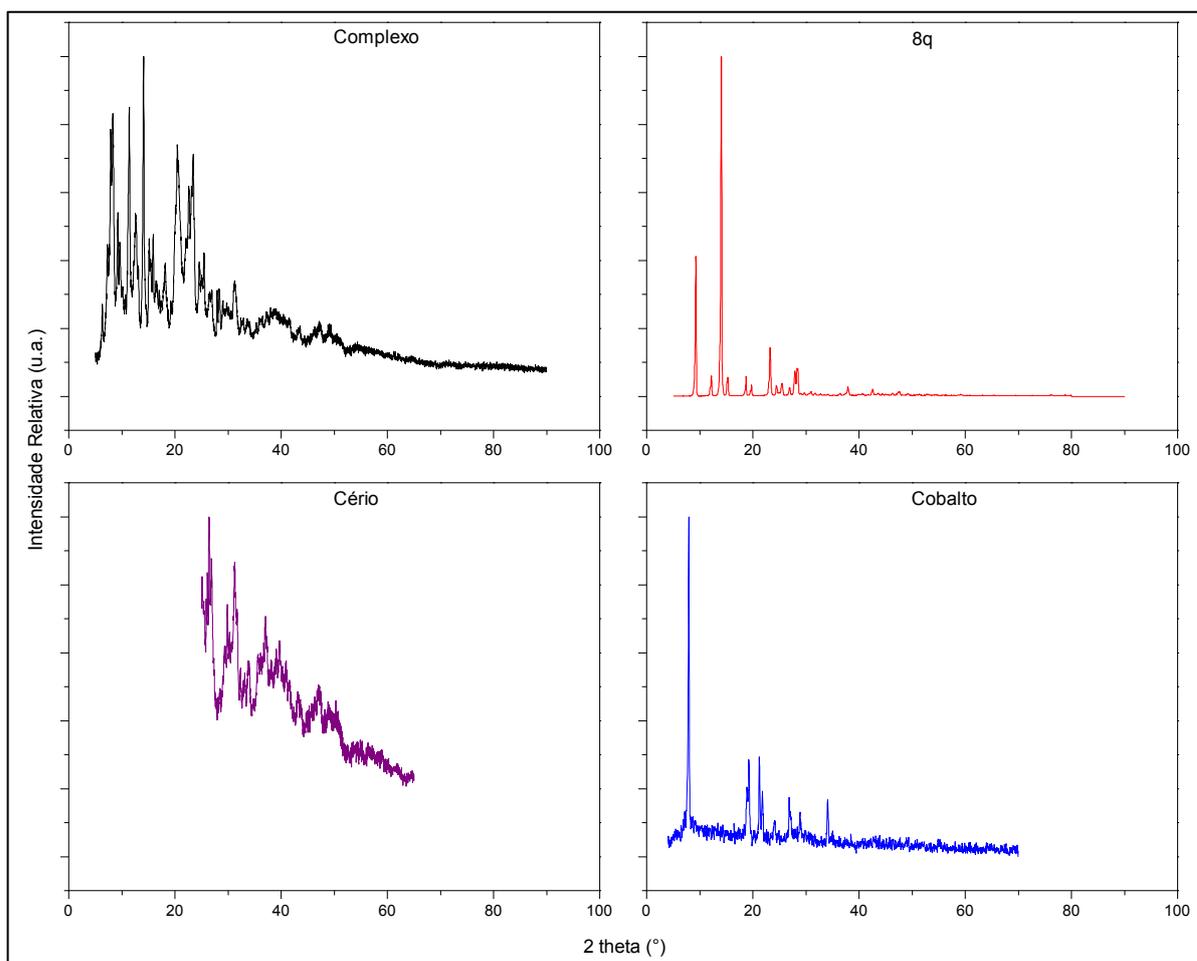


Fonte: Autoria própria

A banda sinalizada pelo quadro vermelho se refere ao excesso de 8q, enquanto o quadro azul indica os estiramentos Ce-O em  $484\text{ cm}^{-1}$  e  $508\text{ cm}^{-1}$ , o sinal a esquerda do quadro azul, em  $531\text{ cm}^{-1}$ , pode ser atribuído ao estiramento Co-O e o sinal em  $421\text{ cm}^{-1}$  foi atribuído ao estiramento Co-N, devido ausência deste sinal no FTIR do  $\text{Ce}(8\text{q})_3$  (SHABAKA et al., 1989; ZANGARO; ZOREL JR., 2017). Os outros sinais são referentes a estiramentos e dobramentos das ligações da 8q, C=C, C-C, C-O, C-N, C=N e C-H, (SHABAKA et al., 1989).

Comparando os difratogramas obtidos a partir do quelato  $\text{Ce}(8\text{q})_3\cdot\text{Co}(8\text{q})_2$  com os difratogramas obtidos da 8q, presentes na figura 5, foi possível confirmar a presença de excesso de 8q, previamente sugerida na análise de FT-IR. Juntamente com o difratograma obtido do  $\text{Co}(8\text{q})_2$  foi possível identificar sua presença na amostra analisada da mesma forma o complexo  $\text{Ce}(8\text{q})_3$  foi identificado.

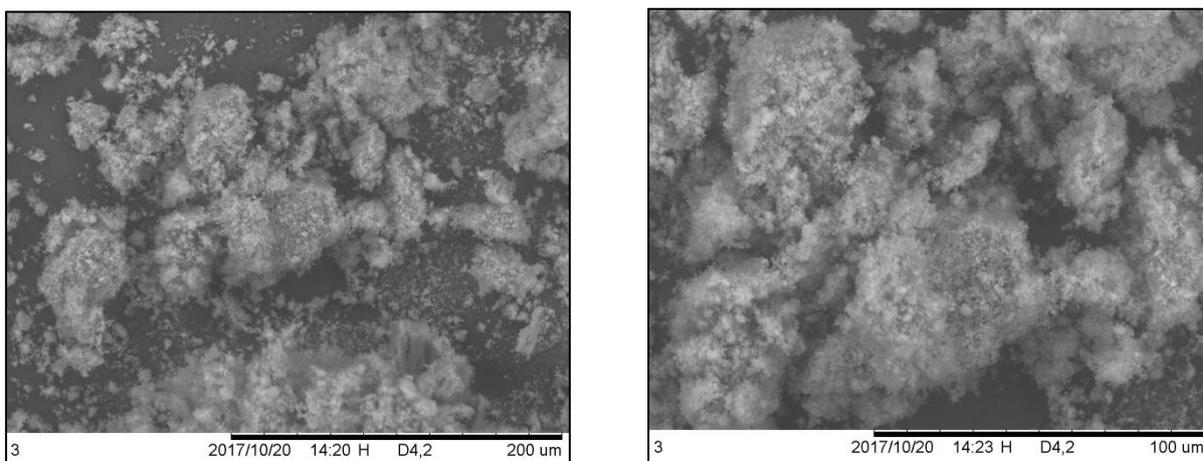
**Figura 5 - Difratogramas de raios X do Complexo (preto), da 8q (Vermelho), do complexo de Cério (roxo) e do complexo de cobalto (azul).**



Fonte: (ZANGARO; ZOREL JR., 2017)

As micrografias, obtidas por MEV e mostradas pela Figura 6, serviram para mostrar a organização das partículas do complexo, e nelas é possível ver que o complexo formou aglomerados de partículas, porém também é possível identificar alguns pontos de partículas separadas do aglomerado, seria possível também, identificar o tamanho destas, porém, o equipamento utilizado, possui limitações quanto as ampliações, e, por esse motivo isso não foi realizado.

**Figura 6 - Micrografias do complexo em ampliações de 500x (esquerda) e 1000x (direita).**

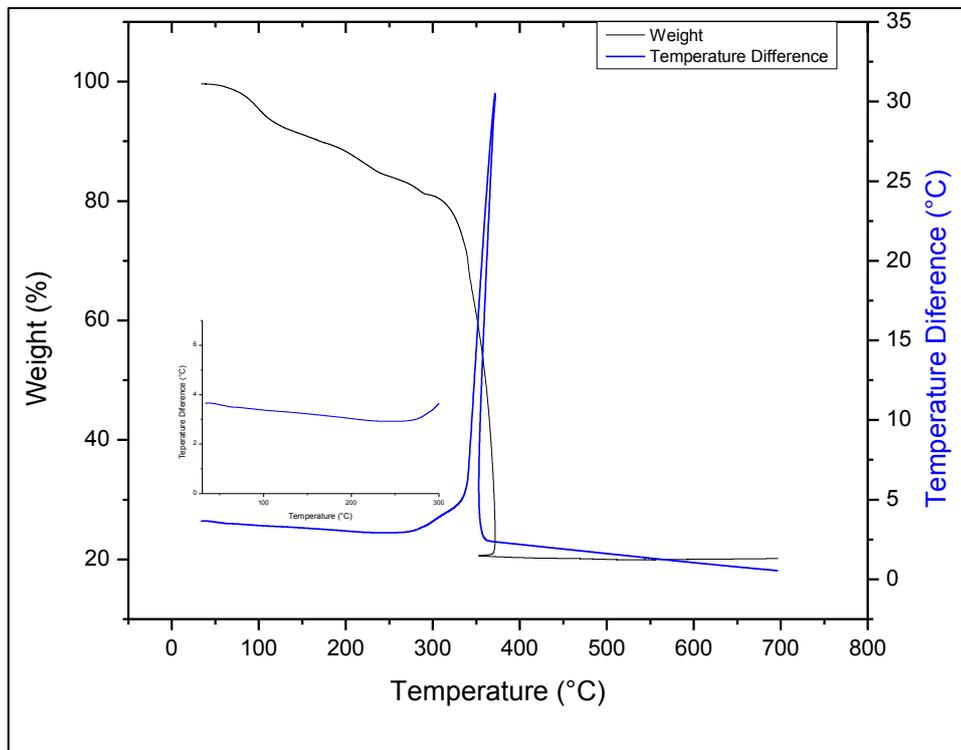


**Fonte: Autoria própria**

## 5.2 ANÁLISE TÉRMICA

A partir do termograma obtido a  $5\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ , foi possível determinar a ausência de água no quelato, uma vez não encontrado nenhum sinal endotérmico na DTA. Juntamente com a ausência de água também foi possível a quantização do excesso de 8q presente, este já mencionado nas análises anteriores (ZOREL JR. et al., 2001).

**Figura 7 - Curvas TGA (preta) e DTA (azul) do coprecipitado obtida 05 °C min<sup>-1</sup> e atmosfera dinâmica de ar sintético.**



**Fonte: Autoria própria.**

É possível notar diversos patamares anteriores à decomposição oxidativa do complexo em 371,58 °C, estes são atribuídos à saída da 8q em excesso, e a existência de múltiplos patamares é atribuída a diferentes graus de interação ligante-complexo, sendo que quanto mais alta a temperatura em que estes se localizam maior é a interação ligante-complexo.

A perda de massa ocorrendo entre 300 °C e 375°C possui um forte sinal exotérmico na DTA em 371,58 °C, esta perda, então, pode ser atribuída à decomposição oxidativa do complexo resultando no resíduo final constituído pelos óxidos dos metais utilizados (ZOREL JR. et al., 2001).

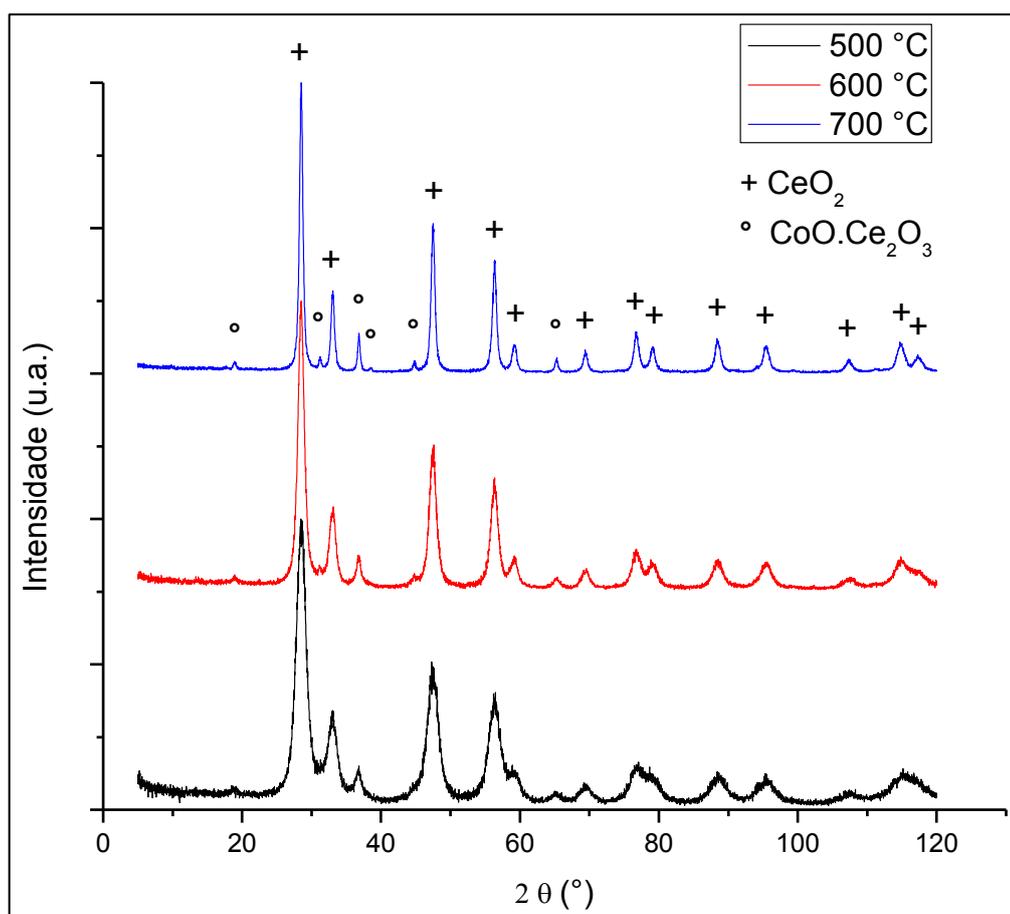
Por meio das diferenças de massas foi possível encontrar um excesso de 1,2 mols de 8q por mol de complexo, juntamente com essa informação é possível supor a formação de  $CeO_2$  e  $CoO.Co_2O_3$  como óxido final.

### 5.3 ÓXIDO

Os difratogramas obtidos a partir dos óxidos com temperaturas finais de decomposição 500 °C, 600 °C e 700 °C, presentes na figura 8, mostram a presença

de  $\text{CeO}_2$  e  $\text{CoO} \cdot \text{Co}_2\text{O}_3$  se comparado com as cartas destes mesmo compostos. No difratograma é possível perceber também o aumento da cristalinidade do material conforme a temperatura final de decomposição aumenta, visto que há uma visível diminuição da largura dos sinais, maior definição da linha base, e, ao mesmo tempo, sinais de baixa intensidade começam a se destacar.

**Figura 8 - Difratograma de raios X dos óxidos obtidos em mufla com temperaturas finais de decomposição em 500 °C, 600 °C e 700 °C.**

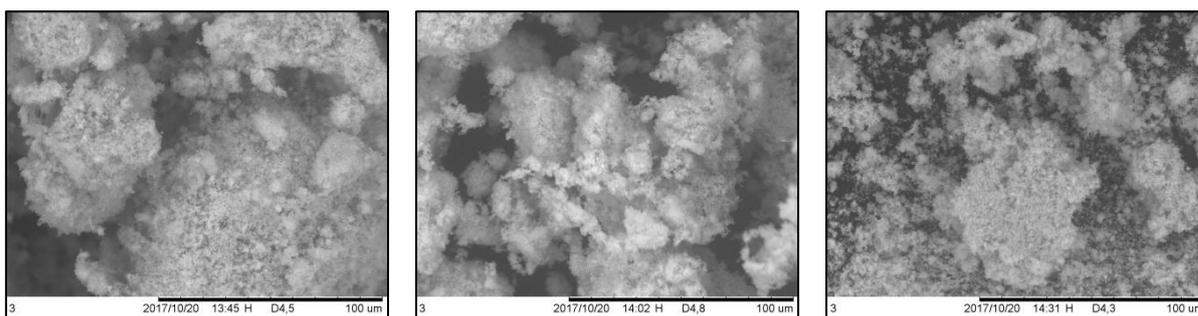


Fonte: Autoria própria.

O tamanho dos cristalitos de  $\text{CeO}_2$  e do espinélio  $\text{Co}_3\text{O}_4$  foram calculados pela equação de Scherer por meio da utilização dos parâmetros referentes aos picos de maior intensidade nos padrões de DRX destas duas fases. Os valores de tamanho de cristalito para o  $\text{CeO}_2$  obtidos foram de 5,0 nm, 7,9 nm e 15,1 nm, referentes as temperaturas de 500 °C, 600 °C e 700 °C, respectivamente, da mesma forma os tamanhos de cristalito relacionados ao espinélio de cobalto foram 9,1 nm, 12,0 nm e 22,6 nm.

As micrografias dos óxidos presentes na figura 9, da mesma forma que o complexo, mostraram a formação de aglomerados de partículas, as quais, em alguns pontos podem ser visualizadas individualmente ou com pouco grau de aglomeração, o que possibilitaria uma possível medida do tamanho dessas partículas, porém pelo motivo já mencionado isso não foi realizado.

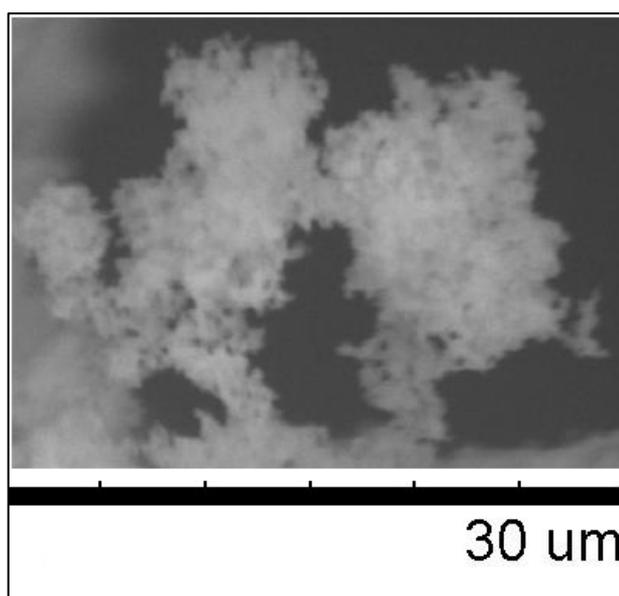
**Figura 9 - Micrografias dos óxidos ampliadas em 1000x. Da esquerda para a direita 500 °C, 600 °C e 700 °C.**



**Fonte: Autoria própria.**

No óxido com temperatura final de decomposição 500 °C houve um ponto da micrografia, mostrada na figura 10, em que houve dispersão o suficiente para que se pudesse ter uma visão melhor do tamanho do particulado.

**Figura 10 - Fragmento da micrografia do óxido em ampliação de 3000x.**



**Fonte: Autoria própria.**

## 6 CONSIDERAÇÕES FINAIS

O trabalho mostrou-se promissor quanto à síntese do espinélio de cobalto e o óxido de cério(IV) devido suas baixas temperaturas de obtenção, facilidade do método e rapidez do mesmo quando comparado aos outros. Juntamente com esses fatores ainda há as muitas possibilidades de aplicação deste material, como em baterias, supercondutores e catalizadores, que tornam a sua aquisição mais desejável e contribuem para que futuros trabalhos surjam com base neste material, como testes em sistemas de catálise e obtenção de óxido tipo perovskita.

## REFERÊNCIAS

- ALDRICH, S. **8-Hydroxyquinoline**. Disponível em: <<http://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/sial/h6878?lang=pt&region=BR>>. Acesso em: 17 maio. 2017.
- ASH, M.; ASH, I. **Handbook of Preservatives**. New York: Synapse Information Resources, Inc., 2004.
- AZONANO. Cobalt Oxide (  $\text{Co}_3\text{O}_4$  ) Nanoparticles Properties , Applications. p. 3–5, 2013.
- CARTER, C. B.; NORTON, M. G. **Ceramic materials**. 2. ed. New York: Springer New York Heidelberg Dordrecht London, 2001. v. 56
- FU, S.; NIU, H.; TAO, Z.; SONG, J.; MAO, C.; ZHANG, S.  $\text{LaCoO}_3$  ceramics obtained from reactive powders. **Ceramics International**, v. 38, n. 7, p. 5433–5443, 2012.
- FU, S.; NIU, H.; TAO, Z.; SONG, J.; MAO, C.; ZHANG, S.; CHEN, C.; WANG, D. Low temperature synthesis and photocatalytic property of perovskite- type  $\text{LaCoO}_3$  hollow spheres. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 576, p. 5–12, 2013.
- GREENWOOD, N. N.; EARNSHAW, A. **Chemistry of the elements**. 2. ed. [s.l.] Butterworth-Heinemann, 1997.
- HAYES, W.; STONEHAM, A. M. **Defects and Defect Processes in Nonmetallic Solids**. [s.l.] Dover Publications, 2004.
- HERNANDEZ, E.; SAGREDO, V.; DELGADO, G. E. Synthesis and magnetic characterization of  $\text{LaMnO}_3$  nanoparticles. **Revista Mexicana de Física**, v. 61, n. June, p. 166–169, 2015.
- ITO, M. M.; AKITA, K.; INOUE, H. Wet Oxidation of Oxygen- and Nitrogen-Containing Organic Compounds Catalyzed by Cobalt ( III ) Oxide. p. 894–899, 1989.
- IUPAC. **Gold Book**. [s.l.: s.n.].
- LEE, J. D. **Química Inorgânica não tão concisa**. 7. ed. São Paulo: Edgard Blücher, 2008.
- LEITE, E. R.; WEBER, I. T.; LONGO, E.; VARELA, J. A. A New Method to Control Particle Size and Particle Size Distribution of  $\text{SnO}_2$  Nanoparticles for Gas Sensor Applications \*\*. n. 13, p. 965–968, 2000.
- PATNAIK, P. **Handbook of Inorganic Chemicals**. [s.l.] McGraw-Hill, 2003.

PHILLIPS, J. P. The Reactions of 8-Quinolinol. **Chemical Reviews**, v. 56, n. 2, p. 271–297, 1956.

RAVEAU, B.; SEIKH, M. **Cobalt Oxides From Crystal Chemistry to Physics**. 1. ed. [s.l.] Markono Print Media Pte Ltd, 2012.

SHABAKA, A. A.; FADLY, M.; SHANDOOR, A. EL.; KERIM, F. M. A. IR spectroscopic study of some oxine transition metal complexes. p. 6, 1989.

STONE, A. T.; ULIRCH, H.-J. Kinetics and Reaction Stoichiometry in the Reductive Dissolution of Manganese(IV) Dioxide and Co(III) Oxide by Hydroquinone. v. 132, n. 2, p. 14, 1989.

TIAN, Z. M.; YUAN, S. L.; HE, J. H.; LI, P.; ZHANG, S. Q.; WANG, C. H.; WANG, Y. Q.; YIN, S. Y.; LIU, L. Structure and magnetic properties in Mn doped SnO<sub>2</sub> nanoparticles synthesized by chemical co-precipitation method. v. 466, p. 26–30, 2008.

YANG, A. M.; SHENG, Y. H.; FARID, M. A.; ZHANG, H.; LIN, X. H.; LI, G. B.; LIU, L. J.; LIAO, F. H.; LIN, J. H. Copper doped EuMnO<sub>3</sub>: 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 CeO<sub>2</sub>. **Sodebras**, v. 138, p. 127–148, 2017.

ZHANG, F.; CHAN, S.; SPANIER, J. E.; APAK, E.; JIN, Q.; ROBINSON, R. D.; HERMAN, I. P. Cerium oxide nanoparticles: Size-selective formation and structure analysis. v. 127, n. 2002, p. 67–70, 2012.

ZOREL JR., H. E.; COSTALONGA, A. G. C.; CRESPI, M. S.; RIBEIRO, C. A. COMPORTAMENTO TÉRMICO DO 8-QUINOLINOL E SEUS NITRO-DERIVADOS. **Química Nova**, v. 24, n. 5, p. 41–44, 2001.