

**UNIVERSIDADE TECNOLÓGICA FEDERAL DO PARANÁ  
COORDENAÇÃO DE QUÍMICA  
CURSO DE BACHARELADO E LICENCIATURA EM QUÍMICA**

**PAOLA THALISSA BARTOSKI POLLA**

**PREPARAÇÃO DO COMPLEXO DE CÉRIO (IV) COM  
8-HIDROXIQUINOLINA E ESTUDO DO COMPORTAMENTO  
TÉRMICO**

**TRABALHO DE CONCLUSÃO DE CURSO**

**PATO BRANCO**

**2011**

**PAOLA THALISSA BARTOSKI POLLA**

**PREPARAÇÃO DO COMPLEXO DE CÉRIO (IV) COM 8-HIDROXIQUINOLINA E  
ESTUDO DO COMPORTAMENTO TÉRMICO**

Trabalho de conclusão de curso, apresentado à Comissão de Diplomação do Curso de Bacharelado em Química da Universidade Tecnológica Federal do Paraná (UTFPR), Câmpus Pato Branco, como requisito parcial para obtenção do título de Bacharel em Química.

Orientador: Dr. Henrique Emilio Zorel Junior

Co-orientador: Me.. Edilson da Silva Ferreira

Pato Branco – PR  
2011

## **FOLHA DE APROVAÇÃO**

O trabalho de diplomação intitulado **PREPARAÇÃO DO COMPLEXO DE CÉRIO (IV) COM 8-HIDROXIQUINOLINA E ESTUDO DO COMPORTAMENTO TÉRMICO** foi considerado APROVADO de acordo com a ata da banca examinadora N° 034B2 de 2011.

Fizeram parte da banca os professores.

Henrique Emilio Zorel Junior

Cristiane Regina Budziak-Fukamachi

Patricia Teixeira Marques

*Aos meus pais Teresinha e Moacir,  
e ao meu irmão Pablo*

## **AGRADECIMENTOS**

A Deus pela dádiva da vida.

A minha família pelo amor, carinho, atenção, incentivo e, principalmente, compreensão.

Aos meus amigos pela companhia durante toda essa caminhada, mesmo aqueles que se encontravam distantes.

Aos professores pelo conhecimento transmitido.

A Fundação Araucária pelo apoio financeiro.

E a todos que de alguma maneira colaboraram para o desenvolvimento deste trabalho.

*“Há pessoas que transformam o sol numa simples mancha amarela. Mas há, também, aquelas que fazem de uma simples mancha amarela, o próprio Sol.”*

Pablo Picasso

## RESUMO

POLLA, Paola Thalissa Bartoski. Preparação do complexo de Cério (IV) com 8-hidroxiquinolina e estudo do comportamento térmico. 2011. Trabalho de conclusão de curso – Bacharelado em Química Industrial. Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Pato Branco, 2011.

Óxidos cerâmicos possuem diferentes propriedades, as quais definem suas aplicações. Desta maneira, a forma de obtenção desses óxidos tem sido objeto de diversos estudos com objetivo de obter materiais com melhores propriedades e minimização de custos. Neste trabalho apresentamos os resultados obtidos no estudo da decomposição térmica de 8-hidroxiquinolinato de cério para obtenção do  $\text{CeO}_2$ . O comportamento térmico foi realizado por Termogravimetria e Análise Térmica Diferencial sob diferentes taxas de aquecimento e atmosfera. O óxido desejado foi obtido sob atmosfera dinâmica de ar sintético.

**Palavras-chave:** Análise Térmica, Óxido de cério, 8-Hidroxiquinolina

## ABSTRACTS

POLLA, Paola Thalissa Bartoski. Preparation of cerium (IV) complex with 8-hydroxyquinoline and study of thermic behaviour. 2011. Trabalho de conclusão de curso – Bacharelado em Química Industrial. Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Pato Branco, 2011.

Ceramic oxides have different properties, which define their applications. Thus, how to obtaining these oxides has been the subject of several studies in order to obtain materials with better properties and minimizing costs. This paper presents the results obtained in the study of thermal decomposition of cerium 8-hydroxyquinolate for obtaining  $\text{CeO}_2$ . The thermal behavior was conducted by Thermogravimetry and Differential Thermal Analysis under different heating rates and atmosphere. The desired oxide was obtained under a dynamic atmosphere of synthetic air.

**Keywords:** thermal analysis, cerium oxide, 8-hydroxyquinoline.



## LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Molécula de 8-Hidroxiquinolina .....	15
Figura 2 - Curvas TG/DTA do quelato de cério, preparado em meio de acetona, obtidas sob atmosfera dinâmica de ar sintético e taxa de aquecimento de $05^{\circ}\text{C min}^{-1}$ . .....	20
Figura 3 - Curva DTA do quelato de cério, preparado em meio de acetona, obtida sob atmosfera dinâmica de ar sintético e taxa de aquecimento de $05^{\circ}\text{C min}^{-1}$ .....	21
Figura 4 - Curva de temperatura em função do tempo do quelato de cério, preparado em meio de acetona, obtida sob atmosfera dinâmica de ar sintético e taxa de aquecimento de $05^{\circ}\text{C min}^{-1}$ .....	22
Figura 5 - Curvas TG/DTA do quelato de cério, preparado em meio de acetona, obtidas sob atmosfera dinâmica de nitrogênio e taxa de aquecimento de $20^{\circ}\text{C min}^{-1}$ . .....	23
Figura 6 - Curvas TG do quelato de cério, obtidas sob diferentes taxas de aquecimento e atmosferas. ....	24
Figura 7 - Curvas TG do quelato de cério, preparado em meio de ácido acético, sob diferentes taxas de aquecimento e atmosferas. ....	25
Figura 8 - Curvas DTA do quelato de cério, preparado em meio de acetona, obtidas sob diferentes taxas de aquecimento e atmosferas.....	27
Figura 9 - Curvas DTA do quelato de cério, preparado em meio de ácido acético, obtidas sob diferentes taxas de aquecimento e atmosferas.....	28

## SUMÁRIO

<b>1 INTRODUÇÃO</b> .....	<b>11</b>
1.1 OBJETIVOS .....	12
1.1.1 Objetivo Geral .....	12
1.1.2 Objetivo Específico .....	12
<b>2 REFERENCIAL TEÓRICO</b> .....	<b>13</b>
2.1 ÓXIDO DE CÉRIO .....	13
2.2 FORMAÇÃO DE COMPLEXOS .....	14
2.3 8-HIDROXIQUINOLINA .....	14
2.4 ANÁLISE TÉRMICA.....	15
<b>3 METODOLOGIA</b> .....	<b>18</b>
3.1 MATERIAIS .....	18
3.2 EQUIPAMENTOS .....	18
3.3 MÉTODOS .....	18
3.3.1 Obtenção dos Precipitados .....	19
3.3.2. Análise Térmica.....	19
<b>4 RESULTADOS E DISCUSSÕES</b> .....	<b>20</b>
<b>CONCLUSÕES</b> .....	<b>29</b>
<b>REFERÊNCIAS</b> .....	<b>30</b>

## 1 INTRODUÇÃO

Os materiais cerâmicos são muito utilizados em equipamentos eletrônicos devido às suas propriedades elétricas. A preparação destes materiais tem sido objetivo de muitos estudos. Vários são os mecanismos utilizados para a obtenção destes, sendo que nesse trabalho é abordada a utilização do quelante 8-hidroxiquinolina, para a obtenção de óxido de cério através da precipitação química (ZOREL, 2001).

O óxido de cério é um material cerâmico muito utilizado tanto sozinho, quanto em misturas com outras terras raras (MARQUES, 2011). Os compostos a base de óxido de cério tem sido muito utilizados em sensores de oxigênio e células a combustível de óxido sólido, devido suas potenciais aplicações tecnológicas. (UTUMI, 2010)

Normalmente, o óxido de cério é obtido por decomposição térmica a partir de algum sal de cério, como por exemplo, o nitrato de cério, como foi realizado em 2009 por LIMA et al.

Os compostos obtidos através de precipitação química foram analisados por Termogravimetria (TG) e Análise Térmica Diferencial (DTA), pelo método simultâneo, sob atmosferas de ar sintético e de nitrogênio, e taxas de aquecimento de 05, 10 e 20°C min<sup>-1</sup>, de temperatura ambiente a 900°C. verificou-se ainda, se as condições de obtenção do óxido influenciam nas curvas TG e DTA, assim como foi realizado por ZOREL et al, em 2001, onde estudou-se a influência das condições de processamento, em relação à taxa de aquecimento e a atmosfera, na decomposição do pó, na cristalinidade e na morfologia do resíduo.

## 1.1 OBJETIVOS

### 1.1.1 Objetivo Geral

Estudar a obtenção de Óxido de Cério a partir da decomposição térmica do complexo de Cério com 8-Hidroxiquinolina.

### 1.1.2 Objetivo Específico

Estudar as condições de obtenção do complexo;

Caracterizar o complexo em termos de constituintes;

Estudar a influência da taxa de aquecimento e da atmosfera na decomposição térmica.

## 2 REFERENCIAL TEÓRICO

### 2.1 ÓXIDO DE CÉRIO

O cério é um elemento que faz parte do grupo das chamadas terras raras, sendo que o nome “terras raras” não é adequado para este elemento, uma vez que ele é abundantemente encontrado na crosta terrestre, sendo mais abundante do que o cobre, por exemplo. Foi o primeiro elemento deste grupo a ser descoberto, em 1751, pelo mineralogista suíço A. F. Cronstedt. (QUEIROZ, 2001)(MARTINS, 2005)

O óxido de cério é um material cerâmico muito utilizado tanto sozinho, quanto em misturas com outras terras raras. As suas aplicações variam como no polimento óptico de alta precisão, e por ter um poder oxidante é utilizado em vidro que tenha de ser exposto a radiação alfa, gama ou X, ou ainda a fluxos de elétrons, para evitar a sua descoloração. (MARQUES, 2011)

O óxido de cério ( $\text{CeO}_2$ ) possui uma estrutura do tipo fluorita, com número de coordenação igual a oito, ou seja, cada ânion está coordenado com oito cátions, mas os íons  $\text{Ce}^{4+}$  são facilmente reduzidos a  $\text{Ce}^{3+}$  a baixas pressões de oxigênio (ETSEL, 1970). O óxido de cério, assim como o óxido de zircônio, apresenta características de condutor de íons oxigênio (IMANAKA, 1997). A condutividade iônica do óxido de cério puro é comparativamente pequena e dependente do teor de pureza dos materiais de partida (condutividade iônica extrínseca) (ETSEL, 1970)(IMANAKA, 1997). Em altas pressões de oxigênio, as soluções de  $\text{CeO}_2$  - óxido de terras raras são condutores aniônicos. (ETSEL, 1970)

Era utilizado na produção de tubos de televisão a cores, onde o fluxo de elétrons poderia destruir a qualidade da cor da imagem. O dióxido de cério é também utilizado para tornar opacos vidros fotocromicos, em revestimentos cerâmicos, em óxidos refratários, em fósforos, cátodos, condensadores e semicondutores, e ainda como catalisador. (MARQUES, 1999)

Os compostos a base de óxido de cério também tem sido muito utilizados em sensores de oxigênio e células a combustível de óxido sólido, devido suas potenciais aplicações tecnológicas. (UTUMI, 2010)

Normalmente, o óxido de cério é obtido por decomposição térmica a partir de algum sal de cério, como por exemplo, o nitrato de cério, como foi realizado em 2009 por LIMA et al.

## 2.2 FORMAÇÃO DE COMPLEXOS

Segundo Vogel (1981), as reações que levam a formação de complexos são amplamente utilizadas, onde um íon complexo consta de um átomo central e vários ligantes intimamente acoplados a ele. O átomo central pode ser caracterizado pelo número de coordenação, que indica o número de ligantes monodentados, que podem formar um complexo estável com um átomo central. Na maioria dos casos, o número de coordenação é 6, podendo também ser 4, 2 e ainda 8.

O número de coordenação representa o número de espaços disponíveis em torno do átomo ou íon central na denominada esfera de coordenação, cada um dos quais pode ser ocupado por um ligante. (VOGEL, 1981)

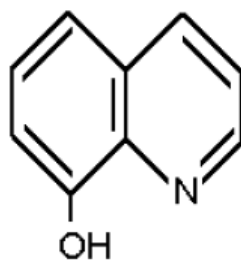
Os complexos formados por ligantes dentados são, muitas vezes denominados quelatos, nome originário do grego, que significa a pinça do caranguejo que morde um objeto como o ligante polidentado agarra o íon central. (VOGEL, 1981)

## 2.3 8-HIDROXIQUINOLINA

A 8-hidroxiquinolina, possui um grupo hidroxila fenólico e um átomo de nitrogênio básico, sendo anfótera em solução aquosa. A utilidade deste sensível reagente pode ser ampliada pelo uso de agentes mascaradores (cianeto, EDTA, citrato, tartarato, etc.) e pelo controle do pH. É um reagente versátil e forma quelatos com muitos íons metálicos. (VOGEL, 1992)

O quelante 8-hidroxiquinolina apresenta-se como pó cristalino incolor ou cristal, com ponto de fusão 74° a 76°C, ponto de ebulição aproximadamente 267°C, sublimação a cerca de 31°C ( $2 \times 10^{-2}$  atm.), pouco solúvel em água, porém bastante solúvel em solventes orgânicos (exceto éter), ácidos fortes (HCl) e ácidos orgânicos

(CH<sub>3</sub>COOH). Possui caráter anfotérico, onde a presença do grupo -OH ligado ao núcleo benzênico confere-lhe propriedades ácidas e a existência do nitrogênio confere-lhe propriedades básicas. Possui fórmula mínima C<sub>9</sub>H<sub>7</sub>ON, e fórmula estrutural conforme a **Figura 1** (ZOREL, 2001)



**Figura 1 - Molécula de 8-Hidroxiquinolina**

Existe uma faixa de pH específico para cada íon metálico, onde a precipitação é completa, onde ainda é possível verificar diferentes condições para que ocorram tais precipitações, onde os complexos obtidos apresentam diferentes graus de hidratação e estrutura cristalina. (ZOREL, 2001)

Gregor e colaboradores (1952 apud AZEREDO, 1996) especificaram quatro propriedades necessárias para a molécula do agente quelante, sendo elas: ser capaz de formação ou substituição de resina matriz; ser suficientemente estável para suportar o procedimento de polimerização; ser compacta a fim de não ser estericamente impedida pela densa matriz da resina; e ambos os lados da estrutura do quelato devem ser do mesmo monômero em configuração espacial própria. Esses quatro critérios são encontrados na molécula de 8-hidroxiquinolina.

## 2.4 ANÁLISE TÉRMICA

A análise térmica consiste em verificar a velocidade e a temperatura em que os corpos sofrem as alterações físicas e químicas, à medida que vão sendo aquecidos e arrefecidos, bem como as correspondentes variações de energia e peso. (WILLARD, 1979)

Na Análise Termogravimétrica (TG), registra-se continuamente a massa de uma amostra em uma atmosfera controlada em função da temperatura ou do tempo, enquanto a temperatura da amostra é aumentada. O gráfico de massa ou porcentagem de massa em função do tempo é chamado de termograma ou curva de decomposição térmica. (HOLLER, 2009)(SKOOG, 1992)

Na Análise Térmica Diferencial (DTA), a diferença de temperatura entre uma substância e um material de referência é medida em função da temperatura enquanto a substância e o material de referência são submetidos a um programa de temperatura controlada. (HOLLER, 2009)(SKOOG, 1992)

Na Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC), uma amostra e um material de referência são submetidos a um aumento de temperatura em forma de rampa a uma taxa específica, ou mantida a uma dada temperatura, onde é medida a diferença no fluxo de calor entre a amostra e a referência, ou seja, a energia. (HOLLER, 2009)(SKOOG, 1992)

A partir dessas técnicas, podem-se acompanhar os efeitos de calor associados com alterações físicas ou químicas da amostra, tais como transições de fase (fusão, ebulição, sublimação, congelamento, inversões de estruturas cristalinas) ou reações de desidratação de dissociação, de decomposição, de óxido-redução, etc. que podem causar variações de calor. Em geral transições de fase, desidratações, reduções e certas reações de decomposição produzem efeitos endotérmicos, enquanto cristalizações, oxidações, algumas reações de decomposição produzem efeitos exotérmicos. (IONASHIRO, 2005)

Deve-se levar em conta que as condições de processamento têm influência direta nas análises, como concluiu ZOREL et al, em 2000, onde em um trabalho realizado na obtenção de SrTiO<sub>3</sub> (titanato de estrôncio) através de métodos de coprecipitação, observou-se claramente a influência das condições de análise. Uma solução dos cátions metálicos foi elaborada a partir de nitrato de estrôncio e de titânio metálico, e depois da amostra devidamente preparada, a decomposição térmica foi realizada em atmosfera de ar sintético, e de nitrogênio, nas taxas de aquecimento de 10 e 20°C min<sup>-1</sup>, e a morfologia do resíduo também foi analisada através de microscópio eletrônico de varredura. (ZOREL, 2000)

Zorel (2000) discute que: as temperaturas inicial e final de decomposição variam com a taxa de aquecimento. Quanto mais lenta a taxa de aquecimento, maior a perda de massa e quanto maior a taxa de aquecimento, maior a liberação



de energia do processo. A perda de massa varia de acordo com a atmosfera, sendo que na atmosfera de nitrogênio houve apenas duas etapas de perda de massa, enquanto que na de ar sintético houve quatro etapas; e ainda, que mesmo com as diferenças no decorrer do processo, os compostos finais apresentaram composições semelhantes, porém o tamanho das partículas foi diferente. O autor citado conclui que as partículas obtidas em atmosfera inerte são muito maiores do que as obtidas em atmosfera oxidante. (ZOREL, 2000)

Em outro trabalho realizado por ZOREL et al em 2001, o estudo da taxa de adição dos reagentes foi realizado com  $\text{PbTiO}_3$  (titanato de chumbo), mantendo-se a mesma taxa de aquecimento, bem como a mesma atmosfera. Foi observado uma maior homogeneidade na distribuição das partículas, quando a precipitação foi realizada sob taxa de adição rápida dos reagentes, assim como também apresentou uma maior cristalinidade. Foi possível perceber uma pequena diferença na temperatura final de decomposição, porém sem mais diferenças significativas nas temperaturas de decomposição. (ZOREL, 2001)

Em seu estudo, MATOS et al (2000) realizou análises empregando técnicas de análise térmica do composto  $\text{Sm}(\text{CH}_3\text{SO}_3)_3 \cdot 2(3\text{-picNO})$  (metassulfonato de samário, com ligante 3-picolina-N-óxido) complexado com EDTA, em diferentes taxas de aquecimento, e pôde perceber que nas menores taxas de aquecimento houve apenas uma etapa de libertação das moléculas do ligante, e já nas taxas mais elevadas, essa libertação ocorreu em duas etapas, e isso se deve ao processo de carbonização parcial do ligante. Observou-se também uma diminuição na faixa de estabilidade térmica da espécie  $\text{Sm}(\text{CH}_3\text{SO}_3)_3$  (metassulfonato de samário) com o aumento da taxa de aquecimento. (MATOS, 2000)

### 3 METODOLOGIA

#### 3.1 MATERIAIS

Para a obtenção do óxido de cério, foram utilizados:

- 8-Hidroxiquinolina P.A.
- Nitrato de cério P.A.
- Ácido acético P.A.
- Hidróxido de amônio P.A.
- Água destilada

#### 3.2 EQUIPAMENTOS

- Agitador magnético com aquecimento
- Forno mufla
- Medidor de pH
- Balança analítica Shimadzu
- Equipamento SDT Q600 Termogravimetria (TG)/Análise Térmica Diferencial (DTA)/Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC) Simultâneo, temperatura ambiente a 1500°C. TA Instruments.
- 

#### 3.3 MÉTODOS

As soluções foram preparadas para obtenção teórica de 3,0 g do complexo, sendo que o quelante foi adicionado com um pequeno excesso para garantir que todo metal fosse precipitado.

### 3.3.1 Obtenção dos Precipitados

A solução do quelante foi preparada em um béquer de 250 mL, onde foram dissolvidos 2,13 g de 8-hidroxiquinolina em ácido acético e completou-se até um volume total de 100 mL com água destilada. Para a solução de nitrato de cério, foram diluídos 3,27 g em uma pequena quantidade de água destilada.

Antes da adição da solução do metal, a temperatura da solução do quelante foi elevada até 40°C aproximadamente, e nessa etapa o pH foi verificado, e mantendo-se agitação e temperatura constantes, foi adicionado lentamente a solução do nitrato de cério, após esta etapa iniciou-se a adição do hidróxido de amônio, lentamente até que o pH chegasse em torno de 10. O pH foi monitorado em todos os estágios do processo.

Ao alcançar o pH final desejado, a solução foi deixada em repouso por duas horas, em temperatura ambiente. Após esse período, a solução foi filtrada em papel filtro quantitativo, e o precipitado foi lavado com água destilada a uma temperatura de aproximadamente 50°C, para solubilização de possíveis coprecipitados indesejáveis. O filtrado foi mantido em uma estufa com circulação de ar por um período de 24 horas a uma temperatura de 60°C.

O procedimento foi repetido, substituindo o ácido acético por acetona.

### 3.3.2. Análise Térmica

Os compostos foram analisados por Termogravimetria (TG) e Análise Térmica Diferencial (DTA), pelo método simultâneo, sob atmosferas de ar sintético e de nitrogênio, e taxas de aquecimento de 05, 10 e 20°C min<sup>-1</sup>, de temperatura ambiente a 900°C.

## 4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Para ambos os processos, ácido acético e acetona, verificou-se que o pH de precipitação do complexo de cério com 8-hidroxiquinolina ocorre em torno de 3,9.

Em função dos estados de oxidação mais comuns para o complexo de cério, o mesmo poderia apresentar as seguintes estequiometrias:  $Ce(8Q)_2$ , para o estado de oxidação 2+ e,  $CeO(8Q)_2$ , para o estado de oxidação 4+.

Os compostos foram levados à mufla e aquecidos a 800°C por duas horas, com taxa de aquecimento de 10°C min<sup>-1</sup>. Os cálculos com base no resíduo obtido nos levam a concluir que o composto obtido é o  $CeO(8Q)_2$ .

O composto obtido tendo acetona como meio reacional foi estudado por análise térmica e os resultados apresentados a seguir.

A figura 2 contém as curvas TG/DTA obtidas sob atmosfera dinâmica de ar sintético, a 05°C min<sup>-1</sup>.

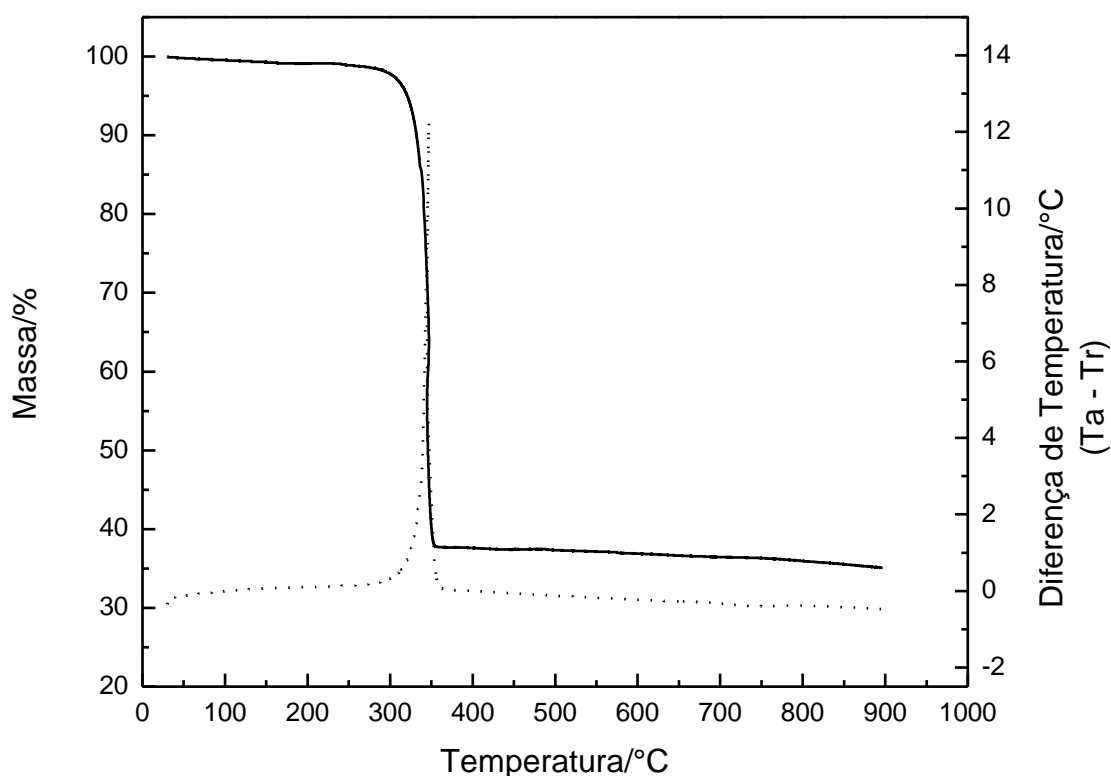


Figura 2 - Curvas TG/DTA do quelato de cério, preparado em meio de acetona, obtidas sob atmosfera dinâmica de ar sintético e taxa de aquecimento de 05°C min<sup>-1</sup>.

Observa-se pela curva TG que a decomposição tem uma etapa de perda de massa inicial até aproximadamente 150°C, atribuída à desidratação do composto. Em 320°C observa-se a segunda perda de massa, até 370°C, atribuída à decomposição oxidativa do composto, gerando o óxido de Cério. Observa-se ainda uma pequena perda de massa gradativa até 900°C, atribuída a uma possível redução parcial do óxido formado. A curva DTA apresenta um pico intenso em torno de 350°C, o qual pode ser melhor visualizado na figura 3.

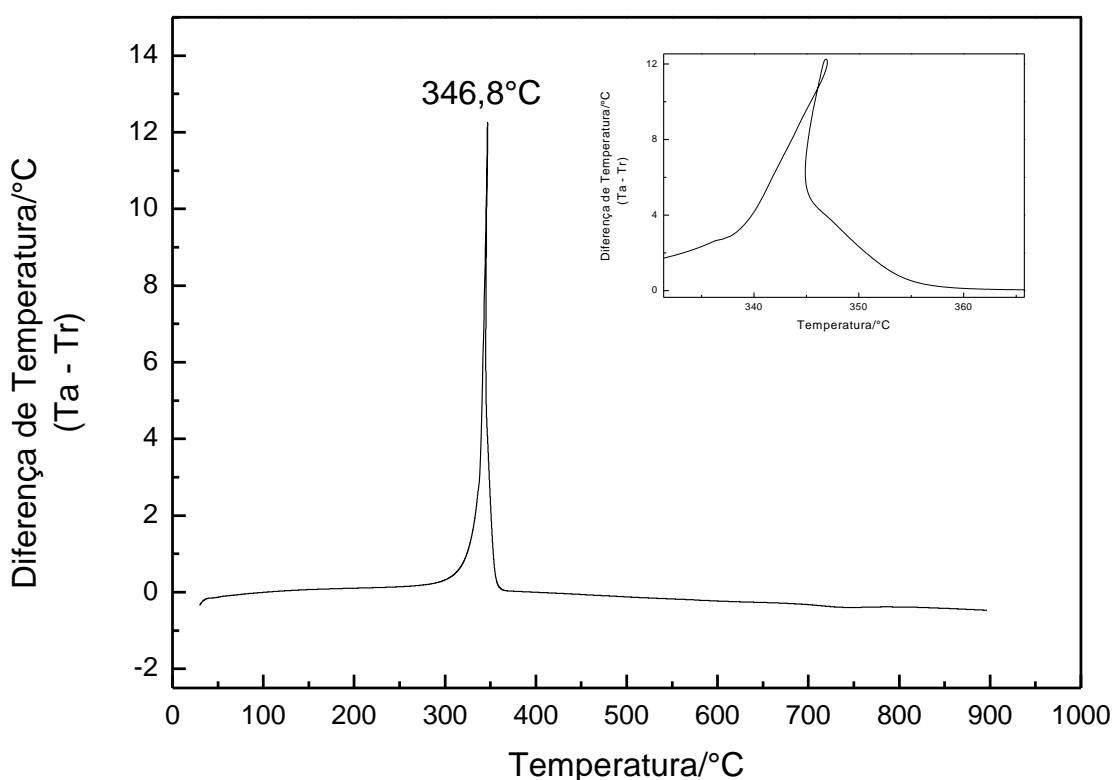
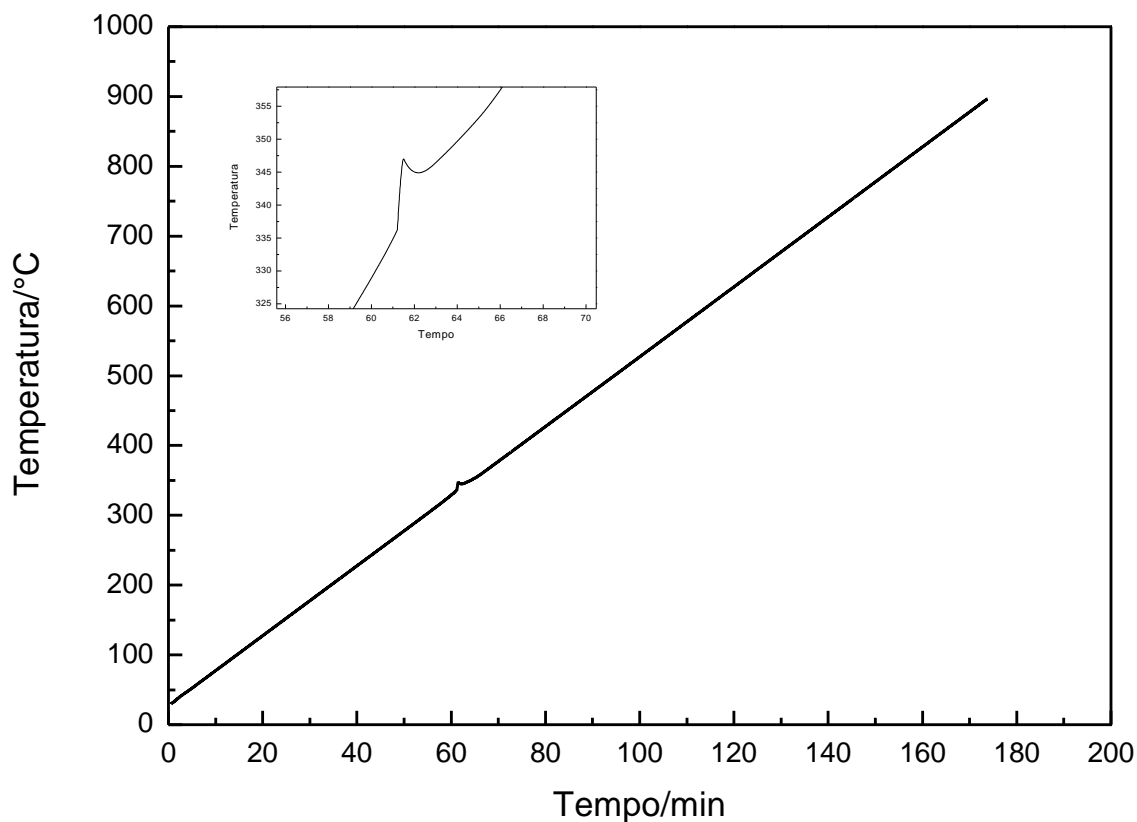


Figura 3 - Curva DTA do quelato de cério, preparado em meio de acetona, obtida sob atmosfera dinâmica de ar sintético e taxa de aquecimento de 05°C min<sup>-1</sup>.

O pico exotérmico observado na curva DTA é atribuído à decomposição oxidativa do composto, com eliminação da matéria orgânica e geração do óxido. A ampliação do pico demonstra que, após a decomposição, a temperatura do forno era superior à temperatura programada para aquele momento, fazendo com que o sistema resfriasse para atender a programação, o que pode ser verificado na figura 4.

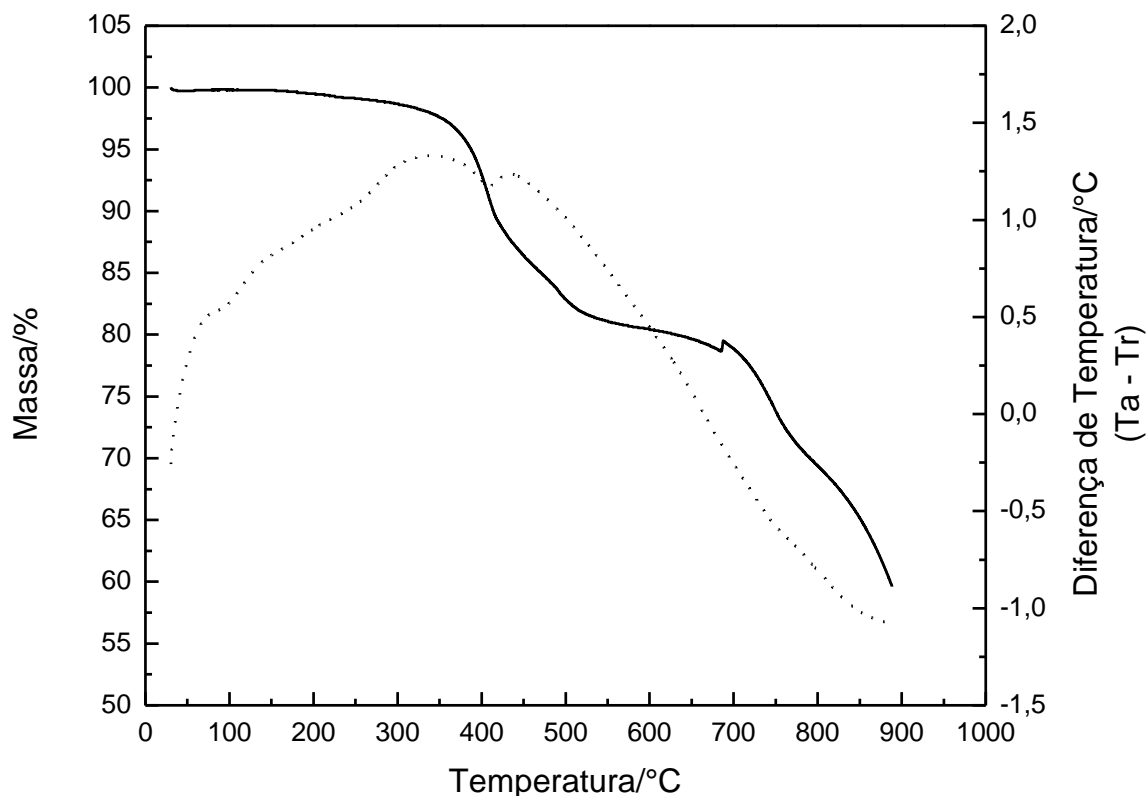


**Figura 4 - Curva de temperatura em função do tempo do quelato de cério, preparado em meio de acetona, obtida sob atmosfera dinâmica de ar sintético e taxa de aquecimento de  $05^{\circ}\text{C min}^{-1}$ .**

O desvio observado na curva indica que naquele momento a temperatura do forno excedeu a temperatura programada. Esse fato é atribuído à grande quantidade de energia liberada na decomposição do complexo.

As decomposições sob atmosfera dinâmica de ar sintético e taxas de aquecimento de  $10$  e  $20^{\circ}\text{C min}^{-1}$  apresentaram as mesmas características e as curvas TG e DTA estão apresentadas, respectivamente, nas figuras 6 e 8.

A figura 5 contém as curvas TG/DTA para a análise realizada a  $20^{\circ}\text{C min}^{-1}$  sob atmosfera dinâmica de nitrogênio, onde se observa um comportamento térmico diferente àquele observado sob atmosfera dinâmica de ar sintético.



**Figura 5 - Curvas TG/DTA do quelato de cério, preparado em meio de acetona, obtidas sob atmosfera dinâmica de nitrogênio e taxa de aquecimento de  $20^{\circ}\text{C min}^{-1}$ .**

A perda de massa inicial observada na curva TG é atribuída à desidratação do composto. A segunda etapa de perda de massa ocorre de forma gradativa, em função da ausência de oxigênio para provocar a oxidação da matéria orgânica e consequente formação do óxido. Essa perda de massa gradativa é atribuída à volatilização de material carbonáceo gerado. Observa-se que até ao final da temperatura de análise não é estabelecido um patamar na curva TG, indicando que o processo de perda de massa não foi concluído. A curva DTA indica que os eventos atribuídos à decomposição são endotérmicos, justamente pela ausência do oxigênio, o que permitiria uma decomposição oxidativa, originando picos exotérmicos.

Na figura 6 temos as curvas TG obtidas sob as diferentes condições de análise.

Pode-se observar que o comportamento térmico sob atmosfera dinâmica de ar sintético é o mesmo para as taxas de aquecimento de 05 e 10°C min<sup>-1</sup>, obtendo-se uma quantidade de resíduo próximo a 35%. Os cálculos indicam a obtenção do óxido CeO.

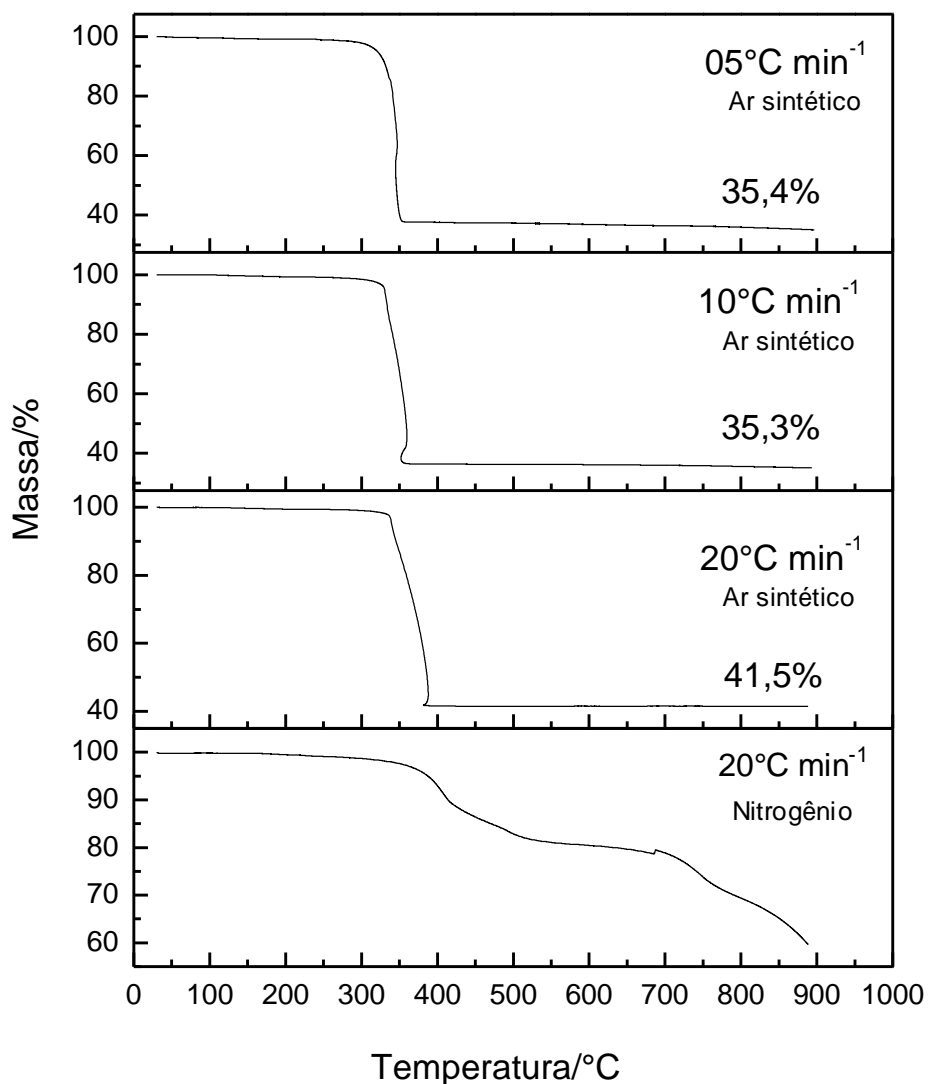


Figura 6 - Curvas TG do quelato de cério, obtidas sob diferentes taxas de aquecimento e atmosferas.

Para a decomposição realizada a 20°C min<sup>-1</sup>, embora o comportamento térmico seja o mesmo, observa-se que a quantidade de resíduo é maior, indicando, pelos cálculos a obtenção do óxido CeO<sub>2</sub>.



Estes dados demonstram que as condições de análise interferem de forma significativa no comportamento térmico dos compostos.

Em termos de processamento térmico, observa-se que a obtenção do óxido se dá a temperaturas inferiores a 400°C o que é interessante quando comparada com as reações no estado sólido, e que a obtenção do óxido se dá a temperaturas elevadas. Esse fato pode ser atribuído à decomposição oxidativa da matéria orgânica, provocando um ganho de energia no processo, acelerando a decomposição do composto e consequente obtenção do óxido.

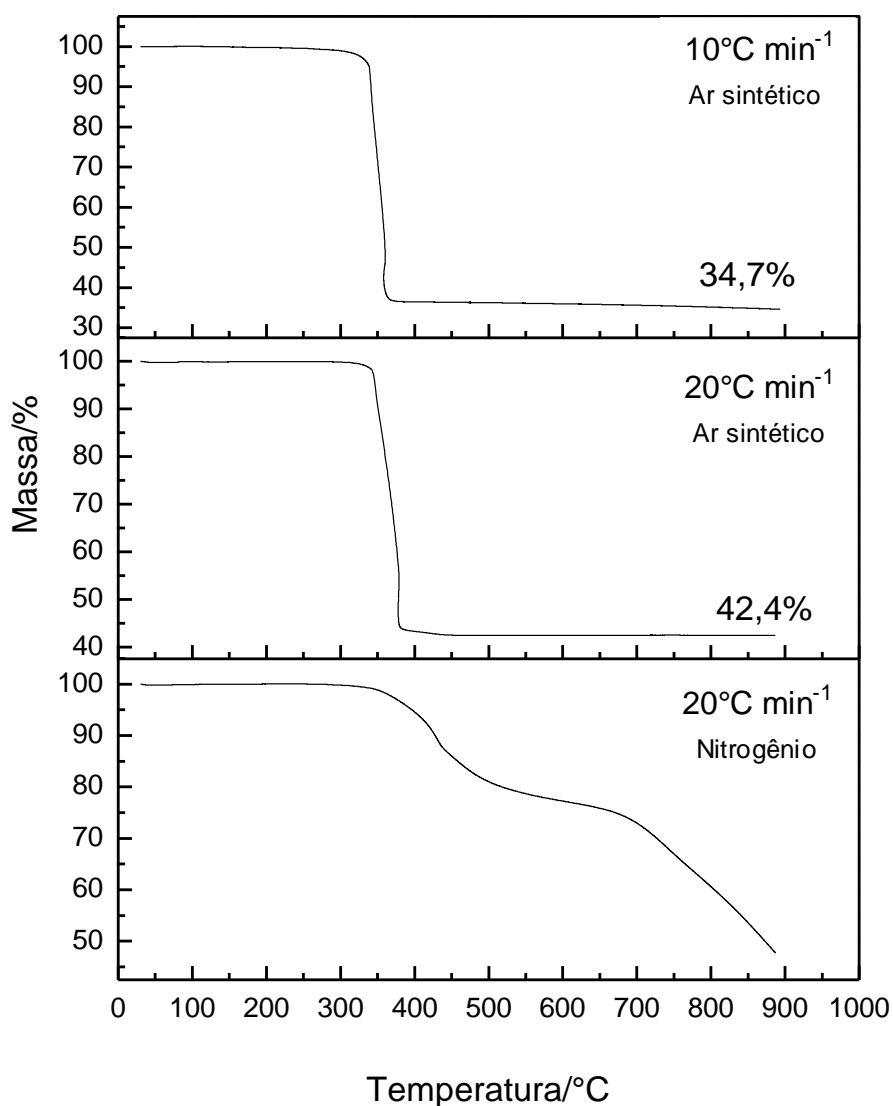
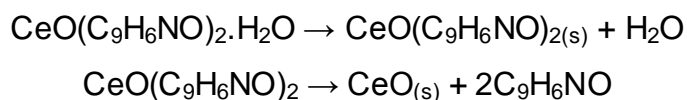
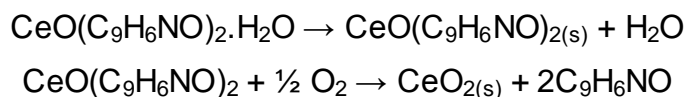


Figura 7 - Curvas TG do quelato de cério, preparado em meio de ácido acético, sob diferentes taxas de aquecimento e atmosferas.

A figura 7 mostra as curvas TG obtidas sob as diferentes condições de análise, sendo a primeira curva sob atmosfera de ar sintético, com taxa de aquecimento de  $10^{\circ}\text{C min}^{-1}$ , a segunda também sob atmosfera de ar sintético, com taxa de aquecimento de  $20^{\circ}\text{C min}^{-1}$ , e a terceira sob atmosfera de nitrogênio, para o composto obtido tendo ácido acético como meio reacional. É possível perceber que o comportamento do composto foi muito semelhante ao que possuía como meio reacional, a acetona, sendo os resíduos finais praticamente os mesmos, em torno de 35%, o qual por cálculos estequiométricos pode-se dizer que obteve-se o óxido CeO e 42%, que pelos cálculos pode-se dizer que houve a obtenção do óxido CeO<sub>2</sub>. As reações para os possíveis compostos formados são:

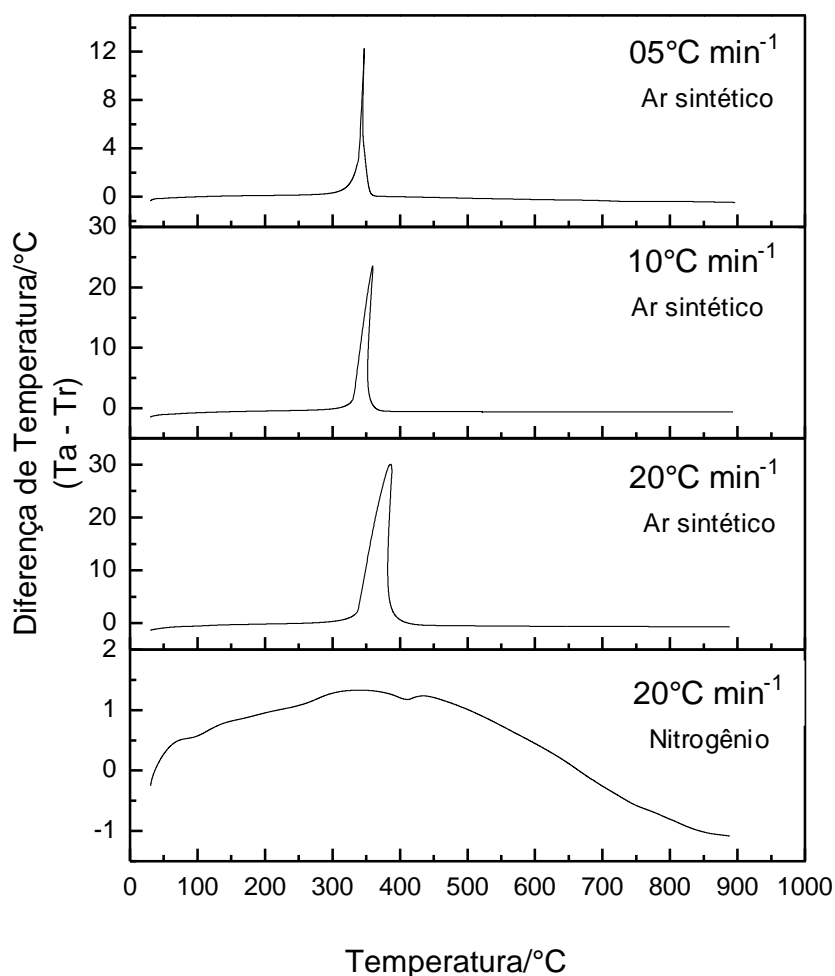


Correspondente às curvas de obtenção do óxido com taxas de aquecimento de 05 e  $10^{\circ}\text{C min}^{-1}$ , sob atmosfera dinâmica de ar sintético;



Correspondente às curvas de obtenção do óxido com taxa de aquecimento de  $20^{\circ}\text{C min}^{-1}$ , sob atmosfera dinâmica de ar sintético.

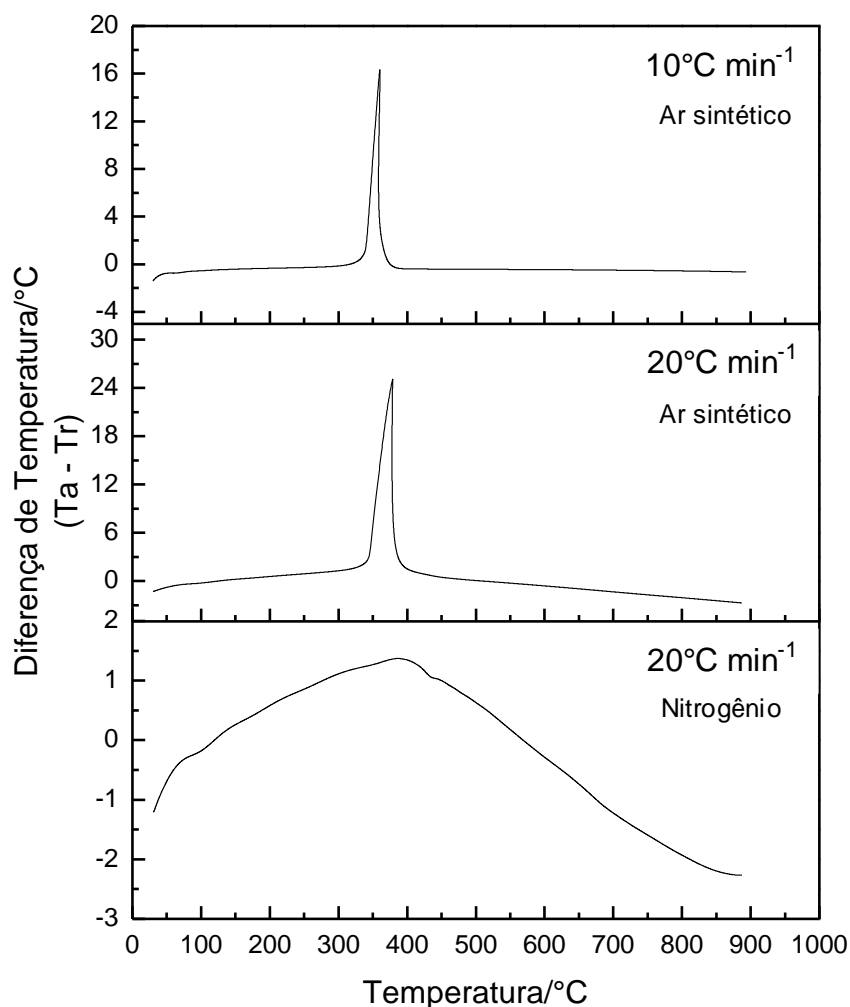
Assemelham-se também em todas as etapas de perda de massa, bem como nas temperaturas iniciais e finais destas.



**Figura 8 - Curvas DTA do quelato de cério, preparado em meio de acetona, obtidas sob diferentes taxas de aquecimento e atmosferas.**

A figura 8 contém as curvas DTA obtidas sob diferentes condições. Observa-se que o comportamento térmico é o mesmo, ocorrendo apenas um deslocamento do pico exotérmico para temperaturas um pouco superiores, em função da alteração da taxa de aquecimento.

A inclinação dos picos se dá pelo mesmo motivo explicado quando da apresentação dos dados na figura 4.



**Figura 9 - Curvas DTA do quelato de cério, preparado em meio de ácido acético, obtidas sob diferentes taxas de aquecimento e atmosferas.**

A figura 9 contém as curvas DTA obtidas sob diferentes condições, para o composto obtido tendo como meio reacional o ácido acético. Observa-se que o comportamento térmico é semelhante ao composto obtido tendo como meio reacional a acetona.

A inclinação dos picos se dá pelo mesmo motivo explicado quando da apresentação dos dados na figura 4.

## CONCLUSÕES

O processo apresentado para obtenção do óxido mostra-se promissor, em função da facilidade do método e da baixa temperatura de obtenção.

A investigação das condições de decomposição térmica do complexo é extremamente importante, pois, como se viu, pode-se obter óxidos de diferentes estequiometrias. Uma mistura de óxidos pode conduzir a resultados insatisfatórios no processamento do material final.

Apesar de não ter sido realizada microscopia eletrônica de varredura e difratometria de raios X para melhor caracterizar os óxidos obtidos em termos de morfologia, homogeneidade e grau de cristalinidade, apenas com cálculos estequiométricos é possível dizer que o objetivo de obter óxido de cério, foi alcançado.

Ao comparar o comportamento térmico dos compostos obtidos com os diferentes meios reacionais, bem como os resíduos finais, é possível perceber a semelhança dos resultados, o que comprova que ambos são satisfatórios para a obtenção do óxido, desta forma, a acetona por possuir um menor custo, e também apresentar menor risco no manuseio, é considerada o melhor meio reacional para esse procedimento.

## REFERÊNCIAS

AZEREDO, L. C. et al. Utilização da 8-Hidroxiquinolina em técnicas de pré-concentração de íons metálicos em colunas, *Quim. Nova*, Vol 19, No. 4 Julho/Agosto 1996.

ETSELL T. H. et al. *Chemical Reviews* v 70 [3], p 339-376, 1970.

HOLLER F. J. et al. *Princípios de Análise Instrumental*, 6ª edição, Bookman, Porto Alegre, 2009

IMANAKA N. et al. *Journal of Alloys and Compounds*, v. 250, p. 492-500, 1997.

IONASHIRO M. *Giolito : Fundamentos da Termogravimetria e Análise Térmica/Diferencial, Calorimetria Exploratória Diferencial*, 1ª edição, Giz Editorial, São Paulo, 2005.

LIMA, L.S. et al. Synthesis, characterization and thermal behaviour of solid-state compounds of light trivalent lanthanide succinates, *Thermochimica Acta*, 2009.

MARQUES, M. Tabela Periódica, Disponível em:  
<<http://nautilus.fis.uc.pt/st2.5/scenes-p/elem/e05830.html>>, Acesso em: 03 mar. 2011.

MARTINS, T. et al. Terras raras: aplicações industriais e biológicas, *Quim. Nova*, Vol. 28, No. 1, 111-117, 2005

MATOS, J. R. et al. Ilustração da influência da razão de aquecimento nos resultados de termogravimetria, , *Quim. Nova* , 23, 2000.

QUEIROZ, C.A.S. Síntese e caracterização de precursores de cério de alta pureza, *Cerâmica* vol.47 no.301 São Paulo Jan./Feb./Mar. 2001

SKOOG D. et al. *Principles of instrumental analysis*, 5ª edição, Saunders College Publishig, 1992

UTUMI, V. T. et al. Síntese e caracterização da céria  $Ce_{0,8}YxLa_{0,2-x}O_{1,9}$  para utilização em células a combustível de óxido sólido, XVIII Encontro de Química da Região Sul, Curitiba, PR, 2010. 1 CD-ROM.

VOGEL, A. Química Analítica Quantitativa, 5ª Edição, Editora Guanabara Koogan, 1992.

VOGEL, A; JEFFERY, G. H; BASSETT, J; MENDHAM, J; DENNEY, R.C. Química Analítica Qualitativa, 5ª Edição, Editora Mestre Jou, 1981.

WILLARD H. H. et al. Análise Instrumental, 2ª edição, Fundação Calouste Gulbenkian, Lisboa, 1979.

ZOREL Jr, H. E et al. Comportamento térmico do 8-quinolinol e seus nitro-derivados, *Quim. Nova*, Vol. 24, No. 5, 599-603, 2001.

ZOREL Jr, H. E et al.  $PbTiO_3$  preparation through coprecipitation methods, *Journal of materials science letters* 20, 621– 623, 2001.

ZOREL Jr, H. E et al.  $SrTiO_3$  preparation through coprecipitation methods, *Materials Letters* 42, 16-20, 2000.