

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

JULIANA ANDRESSA GERSTBERGER

**OBTENÇÃO E ESTUDO DO COMPORTAMENTO
TÉRMICO DOS COMPLEXOS DE LANTÂNIO E
MANGANÊS COM 8-HIDROXIQUINOLINA NO
ESTADO SÓLIDO**

TRABALHO DE CONCLUSÃO DE CURSO

PATO BRANCO

2013

JULIANA ANDRESSA GERSTBERGER

Obtenção e estudo do comportamento térmico dos complexos de La e Mn com 8-hidroxiquinolina no estado sólido

Projeto referente ao Trabalho de Conclusão de Curso como requisito parcial para a conclusão do Curso Bacharelado em Química – habilitação bacharelado da UTFPR – Campus Pato Branco.

Professor Orientador: Dr. Henrique Emilio Zorel Junior

Pato Branco, 2013

TERMO DE APROVAÇÃO

O trabalho de diplomação intitulado **Obtenção e estudo do comportamento térmico dos complexos de La e Mn com 8-hidroxiquinolina no estado sólido** foi considerado APROVADO de acordo com a ata da banca examinadora N° **051B2** de 2013.

Fizeram parte da banca os professores.

Prof. Dr. Henrique Emilio Zorel Junior
Orientador

Profa. Dra. Cristiane Regina Budziak Fukamachi

Msc. Flávia Caroline Bedin

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a Deus pelo carinho e cuidado depositado sobre a minha vida durante esse tempo e durante todo o curso, a minha família, pela força, ânimo, paciência e principalmente pelo amor.

Ao professor orientador Henrique Emilio Zorel Junior, pela amizade, orientação e incentivo durante a realização deste trabalho, e a todos que de forma direta ou indiretamente me ajudaram e estiveram ao meu lado.

RESUMO

GERSTBERGER, A. Juliana. Obtenção e estudo do comportamento térmico dos complexos de La e Mn com 8-hidroxiquinolina no estado sólido. 2013. 52 f. Trabalho de Conclusão de Curso – Curso Superior de Química – Bacharelado em Química Industrial/Licenciatura em Química, Universidade Tecnológica Federal do Paraná (UTFPR). Pato Branco, 2013.

Este trabalho apresenta o estudo da obtenção e do comportamento térmico de complexos de lantânio e manganês com 8-hidroxiquinolina, visando a obtenção de óxidos de Lantânio e Manganês a partir da decomposição térmica dos complexos formados. Os complexos foram obtidos em pH 10 e sob temperaturas de 25 e 60° C. O estudo por TG/DTA sob atmosfera de ar sintético e taxas de aquecimento de 5, 10 e 20° C min⁻¹, indica que a estabilidade térmica dos complexos é bastante próxima entre si e que o comportamento térmico é influenciado pelas condições de análise, gerando resíduos óxidos de diferentes estequiometrias. O método cinético de múltiplas taxas de aquecimento se mostrou eficiente para o estudo da decomposição térmica dos quelatos de lantânio e manganês em diferentes temperaturas e diferentes taxas de aquecimento. Utilizando o método cinético de múltiplas taxas de aquecimento descrito por Arrhenius foi possível determinar a energia de ativação, o fator pré-exponencial e o tempo de meia-vida do composto e assim discuti-los em função das diferentes temperaturas.

Palavras-chave: Decomposição térmica, quelatos, 8-hidroxiquinolina, cinética de decomposição.

ABSTRACTS

GERSTBERGER, A. Juliana. Collection and study of the thermal behavior of La and Mn complexes with 8-hydroxyquinoline in the solid state. 2013. 52 f. Work Course Conclusion - Course in Chemistry - BS in Industrial Chemistry / Degree in Chemistry, Federal Technological University of Paraná (UTFPR). Pato Branco, 2013.

This paper presents the study of the obtainment and thermal behavior of lanthanum and manganese complexes with 8-hydroxyquinoline, in order to obtain oxides of lanthanum and manganese from the thermal decomposition of complexes formed.. These complexes were obtained at pH 10 and at temperatures of 25 and 60° C. The study by TG/DTA under an atmosphere of synthetic air and heating rates of 5, 10 and 20° C min⁻¹, which indicated that the thermal stability of the complexes are very close to each other and that their thermal behavior is influenced by the conditions of analysis, generating waste oxides of different stoichiometry. The method of kinetic rates of multiple heating is efficient for studying the thermal decomposition chelates of lanthanum and manganese at different temperatures and different rates of heating. Using multiple kinetic method described heating rates could be determined by Arrhenius activation energy, the pre-exponential factor and the half-life of the compound and thus discuss them in terms of different temperatures.

Keywords: Thermal decomposition, chelates, 8-hydroxyquinoline, decomposition kinetics.

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	10
2 OBJETIVOS	12
2.1 OBJETIVO GERAL	13
2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	13
3 REFERENCIAL TEÓRICO	14
3.1 OS METAIS NA TABELA PERIÓDICA.....	14
3.2 O MANGANÊS	15
3.3 O LANTÂNIO.....	15
3.4 REAGENTES DE PRECIPITAÇÃO.....	16
3.5 COMPLEXOS.....	18
3.6 A 8-HIDROXIQUINOLINA	19
3.7 ANÁLISE TÉRMICA	21
3.8 TERMOGRAVIMETRIA (TG)	22
3.9 TERMOGRAVIMETRIA DERIVADA (DTG)	22
3.10 ANÁLISE TÉRMICA DIFERENCIAL (DTA).....	23
4 MATERIAIS E MÉTODOS.....	27
5 RESULTADOS E DISCUSSÕES	28
5.1 ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA.....	28
5.1.1 QUELATO DE LANTÂNIO, PH 10 E TEMPERATURA DE 25 °C.....	29
5.1.2 QUELATO DE LANTÂNIO, PH 10 E TEMPERATURA DE 60 °C.....	33
5.1.3 QUELATO DE MANGANÊS, PH 10 E TEMPERATURA DE 25 °C.....	37
5.1.4 QUELATO DE MANGANÊS, PH10 E TEMPERATURA DE 60 °C.....	41
CONCLUSÕES	55
REFERÊNCIAS.....	57

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Condições de preparação dos precipitados	28
Tabela 2 - Resultados obtidos das curvas TG, DTG e DTA do quelato de lantânio, pH 10 e temperatura 25 °C, obtidas sob atmosfera dinâmica de ar sintético e taxas de aquecimento de 05, 10 e 20 °C min ⁻¹	32
Tabela 3 - Resultados obtidos das curvas TG, DTG e DTA do quelato de lantânio, pH 10 e temperatura 60 °C, obtidas sob atmosfera dinâmica de ar sintético e taxas de aquecimento de 05, 10 e 20 °C min ⁻¹	36
Tabela 4 - Resultados obtidos das curvas TG, DTG e DTA do quelato de manganês, pH 10 e temperatura 25 °C, obtidas sob atmosfera dinâmica de ar sintético e taxas de aquecimento de 05, 10 e 20 °C min ⁻¹	40
Tabela 5 - Resultados obtidos das curvas TG, DTG e DTA do quelato de manganês, pH 10 e temperatura 60 °C, obtidas sob atmosfera dinâmica de ar sintético e taxas de aquecimento de 05, 10 e 20 °C min ⁻¹	44
Tabela 6 - Valores de energia de ativação, fator pré-exponencial e tempo de meia-vida do quelato de lantânio, obtido a temperatura ambiente de 25 °C. ...	46
Tabela 7 - Valores de energia de ativação, fator pré-exponencial e tempo de meia-vida do quelato de lantânio, obtido a temperatura de 60 °C.....	46
Tabela 8 - Dados do tempo de conversão em relação a temperatura do quelato de Lantânio obtido a temperatura de 25 °C.....	48
Tabela 9 - Dados do tempo de conversão em relação a temperatura do quelato de Lantânio obtido a temperatura de 60 °C.....	48
Tabela 10 - Valores de energia de ativação, fator pré-exponencial e tempo de meia-vida da segunda perda de massa do quelato de manganês, obtido a temperatura ambiente de 25 °C	50
Tabela 11 - Valores de energia de ativação, fator pré-exponencial e tempo de meia-vida da segunda perda de massa do quelato de manganês, obtido a temperatura ambiente de 25 °C	50

Tabela 12 - Valores de energia de ativação, fator pré-exponencial e tempo de meia-vida da primeira perda de massa do quelato de manganês, obtido a temperatura de 60 °C	51
Tabela 13 - Valores de energia de ativação, fator pré-exponencial e tempo de meia-vida da segunda perda de massa do quelato de manganês, obtido a temperatura de 60 °C	51
Tabela 14 - Dados do tempo de conversão em relação a temperatura da primeira perda de massa do quelato de Manganês obtido a temperatura de 25 °C	54
Tabela 15 - Dados do tempo de conversão em relação a temperatura da segunda perda de massa do quelato de Manganês obtido a temperatura de 25 °C	54
Tabela 16 - Dados do tempo de conversão em relação a temperatura da primeira perda de massa do quelato de Manganês obtido a temperatura de 60 °C	54
Tabela 17 - Dados do tempo de conversão em relação a temperatura da segunda perda de massa do quelato de Manganês obtido a temperatura de 60 °C	55

LISTA DE FIGURAS

Figura 1- Fórmula estrutural da 8-Hidroxiquinolina. Fonte: ACD/3D (2008).....	20
Figura 2- Modelo de ligação do íon 8-Hidroxiquinolinato. Fonte: ACD/3D (2008)	21
Figura 3 - Fluxograma do procedimento de preparação dos precipitados	28
Figura 4 - Curvas TG do quelato de lantânio obtidas sob taxas de aquecimento de 05, 10 e 20 °C min-1 e atmosfera dinâmica de ar sintético	30
Figura 5 - Curvas DTG do quelato de lantânio obtidas sob taxas de aquecimento de 05, 10 e 20 °C min-1 e atmosfera dinâmica de ar sintético....	31
Figura 6 - Curvas DTA do quelato de lantânio obtidas sob taxas de aquecimento de 05, 10 e 20 °C min-1 e atmosfera dinâmica de ar sintético....	32
Figura 7 - Curvas TG do quelato de lantânio obtidas sob taxas de aquecimento de 05, e 10 e 20 °C min-1 e atmosfera dinâmica de ar sintético.	34
Figura 8 - Curvas DTG do quelato de lantânio obtidas sob taxas de aquecimento de 05, e 10 e 20 °C. min-1 e atmosfera dinâmica de ar sintético.	35
Figura 9 - Curvas DTA do quelato de lantânio obtidas sob taxas de aquecimento de 05, e 10 e 20 °C min-1 e atmosferas dinâmicas de ar sintético.	36
Figura 10 - TG do quelato de manganês obtidas sob taxas de aquecimento de 05, 10 e 20 °C .min-1 e atmosfera dinâmica de ar sintético	38
Figura 11 - Curvas DTG do quelato de manganês obtidas sob taxas de aquecimento de 05, 10 e 20 °C. min-1 e atmosfera dinâmica de ar sintético...	39
Figura 12 - Curvas DTA do quelato de manganês obtidas sob taxas de aquecimento de 05, 10 e 20 °C min-1 e atmosfera dinâmica de ar sintético....	40
Figura 13 - Curvas TG do quelato de manganês obtidas sob taxas de aquecimento de 05, 10 e 20 °C. min-1 e atmosfera dinâmica de ar sintético...	42
Figura 14 - Curvas DTG do quelato de manganês obtidas sob taxas de aquecimento de 05, 10 e 20 °C. min-1 e atmosfera dinâmica de ar sintético...	43
Figura 15 - Curvas DTA do quelato de manganês obtidas sob taxas de aquecimento de 05, 10 e 20 °C.min-1 e atmosfera dinâmica de ar sintético....	44

Figura 16 - Taxas de aquecimento do quelato de lantânio obtido a temperatura ambiente de 25 °C.....	45
Figura 17 - Taxas de aquecimento do quelato de lantânio obtido a temperatura de 60 °C.	45
Figura 18 - gráfico de tempo de conversão versus temperatura do quelato de Lantânio obtido a temperatura ambiente de 25 °C.	47
Figura 19 - gráfico de tempo de conversão versus temperatura do quelato de Lantânio obtido a temperatura de 60 °C.....	47
Figura 20 - Taxas de aquecimento da primeira perda de massa do quelato de manganês obtido a temperatura ambiente de 25 °C.	49
Figura 21 - Taxas de aquecimento da segunda perda de massa do quelato de manganês obtido a temperatura ambiente de 25 °C.	49
Figura 22 - Taxas de aquecimento da primeira perda de massa do quelato de manganês obtido a temperatura de 60 °C.....	49
Figura 23 - Taxas de aquecimento da segunda perda de massa do quelato de manganês obtido a temperatura de 60 °C.....	50
Figura 24 - gráfico de tempo de conversão versus temperatura da primeira perda de massa do quelato de Manganês obtido a temperatura de 25 °C.	52
Figura 25 - gráfico de tempo de conversão versus temperatura da segunda perda de massa do quelato de Manganês obtido a temperatura de 25 °C.	52
Figura 26 - gráfico de tempo de conversão versus temperatura da primeira perda de massa do quelato de Manganês obtido a temperatura de 60 °C.	53
Figura 27 - gráfico de tempo de conversão versus temperatura da segunda perda de massa do quelato de Manganês obtido a temperatura de 25 °C.	53

1 INTRODUÇÃO

O estudo de novos processos de obtenção de óxidos cerâmicos, utilizados hoje em diferentes aplicações, vem sendo desenvolvido e reportado por instituições de pesquisa, tendo como principal objetivo o menor custo de obtenção destes materiais e a melhoria de suas propriedades.

Os processos mais utilizados para a obtenção de óxidos cerâmicos no estado sólido são por síntese polimérica, sol-gel e aqueles que envolvem precipitação.

O processo de precipitação vem sendo o mais indicado e utilizado para a obtenção de complexos, por garantir um maior controle da pureza dos materiais de partida, controlando assim, a estequiometria dos produtos finais. Este método possui a possibilidade de variação do meio reacional, pH e temperatura. As variações do meio reacional podem conduzir à formação de precipitados com diferentes homogeneidades dos compostos, o que pode conduzir a diferentes comportamentos de decomposição térmica e, conseqüentemente, obtenção de pós precursores de óxidos cerâmicos com diferentes características, dentre as quais, homogeneidade no tamanho e distribuição das partículas e grau de cristalinidade, as quais, por sua vez, determinam as propriedades desses materiais. (ZOREL, 2001)

Neste trabalho serão apresentados os resultados de combinações de Nitrato de Lantânio e Manganês com o ligante 8-hidroxiquinolina, preparados a 25 e 60 °C e pH's 10, visando a obtenção de óxidos de Lantânio e Manganês a partir da decomposição térmica dos complexos formados.

A decomposição térmica dos quelatos à taxas de aquecimento de 05, 10 e 20 °C min⁻¹ será estudada através das curvas termogravimétricas TG e DTG e da curva de análise térmica diferencial (DTA).

Juntamente com a decomposição térmica serão determinados os parâmetros cinéticos da reação de decomposição térmica dos complexos, empregando-se o método isotérmico.

2 OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GERAL

Obter e estudar o comportamento térmico e a cinética de reação de complexos de La e Mn com 8-hidroxiquinolina no estado sólido sob diferentes taxas de aquecimento.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Preparar os complexos de La e Mn com 8-hidroxiquinolina no estado sólido, sob diferentes temperaturas;
- Estudar o comportamento térmico destes complexos sob diferentes taxas de aquecimento;
- Determinar parâmetros cinéticos da reação de decomposição térmica dos complexos.

3 REFERENCIAL TEÓRICO

Os metais modificaram profundamente a sociedade humana ao acentuar a hierarquização que daria origem a nossa sociedade moderna.

O domínio da técnica de trabalhar os metais foi sendo uma aprendizagem progressiva, em que o metal mais utilizado foi variando de época em época. (LEE, 2008)

A investigação e o desenvolvimento da metalurgia permite cada vez mais um profundo conhecimento das propriedades tanto físicas como químicas dos metais, o que leva a cada vez mais a facilidade de modificar a composição dos metais para se adaptarem as necessidades. Após serem descobertos, os metais continuam sendo estudados, ampliando novos métodos para melhorar suas propriedades. (LEE, 2008)

Uma das propriedades dos metais é sua característica de formar complexos. Metais de transição, compreendidos entre a família 3 e 12, apresentam maior estabilidade ao formarem complexos, como é o caso do Mn e La, que apresentam a subcamada *d* não preenchida ou parcialmente preenchida. A utilização de complexos é diversificada, pois além da finalidade, depende tanto do metal como do ligante, assim como as condições do meio onde foram formados, como pH e temperatura, que interferem no estado líquido ou sólido do complexo. (LEE, 2008)

3.1 OS METAIS NA TABELA PERIÓDICA

Os elementos do bloco *d* são denominados “elementos de transição”, estes elementos são caracterizados pelo fato de possuírem um nível *d* parcialmente preenchido. Todos os elementos de transição são metais, portanto, bons condutores de eletricidade e de calor, apresentam brilho metálico e são duros, resistentes e dúcteis, também formam ligas com outros metais. (LEE, 2002)

É no bloco *d* que se encontram o Manganês (Mn) e o Lantânio (La), o Manganês na família 7 e período 4 e o Lantânio na família dos lantanídeos e período 6. (LEE, 2002)

3.2 O Manganês

Segundo LEE, 2002:

O manganês é produzido em quantidades muito grandes, e a maior parte encontra emprego na indústria do aço. Também são produzidas grandes quantidades de MnO_2 , usado principalmente em “pilhas secas” e na indústria de cerâmica, tem importância biológica e é necessário na fotossíntese.

O manganês é o elemento que exhibe a maior faixa de oxidação, indo de -3 a +7. O estado +2 é o mais estável e mais comum, sendo o íon Mn^{2+} encontrado em sólidos, em solução e em complexos. Contudo, em meio alcalino, o íon Mn^{2+} é facilmente oxidado a MnO_2 . Sua configuração eletrônica é $[\text{Ar}] 4s^2 3d^5$, que corresponde a um nível *d* semipreenchido, assim, ele é mais estável que outros íons de metais de transição. Apresenta massa atômica de $54,94 \text{ g mol}^{-1}$ e densidade relativa de $7,43 \text{ g cm}^{-3}$. (LEE, 2002)

Quase todos os compostos de manganês são coloridos, porém, ele é obtido na forma de pó de cor acinzentada. O manganês assemelha-se ao ferro em suas propriedades físicas e químicas. O metal é mais duro e mais quebradiço que o ferro, mas funde a uma temperatura inferior ($\text{Mn} = 1.244 \text{ }^\circ\text{C}$, $\text{Fe} = 1.535 \text{ }^\circ\text{C}$). (LEE, 2008)

O manganês pode ser encontrado associado a outros elementos, formando os minerais. Os mais conhecidos são a Manganita ($\text{MnO}(\text{OH})$), Pirolusita (MnO_2) e Rodocrosita (MnCO_3), com a quantidade de manganês respectiva de 63,4%, 63,2% e 61,7%. (DANA, 1978)

3.3 O LANTÂNIO

O lantânio, elemento do bloco *d* que precede a série lantanídea tem estrutura eletrônica $5d^1 6s^2$. Os lantanídios se caracterizam pela química dos elementos no estado de oxidação +3. Seus compostos são tipicamente iônicos e trivalentes, os quais são mais comuns e estáveis. (VOGEL, 2002)

Os elementos lantanídeos se assemelham muito mais uns com os outros do que os elementos de uma série horizontal de elementos de transição. Isso deve-se ao fato dos lantanídeos terem, praticamente, apenas um estado de

oxidação estável, o +3. Assim, nessa série de elementos é possível comparar os efeitos de pequenas variações de tamanho e de carga nuclear sobre o comportamento químico. (VOGEL, 2002)

Todos os elementos com estado de oxidação +3 são metais moles e de coloração branca prateada, são eletropositivos e muito reativos. As propriedades químicas destes elementos se restringem praticamente as propriedades dos seus compostos trivalentes. Os sais dos lantanídeos geralmente contêm água de cristalização. A solubilidade depende da pequena diferença entre a energia reticular e a energia de solvatação, e não há uma tendência clara dentro do grupo. A solubilidade de muitos de seus sais segue os padrões observados para os elementos do grupo 2. Assim, os cloretos e os nitratos são solúveis em água, enquanto que os oxalatos, os carbonatos e os fluoretos são quase insolúveis. (VOGEL, 2002)

As propriedades de um íon dependem de seu tamanho e de sua carga. O tamanho dos íons lantanídeos +3 varia muito pouco de um elemento para o seguinte e sua carga é a mesma. Por isso suas propriedades químicas são muito semelhantes. (VOGEL, 2002)

Os íons lantanídeos +3 têm uma carga elevada, que favorece a formação de complexos. Contudo, os íons são relativamente grandes quando comparados com os íons de elementos de transição, e conseqüentemente não tendem a formar complexos com facilidade. Os complexos mais comuns e estáveis são aqueles formados com agentes quelantes doadores de oxigênio. Esses complexos apresentam número de coordenação elevados e variáveis e, frequentemente, moléculas de água ou de outro solvente também estão coordenados ao metal central. O lantânio possui massa molecular 138,905 g mol⁻¹ e densidade 6,146 (g cm⁻³). (VOGEL, 2002)

3.4 REAGENTES DE PRECIPITAÇÃO

Uma vez que o método de mistura de óxidos resulta em dificuldades para se obter uniformidade composicional microscópica, métodos químicos têm sido empregados para fabricação de dispositivos cerâmicos. Dentre estes métodos destaca-se o método de precipitação que promove uma melhora na homogeneidade. Este processo consiste em se preparar uma solução líquida

da mistura de sais dos metais de interesse e então adicionar um precipitante, obtendo desta forma um precipitado homogêneo. (VOGEL, 2002)

As precipitações gravimétricas são quase sempre feitas com um número limitado de reagentes orgânicos, embora algumas determinações bem conhecidas como a de bário ou chumbo, envolvam o uso de reagentes inorgânicos. Os reagentes orgânicos tem a vantagem de produzir compostos pouco solúveis, normalmente coloridos, cujas massas moleculares relativas são elevadas. Isto significa que se obtém uma quantidade de precipitado maior, a partir de uma pequena quantidade de íons a determinar. (LEE, 2008)

O reagente orgânico ideal de precipitação deve ser específico, isto é, formar um precipitado apenas com um íon em particular. Este ideal é raramente atingido. O mais comum é a reação com um grupo de íons. O controle das condições experimentais, entretanto, torna frequentemente possível a precipitação de apenas um dos íons do grupo. Às vezes, o precipitado resultante pode ser pesado após secagem na temperatura adequada. Em outros casos, a composição do precipitado não é bem definida e a substância tem de ser convertida (por calcinação) ao óxido do metal. Em alguns poucos casos, pode-se usar um método titrimétrico que utiliza o complexo orgânico precipitado quantitativamente. (VOGEL, 2002)

Uma classificação rígida dos reagentes orgânicos é difícil. Os mais importantes são os que formam quelatos complexos, com um ou mais anéis (normalmente de 5 ou 6 átomos, incluindo o íon metálico). A formação de anéis aumenta consideravelmente a estabilidade. A aplicação dos reagentes orgânicos na análise baseia-se no estudo da constante de formação do composto coordenado (que é uma medida de sua estabilidade), no efeito da natureza do íon metálico e do ligante na estabilidade dos complexos, e nos equilíbrios de precipitação envolvidos, particularmente na produção de quelatos neutros. (VOGEL, 2002)

Segundo Atkins e Shiver (2003), o termo complexo significa um átomo metálico central rodeado de ligantes, onde um ligante é um íon ou uma molécula que pode ter existência independente.

3.5 COMPLEXOS

O número de coordenação, que indica o número de ligantes monodentados, geralmente caracterizam o átomo central, estas ligações podem formar um complexo estável com um átomo central. Na maioria das vezes, o número de coordenação é 6, podendo ainda ser 4, 2 e 8. O número de coordenação representa o número de espaços disponíveis ao redor do átomo ou íon central em uma denominada esfera de coordenação, cada um dos espaços pode ser ocupado por um ligante. (VOGEL, 2002)

O complexo é formado pela combinação de um ácido de Lewis, que é o átomo metálico central com um número de bases de Lewis, que são os ligantes. Os compostos podem conter átomos ou íons metálicos do bloco s,p,e d. Segundo LEE (2008), os íons dos metais de transição formam muitos complexos estáveis.

O ligante que se liga ao metal através de apenas um de seus átomos é denominado ligante monodentado, já o ligante que possui mais de um átomo ligado ao metal é denominado ligante multidentado ou ligante quelante. Dentre os multidentados podemos especificá-los como bidentados (dois átomos do ligante se ligam ao metal), tridentados (três átomos ligados ao metal), tetradentados (quatro átomos do ligante ligados ao metal). (HARRIS, 2001)

Para ocorrer a ligação de complexos existe uma constante de estabilidade, mais conhecida como constante de equilíbrio, há uma força de interação entre o ligante e o íon metálico. É possível encontrar esta constante através de estudos termodinâmicos, que relaciona a formação dos complexos com o potencial de eletrodo no qual o complexo sofre oxidação e redução. (HARRIS, 2001)

A formação de complexos de metais ocorre normalmente em solução, pois em solução os íons metálicos estão solvatados, caso a molécula do solvente se associe ao íon metálico não-solvatado, ocorre liberação de energia. (HARRIS, 2001)

Nas reações de complexações o solvente encontra-se em excesso. Assim a concentração permanece praticamente inalterada. Se não há interesse sobre a reatividade do solvente, pode omiti-lo na descrição do equilíbrio. Portanto a fórmula geral de formação de complexos pode ser:



Onde M é o metal, L o ligante e n o número de ligantes que o metal está ligado. Assim, a fórmula da constante de estabilidade global (n) fica:

$$n = [ML_n] / [M] \cdot [L]^n \quad (2)$$

Observa-se que a constante de estabilidade dos complexos que contém o ligante quelante é maior do que aquelas que não contém. Este valor é maior para ligantes quelantes, pois ao ser associado uma das pontas do ligante, o ligante ainda permanece ligado ao íon metálico através do outro grupo doador, isso faz com que a chance de recoordenação do ligante com o íon metálico seja maior. Em contrapartida, se o ligante for monodentado, a dissociação da ligação entre o ligante e o íon metal leva a perda completa do ligante. (JONES, 2002)

O quelante 8-hidroxiquinolina é objeto de estudo em diversos sistemas, como na separação e quantificação de metais, onde a formação dos complexos metálicos sólidos é fortemente dependente do pH e meio de precipitação:

Quelato, do grego significa a pinça do caranguejo que morde um objeto, como o ligante polidentado agarra o íon central. (VOGEL, 2002)

3.6 A 8-HIDROXIQUINOLINA

De todas as hidroxiquinolinas só a 8-hidroxiquinolina e seus derivados têm propriedades quelantes, sendo usadas como bactericidas e como precipitantes para fins analíticos ou industriais. (AZEREDO, 1996)

A 8-hidroxiquinolina é um composto orgânico de fórmula molecular C_9H_7NO e coloração amarela. É caracterizado por ter uma estrutura que contém um benzeno e uma piridina que são ligados por dois átomos de carbono adjacentes, e apresenta também um grupo hidroxila no oitavo carbono. (VOGEL, 2002)

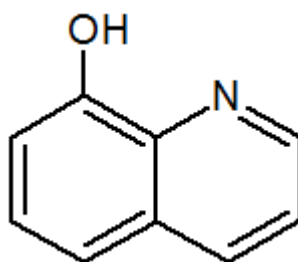


Figura 1- Fórmula estrutural da 8-Hidroxiquinolina. Fonte: ACD/3D (2008)

O quelante 8-hidroxiquinolina é visto como um pó cristalino incolor, pouco solúvel em água e bastante solúvel em solventes orgânicos (exceto éter). A presença do grupo –OH ligado ao núcleo benzênico confere-lhe propriedades ácidas e a existência do nitrogênio confere-lhe propriedades básicas. (VOGEL, 2002)

O ponto de fusão da 8-hidroxiquinolina varia de 74 a 76 °C, e o ponto de ebulição é em torno de 267 °C.

Há uma faixa específica de pH para cada íon metálico, onde a precipitação ocorre de forma completa, verificando diferentes condições de precipitação, onde os complexos obtidos apresentam graus de hidratação e estrutura cristalina diferentes. (VOGEL, 2002)

A 8-hidroxiquinolina pode agir como agente quelante por ser um composto bidentado, o hidrogênio da hidroxila se desprende, fazendo com que o oxigênio fique com uma carga negativa, formando assim o íon 8-hidroxiquinolinato, e como o nitrogênio apresenta um par de elétrons livres, as ligações ocorrem no nitrogênio e no oxigênio, conforme a figura abaixo. (LEE, 2008)

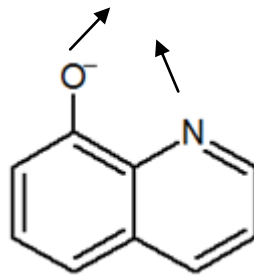


Figura 2- Modelo de ligação do íon 8-Hidroxiquinolinato.
Fonte: ACD/3D (2008)

O interesse nas propriedades biológicas da 8-hidroxiquinolina, ou oxina (HOx), remonta ao ano de 1895, altura em que um "pó ácido" contendo 50% de oxina, a que se chamou "Chinosol", passou a ser comercializado como antiséptico e desinfetante. A grande diluição (1 parte em 500000) em que a oxina atua, eliminando bactérias e fungos, sugeriria que de algum modo interferiria com uma reação metabólica de importância vital. Albert propôs que a oxina atuaria retirando das bactérias metais existentes em baixa concentração, mas essenciais aos processos biológicos. (ZOREL, 2001)

Pouco se conhecia da natureza dos oxinatos metálicos, até que Berg (1927) introduziu a oxina, e alguns dos seus derivados mais simples, na prática analítica para determinação de vários metais. Berg descobriu que a 8-hidroxiquinolina além de precipitar quantitativamente íons metálicos em soluções aquosas muito diluídas, o fazia seletivamente de acordo com o pH das soluções. (ZOREL, 2001)

3.7 ANÁLISE TÉRMICA

Em seu estudo sobre análises térmicas, M. Ionashiro (2005), diz que a evolução dos métodos termoanalíticos foi lenta, pois apesar de existir fundamentos teóricos solidamente estabelecidos no final do século XIX, foi só na segunda metade do século XX que houve uma aceleração. Essa aceleração se deve a dois fatos importantes, o primeiro é o progresso da ciência e tecnologia, e o segundo fator é a descoberta de novas aplicações dos métodos termoanalíticos, nos mais diversos setores.

M. Ionashiro, 2005, descreve brevemente como é realizada uma análise térmica:

Nos sistemas termoanalíticos a amostra é colocada em um ambiente cuja temperatura é controlada por um dispositivo programador e suas alterações são monitoradas através de um transdutor adequado que produz um sinal elétrico de saída análogo à transformação ocorrida. Este sinal de saída após a amplificação adequada é aplicado a um instrumento de leitura.

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

3.8 TERMOGRAVIMETRIA (TG)

Na técnica da Análise Termogravimétrica ou Termogravimetria diferencial (TG) uma substância e/ou composto químico é submetido a uma análise onde é possível determinar dados quantitativos do comportamento térmico da amostra quanto a sua variação de massa, sendo o instrumental básico da TG uma balança de precisão acoplada a um forno que permite programar o aumento de temperatura ou tempo, e ainda condicionar a atmosfera para a análise. Os resultados são apresentados sob forma de uma curva TG, onde a variação de massa está em função da temperatura ou do tempo. (CIENFUEGOS, 2000)

Segundo MOTHE *et al*, 2002:

Os principais parâmetros fornecidos pela TG são: a temperatura inicial de cada composição, temperatura em que a velocidade de cada decomposição é máxima (máxima de pico da derivada originária do ponto de inflexão da curva TG) e a temperatura final de decomposição, além da massa perdida da amostra que é proporcional a área de cada pico da derivada.

3.9 TERMOGRAVIMETRIA DERIVADA (DTG)

Através da curva TG, é possível construir a curva Termogravimétrica Diferencial (DTG). Para isso se faz a derivada da curva TG, onde a derivada é

“plotada” em relação à temperatura ou tempo. A curva DTG se torna variável em algumas determinações complexas e qualquer mudança na velocidade de variação do peso pode ser prontamente identificada pelas inflexões que indicam reações consecutivas e desse modo, variações muito pequenas na curva TG se tornam mais evidentes na curva DTG. (CIENFUEGOS, 2000)

Segundo MOTHE *et al*, 2002:

As informações da curva DTG são visualmente mais acessíveis, porém, isso não quer dizer que a DTG contenha mais informações do que a curva de TG;

A curva DTG permite a determinação rápida da temperatura (T_{max}) em que a velocidade de perda de massa apresenta um máximo e isto promove uma informação adicional para a extrapolação de temperatura inicial T_i e da temperatura final T_f ;

A área da curva DTG é diretamente proporcional a perda de massa e a altura do pico DTG a uma dada temperatura fornece a taxa de perda de massa nesta temperatura. Estes valores são usados para obtenção de informações cinéticas.

3.10 ANÁLISE TÉRMICA DIFERENCIAL (DTA)

Análise Térmica Diferencial é uma técnica térmica em que se mede a diferença de temperatura entre a amostra e uma substância inerte, quando ambas são submetidas ao aquecimento ou ao resfriamento. (MOTHE, 2002)

Mudanças da temperatura da amostra são ocasionadas pelas transições ou reações entálpicas (endotérmica ou exotérmica) devido a mudanças de fase, fusão, inversões da estrutura cristalina, sublimação, vaporização, reações de desidratação, reações de dissociação ou decomposição, oxidação, reações de redução e algumas reações de decomposição produzem efeitos endotérmicos, enquanto que cristalização, oxidação e outras reações de decomposição produzem efeitos exotérmicos. (MOTHE, 2002)

As mudanças de temperatura ocorridas durante estas variações físico-químicas são detectadas pelo método diferencial, onde as temperaturas da referência e da amostra são mencionadas como T_r e T_a , respectivamente, e a função armazenada é a $T_a - T_r$. (MOTHE, 2002)

A técnica pode ser utilizada na identificação qualitativa e quantitativa de compostos inorgânicos e orgânicos tais como argilas, metais, minerais,

gorduras, óleos, materiais poliméricos, carvão, madeira e outras substâncias. (MOTHE, 2002)

3.11 DETERMINAÇÃO DE PARÂMETROS CINÉTICOS DA REAÇÃO DE DECOMPOSIÇÃO TÉRMICA EMPREGANDO-SE O MÉTODO ISOTÉRMICO.

O conceito de cinética química foi baseado em estudos empíricos de reações homogêneas em fase gasosa. Este mesmo conceito foi posteriormente aplicado para soluções e eventualmente para reações em fase sólida. O objetivo do estudo cinético de reações homogêneas é determinar parâmetros cinéticos que possam ser utilizados para prever a estabilidade de certas substâncias químicas. (GALWEY, BROWN, 2002)

Através das técnicas termoanalíticas pode-se determinar parâmetros cinéticos, como por exemplo, a energia de ativação (E_a), o fator frequência (A) e a ordem de reação. (BROWN, 2001)

Com estes parâmetros é possível mensurar a variação de uma propriedade da amostra quando esta é mantida a uma temperatura constante. Quando a reação envolve variação de massa (Δm) em função do aquecimento, o estudo cinético pode ser realizado por termogravimetria. (BROWN, 2001)

Para o estudo cinético isotérmico, as amostras são submetidas a pelo menos três temperaturas constantes. Estes métodos são bastante parecidos àqueles usados em cinéticas homogêneas para produzir resultados dependentes do tempo (t). Os métodos mais utilizados para a determinação destes parâmetros é a utilização da equação de Arrhenius e o método descrito por Ozawa. (OZAWA, 2000)

3.12 DETERMINAÇÃO DE PARÂMETROS CINÉTICOS DE REAÇÕES POR TERMOGRAVIMETRIA DESCRITO POR ARRHENIUS

Para reações no estado sólido, o método isotérmico é muito utilizado, para acompanhar a cinética de uma reação de decomposição. São traçados vários gráficos de fração decomposta (α) versus tempo (t), mantendo-se constantes as temperaturas (T) na região de interesse. (ANDRADE, 2008)

O cálculo da energia de ativação é baseado na equação de *Arrhenius*:

$$K(T) = A \cdot e^{-E_a/RT} \quad (3)$$

Onde A representa o fator frequência ou termo pré-exponencial, E_a a energia de ativação, R a constante geral dos gases ($8,31 \text{ J mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$) e T a temperatura absoluta (K). (ANDRADE, 2008)

3.13 DETERMINAÇÃO DE PARÂMETROS CINÉTICOS DE REAÇÕES POR TERMOGRAVIMETRIA DESCRITO POR FLYNN, WALL E OZAWA.

Segundo ANDRADE, 2008, estudo da cinética de decomposição térmica de materiais no estado sólido tem como conceito que a variação da massa do composto, em decorrência de um estímulo térmico, em função do tempo, obedece a seguinte equação:

$$\frac{d\alpha}{dt} = k(T) f(\alpha) \quad (4)$$

onde “ α ” representa a fração de conversão da amostra, “t” o tempo para a conversão, “T” a temperatura absoluta, “k(T)” a constante cinética em função da temperatura e “f (α)” a função que representa o modelo de decomposição térmica para o processo em estudo.

A constante cinética de uma reação obedece à Equação de Arrhenius

$$k(T) = A e^{-E_a/RT} \quad (5)$$

onde “ E_a ” é a energia de ativação, “A” o fator pré-exponencial, “R” a constante universal dos gases e “T” a temperatura absoluta. Substituindo-se a Equação 5 em 4, tem-se:

$$\frac{d\alpha}{dt} = A e^{-E_a/RT} f(\alpha) \quad (6)$$

Integrando-se a Equação 6, obtém-se:

$$\int_0^{\alpha} \frac{d\alpha}{f(\alpha)} = \int_0^t A e^{-E_a/RT} dt = g(\alpha) \quad (7)$$

Em processos não-isotérmicos, onde um sólido é submetido a uma razão de aquecimento (β), $\beta=dT/dt$, e substituindo-se esta expressão na Equação 7, obtém-se então:

$$\int_0^{\alpha} \frac{d\alpha}{f(\alpha)} = \frac{A}{\beta} \int_{T_0}^T e^{-E_a/RT} dT = g(\alpha) \quad (8)$$

Resolvendo-se a integral da Equação 8, e com a utilização da aproximação de Doyle, chega-se à expressão:

$$\log \beta = -0,457 \frac{E_a}{RT} - 2,315 + \log \left(\frac{AE_a}{R} \right) - \log(g(\alpha)) \quad (9)$$

Portanto, para um processo onde uma amostra é submetida a aquecimento controlado, sob uma determinada razão de aquecimento β , a inclinação da reta obtida para $\log \beta$ vs $1/T$ é igual a $-0,457 E_a/R$, onde T é a temperatura relativa à altura máxima da curva termoanalítica, também conhecida como temperatura de pico (T_m). A partir desta definição, tem-se que a energia de ativação pode ser calculada a partir da seguinte equação:

$$E_a = -2,19R \left(\frac{d \log \beta}{d(1/T_m)} \right) \quad (10)$$

Considerando um modelo que assume uma reação de 1ª ordem, pode-se calcular o fator pré-exponencial "A", integrando-se a Equação 10. A seguinte equação é gerada:

$$A = \frac{1}{RT_m^2} \beta E_m e^{E_m/RT_m} \quad (11)$$

4 MATERIAIS E MÉTODOS

Preparou-se:

- soluções 0,1 mol L⁻¹ dos íons La⁺³ e Mn⁺² a partir de seus respectivos nitratos;
- solução 0,1 mol L⁻¹ do quelante 8-hidroxiquinolina (8Q) em meio ácido acético, por ser o quelante insolúvel em ácido inorgânico.

Para o quelato de Lantânio foi tomada uma alíquota de 65 mL da solução de 8Q em béquer de 250 mL, adicionado 20 mL da solução de Lantânio e elevou-se o volume a 150 mL com água destilada.

Para o quelante de Manganês tomou-se uma alíquota de 45 mL da solução de 8-hidroxiquinolina (8Q) em béquer de 250 mL, adicionou-se 20 mL da solução de Manganês e o volume foi elevado a 150 mL com água destilada, mantendo a temperatura a 25 °C (método A) e 60 °C (método B) e sob agitação constante.

O pH das soluções foi elevado a 10,0 pela adição de solução aquosa de hidróxido de amônio. Os quelatos sólidos obtidos foram deixados descansar por cerca de 2 horas, filtrados, lavados com água destilada, seco em estufa de circulação forçada a 60 °C por 24 horas e armazenados em dessecador para análise (Figura 3).

Com o estudo do comportamento térmico, foram obtidas as curvas TG e DTA, utilizando os equipamentos, modelo SDT Q-600, sob atmosfera dinâmica de ar sintético (100 mL min⁻¹) e taxas de aquecimento de 5,10 e 20 °C min⁻¹, em cadinho de α -Al₂O₃.

Abaixo, na Tabela 1 a ilustração do procedimento de preparação dos coprecipitados:

Tabela 1 - Condições de preparação dos precipitados

Preparação	Método	Método
	A	B
pH	10	10
Temperatura (°C)	25	60

A figura 3 apresenta o fluxograma de preparação dos quelatos.

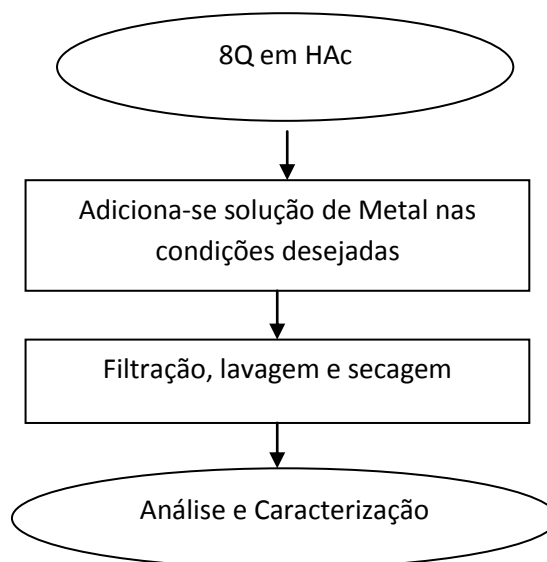


Figura 3 - Fluxograma do procedimento de preparação dos precipitados

5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1 ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA

As técnicas termogravimétricas foram utilizadas com o objetivo de determinar o grau de hidratação, a estabilidade térmica do composto e sua estequiometria. Através das análises pode-se estudar o comportamento de decomposição térmica dos quelatos, em função da variação da taxa de aquecimento empregados durante a análise, e com base nos resultados, as etapas de decomposição podem ser determinadas.

Os resultados e discussões serão apresentados separadamente para cada quelato.

5.1.1 QUELATO DE LANTÂNIO, PH 10 E TEMPERATURA DE 25 °C

As curvas TG do quelato de lantânio, pH 10 e temperatura ambiente de 25 °C, obtidas sob taxas de aquecimento de 05, 10 e 20 °C min⁻¹ em atmosfera dinâmica de ar sintético, estão apresentadas na figura 4. Observa-se que as etapas de perda de massa são semelhantes para todas as taxas de aquecimento. Apesar da curva TG mostrar que há mais de duas etapas de decomposição, a segunda etapa de decomposição, na região de 310 a 720 °C será tomada como uma única etapa, em função da falta de recursos para se determinar a estequiometria de cada composto que está sendo decomposto em cada etapa. A primeira etapa de perda de massa, que ocorre na região de 120 °C é atribuída a desidratação do composto, com perda de aproximadamente 0,7 moléculas de água, ficando assim, somente o composto anidro. A segunda etapa de perda de massa é atribuída à perda dos ligantes, sobrando assim, somente o resíduo final.

Como o quelato foi submetido a diferentes taxas de aquecimento, há uma variação na massa residual para cada taxa. A 05 °C min⁻¹ tem-se um resíduo de 31,41%, à 696 °C. Com taxa de aquecimento de 10 °C min⁻¹ tem-se um resíduo de 29,99%, à aproximadamente 720 °C. e a uma taxa de 20 °C min⁻¹ observa-se um resíduo de 31,92%, à aproximadamente 743 °C.

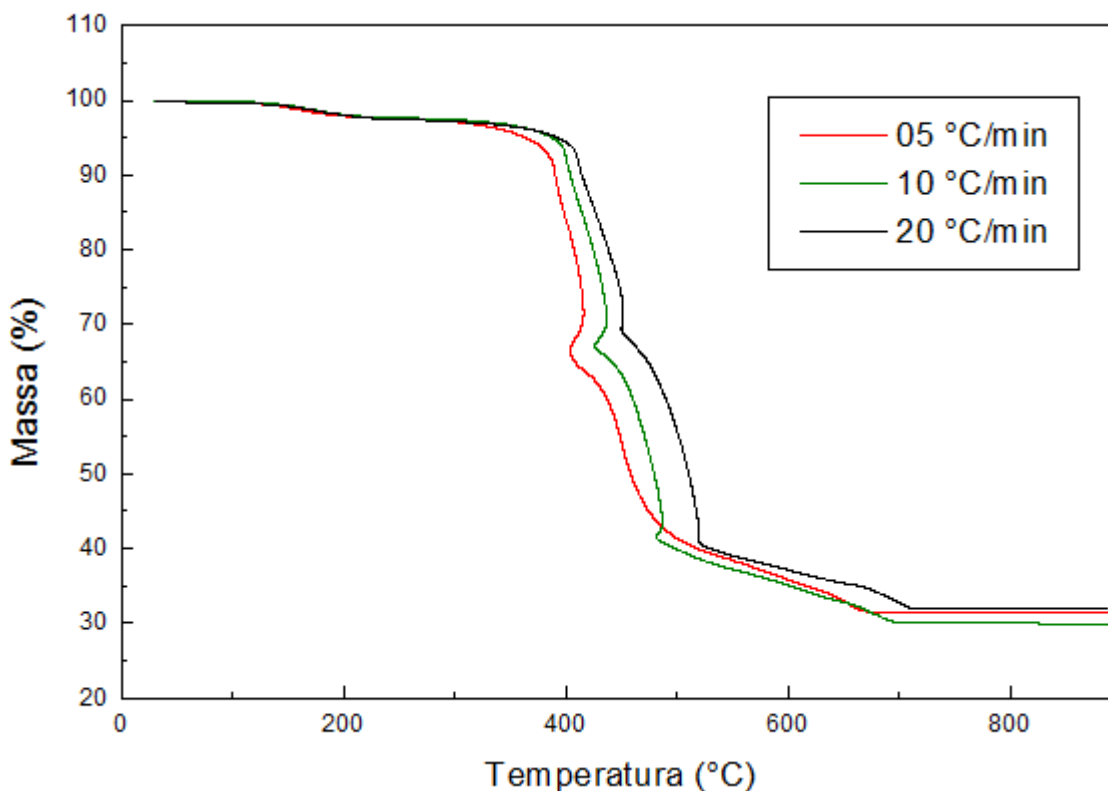


Figura 4 - Curvas TG do quelato de lantânio obtidas sob taxas de aquecimento de 05, 10 e 20 °C min⁻¹ e atmosfera dinâmica de ar sintético

As curvas DTG do quelato de lantânio, pH 10 e temperatura ambiente de 25 °C estão representadas na figura 5. As curvas DTG foram utilizadas para se determinar as temperaturas inicial e final de decomposição térmica, e também mostrar outras etapas de perda de massa que não são observadas somente com as curvas TG.

Pode-se observar que a decomposição do quelato anidro ocorre em temperaturas próximas para as diferentes condições de análise, os picos exotérmicos mostram as etapas em que ocorreram as perdas de massa, com isso pode-se observar que tiveram várias etapas de perda de massa durante a decomposição do quelato até o resíduo final.

Por ser tratar de reações consecutivas, onde a temperatura final da primeira etapa e a inicial são difíceis de determinar, a perda dos ligantes foi considerada como uma única etapa.

A etapa de desidratação do composto discutida nas curvas TG, não são observadas nas curvas DTG por ser uma variação de massa muito pequena e ocorrer de forma gradativa, em um longo intervalo de tempo.

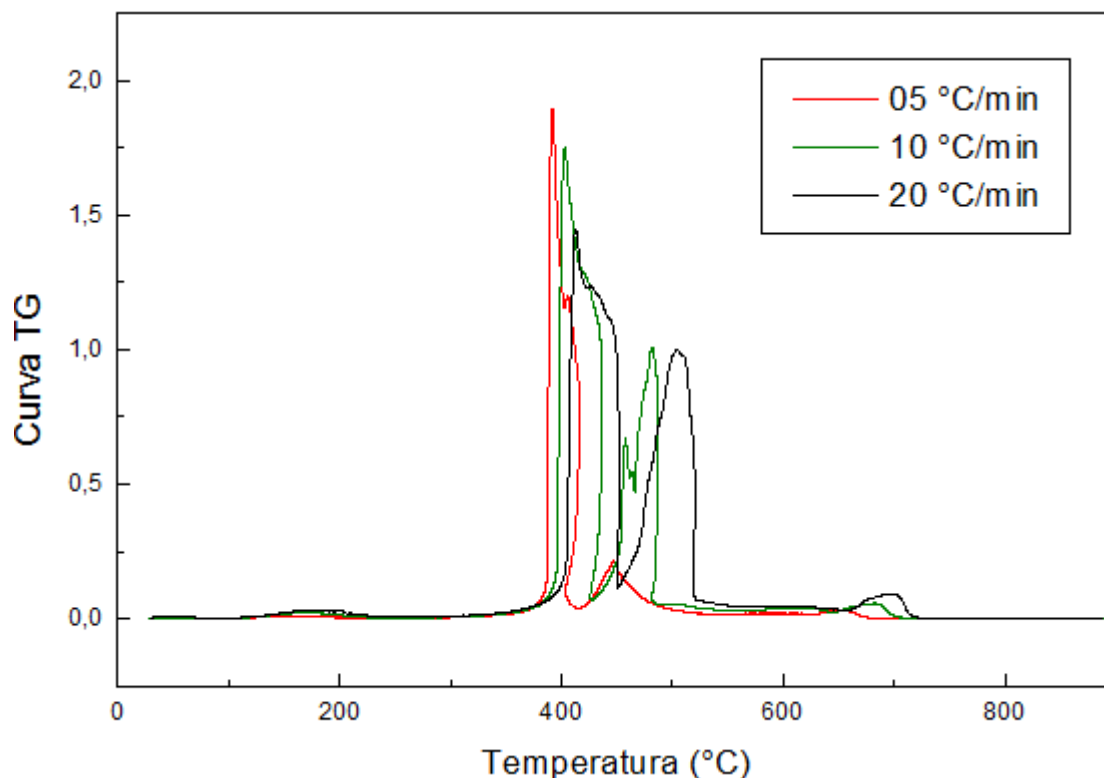


Figura 5 - Curvas DTG do quelato de lantânio obtidas sob taxas de aquecimento de 05, 10 e 20 °C min⁻¹ e atmosfera dinâmica de ar sintético.

A figura 6 contém as curvas DTA do quelato de lantânio, pH 10 e temperatura de 25 °C, nas quais pode-se observar picos exotérmicos na região de 410 a 510 °C atribuídos às etapas de decomposição/oxidação do quelato anidro e um leve pico endotérmico na região de 650 °C que pode ser atribuído a uma oxiredução, pois há um leve pico exotérmico e logo após um pico endotérmico, o que não pode ser afirmado, sendo apenas uma proposta.

Não há um pico endotérmico na região de desidratação do composto, em função da pequena perda de massa ocorrida, não sendo assim visualizada nas curvas DTA.

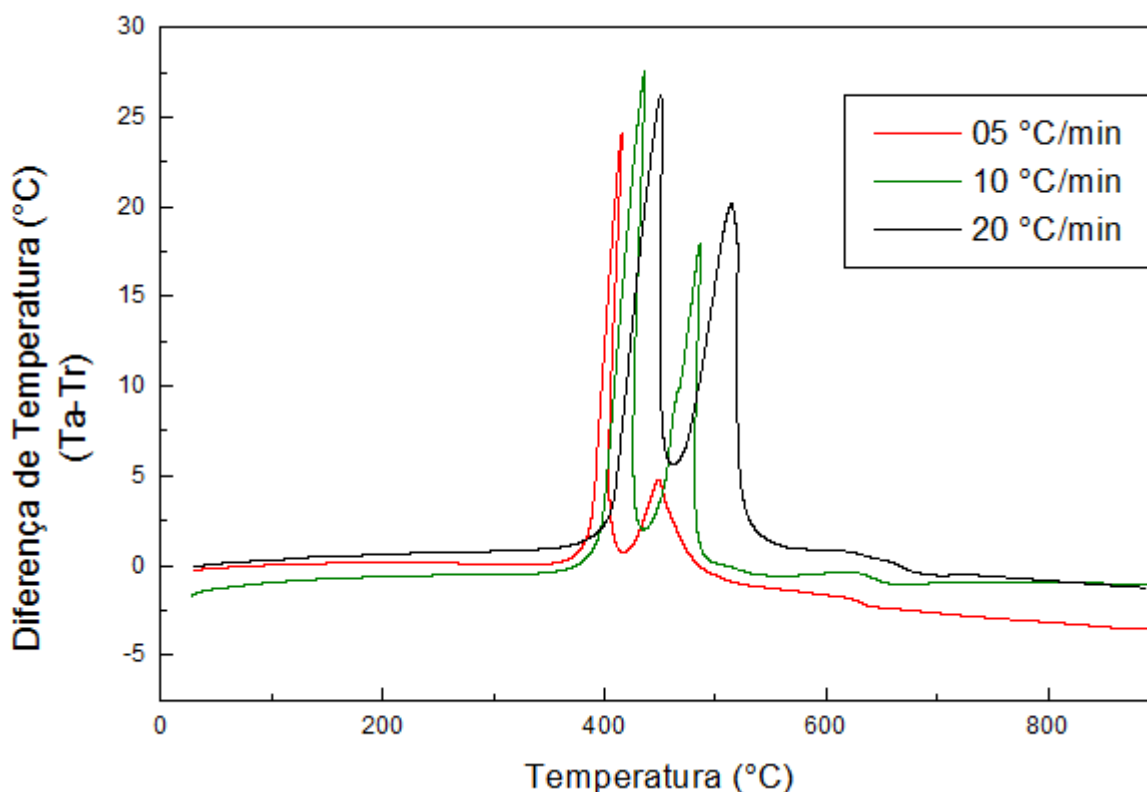


Figura 6 - Curvas DTA do quelato de lantânio obtidas sob taxas de aquecimento de 05, 10 e 20 °C min⁻¹ e atmosfera dinâmica de ar sintético.

A tabela 2 apresenta os resultados obtidos das curvas TG, DTG e DTA do quelato de lantânio, pH 10, obtido a temperatura de 25 °C.

Tabela 2 - Resultados obtidos das curvas TG, DTG e DTA do quelato de lantânio, pH 10 e temperatura 25 °C, obtidas sob atmosfera dinâmica de ar sintético e taxas de aquecimento de 05, 10 e 20 °C min⁻¹.

Massa Inicial/mg	T. A. °C min ⁻¹	TG			DTA	
		Δm mg	T °C	Resíduo %	Endo °C	Exo °C
7,393	05	- 0,169	103 – 272	31,41	630	391
		- 4,878	277 – 693			445
		2,230	697			
7,792	10	- 0,177	104 – 283	29,99	640	402
		- 5,232	322 – 715			481
		2,340	723			
4,429	20	- 0,149	109 – 304	31,92	680	411
		- 3,931	336 – 718			504

5.1.2 QUELATO DE LANTÂNIO, PH 10 E TEMPERATURA DE 60 °C

As curvas do Quelato de Lantânio à temperatura de 60 °C e pH 10 estão apresentadas na figura 7. Obtidas sob taxas de aquecimento de 05, 10 e 20 °C min⁻¹, sob atmosfera dinâmica de ar sintético. Observa-se que as duas etapas de decomposição são semelhantes para as diferentes taxas de aquecimento. As curvas TG e DTA indicam que não há apenas duas perdas de massa, mas como não são disponíveis recursos para se determinar com precisão a estequiometria dos compostos que estão sendo decompostos a cada etapa, a segunda perda de massa, atribuída a perda dos ligantes, em torno de 300 °C até aproximadamente 730 °C é tomada como uma única etapa.

A primeira etapa de perda de massa, na região de 110 °C é atribuída a desidratação do composto, com perda de aproximadamente 0,7 molécula de água, gerando o composto anidro. A segunda etapa de perda de massa é atribuída a perda dos ligantes, gerando o resíduo final.

Em função das diferentes condições de análise, há uma variação de massa atribuída ao resíduo final para cada taxa de aquecimento. A 05 °C min⁻¹ tem-se um resíduo, a 670 °C de 29,07%. À 10 °C min⁻¹ tem-se, a 721 °C um resíduo de 31,60%. E por último, a uma taxa de aquecimento de 20 °C min⁻¹, tem-se um resíduo de 31,10% à 738 °C.

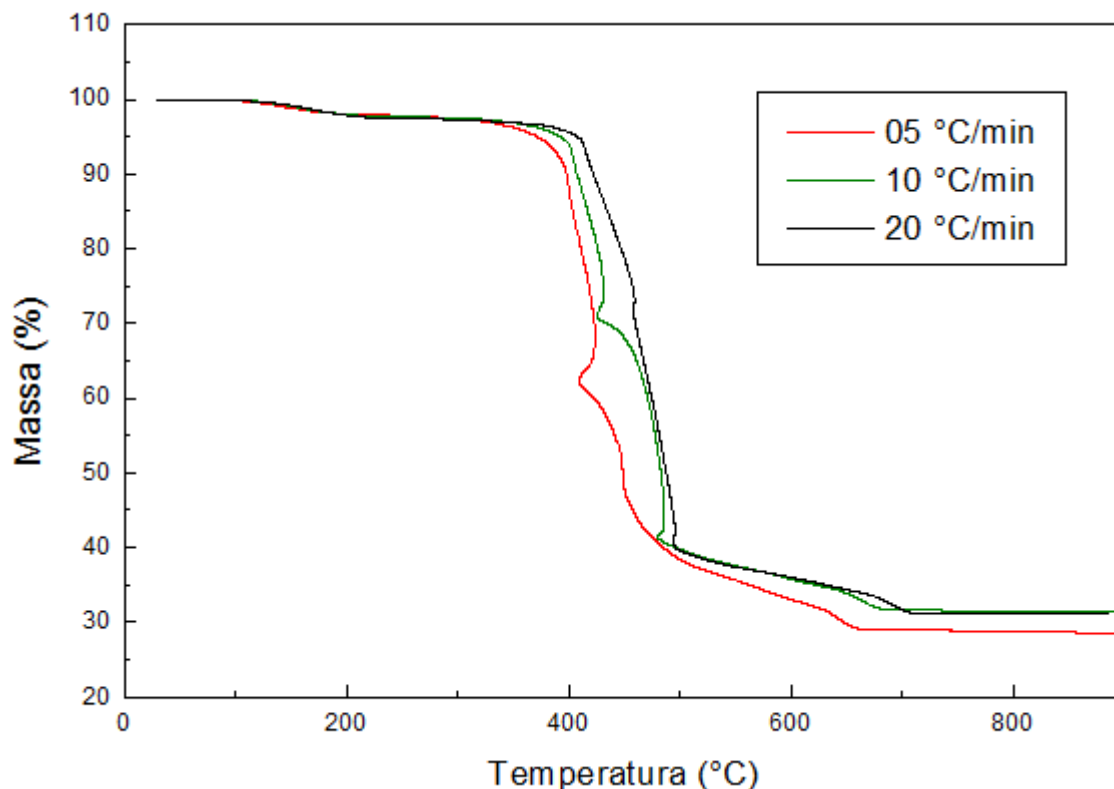


Figura 7 - Curvas TG do quelato de lantânio obtidas sob taxas de aquecimento de 05, e 10 e 20 °C min⁻¹ e atmosfera dinâmica de ar sintético.

As curvas DTG do quelato de lantânio à temperatura de 60 °C e pH 10 estão representadas na figura 8. Pode-se observar que a decomposição do quelato anidro ocorre a temperaturas bem próximas para as diferentes condições de análise, as curvas DTG comprovam que há mais de duas perdas de massa, através dos picos, as quais não foram detectadas pelas curvas TG. Pelo fato de ocorrerem reações consecutivas, onde a temperatura final e a inicial são difíceis de determinar, a segunda perda de massa foi considerada com uma única etapa.

A etapa de desidratação do composto não é observada nas curvas DTG, por ser uma variação de massa muito pequena e ocorrer de forma gradativa, em um longo intervalo de tempo.

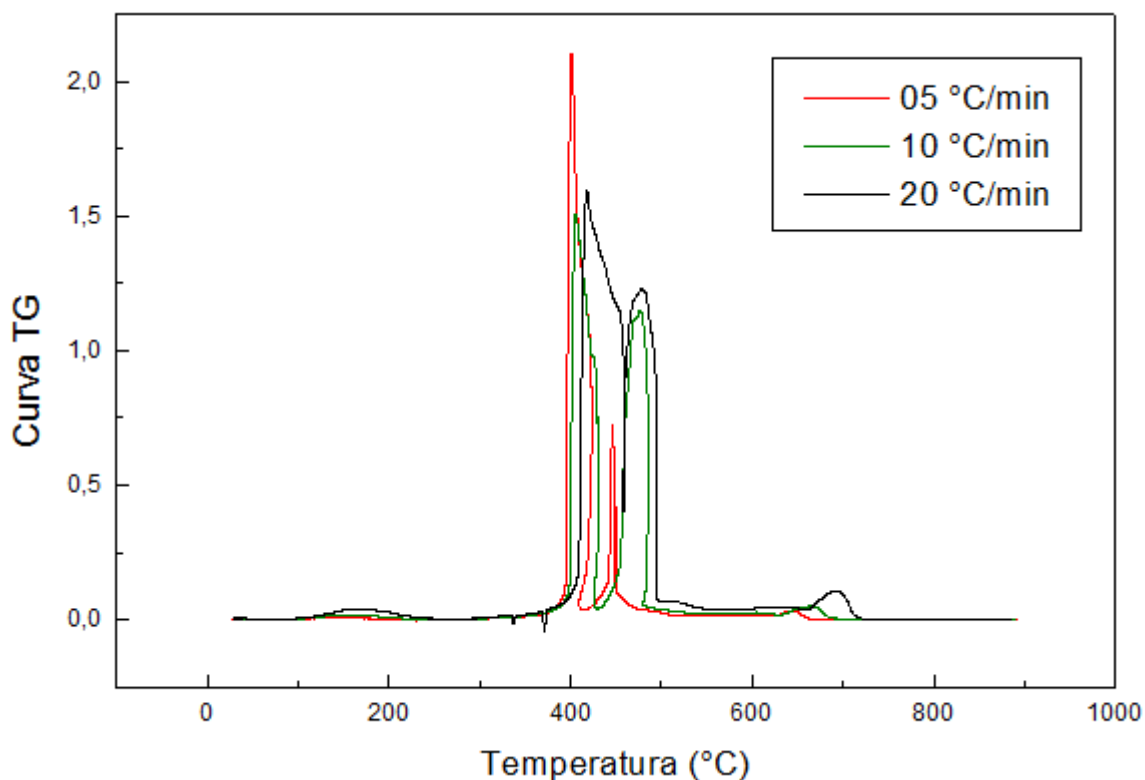


Figura 8 - Curvas DTG do quelato de lantânio obtidas sob taxas de aquecimento de 05, e 10 e 20 °C. min⁻¹ e atmosfera dinâmica de ar sintético.

As curvas DTA estão representadas na figura 9. Observa-se picos exotérmicos na região de 390 a 560 °C atribuídos as etapas de decomposição/oxidação do quelato anidro e um leve pico endotérmico, na região de 690 °C que pode ser atribuído a uma oxirredução confirmando que não há apenas duas perdas de massa durante a decomposição do composto.

Não há um pico endotérmico na região de desidratação do composto, em função da pequena perda de massa ocorrida, não sendo detectada pelas curvas DTA.

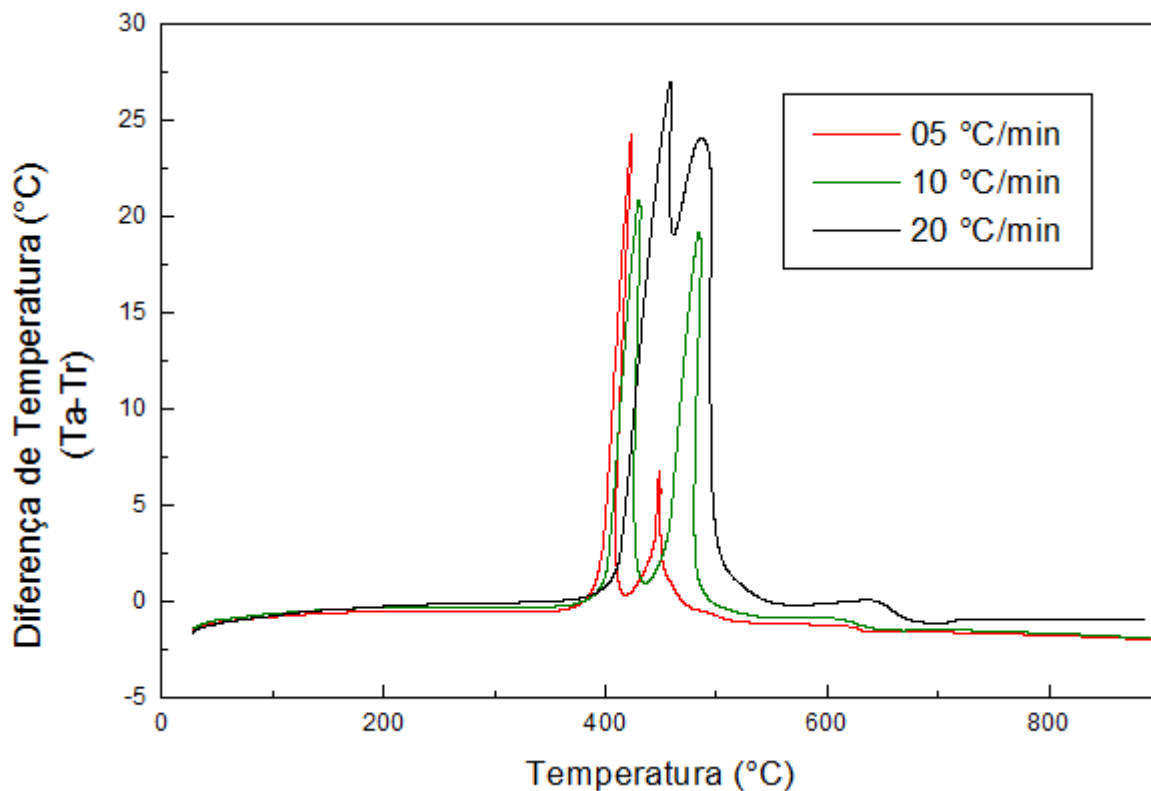


Figura 9 - Curvas DTA do quelato de lantânio obtidas sob taxas de aquecimento de 05, e 10 e 20 °C min⁻¹ e atmosferas dinâmicas de ar sintético.

A tabela 3 apresenta os resultados obtidos das curvas TG, DTG e DTA do quelato de lantânio, pH 10, obtido a temperatura de 60 °C.

Tabela 3 - Resultados obtidos das curvas TG, DTG e DTA do quelato de lantânio, pH 10 e temperatura 60 °C, obtidas sob atmosfera dinâmica de ar sintético e taxas de aquecimento de 05, 10 e 20 °C min⁻¹.

Massa Inicial/mg	T. A. °C min ⁻¹	TG			DTA	
		Δm mg	T °C	Resíduo %	Endo °C	Exo °C
5,763	05	- 0,125	87 – 268	29,07	635	400
		- 3,942	302 – 667			445
		1,675	670			
6,395	10	- 0,148	87 – 269	31,60	640	405
		- 4,203	316 – 704			475
		2,02	721			
6,868	20	- 0,175	90 – 297	31,10	675	417
		- 4,521	343 – 716			480

5.1.3 QUELATO DE MANGANÊS, PH 10 E TEMPERATURA DE 25 °C

A figura 10 contém as curvas TG do quelato de manganês, pH 10 e temperatura ambiente de 25 °C obtidas sob taxas de aquecimento de 05, 10 e 20 °C min⁻¹, em atmosfera dinâmica de ar sintético.

Observa-se que o comportamento térmico é semelhante nas diferentes condições de análise, ocorrendo apenas deslocamento das temperaturas inicial e final de decomposição.

A primeira etapa de perda de massa é atribuída a desidratação do composto, com perda de 2 mols de água aproximadamente, obtendo-se desta forma o composto anidro.

A segunda perda de massa é atribuída à decomposição do composto anidro, com a perda dos ligantes, gerando como resíduo o Óxido de Manganês.

Para as diferentes taxas de aquecimento, as etapas de decomposição térmica são semelhantes, mas diferem-se no resíduo final obtido. A 05 °C min⁻¹ tem-se um resíduo final, de 18,31%, atribuído ao Óxido de Manganês, à aproximadamente 380 °C. Em uma taxa de 10 °C min⁻¹ tem-se, à em média 450 °C um resíduo final de 19,84%, pode ser atribuído ao Trióxido de Manganês Mn₂O₃, e sob taxa de 20 °C min⁻¹ tem-se um resíduo de 19,70%, à uma temperatura de aproximadamente 510 °C, atribuído também ao Mn₂O₃.

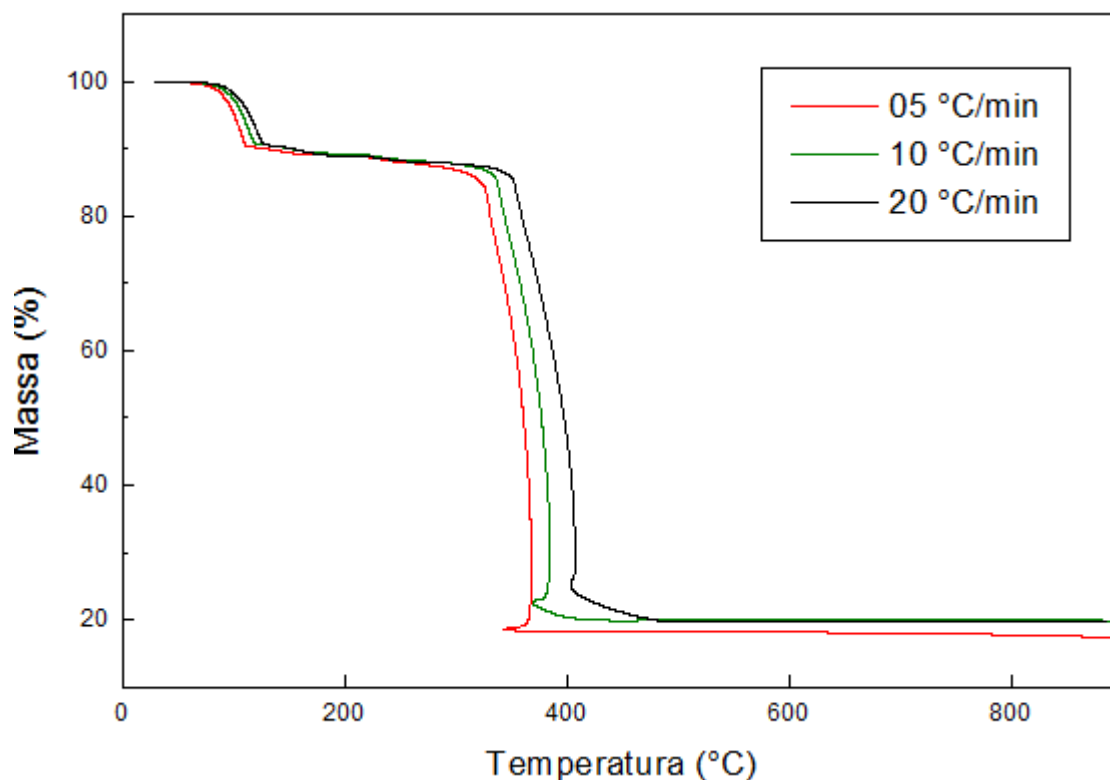


Figura 10 - TG do quelato de manganês obtidas sob taxas de aquecimento de 05, 10 e 20 °C .min⁻¹ e atmosfera dinâmica de ar sintético

As curvas DTG do quelato de manganês, à temperatura de 25 °C e pH 10 estão representadas na figura 11. As curvas DTG foram utilizadas para se determinar as temperaturas inicial e final de decomposição térmica, e também mostrar outras etapas de decomposição que podem não ter sido detectadas pelas curvas TG.

Pode-se observar que a decomposição do quelato anidro ocorre em temperaturas próximas para as diferentes condições de análise e que, como as curvas TG detectaram, ocorrem somente duas etapas de decomposição. Há aproximadamente 120 °C observa-se um pico exotérmico, atribuído à desidratação do composto, e a aproximadamente 340 °C observa-se outro pico maior, indicando a decomposição/oxidação do composto anidro.

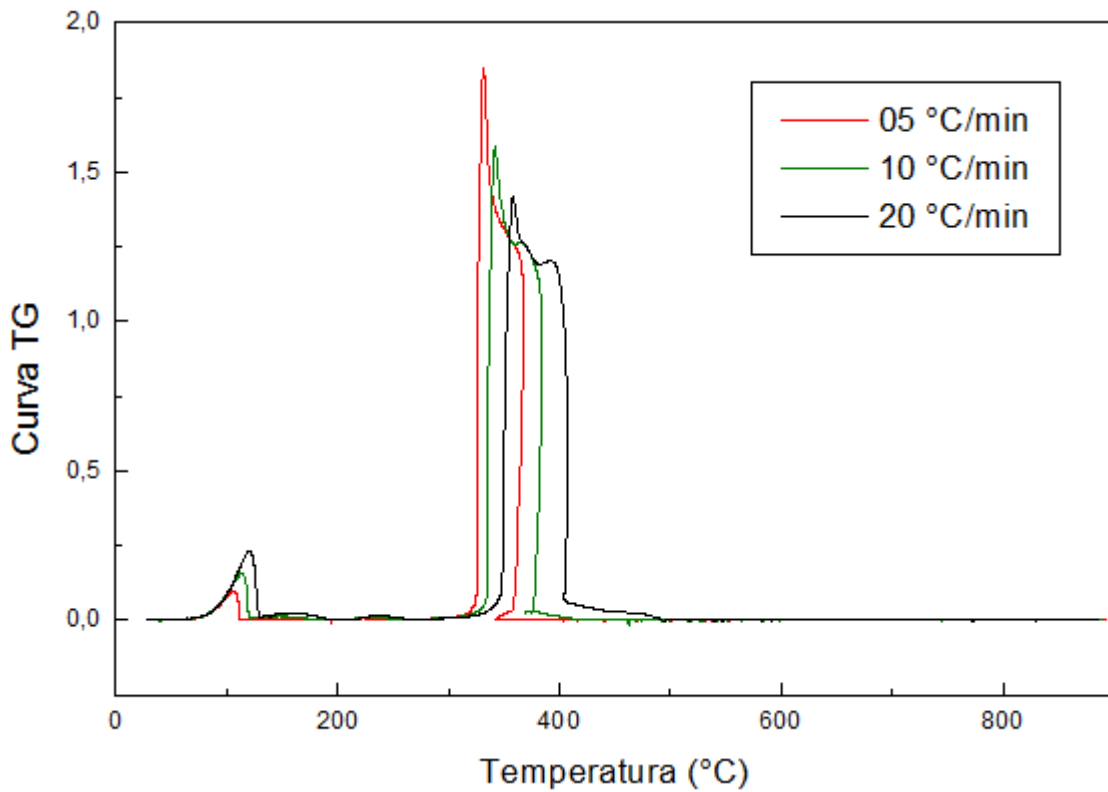


Figura 11 - Curvas DTG do quelato de manganês obtidas sob taxas de aquecimento de 05, 10 e 20 °C. min⁻¹ e atmosfera dinâmica de ar sintético

A figura 12 contém as curvas DTA do composto, nas quais pode-se observar um pico endotérmico, na região de 110 °C indicando a desidratação do composto, e a aproximadamente 380 °C observa-se um pico exotérmico, representando a decomposição/oxidação do quelato anidro.

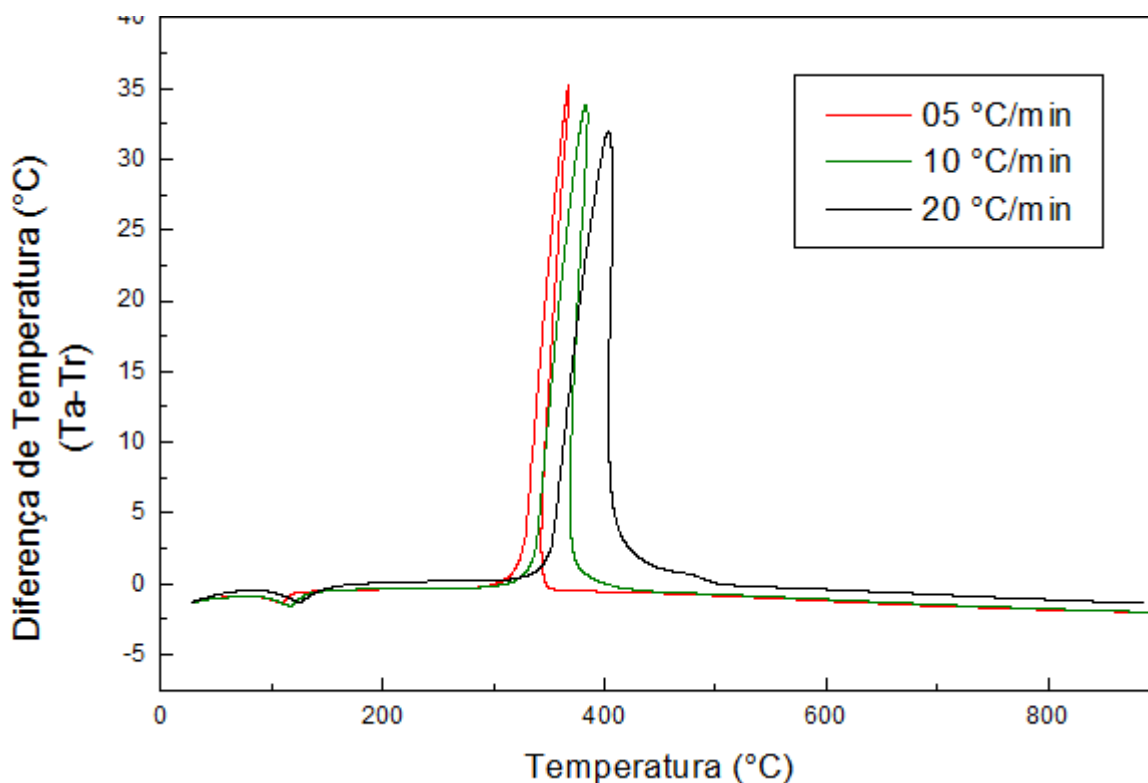


Figura 12 - Curvas DTA do quelato de manganês obtidas sob taxas de aquecimento de 05, 10 e 20 °C min⁻¹ e atmosfera dinâmica de ar sintético.

A tabela 4 apresenta os resultados obtidos das curvas TG, DTG e DTA do quelato de manganês, pH 10, obtido a temperatura de 25 °C.

Tabela 4 - Resultados obtidos das curvas TG, DTG e DTA do quelato de manganês, pH 10 e temperatura 25 °C, obtidas sob atmosfera dinâmica de ar sintético e taxas de aquecimento de 05, 10 e 20 °C min⁻¹

Massa Inicial/mg	T. A. °C min ⁻¹	TG			DTA	
		Δm mg	T °C	Resíduo %	Endo °C	Exo °C
4,048	05	-0,385	29 - 121	18,31	105	300
		-5,332	276 - 375			
		0,74	379			
3,847	10	-0,362	29 - 131	19,84	113	315
		-2,61	303 - 439			
		0,763	450			
3,167	20	-0,303	28 - 139	19,70	120	322
		-2,162	282 - 500			
		0,623	510			

5.1.4 QUELATO DE MANGANÊS, PH10 E TEMPERATURA DE 60 °C

Os quelatos de Manganês, a diferentes temperaturas e pH 10 foram analisados da mesma forma que os Quelatos de Lantânio, porém com características diferentes. A figura 13 contém as curvas TG do quelato de manganês, pH 10 e temperatura de 60 °C, obtidas sob atmosfera dinâmica de ar sintético e taxas de aquecimento de 05, 10 e 20 °C min⁻¹. Observa-se que há duas etapas de decomposição bem definidas, semelhantes para as diferentes taxas de aquecimento. A primeira perda de massa ocorre em torno de 60 °C e é atribuída a desidratação do composto, com perda de 2 mols de água. A segunda perda de massa é atribuída, assim como para o quelato de lantânio, a perda dos ligantes, restando o resíduo final.

Seguindo os cálculos realizados para a comprovação da quantidade de águas obtidas no composto, pode-se propor a seguinte estequiometria para o quelato de manganês: $[\text{Mn}(\text{C}_9\text{H}_6\text{ON})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}]$.

Como o composto foi submetido a diferentes taxas de aquecimento, a massa residual e o composto formado podem variar. A 05 °C min⁻¹ tem-se um resíduo de 20,78%, correspondente ao Trióxido de Manganês Mn₂O₃. Em uma segunda taxa de aquecimento, 10 °C min⁻¹, tem-se um resíduo de 22,33%, atribuído ao Óxido de Manganês MnO. E a 20 °C min⁻¹ observa-se um resíduo de 19,52%, que corresponde ao Mn₃O₄.

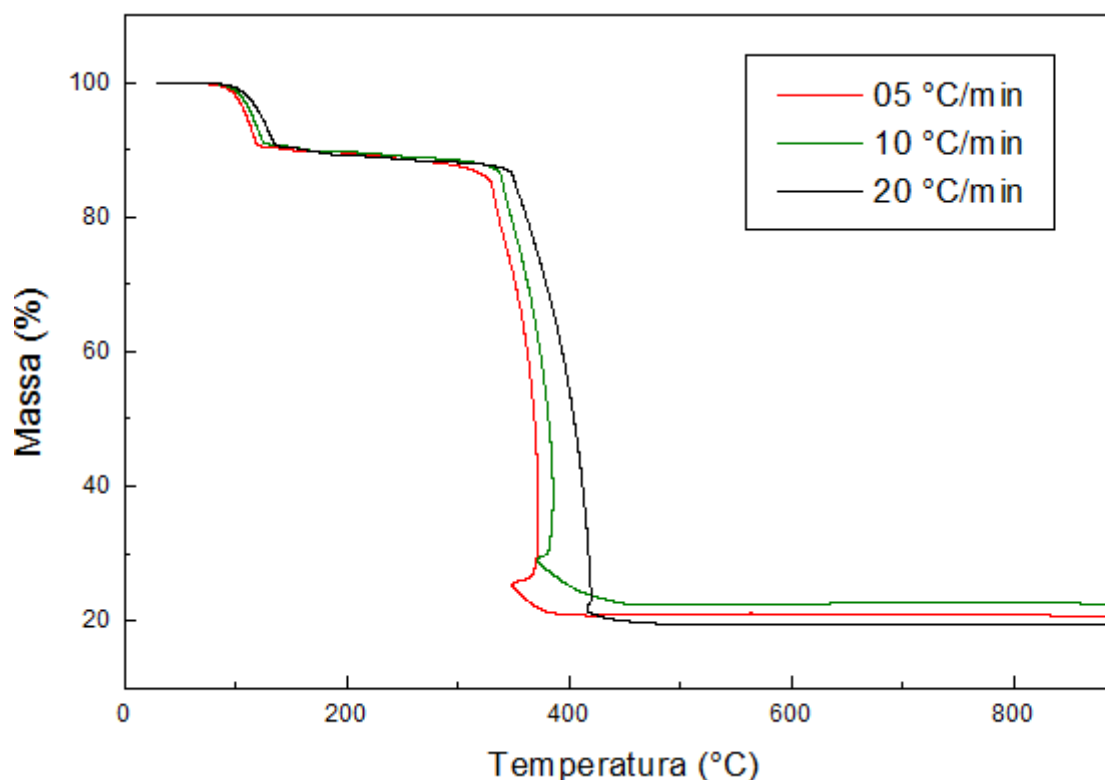


Figura 13 - Curvas TG do quelato de manganês obtidas sob taxas de aquecimento de 05, 10 e 20 °C. min⁻¹ e atmosfera dinâmica de ar sintético

A figura 14 indica as curvas DTG do composto, onde observa-se o número de etapas exatas, que não observa-se nas curvas TG. As curvas DTG indicam as temperaturas iniciais e finais de decomposição térmica sob as diferentes condições de análise.

Observando as curvas DTG obtidas sob taxas de aquecimento de 05, 10 e 20 °C min⁻¹ confirma-se que ocorrem somente duas etapas de decomposição, e em temperaturas próximas para as diferentes taxas. Na etapa de desidratação do composto, na região de 100 °C a curva DTG mostra um pico exotérmico, que é atribuído a desidratação do composto e na região de 360 °C outro pico exotérmico, que é atribuído a oxidação/decomposição do composto anidro.

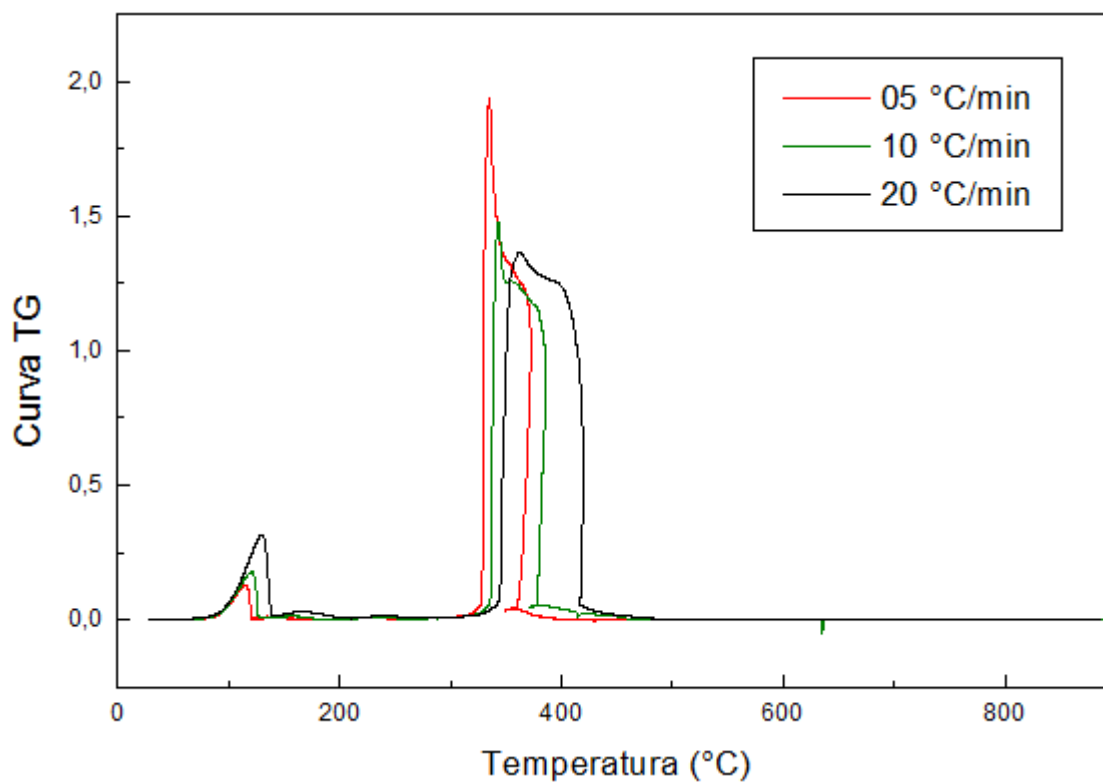


Figura 14 - Curvas DTG do quelato de manganês obtidas sob taxas de aquecimento de 05, 10 e 20 °C. min⁻¹ e atmosfera dinâmica de ar sintético

A figura 15 contém as curvas DTA do composto, nas quais pode-se observar picos exotérmicos, nas mesmas regiões dos picos apresentados nas curvas DTG. Na região de 100 °C observa-se um pico endotérmico, representando a desidratação do composto.

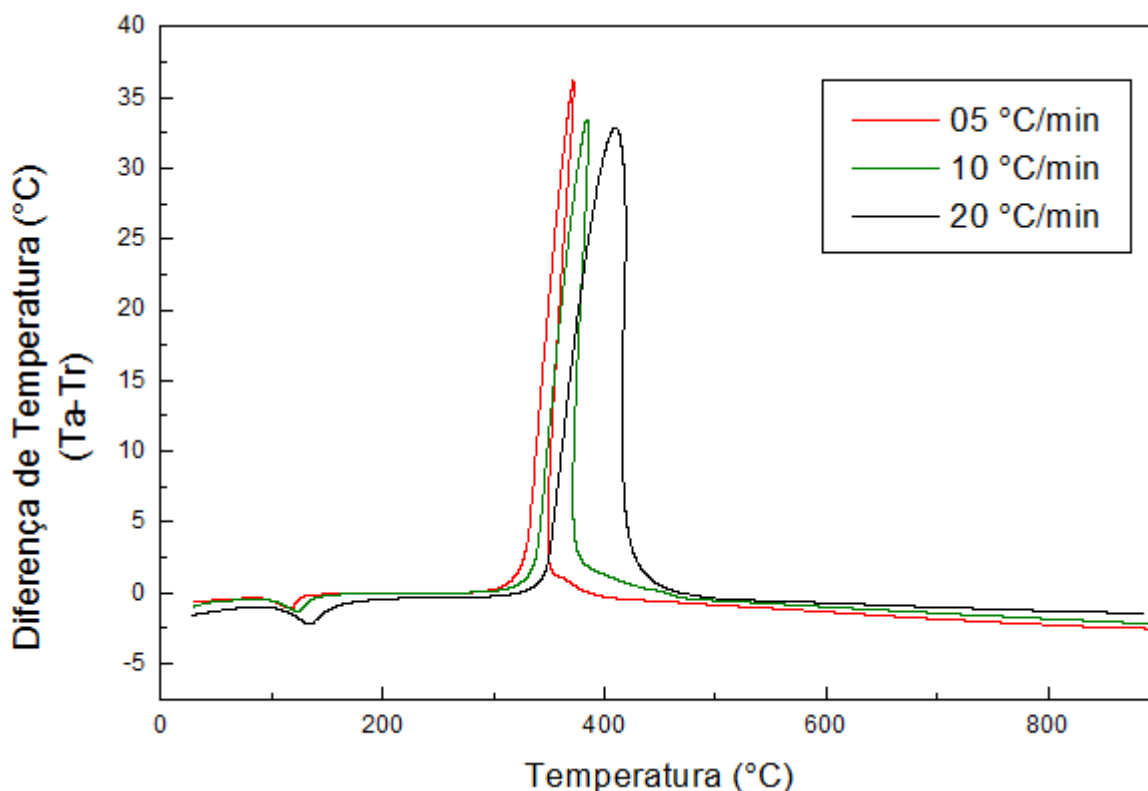


Figura 15 - Curvas DTA do quelato de manganês obtidas sob taxas de aquecimento de 05, 10 e 20 °C.min⁻¹ e atmosfera dinâmica de ar sintético.

A tabela 5 apresenta os resultados obtidos das curvas TG, DTG e DTA do quelato de lantânio, pH 10, obtido a temperatura de 25 °C.

Tabela 5 - Resultados obtidos das curvas TG, DTG e DTA do quelato de manganês, pH 10 e temperatura 60 °C, obtidas sob atmosfera dinâmica de ar sintético e taxas de aquecimento de 05, 10 e 20 °C min⁻¹

Massa Inicial/mg	T. A. °C min ⁻¹	TG			DTA	
		Δm mg	T °C	Resíduo %	Endo °C	Exo °C
5,302	05	-0,529	30 – 149	19,70	100	333
		-3,580	262 - 419			
		1,10	421			
4,262	10	-0,417	29 – 158	22,30	120	343
		-2,840	263 – 469			
		0,951	470			
4,429	20	-0,465	29 – 180	19,52	129	362
		-3,041	282 – 488			
		0,864	489			

5.2 ESTUDO CINÉTICO

Os ensaios foram realizados à temperaturas de 25 e 60 °C. As amostras foram submetidas a um programa linear de aumento da temperatura, à taxas de 05, 10 e 20 °C min⁻¹.

O método cinético de múltiplas taxas de aquecimento se mostrou eficiente para o estudo da decomposição térmica dos quelatos de lantânio em diferentes temperaturas e diferentes taxas de aquecimento, o que pode ser observado através do paralelismo das retas, observado nas figuras 16 e 17. A figura 16 contém as taxas de aquecimento do quelato obtido a 25 °C e a figura 17 contém as taxas de aquecimento do quelato obtido a 60 °C.

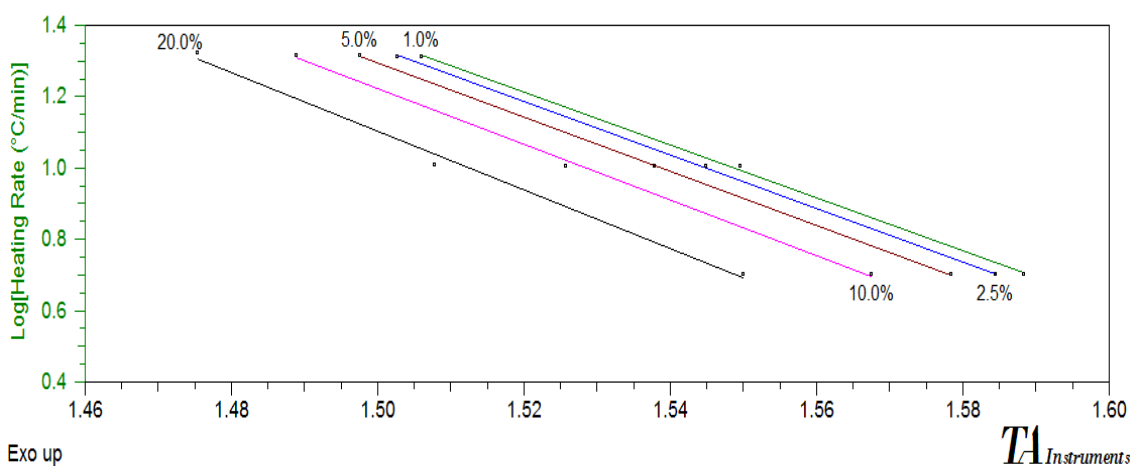


Figura 16 - Taxas de aquecimento do quelato de lantânio obtido a temperatura ambiente de 25 °C

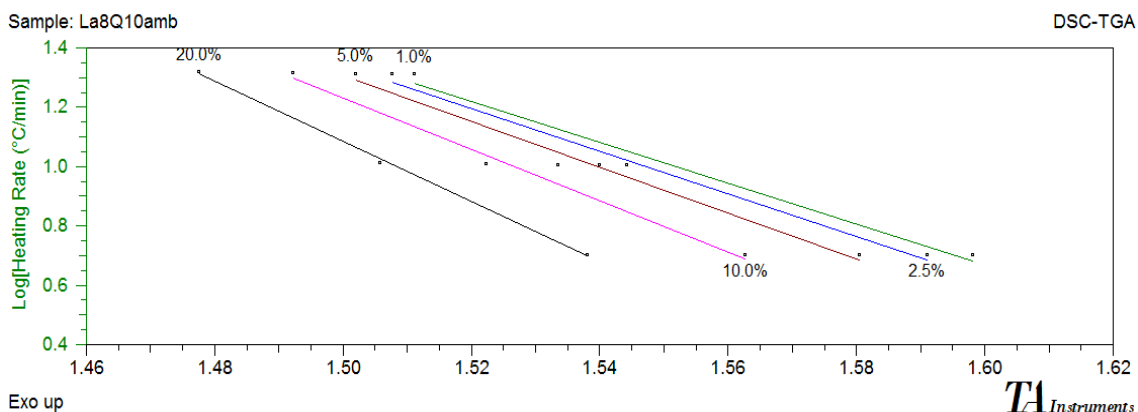


Figura 17 - Taxas de aquecimento do quelato de lantânio obtido a temperatura de 60 °C

Utilizando o método cinético de múltiplas taxas de aquecimento descrito por Arrhenius é possível determinar a energia de ativação, o fator pré-exponencial e o tempo de meia-vida do composto. A tabela 6 contém os valores para o quelato obtido a 25 °C e a tabela 7 contém os valores do quelato obtido a 60 °C.

Tabela 6 - Valores de energia de ativação, fator pré-exponencial e tempo de meia-vida do quelato de lantânio, obtido a temperatura ambiente de 25 °C.

Conversão (%)	Energia Ativada (kJ mol⁻¹)	Log (fator pré-exponencial 1/min)	Tempo de meia vida (°C)
1.0	128,4	7,99	402,2
2.5	131,2	8,60	377,2
5.0	135,8	9,24	361,2
10.0	144,2	10,17	349,0
20.0	159,2	11,59	341,8

Tabela 7 - Valores de energia de ativação, fator pré-exponencial e tempo de meia-vida do quelato de lantânio, obtido a temperatura de 60 °C

Conversão (%)	Energia Ativada (kJ mol⁻¹)	Log (fator pré-exponencial 1/min)	Tempo de meia vida (°C)
1.0	133,6	8,45	398,9
2.5	140,3	9,37	375,0
5.0	150,7	10,48	360,8
10.0	168,2	12,13	351,6
20.0	190,4	14,09	347,6

Comparando as diferentes temperaturas pode-se observar que para o quelato obtido a 60 °C a energia de ativação é maior, em relação a energia de ativação do quelato obtido à temperatura de 25 °C, assim como o fator pré-exponencial e o tempo de meia-vida. O aumento da temperatura aumenta a energia média de todas as moléculas, ou seja, um número maior de moléculas adquire energia equivalente ou maior que a energia de ativação, e dessa forma, a reação ocorre de forma mais rápida.

A figura 18 mostra o de tempo de conversão versus temperatura do quelato obtido a 25 °C e a figura 19 mostra o tempo de conversão versus a temperatura do quelato obtido a 60 °C.

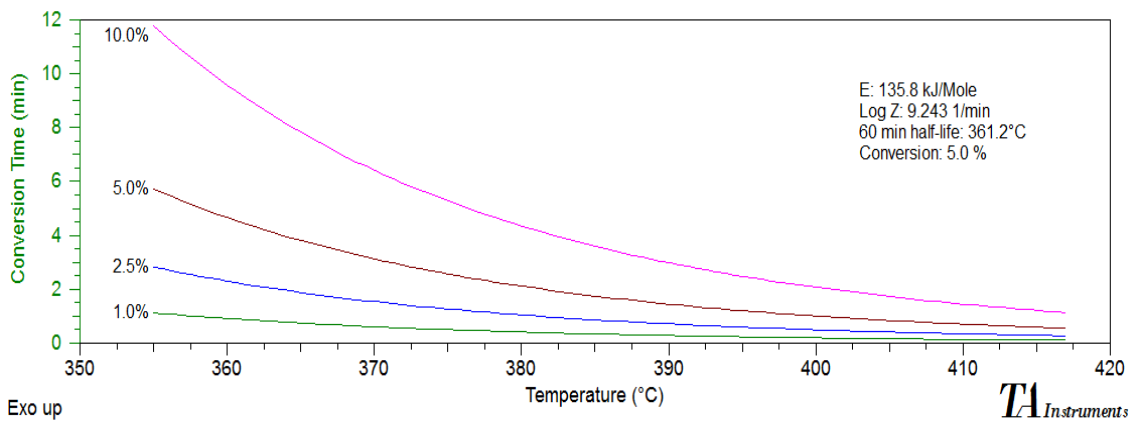


Figura 18 - gráfico de tempo de conversão versus temperatura do quelato de Lantânio obtido a temperatura ambiente de 25 °C.

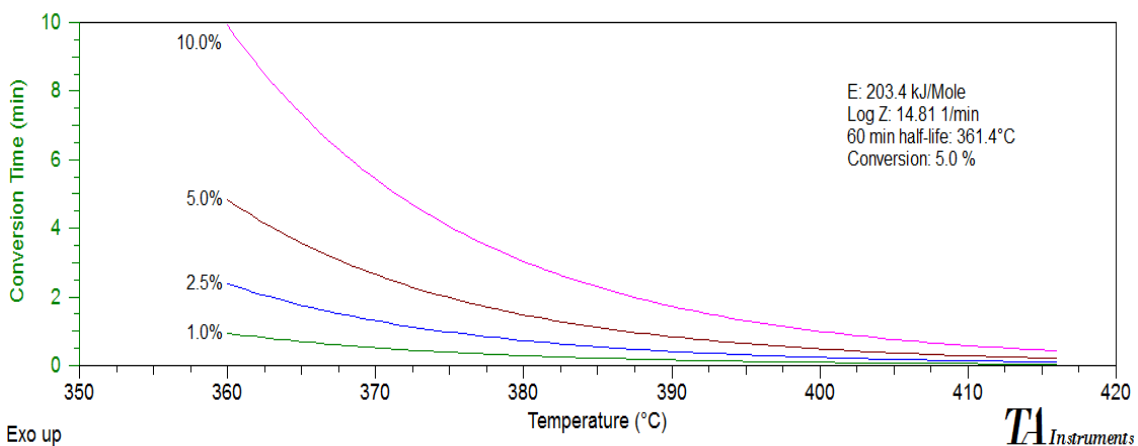


Figura 19 - gráfico de tempo de conversão versus temperatura do quelato de Lantânio obtido a temperatura de 60 °C.

Comparando as duas temperaturas estudadas, temperatura ambiente de aproximadamente 25 °C e temperatura de 60 °C, pode-se observar que para o quelato obtido a temperatura ambiente a energia gasta para decompor toda a amostra foi de 135,8 kJ mol⁻¹, enquanto para a decomposição do quelato obtido a temperatura de 60 °C foi de 203,4 kJ mol⁻¹, gasto de energia maior à maior temperatura. O tempo de meia vida para as duas temperaturas foi praticamente a mesma, à temperatura ambiente o tempo de meia-vida é de 361,2 °C e para o quelato obtido a 60 °C, tempo de meia-vida de 361,4 °C.

Em termos de indústria, seria mais vantajoso a obtenção dos quelatos à temperatura ambiente, em função do gasto com o aumento da temperatura, sendo que o tempo de meia-vida é praticamente o mesmo e à temperatura de 60 °C o quelato necessitou de mais energia para se decompor totalmente.

O tempo de conversão foi de 5,0% para ambas as amostras. Com temperatura de obtenção de 25 °C e temperatura de início de decomposição de 355 °C, o tempo de conversão da amostra em relação a temperatura está mostrado na tabela 8, e na tabela 9 estão apresentados os valores de taxa de conversão em relação ao tempo de conversão do quelato obtido a 60 °C.

Tabela 8 - Dados do tempo de conversão em relação a temperatura do quelato de Lantânio obtido a temperatura de 25 °C

Tempo de conversão	Taxa de decomposição
1,0	1,4
2,5	2,5
5,0	4,4
10,0	10,0

Para o quelato de lantânio obtido a 60 °C a decomposição se iniciou a aproximadamente 360 °C, o tempo de conversão em relação a temperatura está mostrado na tabela abaixo:

Tabela 9 - Dados do tempo de conversão em relação a temperatura do quelato de Lantânio obtido a temperatura de 60 °C

Tempo de conversão (min)	Taxa de decomposição (%)
1,0	1,0
2,5	2,4
5,0	5,5
10,0	11,8

Com estes dados pode-se observar que o quelato obtido a 60 °C iniciou sua decomposição à uma temperatura um pouco mais elevada, aproximadamente 05 °C a mais que o quelato obtido a temperatura ambiente, e se decompôs totalmente em aproximadamente 12 min, enquanto o composto a temperatura ambiente levou em média 10 min.

Os ensaios isotérmicos para os quelatos de manganês foram realizados nas mesmas condições dos quelatos de lantânio. O manganês possui duas perdas de massa consideráveis, as duas perdas de massa foram estudadas através das curvas cinéticas isotérmicas.

Para o manganês o método cinético de múltiplas taxas de aquecimento também se mostrou eficiente, observado através do paralelismo das retas. A figura 20 apresenta as curvas da primeira perda de massa do quelato obtido a 25 °C e a figura 21 as curvas da segunda perda de massa. A figura 22

apresenta as curvas da primeira perda de massa do quelato obtido a 60 °C e a figura 23 apresenta as curvas da segunda perda de massa.

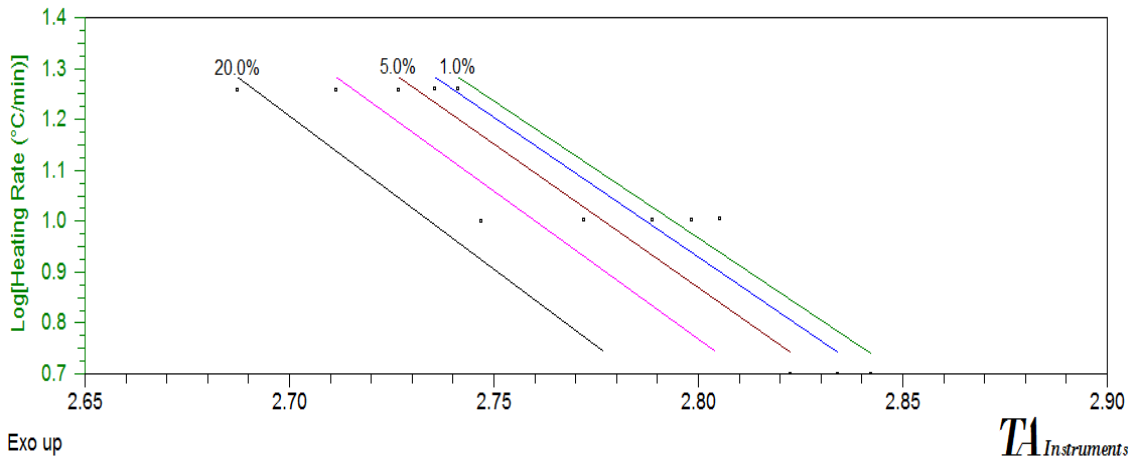


Figura 20 - Taxas de aquecimento da primeira perda de massa do quelato de manganês obtido a temperatura ambiente de 25 °C.

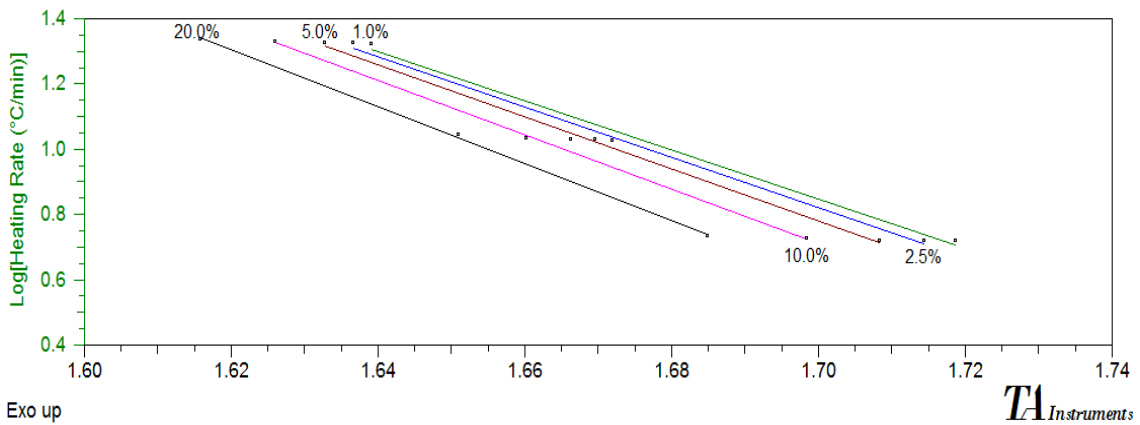


Figura 21 - Taxas de aquecimento da segunda perda de massa do quelato de manganês obtido a temperatura ambiente de 25 °C.

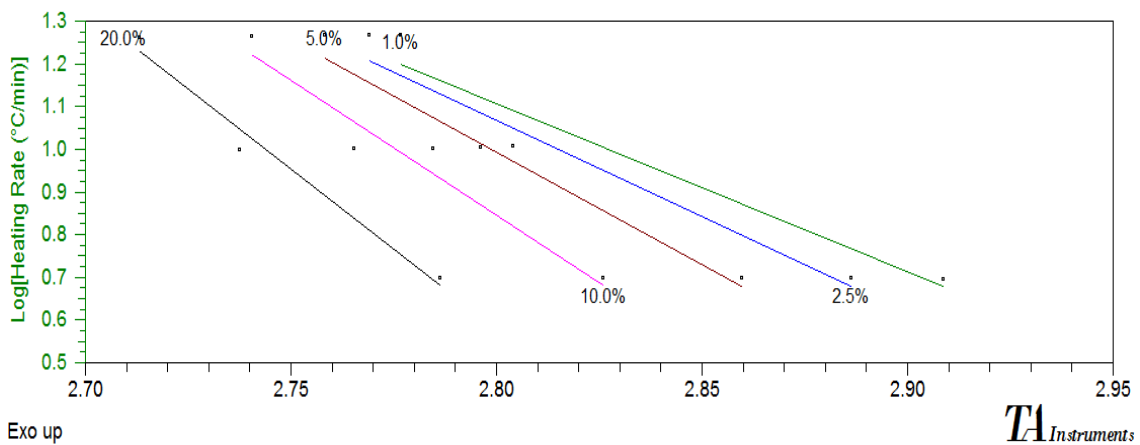
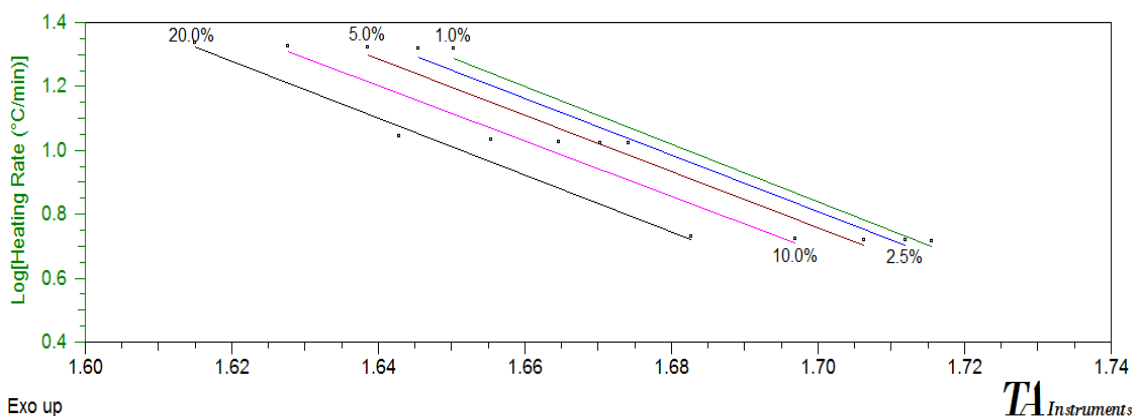


Figura 22 - Taxas de aquecimento da primeira perda de massa do quelato de manganês obtido a temperatura de 60 °C.



Exo up **TA** Instruments
Figura 23 - Taxas de aquecimento da segunda perda de massa do quelato de manganês obtido a temperatura de 60 °C.

Os valores de energia de ativação, fator pré-exponencial e tempo de meia-vida da primeira perda de massa do quelato obtido a 25 °C estão apresentados na tabela 10 e os valores para a segunda perda de massa estão apresentados na tabela 11.

Tabela 10 - Valores de energia de ativação, fator pré-exponencial e tempo de meia-vida da segunda perda de massa do quelato de manganês, obtido a temperatura ambiente de 25 °C

Conversão (%)	Energia Ativada (kJ mol ⁻¹)	Log (fator pré-exponencial 1/min)	Tempo de meia vida (°C)
1.0	87.5	10.72	87.9
2.5	89.6	11.40	77.6
5.0	91.8	11.99	71.1
10.0	95.0	12.70	66.0
20.0	97.9	13.31	62.2

Tabela 11 - Valores de energia de ativação, fator pré-exponencial e tempo de meia-vida da segunda perda de massa do quelato de manganês, obtido a temperatura ambiente de 25 °C

Conversão (%)	Energia Ativada (kJ mol ⁻¹)	Log (fator pré-exponencial 1/min)	Tempo de meia vida (°C)
1.0	150,7	10.94	338,1
2.5	152,1	11.45	320,5
5.0	152,9	11.79	308,5
10.0	154,1	12.16	297,9
20.0	154,8	12,46	288,3

Comparando as duas perdas de massa pode-se observar que a segunda perda de massa possui energia de ativação, fator pré-exponencial e tempo de

meia-vida maior que para a primeira perda de massa, isso porque a segunda curva de perda de massa ocorre a uma temperatura mais elevada, aumentando a energia de todas as moléculas e ocorrendo de forma mais rápida.

Comparando agora os dados do quelato de manganês obtido a temperatura de 60 °C, com energia de ativação, fator pré-exponencial e tempo de meia-vida também maiores para a segunda perda de massa, semelhante ao quelato obtido a 25 °C, observa-se que a temperatura de 60 °C os valores obtidos foram maiores que os dados cinéticos obtidos a 25 °C, em função do aumento da energia das moléculas, semelhante também ao quelato de lantânio.

A tabela 12 apresenta os valores para a primeira perda de massa do quelato obtido a 60 °C e a tabela 13 apresenta os valores da segunda perda de massa.

Tabela 12 - Valores de energia de ativação, fator pré-exponencial e tempo de meia-vida da primeira perda de massa do quelato de manganês, obtido a temperatura de 60 °C

Conversão (%)	Energia Ativada (kJ mol⁻¹)	Log (fator pré-exponencial 1/min)	Tempo de meia vida (°C)
1.0	98.1	12.36	85.2
2.5	101.2	13.19	76.5
5.0	104.4	13.89	71.3
10.0	104.9	14.17	67.0
20.0	103.5	14.12	63.4

Tabela 13 - Valores de energia de ativação, fator pré-exponencial e tempo de meia-vida da segunda perda de massa do quelato de manganês, obtido a temperatura de 60 °C

Conversão (%)	Energia Ativada (kJ mol⁻¹)	Log (fator pré-exponencial 1/min)	Tempo de meia vida (°C)
1.0	179,6	13,58	331,3
2.5	176,4	13.66	317,7
5.0	173,9	13.69	308,4
10.0	171,3	14.67	300,1
20.0	174,6	14.18	292,9

Comparando os gráficos de tempo de conversão versus temperatura para a primeira e segunda perda de massa do quelato de manganês obtidos a 25 °C, observa-se que para a primeira perda de massa a energia necessária

para decompor todo o composto foi menor que para a segunda perda de massa, sendo de $91,82 \text{ kJ mol}^{-1}$, enquanto que para a segunda perda de massa foi de $150,1 \text{ kJ mol}^{-1}$. O tempo de meia-vida para a primeira perda de massa é de $71,13 \text{ }^\circ\text{C}$, menor que para a segunda perda de massa, equivalente a $308,3 \text{ }^\circ\text{C}$.

A figura 24 apresenta o gráfico de tempo de conversão versus a temperatura da primeira perda de massa do quelato de manganês obtido a $25 \text{ }^\circ\text{C}$ e a figura 25 apresenta o gráfico para a segunda perda de massa do quelato.

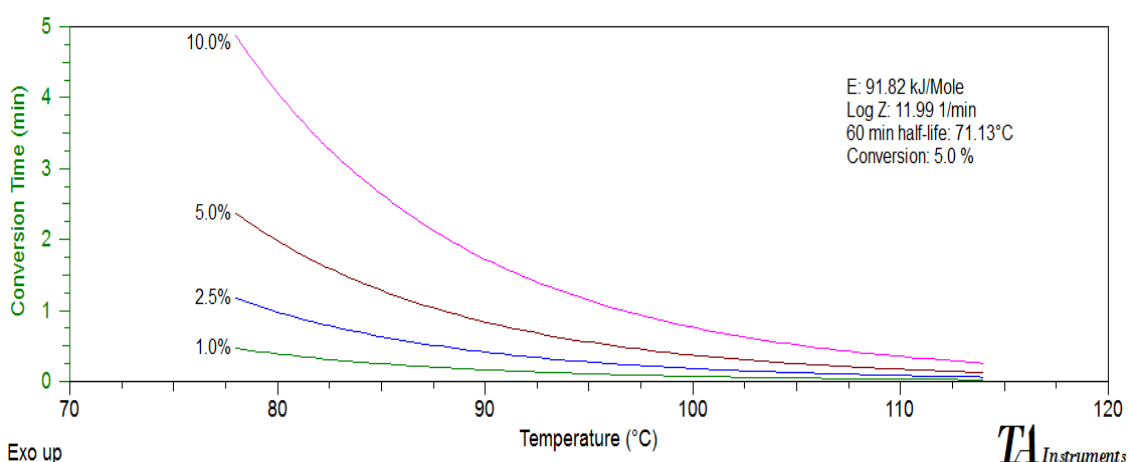


Figura 24 - gráfico de tempo de conversão versus temperatura da primeira perda de massa do quelato de Manganês obtido a temperatura de $25 \text{ }^\circ\text{C}$.

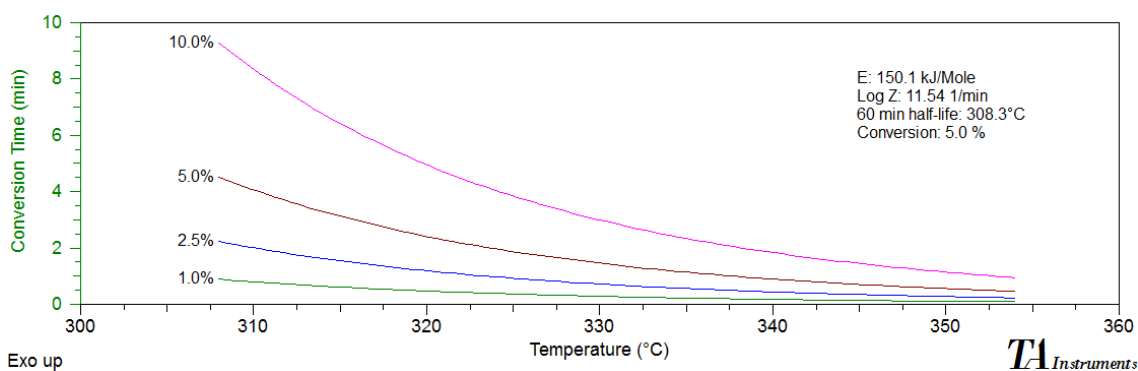


Figura 25 - gráfico de tempo de conversão versus temperatura da segunda perda de massa do quelato de Manganês obtido a temperatura de $25 \text{ }^\circ\text{C}$.

Comparando os dados obtidos para as duas perdas de massa do quelato de manganês obtido a $60 \text{ }^\circ\text{C}$ observa-se que o quelato se comportou de forma semelhante, sendo a energia necessária para decompor o composto da primeira etapa menor que a energia da segunda etapa, sendo respectivamente $104,7 \text{ kJ mol}^{-1}$ e $173,9 \text{ kJ mol}^{-1}$. O tempo de meia vida

também é semelhante, sendo o valor da primeira perda de massa igual a 71,13 °C e da segunda perda de massa 308,3 °C.

A figura 26 apresenta o gráfico de tempo de conversão versus a temperatura da primeira perda de massa do quelato de manganês obtido a 60 °C e a figura 27 apresenta o gráfico para a segunda perda de massa do quelato.

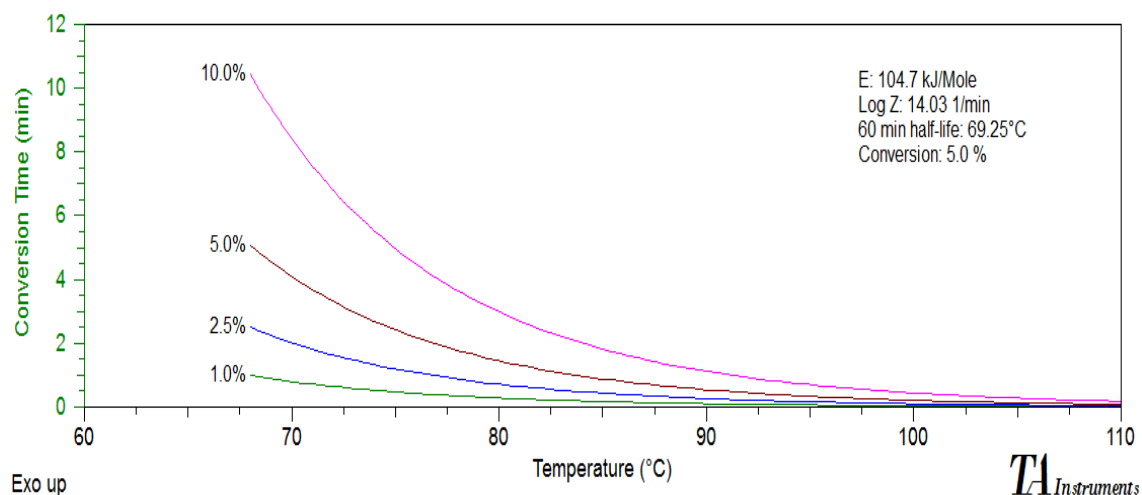


Figura 26 - gráfico de tempo de conversão versus temperatura da primeira perda de massa do quelato de Manganês obtido a temperatura de 60 °C.

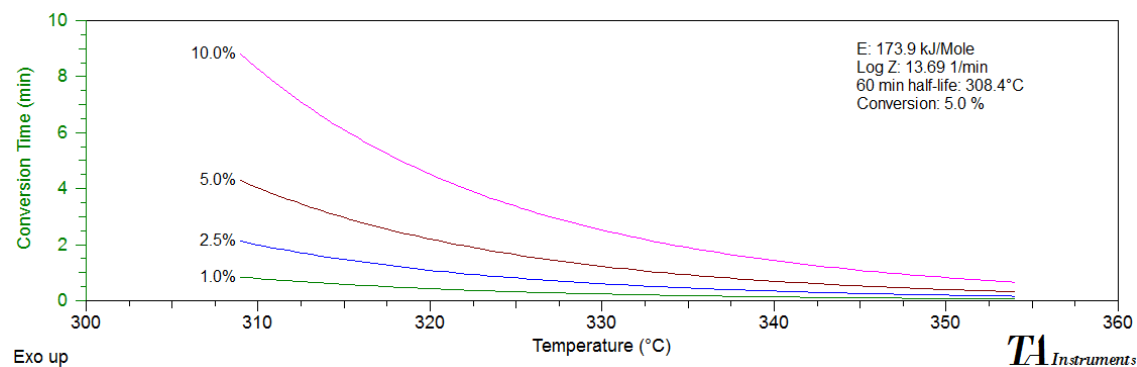


Figura 27 - gráfico de tempo de conversão versus temperatura da segunda perda de massa do quelato de Manganês obtido a temperatura de 25 °C.

Fazendo uma comparação da energia necessária para decompor o composto e a energia de ativação dos quelatos obtidos a temperaturas diferentes, observa-se que o quelato de manganês obtido a temperatura de 60 °C necessita de uma energia maior para se decompor completamente, enquanto o fator pré exponencial é praticamente igual.

A taxa de conversão foi de 5,0% para ambas as amostras. Para a primeira perda de massa do quelato de manganês obtido a 25 °C a

decomposição se iniciou a aproximadamente 78 °C, o tempo de conversão em relação a temperatura está mostrado na tabela 14.

Tabela 14 - Dados do tempo de conversão em relação a temperatura da primeira perda de massa do quelato de Manganês obtido a temperatura de 25 °C

Tempo de conversão (min)	Taxa de decomposição (%)
1,0	0,5
2,5	1,3
5,0	1,4
10,0	4,8

Para a segunda perda de massa a decomposição se iniciou a 308 °C, o tempo de conversão em relação a temperatura está mostrado na tabela 15.

Tabela 15 - Dados do tempo de conversão em relação a temperatura da segunda perda de massa do quelato de Manganês obtido a temperatura de 25 °C

Tempo de conversão (min)	Taxa de decomposição (%)
1,0	1,0
2,5	2,2
5,0	4,5
10,0	9,5

Para a primeira etapa de perda de massa do quelato de manganês obtido a temperatura de 60 °C a decomposição se iniciou a 69 °C, o tempo de conversão em relação a temperatura está mostrado na tabela abaixo 16

Tabela 16 - Dados do tempo de conversão em relação a temperatura da primeira perda de massa do quelato de Manganês obtido a temperatura de 60 °C

Tempo de conversão (min)	Taxa de decomposição (%)
1,0	1,0
2,5	2,5
5,0	5,0
10,0	10,5

Para a segunda perda de massa a decomposição se iniciou a 309 °C, o tempo de conversão em relação a temperatura está mostrado na tabela abaixo 17.

Tabela 17 - Dados do tempo de conversão em relação a temperatura da segunda perda de massa do quelato de Manganês obtido a temperatura de 60 °C

Tempo de conversão (min)	Taxa de decomposição (%)
1,0	0,8
2,5	2,0
5,0	4,3
10,0	8,8

Com estes dados pode-se observar que a primeira perda de massa para os quelatos obtidos à temperatura ambiente e à temperatura de 60 °C apresentaram um início de decomposição à uma temperatura mais baixa, aproximadamente 70 °C. Já na segunda perda de massa, os quelatos iniciaram a decomposição à uma temperatura mais elevada, aproximadamente 308 °C para os quelatos obtidos á temperatura ambiente e a 60 °C.

CONCLUSÕES

A obtenção de óxidos de Manganês e Lantânio pelo método de precipitação mostrou-se bastante eficaz e promissor, em função da facilidade do método e da baixa temperatura de obtenção.

Apesar dos complexos não terem sido submetidos a uma microscopia eletrônica de varredura e a 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 atingir o objetivo final, de obter óxidos de Mn e La individuais e estudar seu comportamento térmico.

Ao comparar o comportamento térmico dos compostos obtidos em diferentes temperaturas, bem como os diferentes resíduos finais, é possível perceber a semelhança dos resultados para um mesmo quelato, o que comprova que ambas as condições de análise são satisfatórias para a obtenção do óxido. Ao se pensar em uma escala maior de produção, o método de obtenção com a temperatura ambiente de 25 °C é mais interessante, em função de não haver necessidade de aquecimento e com isso não haver custos de produção maiores.

O método cinético de múltiplas taxas de aquecimento se mostrou eficiente para o estudo da decomposição térmica dos quelatos de lantânio e

manganês em diferentes temperaturas e diferentes taxas de aquecimento. Utilizando o método cinético de múltiplas taxas de aquecimento descrito por Arrhenius foi possível determinar a energia de ativação, o fator pré-exponencial e o tempo de meia-vida do composto e assim discuti-los em função das diferentes temperaturas.

REFERÊNCIAS

ANDRADE, J et al. **Estudo de decomposição térmica de propelente sólido compósito de baixa emissão de fumaça**, Quim. Nova, Vol. 31, 2008.

AZEREDO, L et al. **Utilização da 8-hidroxiquinolina em técnicas de pré-concentração de íons metálicos em colunas**. Vol 19. Química Nova: São Paulo – SP, 1996.

BROWN ME. **Introduction to thermal analysis, techniques and applications**. 2ed, 2001.

CIENFUEGOS, F et al. **Análise Instrumental**. Interciência. Rio de Janeiro, 2000.

DANA, James Dwight. **Manual de Mineralogia**. Rio de Janeiro. Livros Técnicos e Científicos, 1978.

GALWEY, A.K; BROWN, ME. **Application of the Arrhenius equations to solid state kinetics**, 2002.

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

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

JONES, Chris J. **A química dos elementos dos blocos d e f**. 1° ed. Porto Alegre: Bookman, 2002.

LEE, John David. **Química Inorgânica não tão concisa**. 7° ed. São Paulo: Edgard Blücher, 2008.

MATOS, MARIA A RIBEIRO DE. **Estudo termoquímico de algumas hidroxiquinolinas e seus quelatos metálicos**. Universidade do Porto. Portugal, 1989.

MOTHE, CHEILA G et al. **Análise térmica de materiais**. iEditora: São Paulo, 2002.

OZAWA,T. **Thermal Analysis, review and prospect**, 2000.

VOGEL, ARTHUR I. **Análise Química Quantitativa**. Vol 2. 6° ed: LTC. São Paulo, 2002.

ZOREL Jr, H. E et al. **Comportamento térmico do 8-quinolinol e seus nitro-derivados**, Quim. Nova, Vol. 24, 2001.

