



UNIVERSIDADE TECNOLÓGICA FEDERAL DO PARANÁ  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM TECNOLOGIA  
DE PROCESSOS QUÍMICOS E BIOQUÍMICOS



BRUNO EKAWA

**OBTENÇÃO DE ALUMINA A PARTIR DE LATAS DE ALUMÍNIO  
UTILIZANDO DIFERENTES DIGESTÕES E 8-HIDROXIQUINOLINA  
COMO AGENTE QUELANTE**

Dissertação de Mestrado

PATO BRANCO  
2016

BRUNO EKAWA

**OBTENÇÃO DE ALUMINA A PARTIR DE LATAS DE ALUMÍNIO  
UTILIZANDO DIFERENTES DIGESTÕES E 8-HIDROXIQUINOLINA  
COMO AGENTE QUELANTE**

Dissertação de mestrado apresentada ao Programa de Pós-graduação em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos da Universidade Tecnológica Federal do Paraná como requisito parcial para obtenção do título de “Mestre em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos” - Área do conhecimento: Materiais.

Professor Orientador: Dr. Henrique Emílio Zorel Junior.

PATO BRANCO  
2016

E36o	<p>Ekawa, Bruno.</p> <p>Obtenção de alumina a partir de latas de alumínio utilizando diferentes digestões e 8-hidroxiquinolina como agente quelante / Bruno Ekawa. -- 2016.</p> <p>81 f. : il. ; 30 cm.</p> <p>Orientador: Prof. Dr. Henrique Emílio Zorel Junior</p> <p>Dissertação (Mestrado) - Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Programa de Pós-Graduação em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos. Pato Branco, PR, 2016.</p> <p>Bibliografia: f. 79 – 81.</p> <p>1. Latas de alumínio. 2. Compostos orgânicos. 3. Análise térmica. 4. Digestão. I. Zorel Junior, Henrique Emílio, orient. II. Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Programa de Pós-Graduação em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos. III. Título.</p> <p>CDD (22. ed.) 660.281</p>
------	---

Ficha Catalográfica elaborada por  
Suélem Belmudes Cardoso CRB9/1630  
Biblioteca da UTFPR Campus Pato Branco

MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO



Universidade Tecnológica Federal do Paraná  
Câmpus Pato Branco  
Programa de Pós-Graduação em Tecnologia de  
Processos Químicos e Bioquímicos



**TERMO DE APROVAÇÃO Nº 46**



**Título da Dissertação**

**“OBTENÇÃO DE ALUMINA A PARTIR DE LATAS DE ALUMÍNIO UTILIZANDO  
DIFERENTES DIGESTÕES E 8-HIDROXIQUINOLINA COMO AGENTE QUERELANTE”**

**Autor**

**Bruno Ekawa**

Esta dissertação foi apresentada às 14 horas do dia 28 de abril de 2016, como requisito parcial para a obtenção do título de MESTRE EM TECNOLOGIA DE PROCESSOS QUÍMICOS E BIOQUÍMICOS – Linha de pesquisa em materiais – no Programa de Pós-Graduação em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos. O autor foi arguido pela Banca Examinadora abaixo assinada, a qual, após deliberação, considerou o trabalho aprovado.

Prof. Dr. Henrique Emilio Zorel Junior  
UTFPR/PB  
Presidente

Profa. Dra. Cristiane Regina Busziak Parabocz  
UTFPR/PB  
Examinador

Prof. Dr. Marco Aurélio da Silva Carvalho Filho  
Universidade Positivo  
Examinador

Visto da Coordenação

**Prof. Dra. Cristiane Regina Budziak  
Parabocz**

Coordenadora do Programa de Pós-Graduação em  
Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos - PPGTP

**O Termo de Aprovação assinado encontra-se na Coordenação do PPGTP**

## AGRADECIMENTOS

Inúmeras pessoas e entidades ajudaram direta ou indiretamente na produção e progressão deste trabalho, as que ajudaram indiretamente fica aqui o agradecimento. Para as que ajudaram diretamente neste processo, ficamos muito gratos, entre estes o Centro Multiusuário de Caracterização de Materiais (CMCM) da UTFPR – *Campus* Curitiba por meio do Prof. Dr. Julio Cesar Klein das Neves, pela realização das análises de MEV/EDS e DRX; à Central de Análises e ao PPGTP pelo auxílio nas análises realizadas dentro do Campus de realização do trabalho.

Agradeço ao apoio de caros colegas, Natan da Silva Miranda Sechi, Elis Rizzi Varela e Otto Lucas Heinz, pela atenção ao ouvirem e discutirem algumas das ideias colocadas no trabalho. Além de familiares e conhecidos que me apoiaram durante este período.

Finalmente, agradeço a forma de orientação que o Prof. Dr. Henrique Emilio Zorel Junior conduziu durante esse período, pela liberdade na formulação e apresentação das ideias e discussão das ideias em pontos frageis das ideias iniciais, esta forma de orientação em que houve orientação e não condução, é um dos pontos que me fizeram admirá-lo.

## EPIGRAFE

"A flower you plant may not necessarily bloom; but the seed of a tree you happen to drop may grow into a forest."  
(Provérbio Chinês)

"Ser radical é agarrar as coisas pela raiz, e a raiz para o homem é o próprio homem."  
(Karl Marx)

## RESUMO

EKAWA, Bruno. Obtenção de alumina a partir de latas de alumínio utilizando diferentes digestões e 8-hidroxiquinolina como agente quelante. 2016. 81f. Dissertação (Mestrado em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos. Área do Conhecimento: Química de Materiais). Programa de Pós-graduação em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos, Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Pato Branco, 2016.

As latas de alumínio apresentam vasta utilização e a reciclagem no Brasil está entre umas das maiores do mundo, a fim de proporcionar uma opção que agregue valor a matéria-prima, o presente trabalho utiliza as latas de alumínio como fonte de alumínio para a produção de alumina. Avalia a utilização de digestões ácidas (ácido clorídrico, ácido sulfúrico e água régia) e básica (hidróxido de potássio) a fim de solubilizar o alumínio para posterior complexação com 8-hidroxiquinolina em diferentes pH's. Ao calcinar o complexo obtém-se óxidos com proporções de metais componentes variando com o processo de digestão. O comportamento térmico dos complexos varia com a morfologia e metais presentes, ocorrendo eventos distintos devido a estas características.

**Palavras-chave:** Latas de alumínio. 8-hidroxiquinolina. Digestão. Análise Térmica.

## ABSTRACT

EKAWA, Bruno. Obtaining alumina from aluminum cans using different digestions and 8-hydroxyquinoline as a chelating agent. 2016. 81f. Dissertation (Masters in Technology of Chemical and Biochemical Processes. Knowledge Area: Material Chemistry). Post-Graduation Program in Technology of Chemical and Biochemical Processes, Federal Technologic University of Paraná. Pato Branco, 2016.

Aluminum cans has wide uses and Brazil is among one of the world's largest country at recycling, to provide an option that adds value to raw materials, this paper uses aluminum cans as aluminum source for the production of alumina. Evaluating the use of acid digestions (hydrochloric acid, sulfuric acid and aqua regia) and basic (potassium hydroxide) to solubilize the aluminum after which will be complexed with 8-hydroxyquinoline at different pH's. By calcination, the complex produces an oxide with metal components with varying proportions depending on the digestion process. The thermal behavior of the complex varies with the morphology and metals present, occurring different events due to these characteristics.

**Keywords:** Aluminium cans. 8-hydroxyquinoline. Digestion. Thermal Analysis.



## LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Consumo Doméstico de Alumínio por Setor – 2012 .....	16
Figura 2 - Índice de Reciclagem de Latas de Alumínio (%).....	16
Figura 3 - Sequência de transformações térmicas que ocorrem nos hidróxidos de alumínio.....	18
Figura 4 - DRX das transições da alumina.....	19
Figura 5 - Estrutura Cristalina da $\alpha$ -alumina.....	19
Figura 6 - Estrutura molecular da 8-hidroxiquinolina.....	20
Figura 7 - Tris-8-hidroxiquinolinato de alumínio .....	20
Figura 8 - Dependência do pH na recuperação de metais .....	21
Figura 9 - Conformações facial e meridional, e seus respectivos enantiômeros.....	22
Figura 10 - Complexos Zn (II) com ligantes monotópicos de derivados da 8-hidroxiquinolina .....	23
Figura 11 - Fluxograma do processo de obtenção dos complexos .....	25
Figura 12 - Complexos obtidos sob os pHs e digestões determinados.....	28
Figura 13 - Óxidos obtidos após a decomposição térmica dos complexos.....	29
Figura 14 - MEV/EDS da amostra AR6 .....	30
Figura 15 - MEV/EDS da amostra AR8 .....	30
Figura 16 - MEV/EDS da amostra AR8 em uma região com partículas aglomeradas .....	31
Figura 17 - MEV/EDS da amostra C6 .....	32
Figura 18 - MEV/EDS da amostra C8 .....	32
Figura 19 - MEV/EDS da amostra S6.....	33
Figura 20 - MEV/EDS da amostra S8.....	33
Figura 21 - MEV/EDS da amostra K6.....	34
Figura 22 - MEV/EDS da amostra K8.....	34
Figura 23 - MEV/EDS do óxido AR6 .....	36
Figura 24 - MEV/EDS do óxido AR8 .....	36
Figura 25 - MEV/EDS do óxido C6.....	37
Figura 26 - MEV/EDS do óxido C8.....	38
Figura 27 - MEV/EDS do óxido S6 .....	38
Figura 28 - MEV/EDS do óxido S8 .....	39
Figura 29 - MEV/EDS do óxido S8 em outra região .....	39

Figura 30 - MEV/EDS do óxido K6 .....	40
Figura 31 - MEV/EDS do óxido obtido K8 .....	40
Figura 32 - Espectro de infravermelho da 8-hidroxiquinolina .....	41
Figura 33 - Espectro de Infravermelho normalizados dos complexos obtidos em pH 6,0 das amostras AR6, C6, K6, S6.....	42
Figura 34 – Espectros de infravermelho normalizados da ampliação da região entre 1800-400 $\text{cm}^{-1}$ das amostras AR6, C6, S6 e K6.....	43
Figura 35 - Espectros de Infravermelho normalizados dos complexos AR8, C8, K8, S8, obtidos em pH 8,0.....	45
Figura 36 - Espectros de infravermelho normalizados da ampliação dos espectros de infravermelho normalizados na região entre 1800-400 $\text{cm}^{-1}$ das amostras AR8, C8, S8 e K8 .....	46
Figura 37 - Difractogramas dos complexos AR6, AR8, C6, C8, S6, S8, K6 e K8 .....	48
Figura 38 - Espectros de $\text{H}^1$ RMN da 8-hidroxiquinolina e do $\text{Alq}_3$ .....	49
Figura 39 - Espectro de $\text{H}^1$ RMN .....	50
Figura 40 – Ampliação do espectro de $\text{H}^1$ RMN na região de 7,05-7,56 da amostra K8.....	51
Figura 41 - Ampliação do espectro de $\text{H}^1$ RMN na região entre 8,15-8,90 da amostra K8.....	51
Figura 42 - Curvas TG/DTG/DTA das amostras AR6 em atmosfera sintética. Linha tracejada: 5 $^\circ\text{C min}^{-1}$ ; linha contínua: 10 $^\circ\text{C min}^{-1}$ ; traço-ponto: 20 $^\circ\text{C min}^{-1}$ .....	53
Figura 43 - Curvas TG/DTG/DTA das amostras AR8 em atmosfera sintética. Linha tracejada: 5 $^\circ\text{C min}^{-1}$ ; linha contínua: 10 $^\circ\text{C min}^{-1}$ ; traço-ponto: 20 $^\circ\text{C min}^{-1}$ .....	54
Figura 44 - Curvas TG/DTG/DTA de AR6 em atmosfera sintética com a região da segunda perda ampliada. A: 5 $^\circ\text{C min}^{-1}$ ; B: 10 $^\circ\text{C min}^{-1}$ ; C: 20 $^\circ\text{C min}^{-1}$ .....	55
Figura 45 - Curvas TG/DTG/DTA de AR8 em atmosfera sintética com a região da segunda perda ampliada. A: 5 $^\circ\text{C min}^{-1}$ ; B: 10 $^\circ\text{C min}^{-1}$ ; C: 20 $^\circ\text{C min}^{-1}$ .....	57
Figura 46 - Curvas TG/DTG/DTA de AR em atmosfera de nitrogênio a 10 $^\circ\text{C min}^{-1}$ .	58
Figura 47 - Curvas TG/DTG/DTA das amostras C6 em atmosfera sintética. Linha tracejada: 5 $^\circ\text{C min}^{-1}$ ; linha contínua: 10 $^\circ\text{C min}^{-1}$ ; traço-ponto: 20 $^\circ\text{C min}^{-1}$ .....	59
Figura 48 - Curvas TG/DTG/DTA das amostras C8 em atmosfera sintética. Linha tracejada: 5 $^\circ\text{C min}^{-1}$ ; linha contínua: 10 $^\circ\text{C min}^{-1}$ ; traço-ponto: 20 $^\circ\text{C min}^{-1}$ .....	60
Figura 49 - Curvas TG/DTG/DTA de C6 em atmosfera sintética com a região da segunda perda ampliada. A: 5 $^\circ\text{C min}^{-1}$ ; B: 10 $^\circ\text{C min}^{-1}$ ; C: 20 $^\circ\text{C min}^{-1}$ .....	61

Figura 50 - Curvas TG/DTG/DTA de C8 em atmosfera sintética com a região da segunda perda ampliada. A: 5 °C min <sup>-1</sup> ; B: 10 °C min <sup>-1</sup> ; C: 20 °C min <sup>-1</sup> .....	62
Figura 51 - Curvas TG/DTG/DTA de C em atmosfera de nitrogênio a 10 °C min <sup>-1</sup> ...	63
Figura 52 - Curvas TG/DTG/DTA das amostras S6 em atmosfera sintética. Linha tracejada: 5 °C min <sup>-1</sup> ; linha contínua: 10 °C min <sup>-1</sup> ; traço-ponto: 20 °C min <sup>-1</sup> .....	65
Figura 53 - Curvas TG/DTG/DTA das amostras S8 em atmosfera sintética. Linha tracejada: 5 °C min <sup>-1</sup> ; linha contínua: 10 °C min <sup>-1</sup> ; traço-ponto: 20 °C min <sup>-1</sup> .....	65
Figura 54 - Curvas TG/DTG/DTA de S6 em atmosfera sintética com a região da segunda perda ampliada. A: 5 °C min <sup>-1</sup> ; B: 10 °C min <sup>-1</sup> ; C: 20 °C min <sup>-1</sup> .....	67
Figura 55 - Curvas TG/DTG/DTA de S8 em atmosfera sintética com a região da segunda perda ampliada. A: 5 °C min <sup>-1</sup> ; B: 10 °C min <sup>-1</sup> ; C: 20 °C min <sup>-1</sup> .....	68
Figura 56 - Curvas TG/DTG/DTA de S em atmosfera de nitrogênio a 10 °C min <sup>-1</sup> ....	69
Figura 57 - Curvas TG/DTG/DTA das amostras K6 em atmosfera sintética. Linha tracejada: 5 °C min <sup>-1</sup> ; linha contínua: 10 °C min <sup>-1</sup> ; traço-ponto: 20 °C min <sup>-1</sup> .....	70
Figura 58 - Curvas TG/DTG/DTA das amostras K8 em atmosfera sintética. Linha tracejada: 5 °C min <sup>-1</sup> ; linha contínua: 10 °C min <sup>-1</sup> ; traço-ponto: 20 °C min <sup>-1</sup> .....	71
Figura 59 - Curvas TG/DTG/DTA de K6 em atmosfera sintética com a região da segunda perda ampliada. A: 5 °C min <sup>-1</sup> ; B: 10 °C min <sup>-1</sup> ; C: 20 °C min <sup>-1</sup> .....	72
Figura 60 - Curvas TG/DTG/DTA de K8 em atmosfera sintética com a região da segunda perda ampliada. A: 5 °C min <sup>-1</sup> ; B: 10 °C min <sup>-1</sup> ; C: 20 °C min <sup>-1</sup> .....	73
Figura 61 - Curvas TG/DTG/DTA de K em atmosfera de nitrogênio a 10 °C min <sup>-1</sup> ....	74
Figura 62 - Difratoograma de Raios X das amostras AR e C .....	76
Figura 63 - Difratoograma de Raios X das amostras K e S .....	76

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Composição química das ligas utilizadas na fabricação das latas de alumínio.....	17
Tabela 2 - Denominação das amostras.....	25
Tabela 3 - Massa percentual presente no EDS da amostra AR6.....	30
Tabela 4 - Massa percentual presente no EDS da amostra AR8.....	30
Tabela 5 - Massa percentual presente no EDS da amostra AR8 em uma região com partículas aglomeradas .....	31
Tabela 6 - Massa percentual presente no EDS da amostra C6 .....	32
Tabela 7 - Massa percentual presente no EDS da amostra C8 .....	32
Tabela 8 - Massa percentual presente no EDS da amostra S6.....	33
Tabela 9 - Massa percentual presente no EDS da amostra S8.....	33
Tabela 10 - Massa percentual presente no EDS da amostra K6.....	34
Tabela 11 - Massa percentual presente no EDS da amostra K8.....	34
Tabela 12 - Massa percentual presente no EDS do óxido AR6 .....	36
Tabela 13 - Massa percentual presente no EDS do óxido AR8 .....	36
Tabela 14 - Massa percentual presente no EDS do óxido C6.....	37
Tabela 15 - Massa percentual presente no EDS do óxido C8.....	38
Tabela 16 - Massa percentual presente no EDS do óxido S6.....	38
Tabela 17 - Massa percentual presente no EDS do óxido S8.....	39
Tabela 18 - Massa percentual presente no EDS do óxido S8 em outra região .....	39
Tabela 19 - Massa percentual presente no EDS do óxido K6.....	40
Tabela 20 - Massa percentual presente no EDS do óxido K8.....	40
Tabela 21 - Compilação das bandas e transmitâncias das amostras .....	46

## SUMÁRIO

<b>1 INTRODUÇÃO</b> .....	<b>14</b>
<b>2 OBJETIVOS</b> .....	<b>15</b>
2.1 OBJETIVO GERAL .....	15
2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS .....	15
<b>3 REFERENCIAL TEÓRICO</b> .....	<b>15</b>
3.1 LATAS DE ALUMÍNIO.....	15
3.2 ALUMINA .....	17
3.2.1 TRANSIÇÕES DA ALUMINA .....	18
3.3 8-HIDROXIQUINOLINA.....	19
3.4 COMPLEXOS CONTENDO 8-HIDROXIQUINOLINA .....	21
3.5 ALUMINA DOPADA COM FERRO .....	23
<b>6 MÉTODOS</b> .....	<b>24</b>
6.1 METODOLOGIA.....	24
6.1.1 Obtenção do complexo.....	24
6.2 TÉCNICAS DE ANÁLISE E CARACTERIZAÇÃO .....	26
6.2.1 Caracterização dos complexos .....	26
6.2.1.1 Análise Térmica.....	26
6.2.1.3 Microscopia Eletrônica de Varredura.....	26
6.2.2.4 Difratomia de Raios X .....	27
6.2.2.5 Ressonância Magnética Nuclear .....	27
6.2.2 Caracterização dos óxidos .....	27
6.2.2.1 Microscopia Eletrônica de Varredura e Espectroscopia de Raios X por dispersão de energia (EDS) .....	27
6.2.2.2 Difratomia de Raios X .....	27
<b>7 RESULTADOS E DISCUSSÃO</b> .....	<b>28</b>
7.1 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA E ESPECTROSCOPIA DE RAIOS X POR DISPERSÃO DE ENERGIA (EDS) .....	29
7.1.1 MEV/EDS dos complexos .....	29
7.1.2 MEV/EDS dos óxidos .....	35

7.2 ESPECTROSCOPIA NO INFRAVERMELHO COM TRANSFORMADA DE FOURIER .....	41
7.3 DIFRATOMETRIA DE RAIOS X DOS COMPLEXOS .....	47
7.4 RESSONÂNCIA MAGNÉTICA NUCLEAR .....	48
7.5 ANÁLISE TÉRMICA .....	52
7.5.1 Água Régia.....	52
7.5.2 Ácido Clorídrico .....	59
7.5.3 Ácido Sulfúrico .....	64
7.5.4 Hidróxido de Potássio.....	69
7.5.5 Considerações e associação do comportamento térmicos das amostras .....	74
7.6 DIFRATOMETRIA DE RAIOS X DOS ÓXIDOS .....	75
<b>8 CONCLUSÃO .....</b>	<b>77</b>
<b>9 SUGESTÃO PARA TRABALHOS FUTUROS .....</b>	<b>77</b>

## 1 INTRODUÇÃO

A alumina ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) é obtida por diferentes processos, tais como o método de precipitação, sol-gel, Pechini, entre outros, além das variações existentes dentro de cada um destes métodos, a fim de melhorar as características do material obtido.

As características finais do material desejado estão associadas ao destino que será dado, já que a alumina apresenta uma grande quantidade de aplicações que vão desde catálise até compostos refratários. Como para catálise é interessante que haja uma área superficial alta e volume de poro num tamanho determinado, durante o processo deve-se dar ênfase na inibição da sinterização, aumento da área superficial, sem conseqüente diminuição dos poros e diminuição do tamanho de partícula, além disso deve-se atentar para a formação de transições de interesse e com grande quantidade de sítios ativos, entre estas transições a mais utilizada para catálise e para adsorção é a  $\gamma$ -alumina (AL-YASSIR; LE VAN MAO, 2007; BALLARINI et al., 2012; WANG et al., 2014), devido a sua alta área superficial dentre as demais aluminas. No caso de materiais refratários é de interesse que o material suporte grandes tensões, não varie em tamanho com o aumento da temperatura, seja termicamente estável, como outras características necessárias, assim deve-se proceder com a sinterização do material a fim de formar transições como a  $\alpha$ -alumina.

As transições da alumina ocorrem conforme há um aumento na temperatura, sendo que pela literatura já existem grandes informações sobre a ocorrência das transições e suas faixas de transição (SANTOS; SANTOS; TOLEDO, 2000), estas são caracterizadas também conforme a cristalinidade estrutural, podendo apresentar estruturas como cúbica ou hexagonal compacta, sendo que a fase de maior cristalinidade (hexagonal compacta) é definida como a mais estável para este caso ( $\alpha$ -alumina), as demais são tidas como metaestáveis.

A fim de melhoria das características da alumina, faz-se também a adição de compostos dopantes, estes dopantes podem propiciar a inibição da formação de fases mais estáveis (AL-YASSIR; LE VAN MAO, 2007); aumentar a capacidade catalítica; fornecer diferenças na estrutura e textura (área superficial, tamanho de partícula e tamanho de poro) (KHALEEL et al., 2013); fornecimento de características luminescentes ao se emitir um determinado comprimento de onda; características elétricas; beneficiamento ótico, além de muitos outros casos que

dependem muito da quantidade de dopante e do dopante em si, que podem ser uma grande variedade (Fe, Y, Ce, Ti, Mg, Mn, entre outros).

Desta forma, ao se analisar a matéria-prima (latas de alumínio), o composto quelante e os métodos de digestão, em que a primeira é composta por quantidades distintas de metais, como Al, Mn, Mg e Fe; o segundo, 8-hidroxiquinolina, sendo um composto quelante não seletivo que varia sua quantidade de complexação conforme se modifica o pH (NOJIRI et al., 1985); e o terceiro relativo aos métodos de digestão, pode propiciar a presença ou não de alguns metais presentes na lata de alumínio.

Assim, o óxido final obtido irá variar em sua composição conforme o segundo e terceiro fatores forem variados, obtendo óxidos com diferentes composições podendo-se aumentar a quantidade de opções para a utilização deste processo de reciclagem das latas de alumínio.

## **2 OBJETIVOS**

### **2.1 OBJETIVO GERAL**

Obter alumina com diferentes composições a partir da calcinação dos complexos formados durante variação do pH utilizando a 8-hidroxiquinolina como agente quelante.

### **2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS**

- Avaliar as interferências que os diferentes processos de digestão das latas de alumínio causam nos complexos e óxidos.
- Avaliar a influência do pH final nos complexos.
- Caracterizar o comportamento térmico dos complexos.
- Avaliar as características cristalográfica e morfológicas dos óxidos.

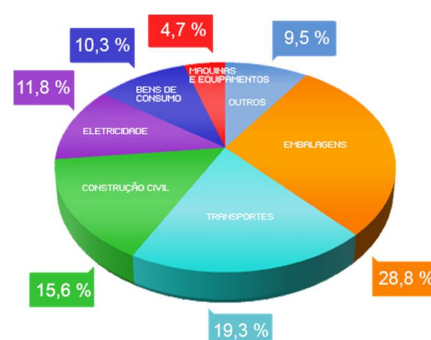
## **3 REFERENCIAL TEÓRICO**

### **3.1 LATAS DE ALUMÍNIO**

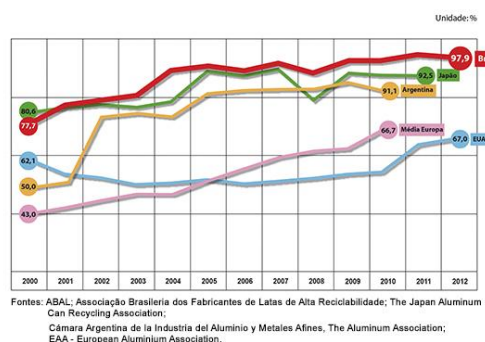
As latas de alumínio estão entre as embalagens para bebidas mais utilizadas devido a “boa resistência à oxidação atmosférica; boa resistência à sulfuração; dútilidade, fácil modelagem, aspecto brilhante e atraente; recipientes de menor



preço; facilidade na reciclagem; elevada condutividade térmica; fácil aplicação de vernizes” [adaptado de (JORGE, 2013)]. Sendo que a produção em 2011 alcançou a marca de 18,4 bilhões de unidades (ABAL, [s.d.]), com previsão de aumento para o ano seguinte. O setor que utiliza a maior quantidade do alumínio total produzido no Brasil é o de embalagens (Figura 1). A reciclagem de latas de alumínio no Brasil chegou a 97,9% em 2012 (Figura 2), mesmo com esta alta quantidade de reciclagem ainda deve-se atentar para o fato de que 2,1% do montante total em toneladas representa milhões de toneladas.



**Figura 1 - Consumo Doméstico de Alumínio por Setor – 2012**  
Fonte: ABAL



**Figura 2 - Índice de Reciclagem de Latas de Alumínio (%)**  
Fonte: ABAL

As latas de alumínio podem ser produzidas pelo processo com duas ou três peças (JORGE, 2013), o primeiro consiste pelo corpo e pela tampa, já o segundo consiste no fundo, no corpo e na tampa, as ligas utilizadas nesse processo apresentam composições distintas (Tabela 1).

**Tabela 1 - Composição química das ligas utilizadas na fabricação das latas de alumínio**

Componente (liga)	Si	Fe	Cu	Mn	Mg	Zn	Cr	Ti	Outros (cada)	Outros (total)
Corpo (ASTM3004)	0,3	0,7	0,25	1,0-1,5	0,8-1,3	0,25	-	-	0,05	0,15
Tampa (ASTM5182)	0,2	0,35	0,15	0,2-0,5	4,0-5,0	0,25	0,10	0,10	0,05	0,15
Selo (ASTM5082)	0,2	0,35	0,15	0,25-0,4	3,3-4,0	0,25	0,15	0,10	0,05	0,15

Fonte: VERRAN, G.O., KURZAWA, U., PESCADOR, 2014

### 3.2 ALUMINA

A alumina é um material extraído normalmente da bauxita pelo processo Bayer, sendo que a produção no Brasil em 2012 foi de 10.320,6 mil toneladas (ABAL, [s.d.]), sendo comumente utilizada em materiais refratários (BERJONNEAU; PRIGENT; POIRIER, 2009), colunas cromatográficas, materiais para laboratório (cadinhos, cápsulas, esferas para moinho de bola, entre outros), componentes em alguns meios de transporte, catalisadores, adsorventes, além de outras aplicações. A alumina pode ser utilizada após a produção pelo processo Bayer, ou a partir de outros processos de produção da alumina que visam o beneficiamento das características, que dependem da aplicação, ou mesmo a sua dopagem para aquisição de novas características ou melhoria das características anteriores. Alguns exemplos do que pode ser realizado sob a alumina são:

- Dopagem com Ítrio, metais alcalinos ou alcalinos terrosos para inibição da transformação da  $\gamma$ -alumina em outras fases metaestáveis ou estáveis (AL-YASSIR; LE VAN MAO, 2007) (BALLARINI et al., 2012), na primeira com o objetivo de aplicar no Craqueamento Termocatalítico, na segunda utilizada sob um suporte de platina para oxidação catalítica parcial do metano;
- Dopagem com metais para modificação morfológica (KHALEEL et al., 2013), avaliando-se a concentração de dopantes;
- Modificação do método de obtenção, a fim de obter uma estrutura desejada como mesoporos (WANG et al., 2014)(JIANG et al., 2013)(MA et al., 2011);
- Entre outros processos e dopagens distintas que podem ocorrer no processo.

Dentro destes trabalhos, deve-se observar também que há o uso de processos distintos para a calcinação (precipitação homogênea, sol-gel, precipitação, etc.), estes afetam também o tamanho de partícula, área superficial, energia gasta, entre outros fatores importantes durante o processo, isto ocorre devido a constituição e o fluxo de calor durante o processo de calcinação ser distinto, ou seja, num processo similar a spray-dryer, utilizado para calcinação de substratos para a formação da alumina, a área superficial de contato com o calor é diferente se comparado com substratos com maior granulometria ou área superficial.

### 3.2.1 TRANSIÇÕES DA ALUMINA

As aluminas são divididas em transições metaestáveis:  $\gamma$  (gamma),  $\delta$  (delta),  $\theta$  (theta),  $\kappa$  (kappa),  $\chi$  (chi),  $\eta$  (eta) e  $\rho$  (rho), e a fase estável:  $\alpha$  (alpha), que são produzidos através dos hidróxidos de alumínio: gibbisita, bayerita, nordstrandita, diaspora e boehmita. A  $\beta$ -alumina e a  $\epsilon$ -alumina não são consideradas transições da alumina, pois a primeira é composta por  $\text{Na}_2\text{O} \cdot 11\text{Al}_2\text{O}_3$  e a segunda não é originária de um dos hidróxidos de alumínio citados.

As faixas de obtenção das aluminas obtidas a partir de hidróxidos são conhecidas (Figura 3), sendo que os parâmetros de rede dessas estruturas também o são (Figura 4), deve-se atentar que esta sucessão é válida para as conformações obtidas a partir dos hidróxidos, caso sejam adicionados dopantes, impurezas, ligantes a um complexo de alumínio que será calcinado, ou mesmo o processo de calcinação, pode-se variar as temperaturas de obtenção da alumina e afetar a sua estrutura cristalina.

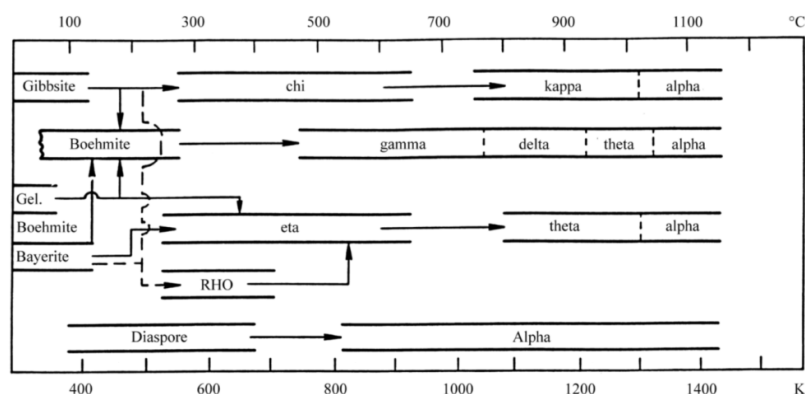


Figure 1. Thermal transformation sequence of the aluminum hydroxides (adapted from Ref. 7).

**Figura 3 - Sequência de transformações térmicas que ocorrem nos hidróxidos de alumínio**

Fonte: SANTOS; SANTOS; TOLEDO, 2000

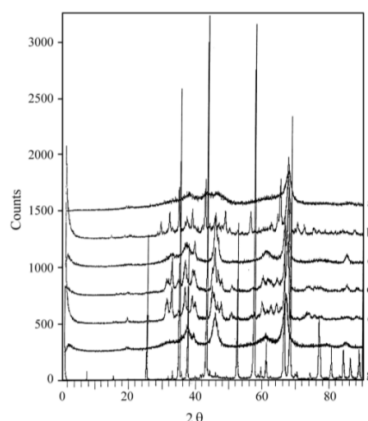
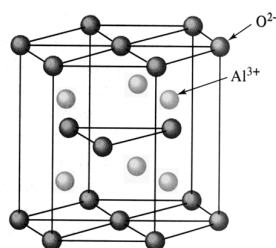


Figure 2. X-ray diffraction powder curves of: (a) chi-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; (b) kappa-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; (c) gamma-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; (d) delta-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; (e) theta-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; (f) eta-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; (g) α-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

**Figura 4 - DRX das transições da alumina**

Fonte: SANTOS; SANTOS; TOLEDO, 2000

A estrutura da alumina mais estável ( $\alpha$ -alumina) é hexagonal compacta (Figura 5), sendo que a transformação de uma fase cristalina para a outra é irreversível.

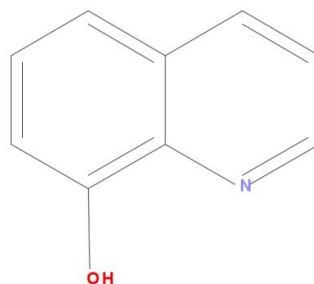


**Figura 5 - Estrutura Cristalina da  $\alpha$ -alumina**

Fonte: PEREZ, 1997

### 3.3 8-HIDROXIQUINOLINA

A 8-hidroxiquinolina (Figura 6) é um composto que apresenta capacidade quelante, este composto está entre os derivados da monohidroxiquinolinas, sendo que a diferença entre estas está na posição da hidroxila (PRACHAYASITTIKUL et al., 2013), contando-se a partir do nitrogênio em sentido anti-horário a posição do carbono em que a hidroxila está ligada, sem contar o carbono entre os dois anéis.

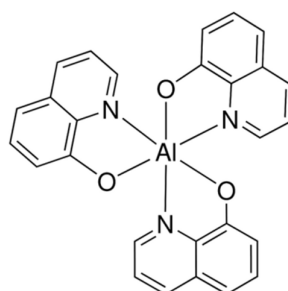


**Figura 6 - Estrutura molecular da 8-hidroxiquinolina**

**Fonte: Aatoria própria**

A presença do oxigênio e do nitrogênio em sua estrutura, e o par de elétrons livres no oxigênio e no nitrogênio, no caso do oxigênio após a desprotonação, possibilitando a complexação com metais, a partir da ação como base de Lewis e do metal como ácido de Lewis (DYE et al, 1963; apud SAPELLI, 2006).

A utilização da 8-hidroxiquinolina não se restringe somente a quelação de metais em solução para análise quantitativa, mas também é usado como composto medicinal (a 8-hidroxiquinolina e demais derivados) (PRACHAYASITTIKUL et al., 2013). Seus complexos podem ser utilizados como OLED's (Diodo emissor de luz orgânico), entre os complexos utilizados para essa aplicação são os de alumínio (Figura 7) e zinco (WANG et al., 2013), além disso os complexos de 8-hidroxiquinolina inseridos na estrutura de sílica contendo mesoporos estão em processo de ascensão para o uso no campo de bioanálise e em biosensores (LI et al., 2012) devido a sua característica luminescente.



**Figura 7 - Tris-8-hidroxiquinolinato de alumínio**

**Fonte: Sigma-Aldrich®**

Além disso, a possibilidade de complexar quantidades distintas de metais com a variação do pH (Figura 8) (NOJIRI et al., 1985), esta capacidade está relacionada com a constante de estabilidade ou constante de formação dos complexos de cada

metal variar com o pH e conseqüentemente as espécies formadas em pH's distintos podem não ser as espécies que precipitam em solução, considerando isto a partir da formação dos complexos de 8-hidroxiquinolina com ferro (TURNQULST; COKGT, 1968).

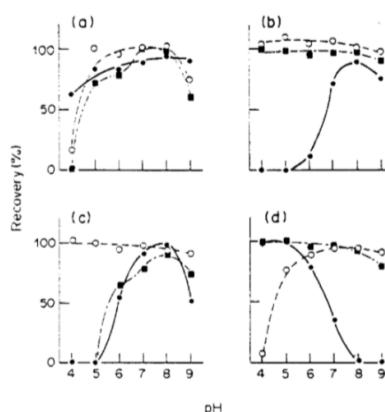


Fig. 1. Dependence of recovery in preconcentration procedure using complexation to 8-hydroxyquinoline and adsorption to  $C_{18}$  chemically bonded silica gel. (a) (●) Titanium; (○) aluminum; (■) zinc. (b) (●) Manganese; (○) vanadium; (■) iron. (c) (●) Lead; (○) cobalt; (■) cadmium. (d) (●) Molybdenum; (○) nickel; (■) copper.

#### Figura 8 - Dependência do pH na recuperação de metais

Fonte: NOJIRI et al., 1985

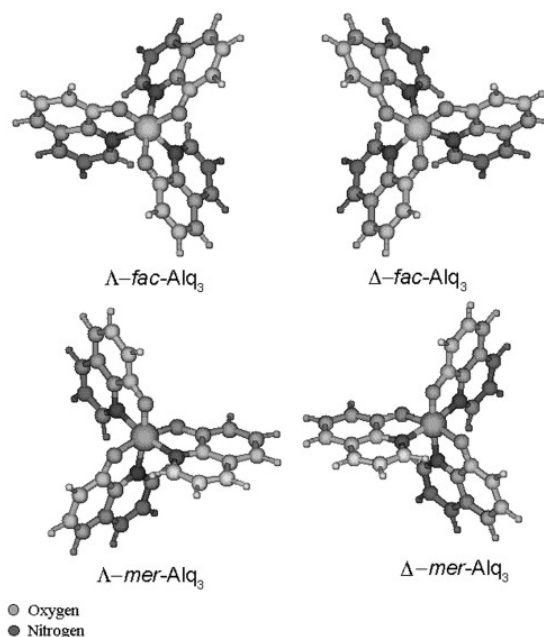
### 3.4 COMPLEXOS CONTENDO 8-HIDROXIQUINOLINA

Os complexos contendo 8-hidroxiquinolina podem ser estruturalmente distintos, pode-se subdividi-los em:

- A. Isomeria dos complexos 8-hidroxiquinolinas e sua ligação com um único metal, estruturas mononucleares (AMATI; LELJ, 2002a);
- B. Conformações em que as 8-hidroxiquinolinas se ligam a mais de um centro metálico, estruturas polinucleares (ALBRECHT; FIEGE; OSETSKA, 2008).

Em A, em relação aos centros metálicos trivalentes, as 8-hidroxiquinolinas se organizam em dois tipos de conformações, facial (fac- $Alq_3$ ) e meridional (mer- $Alq_3$ ) em que ambas apresentam isomeria ótica (Figura 9), a primeira apresenta maior momento dipolo e sua estabilidade é menor que a da mer- $Alq_3$ . Em processos de deposição a vácuo, filmes finos podem ser formados com composições distintas dos isômeros mer-fac (AMATI; LELJ, 2002a, 2002b), já em outros processos que tem como base a produção deste complexo em soluções ou que formam pós, este isômero é instável (LI et al., 2003).

Além de apresentarem bandas distintas nos espectros de excitação de fluorescência, a confirmação da presença destes isômeros pode ser observada nos espectros de RMN de  $^1\text{H}$ , em que a *mer*-Alq<sub>3</sub> forma um tripleto (LI et al., 2003) devido a presença de energias distintas em cada um dos carbonos, já que este composto é assimétrico (C<sub>1</sub>) e a *fac*-Alq<sub>3</sub> não pode formar este tripleto já que este composto pertence ao grupo de pontos C<sub>3</sub> (AMATI; LELJ, 2002b).

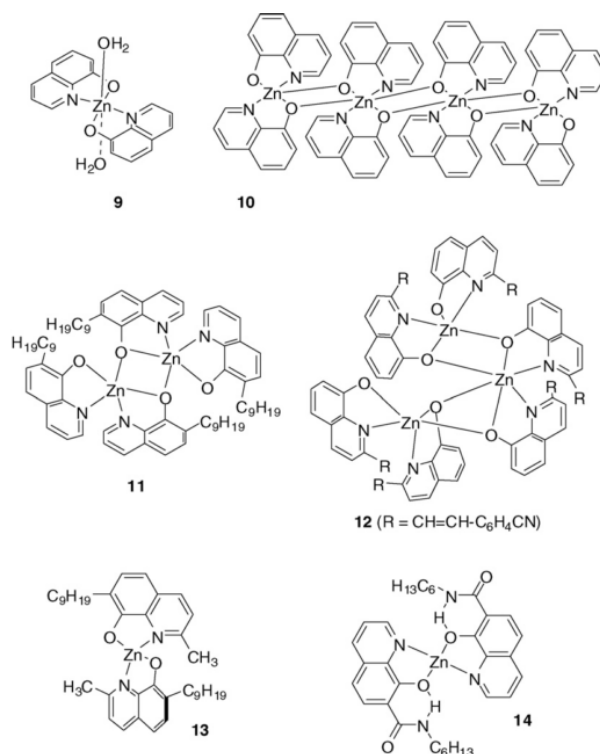


**Figura 9 - Conformações facial e meridional, e seus respectivos enantiômeros**

**Fonte - AMATI; LELJ, 2002**

Já para o caso de centros metálicos divalentes, como é o caso do zinco, moléculas de água se ligam ao centro metálico. Estruturas polinucleares também podem ocorrer, formando estruturas poliméricas.

As estruturas dos compostos polinucleares estão relacionadas com os centros metálicos, que podem ser heteronucleares ou homonucleares, e que derivado da 8-hidroxiquinolina está ligado aos centros metálicos (Figura 10).



**Figura 10 - Complexos Zn (II) com ligantes monotópicos de derivados da 8-hidroxiquinolina**

**FONTE - ALBRECHT; FIEGE; OSETSKA, 2008**

Compostos polinucleares também podem ser produzidos quando diferentes metais estão presentes em solução, como no caso do processo quantitativo para o Al utilizando-se a 8-hidroxiquinolina, alguns metais, o pH final da solução, a quantidade de 8-hidroxiquinolina adicionada e a adição da solução para o aumento do pH podem influenciar na formação de moléculas polinucleares, tanto devido a presença de ligantes aquo ou hidroxô e suas devidas ligações de hidrogênio (CHALMERS; BASIT, 1967), quanto a formação de complexos heteronucleares.

### 3.5 ALUMINA DOPADA COM FERRO

A alumina dopada com ferro está sendo reportada para o uso no crescimento de nanotubos de carbono (ÇELIK et al., 2013; SUVACI et al., 2012; ZARABADI-POOR et al., 2010), porém um artigo que chama a atenção também é o uso como adsorvente de norfloxacino, um antibiótico muito utilizado que pode estar presente nas águas consumidas que não é retirado durante o processo de tratamento da água, ou absorvido totalmente durante a manipulação em animais e seres humanos



(LIU et al., 2011). Além disso, há relato de que uma certa porcentagem de Fe contido na alumina não afeta significativamente sua morfologia (KHALEEL et al., 2013).

## 6 MÉTODOS

### 6.1 METODOLOGIA

#### 6.1.1 Obtenção do complexo

A lata de alumínio foi tratada por digestão ácida Ácido sulfúrico concentrado e Peróxido de Hidrogênio 50%; Ácido Clorídrico; e Água Régia, e digestão básica utilizando Hidróxido de Potássio 5,0 mol.L<sup>-1</sup>, cada um destes ácidos pode solubilizar alguns dos metais e não solubilizar outros metais, assim haverá separação dos metais dependendo do método de digestão das latas de alumínio. Digeriu-se uma mistura de latas distintas e os metais foram complexados com 8-hidroxiquinolina sob dois pH's, 6,0 e 8,0, utilizando-se solução de hidróxido de amônio para o aumento do pH, posteriormente foi realizada a filtração e lavagem, e sob o filtrado foi realizada secagem a 60 °C em estufa. A determinação dos pH's 6,0 e 8,0 foi realizada a partir dos cálculos utilizando os valores obtidos da Figura 8, citada anteriormente, e das concentrações de metais (VERRAN, G.O., KURZAWA, U., PESCADOR, 2014), utilizando os pH's 6,0; 7,0; 8,0 e 9,0, como a quantidade de metais com maior quantidade como Mn varia em maior quantidade nos pH's 6,0 e 8,0, escolheu-se estes dois pH's afim de propiciar quantidades distintas de metais em solução. Os pH's superiores a 9,0 não foram escolhidos, pois nesses pH's a recuperação do alumínio diminui e a quantidade de metais alcalinos e alcalinos terrosos tende a aumentar nesses pH's, podendo-se obter complexos com Mg ou outros metais. Os complexos obtidos serão denominados conforme a Tabela 2.

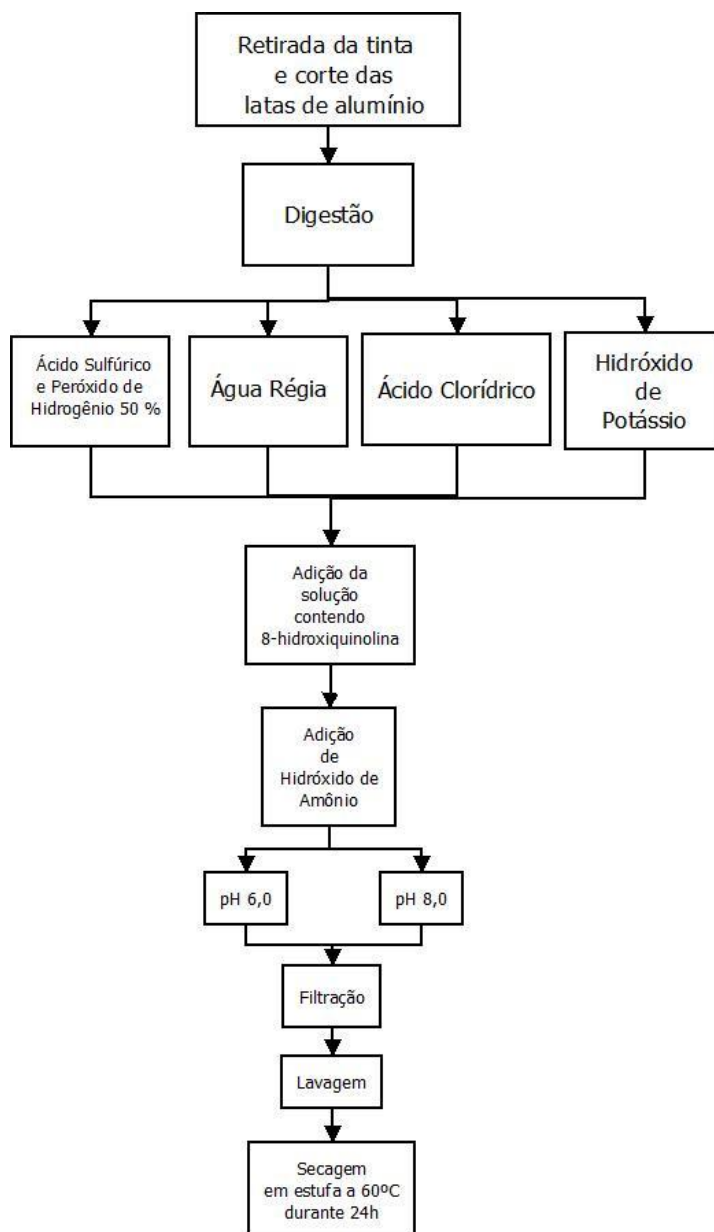


Figura 11 - Fluxograma do processo de obtenção dos complexos

Tabela 2 - Denominação das amostras

Digestão	pH	
	6,0	8,0
Água Régia	AR6	AR8
Ácido Sulfúrico	S6	S8
Ácido Clorídrico	C6	C8
Hidróxido de Potássio	K6	K8

## 6.2 TÉCNICAS DE ANÁLISE E CARACTERIZAÇÃO

### 6.2.1 Caracterização dos complexos

As características morfológicas, térmicas e o comportamento sob incidência de ondas na região do infravermelho foram analisadas a fim de obter informações sobre as similaridades presentes em cada um dos complexos e a relação destas características com as estruturas e composições distintas.

#### 6.2.1.1 Análise Térmica

Realizadas em um equipamento da TA Instrumentos, SDT-Q-600, em razões de aquecimento 5, 10 e 20 °C min<sup>-1</sup> em ar sintético e 10 °C min<sup>-1</sup> em atmosfera de nitrogênio.

#### 6.2.1.2 Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier

Realizadas em um equipamento da Perkin-Elmer modelo FT-IR Frontier, na faixa de 4000-400 cm<sup>-1</sup>, 16 números de acumulações, resolução de 2 cm<sup>-1</sup> e com pastilhas de KBr utilizando 100 mg de KBr e 1 mg do complexo, realizadas em triplicata e normalizadas, a fim de evitar erros relativos a heterogeneidade das amostras.

#### 6.2.1.3 Microscopia Eletrônica de Varredura

As micrografias foram obtidas após a adesão das amostras em uma fita de carbono, seguida de recobrimento com ouro e posterior análise em um equipamento Zeis EVO/MA15 com voltagem de 20,00 kV e distâncias de trabalho variando de 8,0 a 9,0 mm, as ampliações foram na ordem de 10,00 mil vezes.

#### 6.2.1.4 Difractometria de Raios X

Os difratogramas foram obtidos em um equipamento Shimadzu modelo XRD 7000, de 4-120° 2 $\theta$  com passo de 2° min<sup>-1</sup>, utilizando ânodo de cromo com potência de 40 kV e corrente de 30 mA.

#### 6.2.1.5 Ressonância Magnética Nuclear

Os espectros de H<sup>1</sup> RMN foram obtidos em um aparelho espectrômetro da Bruker, modelo AVANCE III HD, 500 MHZ.

### 6.2.2 Caracterização dos óxidos

Os complexos foram calcinados a 650 °C em mufla, após a temperatura estabilizar manteve-se as amostras durante um período de 4 horas. Após a calcinação as características morfológicas e cristalográficas foram analisadas.

#### 6.2.2.1 Microscopia Eletrônica de Varredura e Espectroscopia de Raios X por dispersão de energia (EDS)

As micrografias foram obtidas após a adesão das amostras em uma fita de carbono, seguida de recobrimento com ouro e posterior análise em um equipamento Zeis EVO/MA15 com voltagem de 20,00 kV e distâncias de trabalho variando de 8,0 a 9,0 mm, as ampliações foram na ordem de 3,00 mil vezes.

#### 6.2.2.2 Difractometria de Raios X

Os difratogramas foram obtidos em um equipamento Shimadzu modelo XRD 7000, de 4-120° 2 $\theta$  com passo de 2° min<sup>-1</sup>, utilizando ânodo de cobre com potência de 40 kV e corrente de 30 mA.

## 7 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os resultados serão apresentados em relação a ordem que forneça base para as técnicas posteriores apresentadas. Assim as informações presentes no MEV/EDS sobre a morfologia dos complexos e a quantidade dos metais presentes em alguns pontos das amostras, embasa as discussões para o FTIR e TG/DTA.

Para o MEV/EDS discutiu-se os complexos e os óxidos numa mesma seção previamente a discussão do TG/DTA, pois somente os dados presentes nos óxidos embasam discussões pertinentes a quantidade de metais nas amostras.

Os complexos obtidos apresentaram colorações distintas (Figura 12), as amostras com digestões em hidróxido de potássio apresentaram coloração similar aos complexos de  $Alq_3$  sem impurezas, já os complexos obtidos com digestões ácidas apresentaram coloração verde, sendo que com o aumento do pH na digestão com ácido sulfúrico houve um escurecimento na cor do complexo obtido.

Esta coloração distinta dos complexos tem relação com os demais metais presentes em solução e conseqüente formação de moléculas polinucleares.

Digestão \ pH	6,0	8,0
	$H_2SO_4$	
HCl		
Água Régia		
KOH		

Figura 12 - Complexos obtidos sob os pHs e digestões determinados

Durante o processo de decomposição térmica dos complexos houve a fusão com subsequente formação de bolhas, sendo que estas ao se decompor, formaram películas dos óxidos (Figura 13). Sendo que a coloração dos óxidos diferiram provavelmente quanto a presença de metais distintos.


pH Digestão	6,0	8,0
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>		
HCl		
Água Régia		
KOH		

Figura 13 - Óxidos obtidos após a decomposição térmica dos complexos

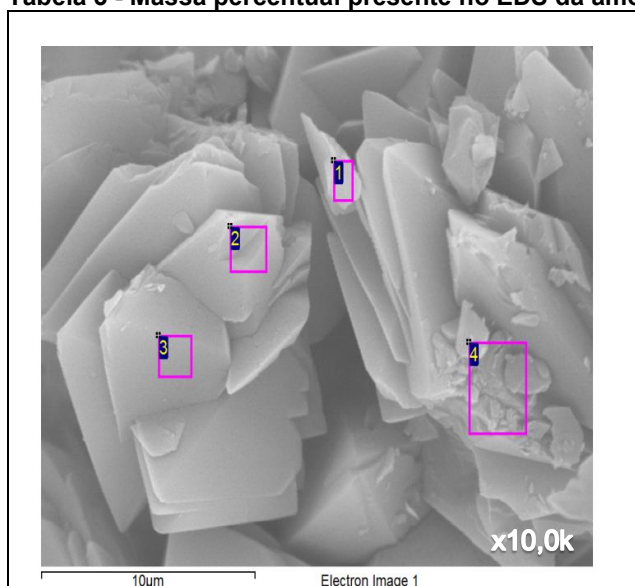
## 7.1 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA E ESPECTROSCOPIA DE RAIOS X POR DISPERSÃO DE ENERGIA (EDS)

### 7.1.1 MEV/EDS dos complexos

A partir das micrografias das amostras AR6 e AR8 (Figura 14, Figura 15 e Figura 16) pode-se observar que os complexos em pH 6,0 apresentam faces e arestas em sua morfologia, o que pode indicar a formação de complexos ordenados. Estes complexos também são aglomerados, em que a partir de um núcleo há o crescimento da partícula em partículas maiores.

Com o aumento do pH observa-se o crescimento de partículas na superfície dos complexos, estes aglomerados de partículas podem formar partículas maiores similares as de pH 6,0, sendo que a face da partícula se organiza como apresentado na Figura 16.

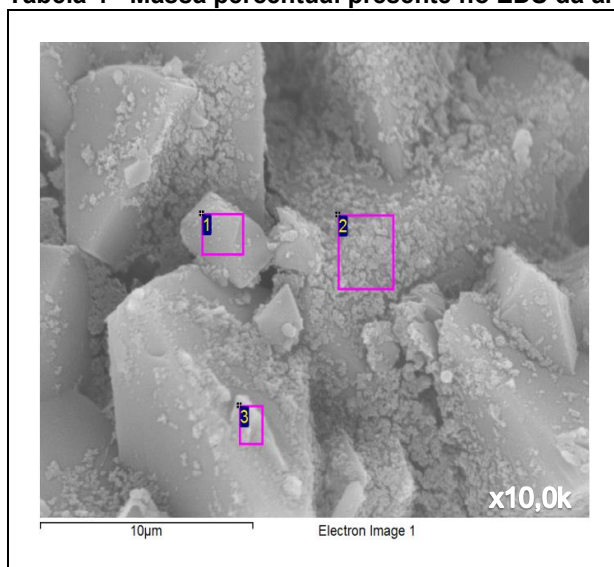
**Tabela 3 - Massa percentual presente no EDS da amostra AR6**



Região	C	N	O	Al
1	61.51	15.55	20.72	2.22
2	69.06	12.32	14.83	3.78
3	70.86	10.70	13.90	4.55
4	66.36	13.84	16.78	3.02

**Figura 14 - MEV/EDS da amostra AR6**

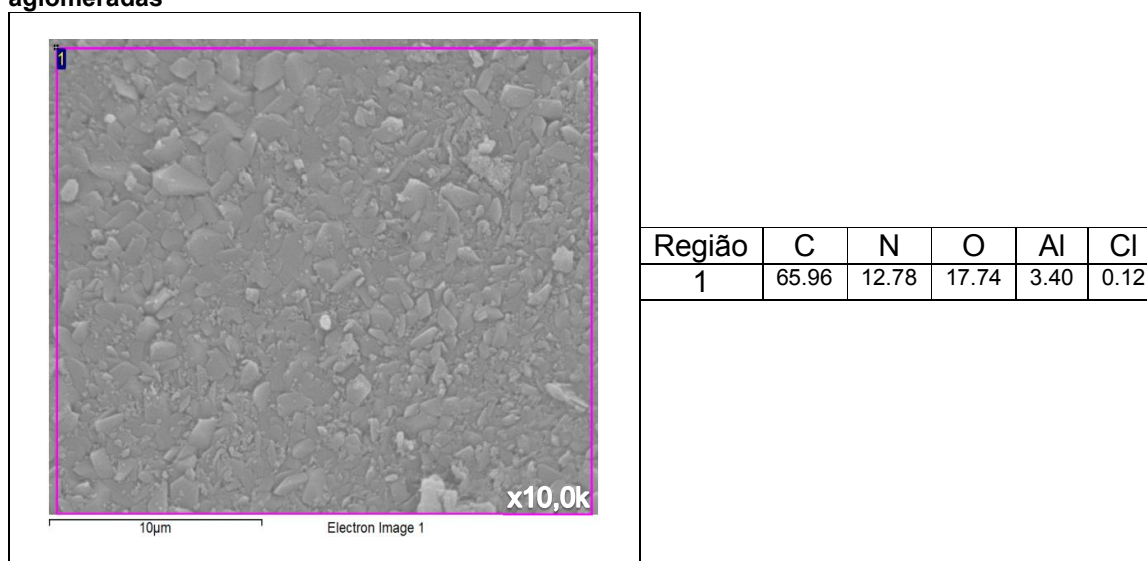
**Tabela 4 - Massa percentual presente no EDS da amostra AR8**



Região	C	N	O	Al	Cl
1	59.92	12.23	24.15	3.31	0.40
2	58.35	13.01	21.69	6.30	0.65
3	67.61	10.63	17.34	4.13	0.29

**Figura 15 - MEV/EDS da amostra AR8**

**Tabela 5 - Massa percentual presente no EDS da amostra AR8 em uma região com partículas aglomeradas**



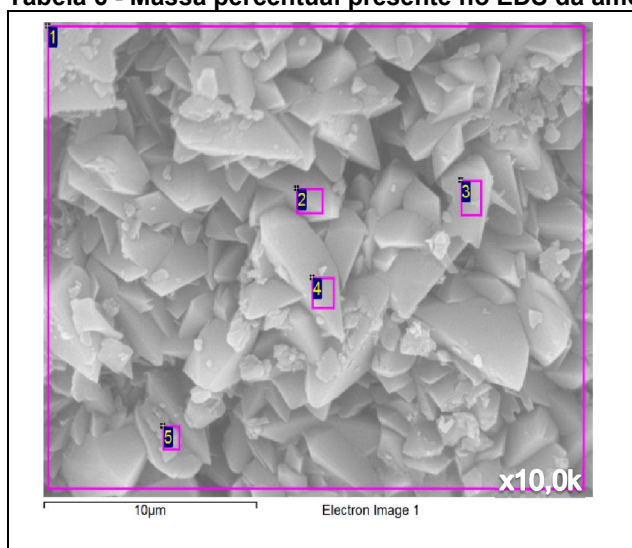
**Figura 16 - MEV/EDS da amostra AR8 em uma região com partículas aglomeradas**

Observa-se também que para as partículas que estão depositadas na superfície da amostra AR8 há um aumento na quantidade de Alumínio, como também maior quantidade de oxigênio, esta diferença pode ser devida a maior quantidade de água ligada a estes complexos depositados na superfície. As partículas maiores em AR8, mantem uma quantidade similar de Alumínio, Oxigênio e Carbono se comparado às partículas em AR6. Além disso, observa-se a presença de Cloro em AR8, isto devido a composição da solução digestora.

Nas amostras C6 e C8 (Figura 17 e Figura 18), observa-se que no pH 6,0, as partículas formam uma estrutura cristalina mais ordenada se comparado ao aglomerado de partículas presente em C8. Este comportamento foi observado para as partículas obtidas com a digestão das latas de alumínio com água régia, porém em C8, as partículas se depositam em camadas formando aglomerados maiores. A presença de Cloro também está presente devido a digestão, a presença maior ou menor do Cloro, pode estar relacionada com a susceptibilidade da ligação durante o processo de complexação em sítios em que haja uma vacância. Além da presença deste elemento, observa-se um aumento na quantidade percentual de oxigênio, este aumento está diretamente relacionado com a mudança de conformação conforme o aumento do pH e a formação de ligações distintas com a água.



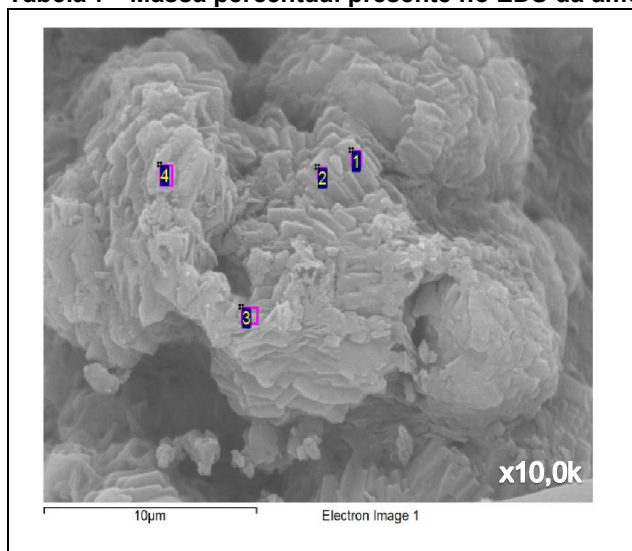
Tabela 6 - Massa percentual presente no EDS da amostra C6



Região	C	N	O	Al	Cl
1	66.51	12.48	16.60	4.18	0.23
2	67.43	12.70	16.52	3.34	
3	63.60	14.18	18.61	3.47	0.14
4	73.99	8.34	13.23	4.44	
5	68.22	12.03	15.92	3.71	0.12

Figura 17 - MEV/EDS da amostra C6

Tabela 7 - Massa percentual presente no EDS da amostra C8

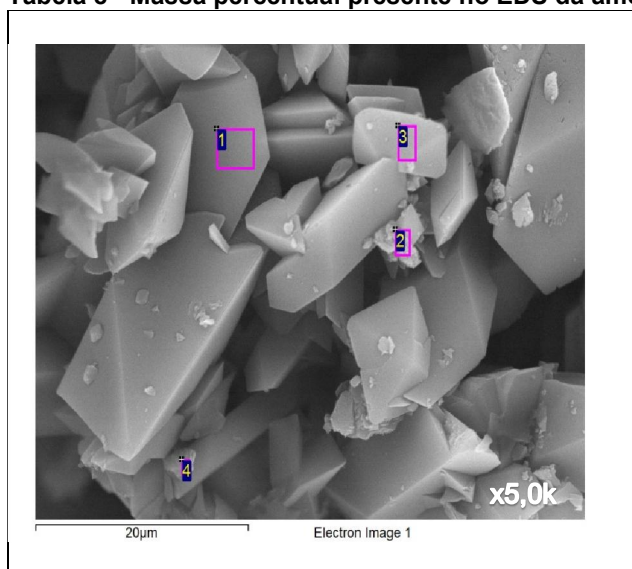


Região	C	N	O	Al	Cl
1	68.07	9.45	18.29	3.96	0.22
2	63.93	13.26	19.15	3.49	0.18
3	65.58	10.63	19.53	4.05	0.21
4	63.24	14.10	20.21	2.33	0.12

Figura 18 - MEV/EDS da amostra C8

Nas amostras S6 e S8 (Figura 19 e Figura 20) observa-se um comportamento similar ao das demais amostras que utilizaram digestão ácida, em que no pH 6,0 as partículas estão em uma forma cristalina organizada com partículas maiores e no pH 8,0, partículas menores são depositadas sob a superfície, sendo que estas partículas apresentam maiores quantidades de oxigênio.

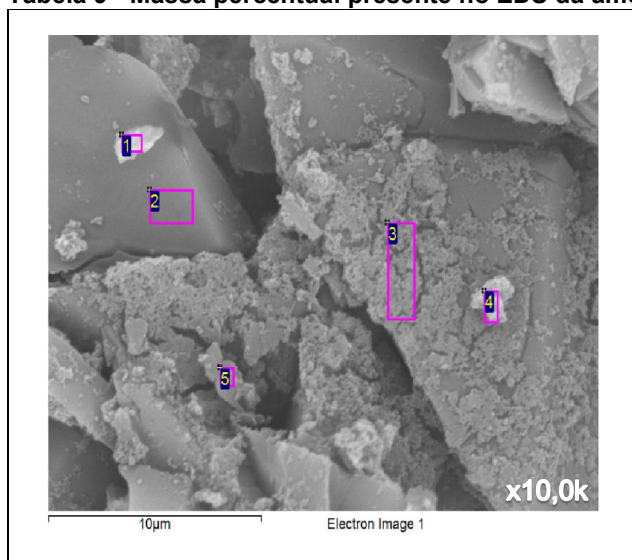
**Tabela 8 - Massa percentual presente no EDS da amostra S6**



Região	C	N	O	Al
1	70.31	10.34	13.01	6.34
2	64.48	14.11	18.27	3.14
3	67.26	11.45	18.29	2.99
4	66.43	13.98	15.92	3.68

**Figura 19 - MEV/EDS da amostra S6**

**Tabela 9 - Massa percentual presente no EDS da amostra S8**



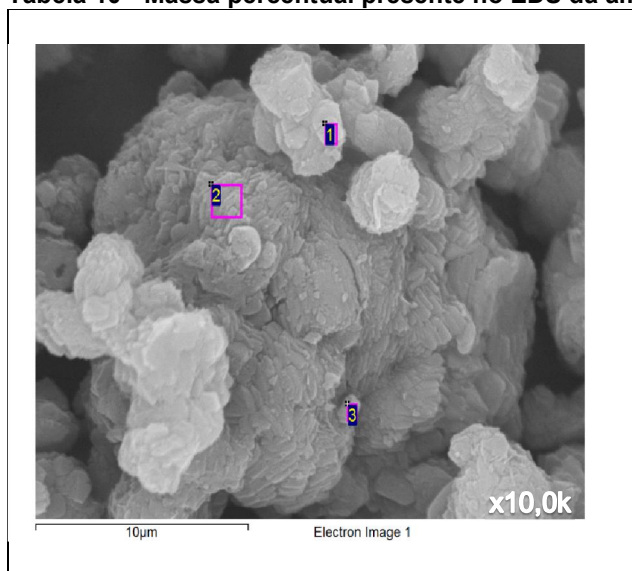
Região	C	N	O	Al
1	63.37	12.48	21.47	2.68
2	66.33	11.94	17.96	3.77
3	66.73	8.72	20.16	4.39
4	58.67	11.13	25.83	4.38
5	63.14	11.33	21.41	4.12

**Figura 20 - MEV/EDS da amostra S8**

Por fim, nos complexos obtidos utilizando a digestão básica (Figura 21 e Figura 22), observa-se a presença de aglomerados com tamanhos menores, se

comparado às demais amostras, e similar ao ocorrido em C8, as amostras formam camadas que em alguns pontos apresentam formas similares a quadrados sobrepostos camada a camada. Com o aumento do pH, novamente houve um aumento na quantidade de oxigênio, que está relacionada a quantidade de água nas amostras.

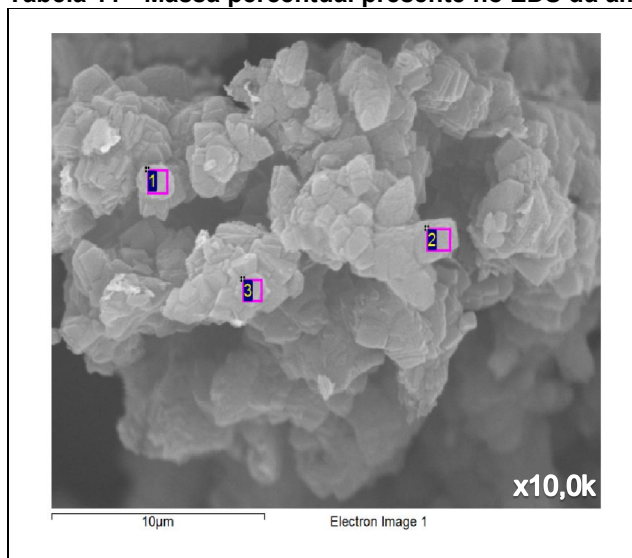
**Tabela 10 - Massa percentual presente no EDS da amostra K6**



Região	C	N	O	Al	K
1	61.50	14.71	20.65	3.02	0.11
2	61.09	15.23	20.87	2.74	0.07
3	74.63		16.09	9.28	

**Figura 21 - MEV/EDS da amostra K6**

**Tabela 11 - Massa percentual presente no EDS da amostra K8**



Região	C	N	O	Al	K
1	58.80	16.83	21.20	3.08	0.09
2	57.26	15.92	22.90	3.73	0.18
3	61.79	13.88	21.01	3.19	0.14

**Figura 22 - MEV/EDS da amostra K8**

Assim, após observar a morfologia dos complexos formados em diferentes digestões e pHs, pode-se inferir que esta morfologia está ligada a componentes que

estão presentes nas amostras obtidas em digestão ácida, provavelmente alguns metais que tem quantidades que não podem ser detectadas nos complexos, já que a sensibilidade de alguns equipamentos de EDS são da ordem de 1000 ppm.

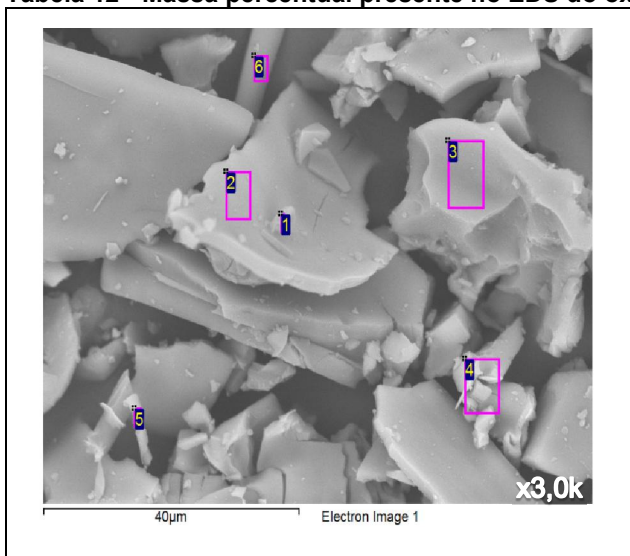
Além disso, o  $Alq_3$  apresenta formas que dependem do processo de obtenção dos complexos, podendo ocorrer na forma de aglomerados ou bastões (REINERI, D., ZOREL JUNIOR, H.E., 2015), alguns trabalhos atuais produzem *nanowires* (nano fios) deste complexo (CHEUNG et al., 2004). No trabalho de Reineri e Zorel (2015), trabalho do mesmo grupo de pesquisa da atual dissertação, utilizando um processo similar, porém com a utilização de nitrato de alumínio para produção dos complexos, o complexo obtido apresentou a forma de fios/bastões, e a adição de proporções distintas de cálcio e alumínio formou complexos amorfos quanto maior a quantidade de cálcio presente na amostra, além da formação de complexos cristalinos com maior tamanho ao se sintetizar os complexos em uma proporção de 60%Al-40%Ca.

Desta forma, pode-se concluir que similar ao ocorrido nos complexos do trabalho citado anteriormente, o atual trabalho, obteve complexos de geometrias distintas devido a presença de centros metálicos heterogêneos, somente a quantidade destes metais para os complexos está abaixo do limite de detecção do equipamento.

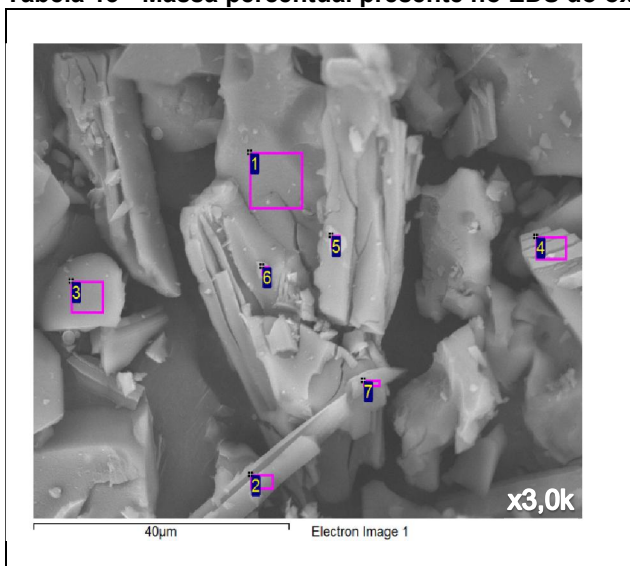
A presença destes diferentes metais foi confirmada após a análise de MEV/EDS dos óxidos obtidos após a decomposição térmica dos complexos, devido a menor presença de carbono, oxigênio e nitrogênio percentual nas amostras decompostas.

#### 7.1.2 MEV/EDS dos óxidos

Nas micrografias dos óxidos pode-se observar pequenas quantidades de metais que não o alumínio, entre estes estão o Ferro, Silício, Cobre, Magnésio e Potássio, sendo que as quantidades variam quanto a digestão. A morfologia dos óxidos varia de placas a blocos, esta variação deve-se ao processo de decomposição de cada um dos complexos ser distinta como mostrado na seção 7.5 ANÁLISE TÉRMICA.

**Tabela 12 - Massa percentual presente no EDS do óxido AR6**

Região	O	Al	Fe
1	68.03	31.97	
2	64.84	34.66	0.50
3	65.61	34.39	
4	72.28	27.72	
5	74.29	25.71	
6	65.12	34.88	

**Figura 23 - MEV/EDS do óxido AR6****Tabela 13 - Massa percentual presente no EDS do óxido AR8**

Região	O	Al	Si	Fe
1	61.71	37.76	0.21	0.32
2	76.82	22.89	0.11	0.18
3	68.66	30.99	0.14	0.20
4	64.06	35.62		0.32
5	70.01	29.85	0.14	
6	63.82	35.88		0.30
7	61.52	37.86	0.27	0.35

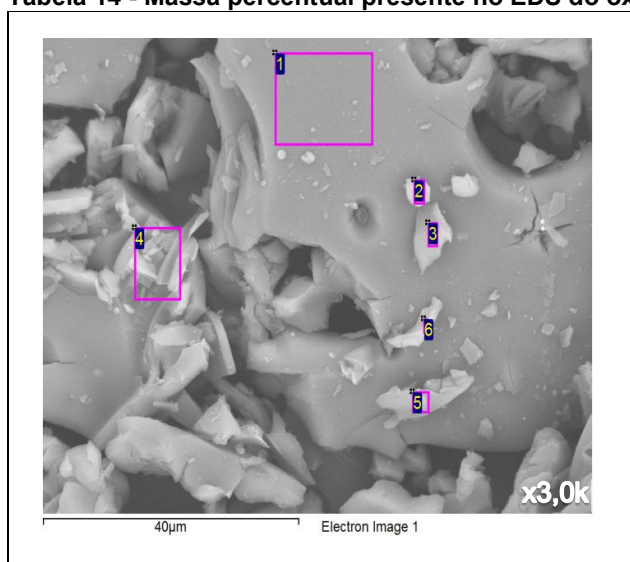
**Figura 24 - MEV/EDS do óxido AR8**

Os óxidos formados pelas amostras AR (Figura 23 e Figura 24) apresentaram tamanhos maiores que os complexos, devendo-se a relação entre o processo de decomposição térmica e a forma de organização durante esse processo, não necessitando de temperaturas maiores para que os grânulos se compactem de forma similar ao processo de sinterização. Além da morfologia variar em função do processo de decomposição e as partículas serem maiores ou menores, a composição também variou, primeiramente pela presença de silício ao se aumentar

o pH, como também a presença de Fe em mais pontos da amostra. Como os resultados do EDS estão em termos de massa percentual, a porcentagem Al-O também está diferente da esperada para o  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , esta porcentagem deveria ser 47,08% O e 52,92% Al, assim é possível que o óxido formado não seja a alumina, mas sim um óxido misto com proporções que variam com a extensão do óxido.

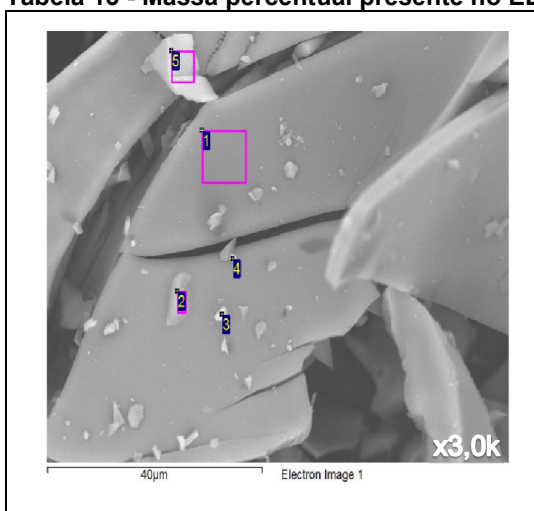
Nos óxidos formados pela digestão com ácido clorídrico (Figura 25 e Figura 26), a morfologia e composição foram distintas, sendo que em pH mais baixo o óxido apresenta forma de aglomerados maiores e em pH maior a formação de placas é mais evidente, novamente a presença de silício só foi detectada em pH 8,0 e a proporção Al-O está abaixo da presente na alumina. A presença de cobre foi detectada nestes óxidos, não pode-se afirmar a ausência de cobre nas amostras AR devido a pontualidade da análise.

**Tabela 14 - Massa percentual presente no EDS do óxido C6**



Região	O	Al	Fe	Cu
1	60.70	39.30		
2	67.59	31.92	0.21	0.28
3	66.36	33.34	0.30	
4	68.53	31.21	0.26	
5	68.05	31.69	0.26	
6	69.53	30.21	0.26	

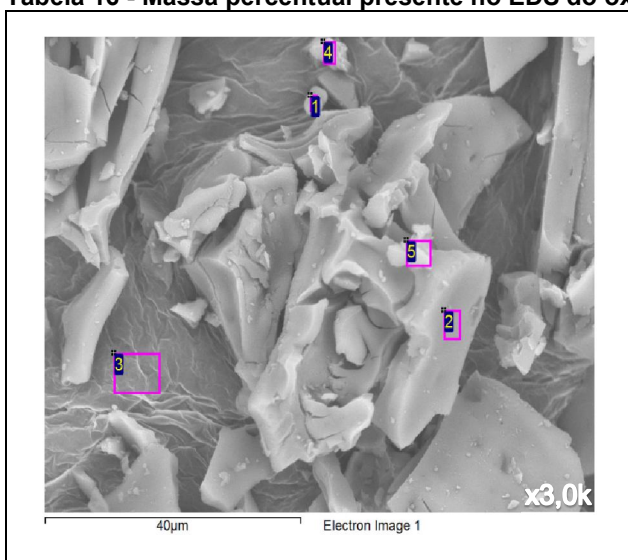
**Figura 25 - MEV/EDS do óxido C6**

**Tabela 15 - Massa percentual presente no EDS do óxido C8**

Região	O	Al	Si	Fe	Cu
1	62.08	37.57		0.35	
2	65.24	34.33	0.20	0.23	
3	64.83	34.63		0.22	0.32
4	67.28	32.72			
5	67.83	31.99	0.19		

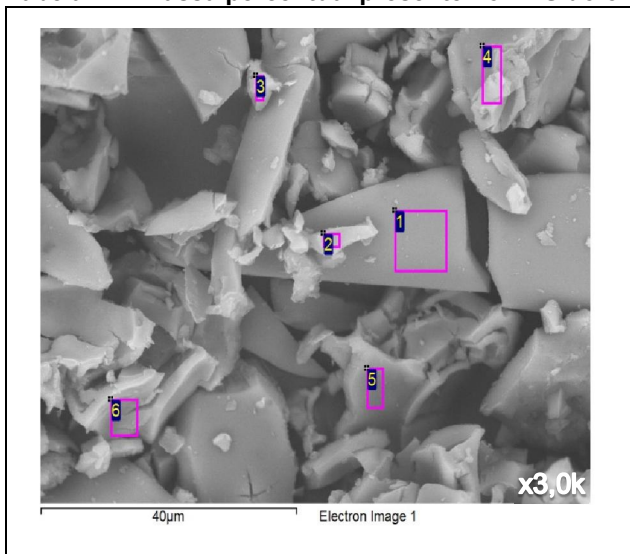
**Figura 26 - MEV/EDS do óxido C8**

Os óxidos formados para as amostras obtidas com digestão em ácido sulfúrico (Figura 27, Figura 28 e Figura 29), apresentaram características similares as de C, que em pH 6,0 as partículas formam aglomerados maiores e em pH 8,0 algumas placas são formadas, além da presença de silício neste pH. Porém nesta amostra uma partícula maior foi observada, sendo que nesta foi observado Mg e K, esta característica pode estar relacionada com o processo de decomposição da amostra.

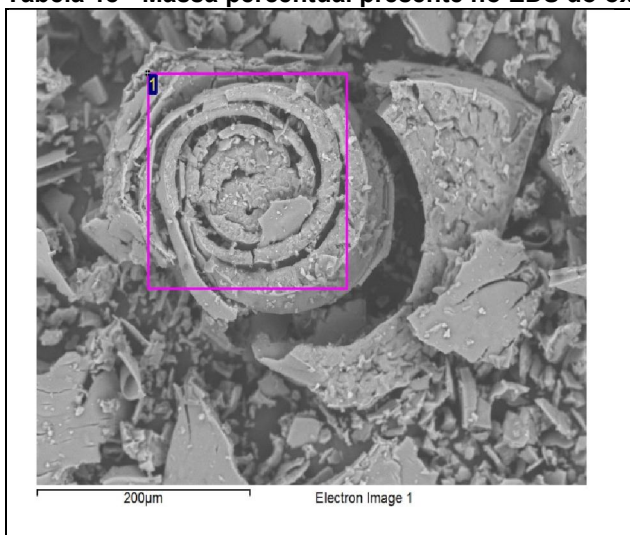
**Tabela 16 - Massa percentual presente no EDS do óxido S6**

Região	O	Al	Fe	Cu
1	81.51	18.49		
2	58.30	40.92	0.51	0.27
3	92.34	7.66		
4	78.41	21.59		
5	69.26	30.74		

**Figura 27 - MEV/EDS do óxido S6**

**Tabela 17 - Massa percentual presente no EDS do óxido S8**

Região	O	Al	Si	Fe
1	63.23	36.36		0.40
2	59.57	40.43		
3	61.12	38.43		0.45
4	70.72	28.90	0.19	0.19
5	63.38	36.31		0.30
6	53.54	45.84		0.62

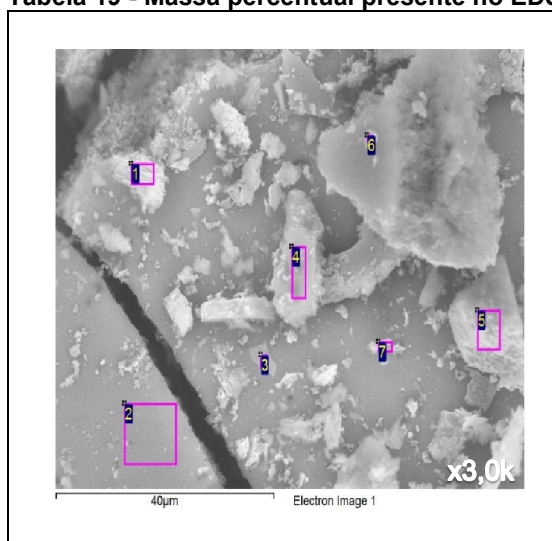
**Figura 28 - MEV/EDS do óxido S8****Tabela 18 - Massa percentual presente no EDS do óxido S8 em outra região**

Região	O	Mg	Al
1	64.90	0.25	33.95
	Si	K	Fe
	0.23	0.41	0.26

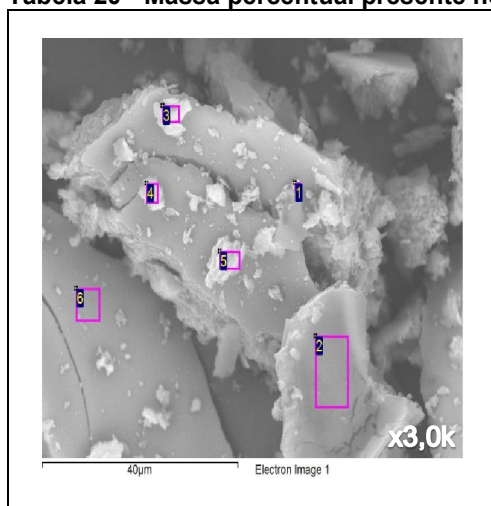
**Figura 29 - MEV/EDS do óxido S8 em outra região**

Por fim, nas amostras obtidas utilizando digestão básica (Figura 30 e Figura 31), a morfologia dos óxidos é menos compacta, apresentando-se de forma similar a de esponjas em seu interior e uma face lisa em seu exterior, nestes complexos detectou-se a presença de Cloro e Potássio, além de Silício e Cobre em pH 8,0, e a presença de Sódio em pH 6,0.



**Tabela 19 - Massa percentual presente no EDS do óxido K6**

Região	O	Na	Al	Cl	K
1	64.60		33.45	0.19	1.76
2	60.19		37.51	0.21	2.09
3	58.97	0.27	38.52	0.21	2.03
4	63.14		34.62	0.23	2.01
5	64.12		33.83	0.28	1.76
6	66.59		31.83	0.27	1.31
7	61.41		36.41	0.23	1.96

**Figura 30 - MEV/EDS do óxido K6****Tabela 20 - Massa percentual presente no EDS do óxido K8**

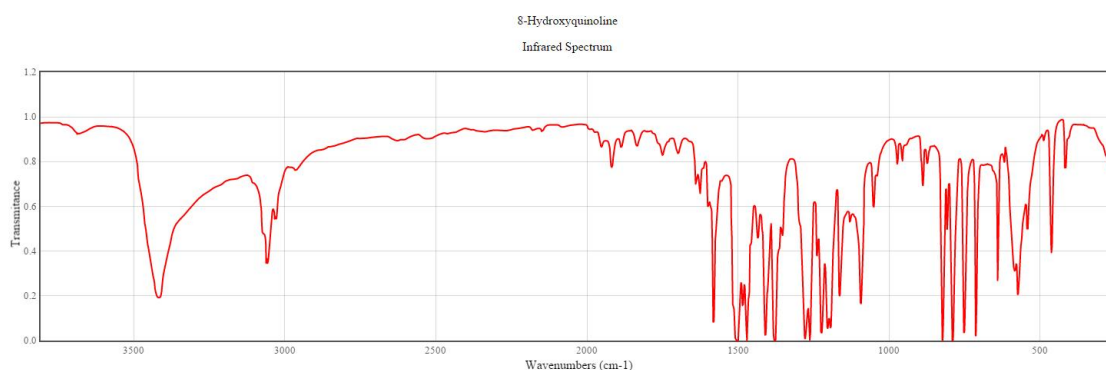
Região	O	Al	Si	Cl	K	Cu
1	63.85	34.02		0.21	1.92	
2	62.29	34.24			3.47	
3	68.14	29.51			2.02	0.34
4	68.26	29.57	0.22	0.21	1.75	
5	68.21	29.80		0.19	1.80	
6	54.38	41.55	0.31	0.32	3.45	

**Figura 31 - MEV/EDS do óxido obtido K8**

A partir da presença dos metais em cada um dos óxidos e a diferença de coloração entre os complexos, pode-se inferir que a presença de ferro e subsequente formação de complexos polinucleares causa a mudança na coloração dos complexos de amarelo claro para verde. Pois Cobre e Silício também foram detectados nos complexos amarelos obtidos com a digestão básica.

## 7.2 ESPECTROSCOPIA NO INFRAVERMELHO COM TRANSFORMADA DE FOURIER

A comparação entre o espectro da 8-hidroxiquinolina (Figura 32) e dos complexos fornece informações sobre as mudanças presentes principalmente na região em que há a ligação entre o metal e o ligante. O comportamento vibracional das ligações C=O, C=N e conseqüentemente C=C modificam-se quando a 8-hidroxiquinolina se liga aos metais. Apresentando um decréscimo, maior transmitância percentual, na ligação C=C devido a presença de metais com eletronegatividades distintas realizarem ligações mais ou menos fortes com o Oxigênio e o Nitrogênio presentes na estrutura do quelante, aproximando mais os elétrons aos metais caso a eletronegatividade do centro metálico seja alta. Além disso, a 8-hidroxiquinolina é um ligante bidentado e tem características de ligante de campo forte.

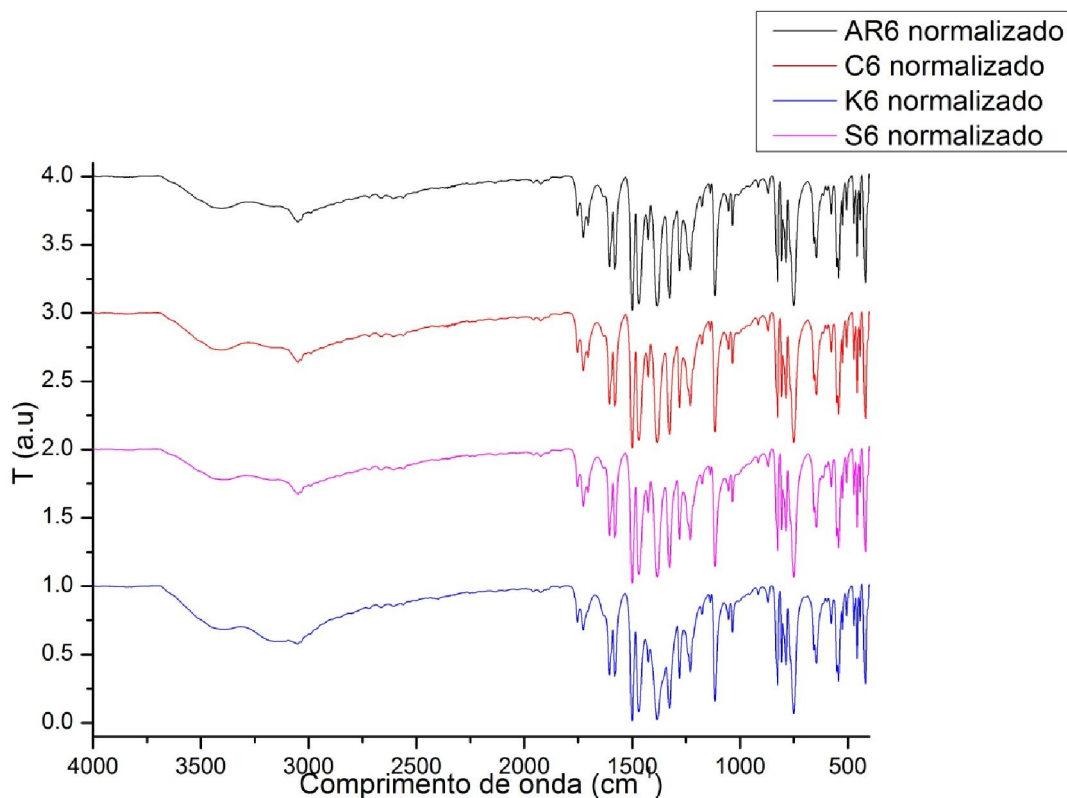


**Figura 32 - Espectro de infravermelho da 8-hidroxiquinolina**  
**Fonte: NIST**

A partir da análise da Figura 33, e a comparação das regiões das ligações C=O, C=N e C=C dos complexos obtidos em pH 6,0 e da 8-hidroxiquinolina, pode-se observar variações entre cada uma das amostras:

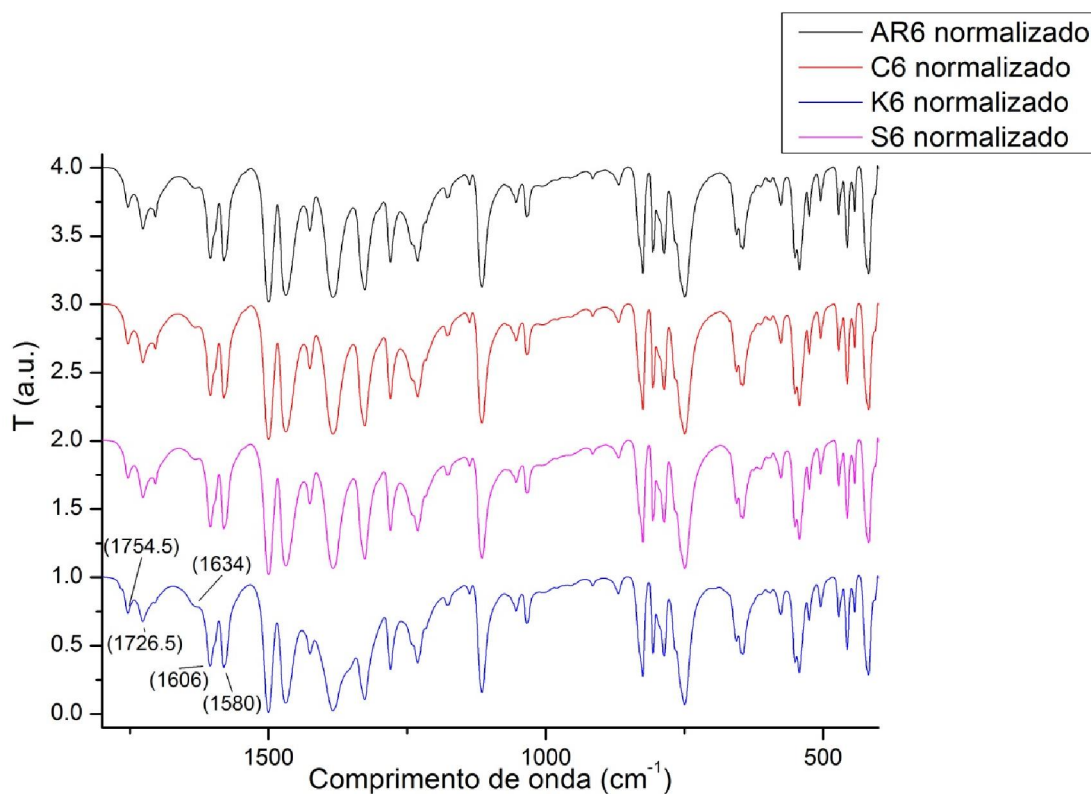
- Primeiramente na faixa de 3700-3320  $\text{cm}^{-1}$  há uma diferença entre a quantidade de água na estrutura molecular de cada um dos compostos. Em que  $K6 > S6 > C6 > AR6$ . Já que a banda em aproximadamente 3415  $\text{cm}^{-1}$  foi interpretada como Banda de interação intermolecular de hidrogênio, esta é dependente da concentração.

- Na região entre  $3320\text{-}1800\text{ cm}^{-1}$  não se observam diferenças significativas em relação a 8-hidroxiquinolina, a banda de estiramento C-H aromático se mantém em  $3050\text{ cm}^{-1}$ .



**Figura 33 - Espectro de Infravermelho normalizados dos complexos obtidos em pH 6,0 das amostras AR6, C6, K6, S6.**

- Na região do *fingerprint* ( $1500\text{-}500\text{ cm}^{-1}$ ) (Figura 34) existem diferenças quanto a transmitância percentual de todas as amostras, porém vale ressaltar que todas as bandas estão presentes em comprimentos de onda similares.



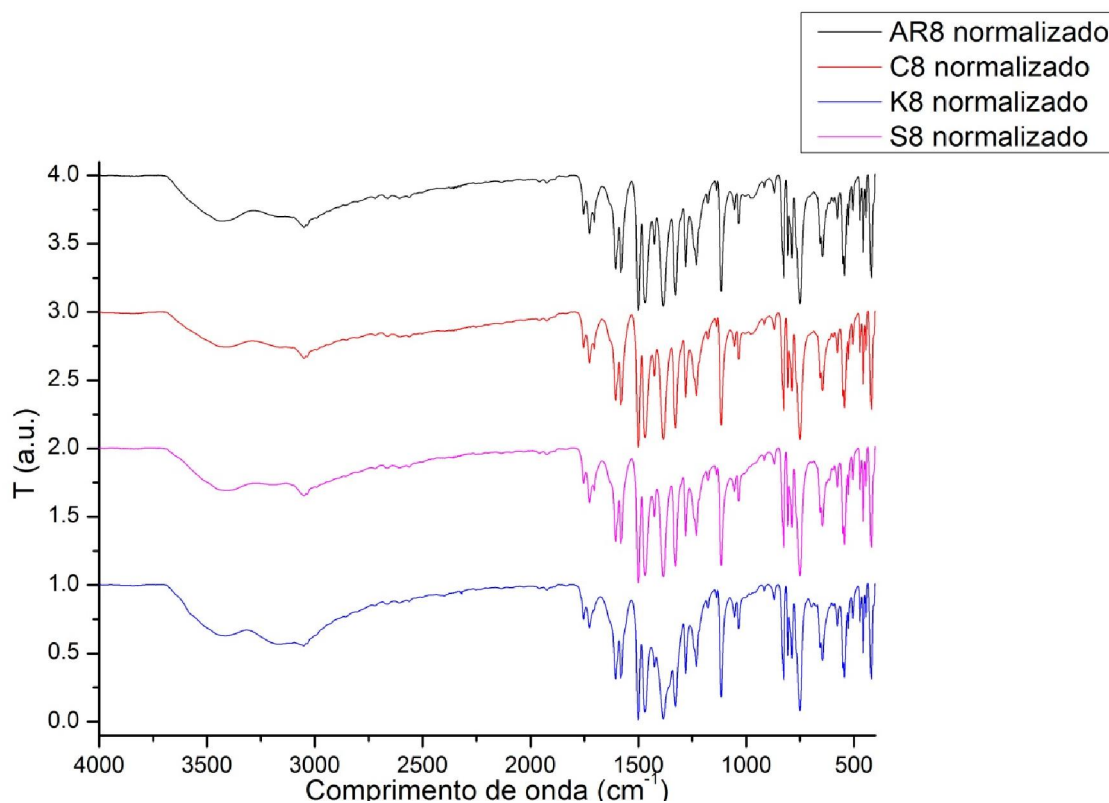
**Figura 34 – Espectros de infravermelho normalizados da ampliação da região entre 1800-400  $\text{cm}^{-1}$  das amostras AR6, C6, S6 e K6**

- As duas bandas em 1755, 1725  $\text{cm}^{-1}$  são devido a estrutura conjugada do quelante que apresenta a ligação C=O, sendo que a diferença entre os espectros de cada uma das amostras é devida a capacidade do metal central ligar-se com maior força aos elétrons presentes nessa ligação **ou** a doação dos elétrons ao oxigênio, diminuindo a mobilidade da estrutura de ressonância desta ligação. Como estes metais presentes dependem do método de digestão, caso haja maior quantidade de elemento com maior eletronegatividade, em que as eletronegatividades dos elementos presentes no EDS são Cobre e Silício (1,9), Ferro (1,8), Alumínio (1,5) e Magnésio (1,31), assim quanto maior a eletronegatividade dos metais maior será a formação de ligações C=O, pois elementos com maior eletronegatividade atrairão os elétrons do oxigênio, havendo desta forma maior necessidade dos elétrons presentes nas ligações conjugadas ficarem mais próximos a ligação C=O.
  - A transmitância presente na 8-hidroxiquinolina pura devido a banda em 1725  $\text{cm}^{-1}$ , foi maior que 60%, já na amostra AR6 esta transmitância

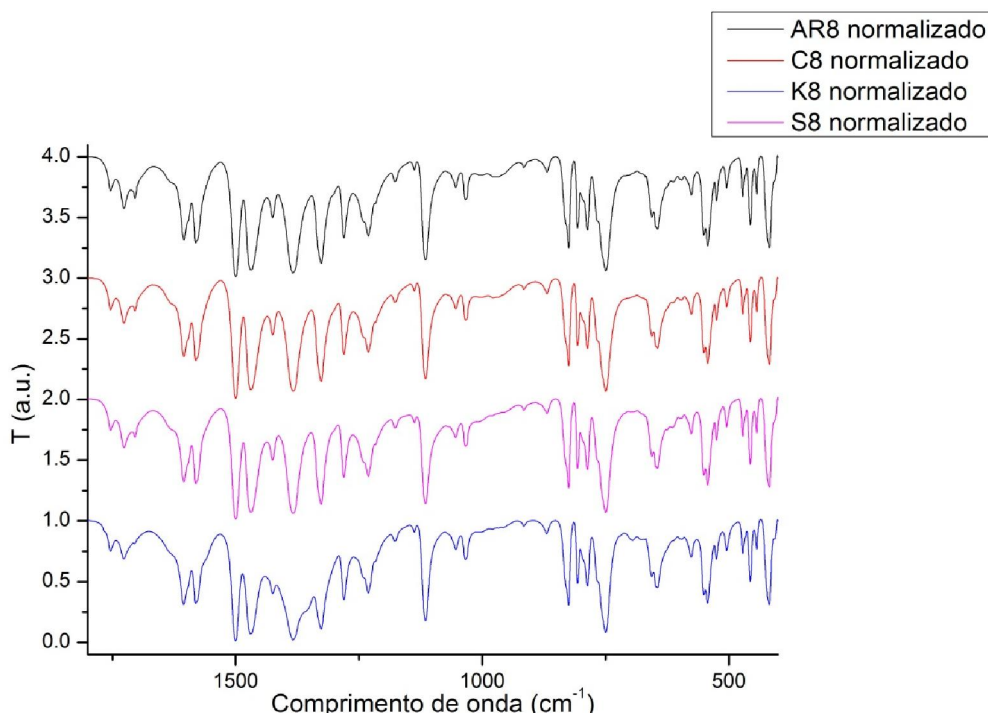
apresentou um valor igual a 55,11%, esta variação é devida à uma ligação mais intensa entre C=O, mais suscetível à vibração, se comparado a amostra K6 que apresenta 69,02%, sendo assim uma vibração menos suscetível de ocorrer. Isso se deve ao fato de elementos menos eletronegativos terem maior capacidade de cederem seus elétrons, diminuindo a suscetibilidade do oxigênio necessitar da dupla ligação com o carbono, a contraponto dos elementos mais eletronegativos que tem menor capacidade de cederem seus elétrons, assim o oxigênio necessita realizar mais ligações duplas com o carbono. Pode-se confirmar isto devido às transmitâncias serem 69,02% para amostras com menor porcentagem de elementos eletronegativos (K6 contendo maior quantidade de alumínio) e 55,11% para amostras com elementos com eletronegatividade maior que 1,6, a presença de Si e Cu em K6 é menor que a quantidade de Fe, Si e Cu nas demais amostras.

- O dubleto presente em 1605, 1580  $\text{cm}^{-1}$  pode ser relativo a ligação C=N ou C=C aromático, assim cabe-se distinguir a origem das bandas:
  - A banda fina em 1580  $\text{cm}^{-1}$  na 8-hidroxiquinolina provavelmente é devida a ligação C=C ser mais suscetível, quantitativamente, a contraponto de quando há metais ligados a 8-hidroxiquinolina, já que quando um metal é ligado a 8-hidroxiquinolina, esta banda se torne menos intensa devido a ligação metal-ligante aproximar os elétrons do metal, tanto na ligação M-O (metal-oxigênio) quanto na ligação M-N (metal-nitrogênio).
  - Como a banda em 1580  $\text{cm}^{-1}$  foi atribuída a ligação C=C aromático, resta a hipótese de que o dubleto C=N, que surge em derivados da piridina ou compostos similares (8-hidroxiquinolina), seja em 1605  $\text{cm}^{-1}$  e seu par seja o ombro (1632  $\text{cm}^{-1}$ ) que é mais ou menos evidente com a mudança de digestões.
    - Portanto a ligação com elementos “mais” eletronegativos torna a retrodoação da ligação M-N mais evidente. Esta retrodoação é devida a estrutura da ligação M-N balancear a ligação M-O.

Para os pHs finais de 8,0 (Figura 35), a análise e discussão dos dados são similares ao pH 6,0, em que as bandas estão nas mesmas regiões e os metais próximos aos ligantes afetam a transmitância percentual de cada vibração. Porém há uma aproximação dos valores da transmitância para as bandas de C=O, em que K8 apresenta 67,58% e AR8 apresenta 56,24%, assim a proporção alumínio-demais metais, é maior para estas amostras, pois o alumínio diminui a necessidade de realização de ligações do tio C=O.



**Figura 35 - Espectros de Infravermelho normalizados dos complexos AR8, C8, K8, S8, obtidos em pH 8,0.**



**Figura 36 - Espectros de infravermelho normalizados da ampliação dos espectros de infravermelho normalizados na região entre 1800-400  $\text{cm}^{-1}$  das amostras AR8, C8, S8 e K8**

Na Tabela 21 estão compiladas as bandas, com a respectiva ligação relativa a banda, e as transmitâncias percentuais para cada uma das amostras, tanto para o pH 6,0 quanto para o 8,0.

As discussões sobre os espectros de infravermelho foram realizadas a partir de hipóteses sobre a “rigidez” das ligações (força de ligação entre dois elementos para que haja a ressonância em determinado comprimento de onda) e a eletronegatividade dos metais próximos, que irão afetar a transmitância das bandas. Sendo que foram inferências próprias sobre o assunto e a sua forma de explicação.

**Tabela 21 - Compilação das bandas e transmitâncias das amostras**

	$\bar{\nu}$ ( $\text{cm}^{-1}$ ) C=O	%T	$\bar{\nu}$ ( $\text{cm}^{-1}$ ) C=N	%T	$\bar{\nu}$ ( $\text{cm}^{-1}$ ) C=C	$\bar{\nu}$ ( $\text{cm}^{-1}$ )
AR6	1727	56.25	1605	29.92	1581	27.75
S6	1727	58.84	1605	30.49	1581	29.11
C6	1727	62.20	1605	34.4	1581	31.31
K6	1727	67.58	1605	30.45	1581	30.58
AR8	1727	53.37	1605	31.94	1581	30.13
S8	1727	56.47	1605	35.1	1581	33.44
C8	1727	56.47	1605	32.23	1581	30.43
K8	1727	66.54	1605	33.71	1581	32.67

### 7.3 DIFRATOMETRIA DE RAIOS X DOS COMPLEXOS

A partir da análise da Figura 37, observa-se que as amostras obtidas com digestão básica apresentam estruturas cristalinas mais organizadas, pois os picos presentes são mais finos. Porém nenhum dos picos observados é similar ao da  $Alq_3$  pura obtida de artigos (GOSWAMI et al., 2009; LI et al., 2003; WANG et al., 2007), primeiramente por que a estrutura dos complexos obtidos são mais amorfas, e as amostras não foram purificadas utilizando a sublimação em vácuo para obtenção de fases distintas da  $Alq_3$  que variava dependendo da temperatura de sublimação, além de os complexos formados serem complexos polinucleares, distorcendo a estrutura com seis ligações coordenadas que o complexo  $Alq_3$  apresentaria. Alguns valores dos espaços interplanares  $d$  e seus respectivos ângulos para K $\alpha$  são 4,44 para  $14,96^\circ 2\theta$ , 1,85 para  $38,34^\circ 2\theta$ , 1,24 para  $67,02^\circ 2\theta$ , sendo que os encontrados na literatura são 9,75, 8,57, 6,70, 5,72, 4,82, 4,16, 3,67 e 3,72 (LI et al., 2003). Assim mesmo o espaço interplanar  $d$  4,16 que é o mais próximo de 4,44 ainda difere em 0,28, portanto a estrutura obtida é menos ordenada e não se organiza de forma similar a  $Alq_3$ .



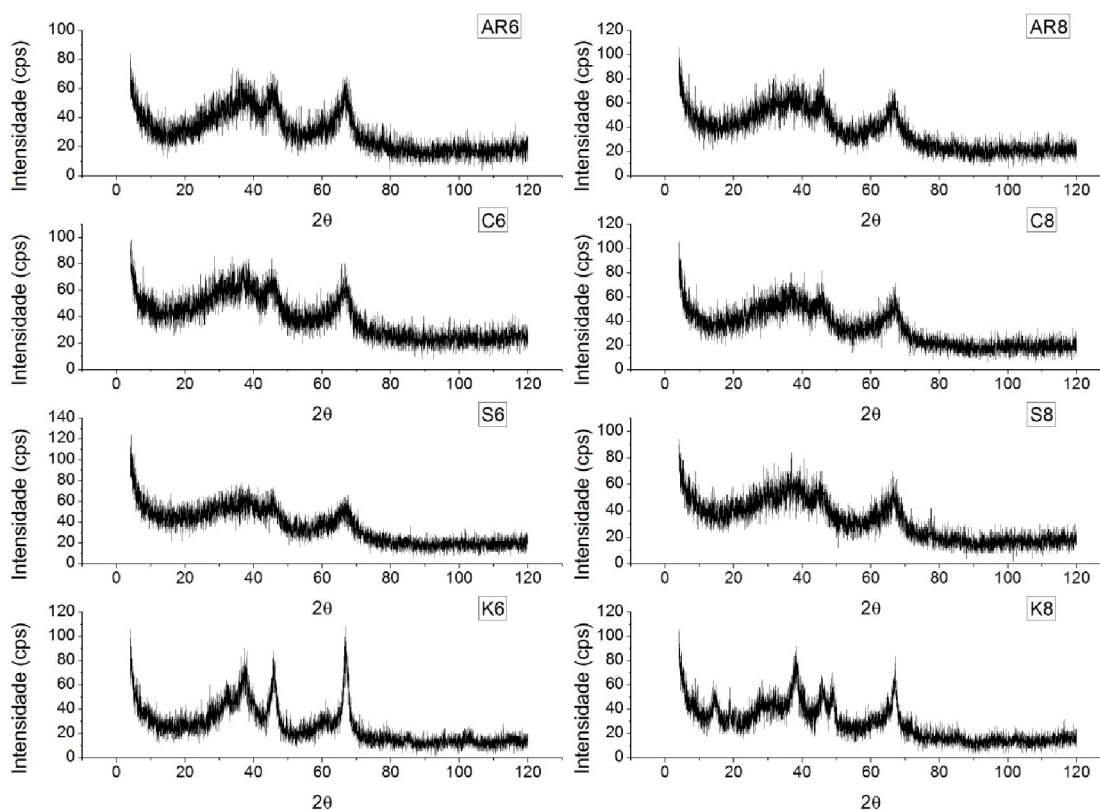


Figura 37 - Difratoogramas dos complexos AR6, AR8, C6, C8, S6, S8, K6 e K8

#### 7.4 RESSONÂNCIA MAGNÉTICA NUCLEAR DE HIDROGENIO - $H^1$ RMN

Ao se analisar os espectros de  $H^1$  RMN de forma similar a (LI et al., 2003) em que se comparam os espectros da 8-hidroxiquinolina pura e do complexo (Figura 38), observando-se os deslocamentos das bandas em diferentes regiões do ligante (as regiões em que os Hidrogênios estão presentes).

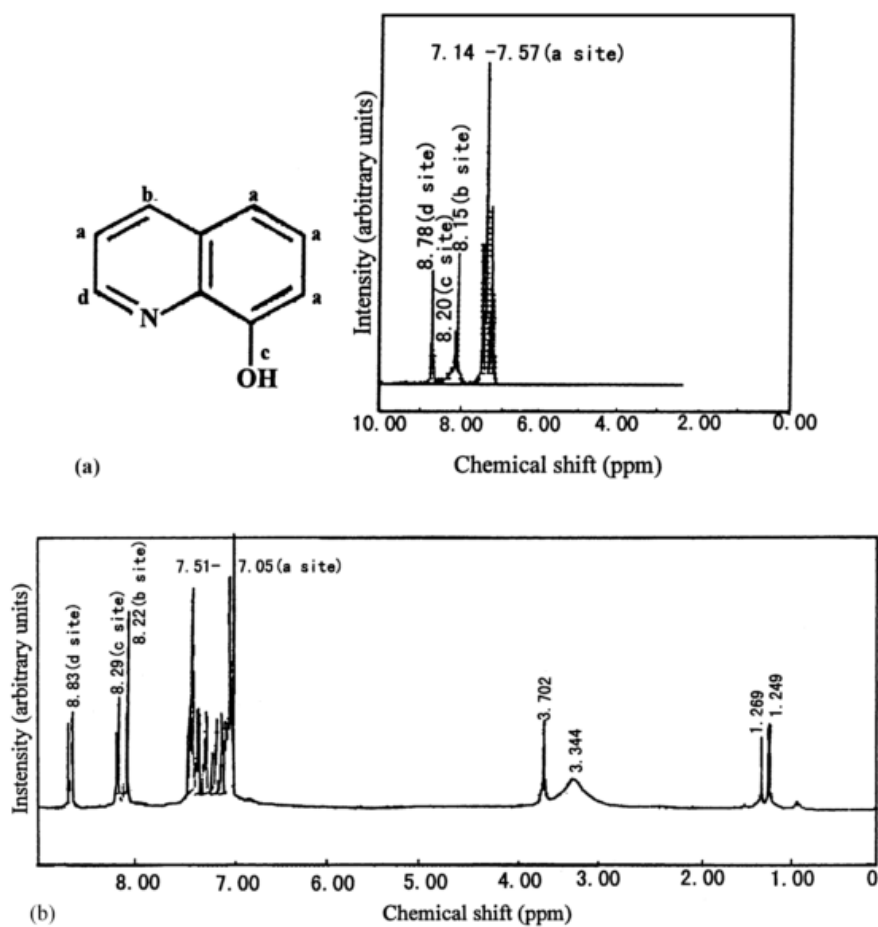


Fig. 3. (a) The  $^1\text{H}$  NMR spectra and chemical structure of HQ; (b) the  $^1\text{H}$  NMR spectra of  $\text{Alq}_3$ .

**Figura 38 - Espectros de  $\text{H}^1$  RMN da 8-hidroxiquinolina e do  $\text{Alq}_3$**   
 Fonte: Li et. Al, 2003

Assim, de forma similar houve um distanciamento do deslocamento químico no complexo (Figura 39, Figura 40 e Figura 41) obtido entre as regiões dos sítios **b**, **c** e **d**, o sítio **d** deslocou-se para um valor mínimo de 8,811 ppm, além de gerar três dupletos, um destes de menor intensidade (8,757-8,769) e que não é observado tanto no complexo quanto no quelante do artigo utilizado como base para esta discussão, mesmo os outros dois dubletos (8,811-8,822 e 8,866-8,878), somente um destes é observado no complexo do artigo. Os deslocamentos químicos presentes nos sítios **b** e **c** formaram dubletos, sendo que em deslocamentos químicos menores (a direita de **b**) houve a formação de outro dubleto de menor intensidade.

Já no sítio **a** houve a presença de diferentes estados energéticos indicando que a presença de energias distintas próximas ao sítio **a** forma estados energéticos com diferentes transições permitidas.

K8.001.esp

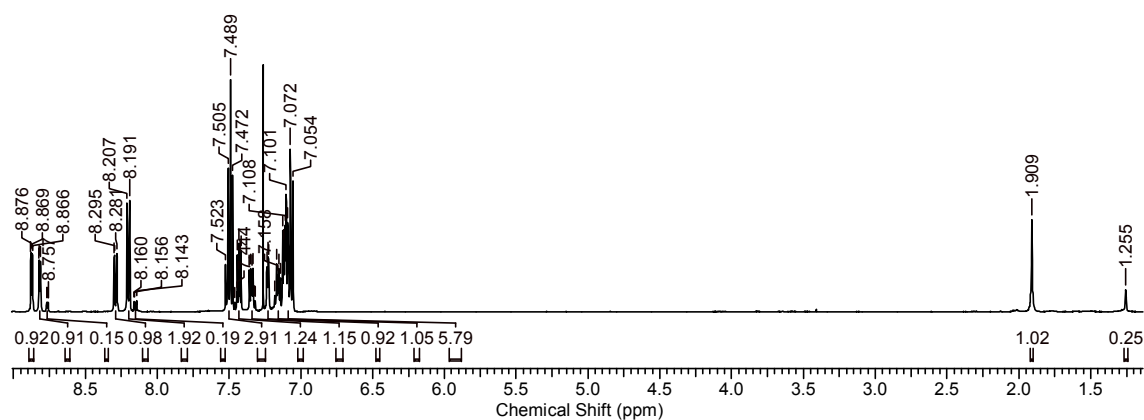
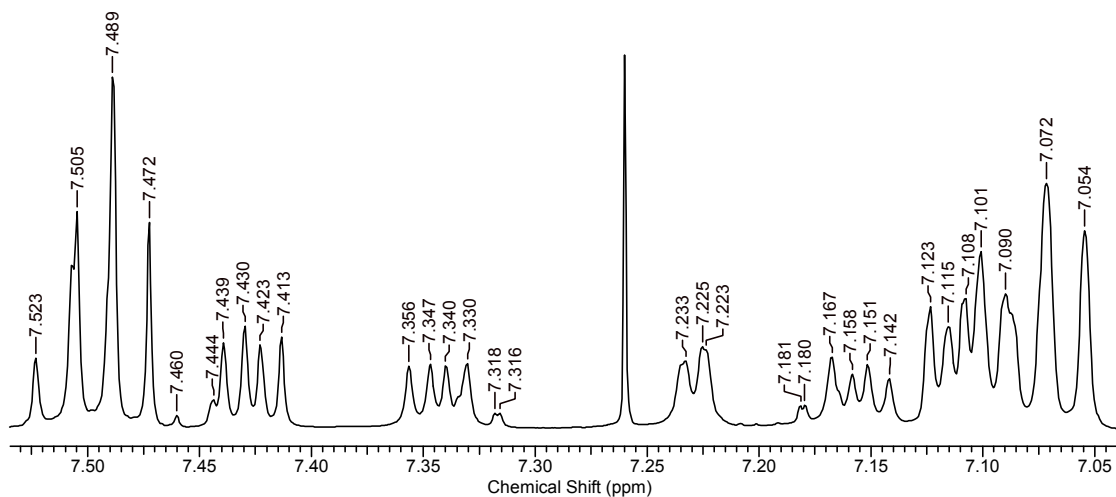
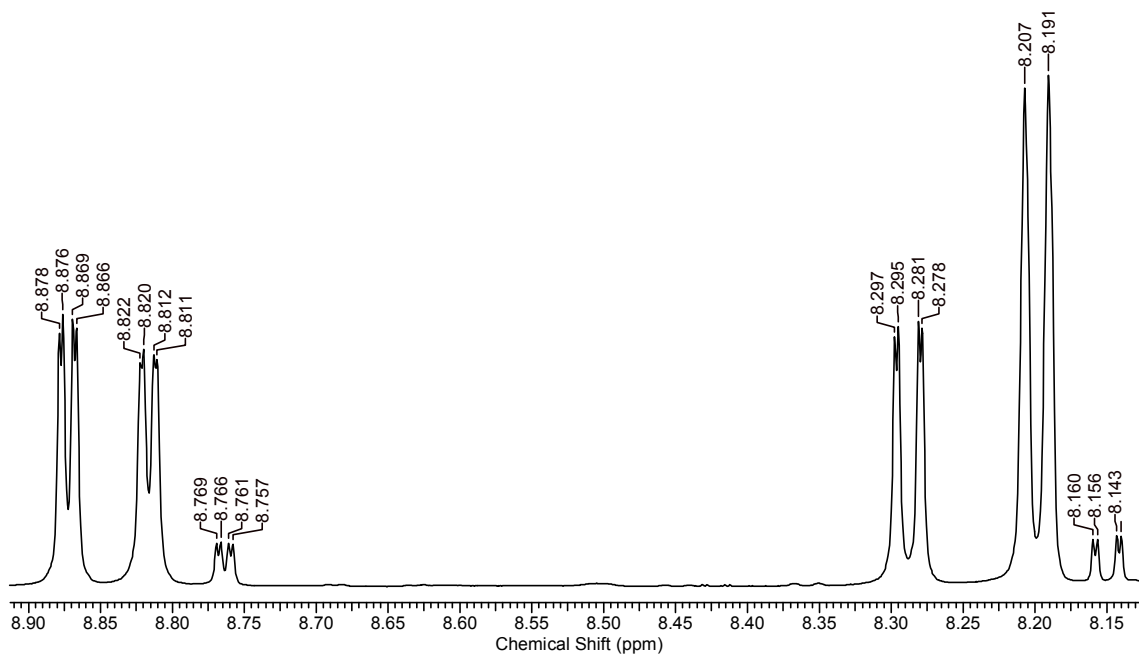


Figura 39 - Espectro de H<sup>1</sup> RMN

K8.001.esp

**Figura 40 – Ampliação do espectro de H<sup>1</sup> RMN na região de 7,05-7,56 da amostra K8**

K8.001.esp

**Figura 41 - Ampliação do espectro de H<sup>1</sup> RMN na região entre 8,15-8,90 da amostra K8**

Assim, pode-se inferir que neste complexo houve a formação de ligações que diferem das presentes em  $Alq_3$  pura, com a presença de metais com maior eletronegatividade e provável formação de complexos polinucleares proporcionando a variação dos espectros do complexo como um todo, e não pontualmente, mudando assim todos os deslocamentos químicos e mostrando diferenças entre o artigo seguido, também a presença de outros sinais mostra que houve a formação de outros complexos no material, envolvendo outros metais.

## 7.5 ANÁLISE TÉRMICA

As curvas TG/DTA dos complexos apresentaram diferenças significativas no comportamento térmico, estas diferenças estão relacionadas com a organização estrutural dos complexos, o que afeta a massa final de cada uma das amostras.

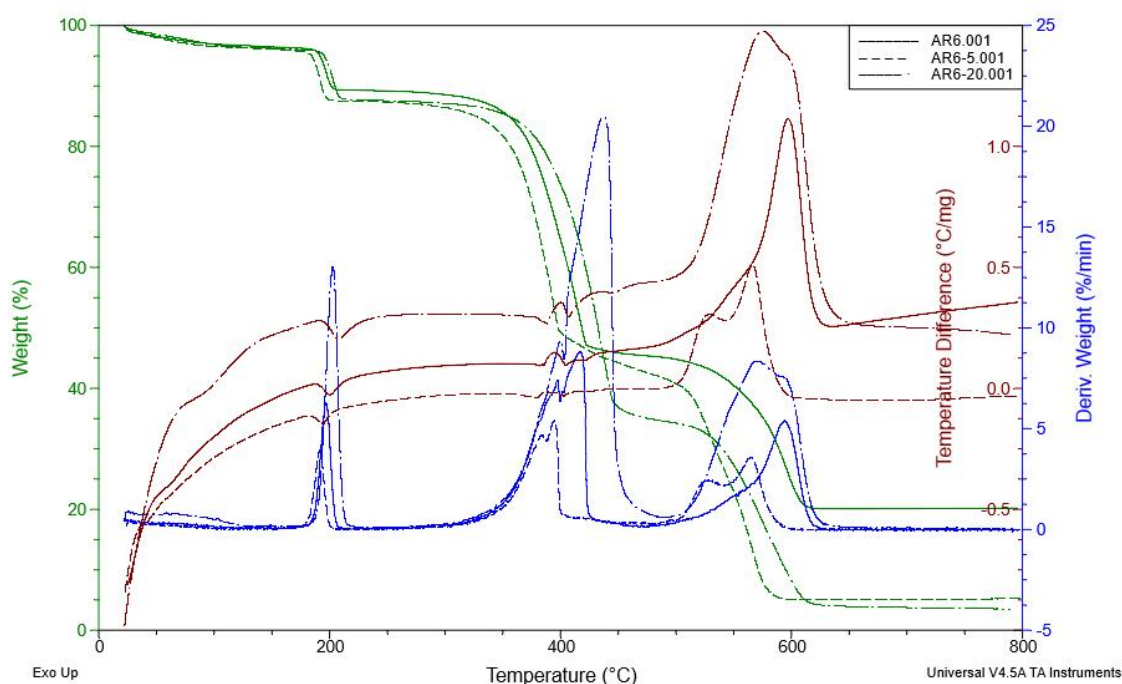
Como a composição é distinta e as quantidades proporcionais de cada um dos componentes não podem ser determinadas com acurácia a discussão desta análise será realizada de forma qualitativa, comparando cada um dos eventos térmicos entre cada uma das amostras.

Primeiramente, o comportamento térmico em diferentes razões de aquecimento de uma amostra serão apresentados juntamente a fim de comparar o efeito que esta mudança causa nas amostras. A seguir as razões de aquecimento serão apresentadas separadamente, pois a segunda perda de massa modifica a forma com que a terceira perda ocorre, uma das hipóteses para este efeito está no fato de durante a segunda perda de massa os complexos se fundirem e durante este processo de fusão haver uma reorganização estrutural/difusão de partículas que depende diretamente do tempo em que a amostra permanece no estado líquido.

Além disso, durante a permanência da amostra no estado líquido parte deste volatilizar tanto por sublimação quanto por vaporização.

### 7.5.1 Água Régia

As amostras obtidas em pH 6,0 (Figura 42) apresentaram perdas similares da água ligada, sendo que como normalmente ocorre com o aumento da razão de aquecimento a temperatura final do evento é maior. Existem dois eventos endotérmicos ocorrendo nesta amostra em temperaturas abaixo de aproximadamente 200 °C.

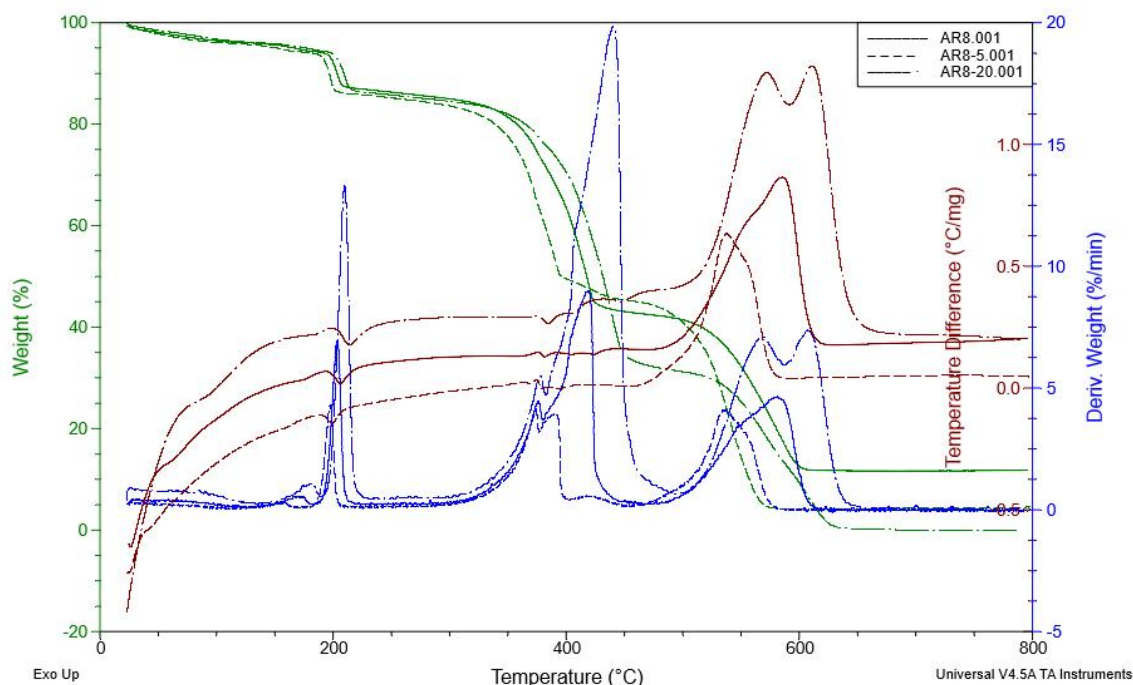


**Figura 42 - Curvas TG/DTG/DTA das amostras AR6 em atmosfera sintética. Linha tracejada: 5 °C min<sup>-1</sup>; linha contínua: 10 °C min<sup>-1</sup>; traço-ponto: 20 °C min<sup>-1</sup>**

Porém o comportamento térmico durante a segunda e terceira perdas de massa são distintas, tanto pela massa final obtida ser superior durante o processo de decomposição com razão de aquecimento 10 °C min<sup>-1</sup>, quanto o formato dos picos exotérmicos forem diferentes na terceira perda de massa, este pode estar relacionado com a ocorrência de processos simultâneos em razões de aquecimento distintas.

Ao se comparar a decomposição térmica de AR6 e AR8 (Figura 43), pode-se observar que os eventos ocorridos em temperaturas abaixo de 200 °C são similares, exceto a presença de um leve pico endotérmico por volta de 170 °C, este pico pode ser observado com maior evidência nas curvas DTG. Este evento deve-se a presença de água ligada em um ponto distinto da estrutura do complexo. As águas ligadas aos complexos e suas temperaturas dependem da força existente podendo ser água ligada a parte externa do complexo, ligada a um centro metálico, água superficial e em casos específicos, água realizando interações de hidrogênio entre os complexos.

Assim, este evento está relacionado com a formação das partículas menores presentes na superfície dos complexos observados no MEV. Estes complexos superficiais podem apresentar estruturas diferentes dos complexos que formam aglomerados.



**Figura 43 -** Curvas TG/DTG/DTA das amostras AR8 em atmosfera sintética. Linha tracejada: 5 °C min<sup>-1</sup>; linha contínua: 10 °C min<sup>-1</sup>; traço-ponto: 20 °C min<sup>-1</sup>

A segunda e terceira perdas apresentam um padrão similar ao presente em AR6. A segunda perda apresenta perdas de massa com AR8-5 < AR8-10 < AR8-20 e a massa final é maior na razão de aquecimento 10 °C min<sup>-1</sup>, sendo que na terceira perda AR8-5 > AR8-20.

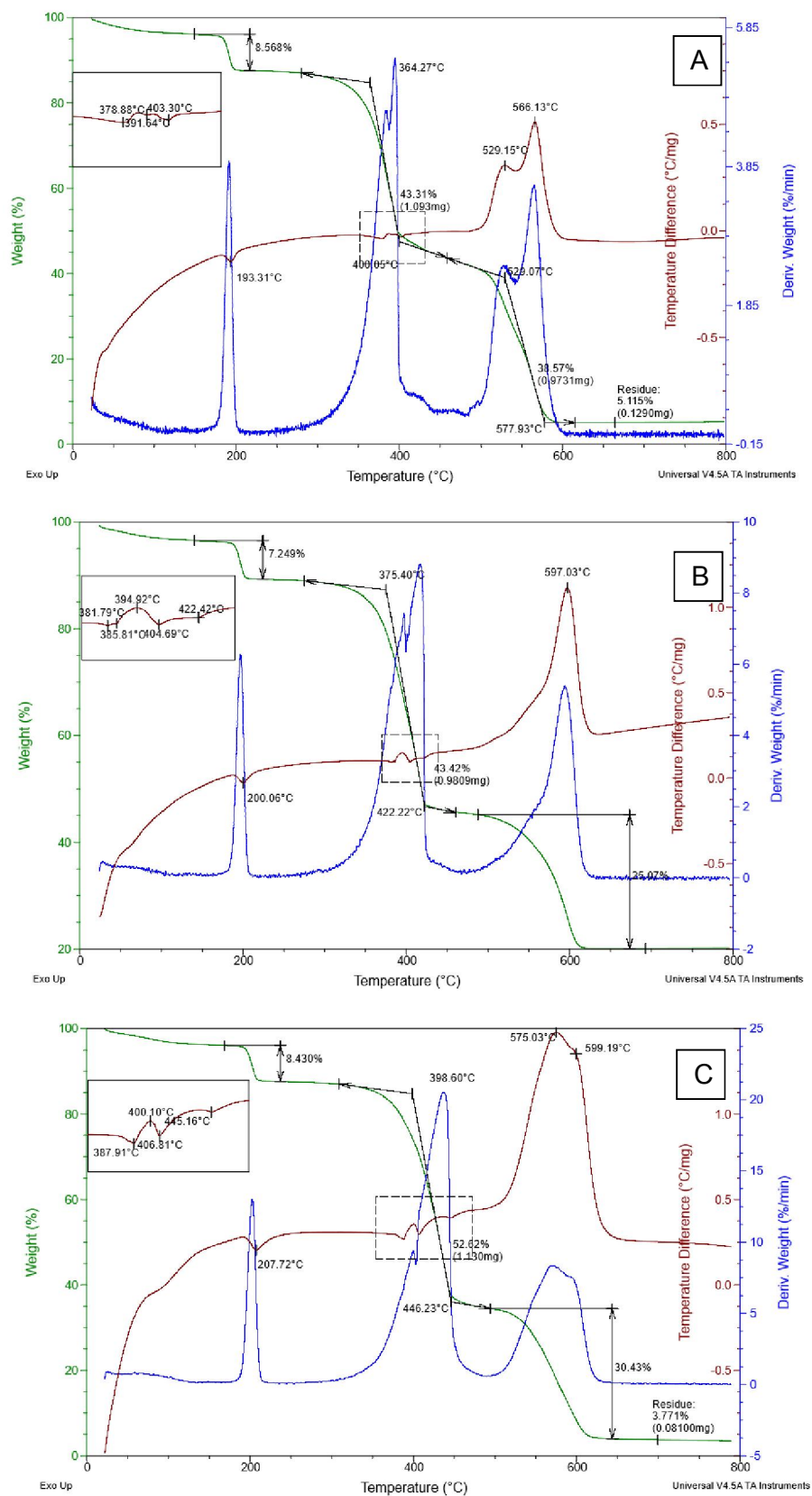


Figura 44 - Curvas TG/DTG/DTA de AR6 em atmosfera sintética com a região da segunda perda ampliada. A: 5 °C min<sup>-1</sup>; B: 10 °C min<sup>-1</sup>; C: 20 °C min<sup>-1</sup>



Observa-se na Figura 44 que dois picos endotérmicos na região entre 380 e 450 °C são similares com a mudança da razão de aquecimento, mesmo que haja a presença de picos exotérmicos ou mudança abrupta de linha base entre estes eventos térmicos. Os eventos similares são os ocorridos em 378,88, 381,79/385,81 e 387,91 °C para as razões de aquecimento 5, 10 e 20 °C min<sup>-1</sup>, outro evento ocorre em 403,30, 404,69 e 406,81 °C respectivamente.

Em teste realizado com as amostras utilizando uma pequena quantidade da amostra em cadinho e utilizando o bico de Bunsen como fonte de calor, observou-se que há a sublimação da amostra pouco antes da decomposição da amostra, em que coloração foi de verde para verde escuro/preta, seguida de fusão em que durante este período houve novamente a volatilização da amostra e por fim a solidificação.

Assim, alguns destes eventos podem ocorrer simultaneamente durante o processo de decomposição térmica das amostras, proporcionando a diminuição dos picos, a exemplo da fusão que normalmente é um pico endotérmico agudo, para um mais brando.

Além disso, a mudança da razão de aquecimento causa uma mudança no comportamento térmico, primeiramente podendo causar mais eventos simultâneos em razões maiores, separando eventos próximos em razões menores, ou aumentando ou diminuindo o período em que a amostra permanece no estado líquido (este também está vinculado a estabilidade do líquido), podendo aumentar a quantidade de amostra perdida por volatilização.

Caso haja o aumento do período de permanência no estado líquido, é possível que ocorra transferência de massa e assim os eventos ocorridos entre 450 e 650 °C podem ser modificados, produzindo picos exotérmicos com maior variação de temperatura.

Outros dois fatores podem afetar o comportamento térmico das amostras, o primeiro é a organização estrutural das partículas, que provavelmente apresentam diferenças na quantidade e no tipo de centro metálico, e o segundo a heterogeneidade das partículas em questões morfológicas, tamanho e formato.

Com o aumento do pH de 6,0 para 8,0 (Figura 45), pode-se notar a diminuição da temperatura dos eventos ocorridos em razões de aquecimento menores.

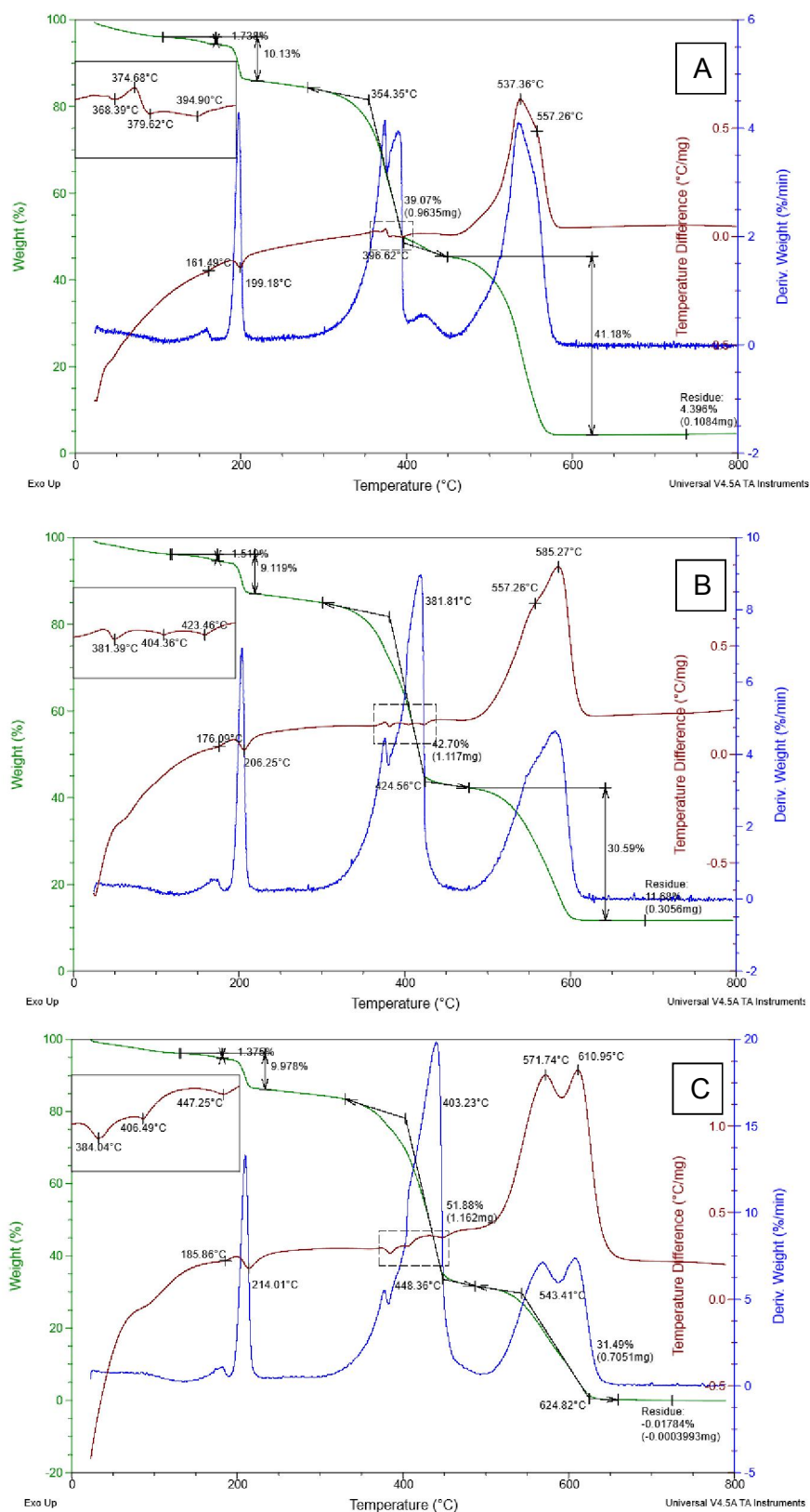
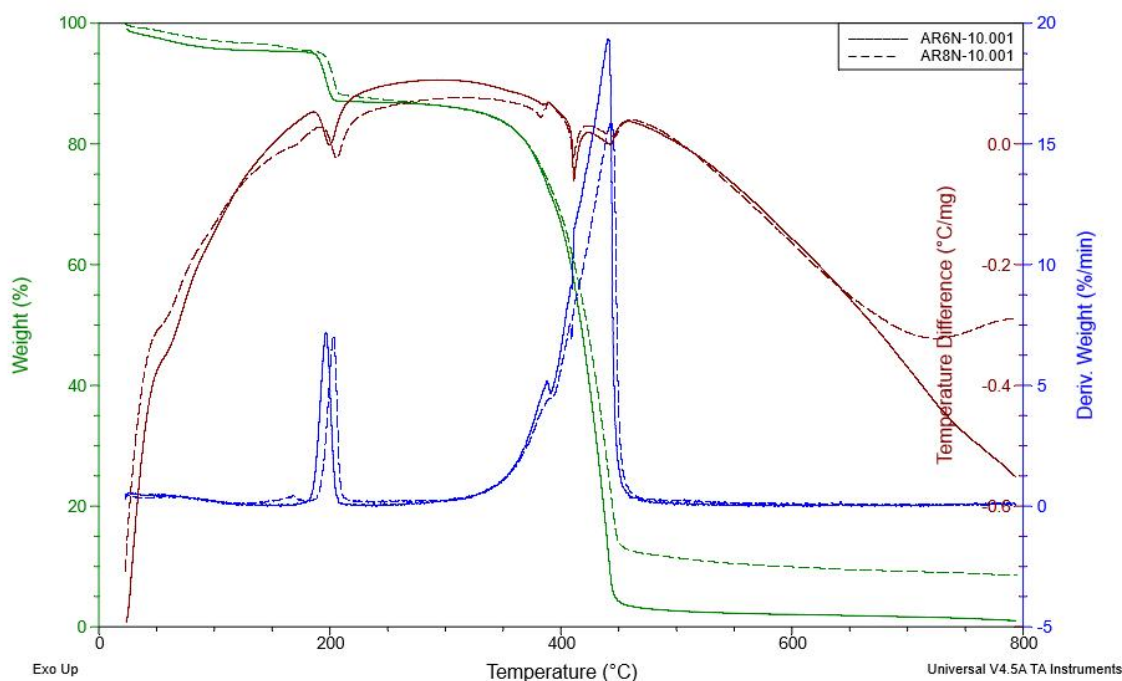


Figura 45 - Curvas TG/DTG/DTA de AR8 em atmosfera sintética com a região da segunda perda ampliada. A: 5 °C min<sup>-1</sup>; B: 10 °C min<sup>-1</sup>; C: 20 °C min<sup>-1</sup>

Além disso, os picos endotérmicos presentes em razões de aquecimento 10 e 20 °C min<sup>-1</sup> apresentam similaridades no formato e deslocamento de temperatura. A maior variação na linha base entre as temperaturas 406,49 e 447,25 °C na razão de aquecimento 20 °C min<sup>-1</sup>, pode ser o fator que proporcionou a modificação do formato dos picos exotérmicos na última perda de massa, além da menor quantidade final da amostra.



**Figura 46 - Curvas TG/DTG/DTA de AR em atmosfera de nitrogênio a 10 °C min<sup>-1</sup>**

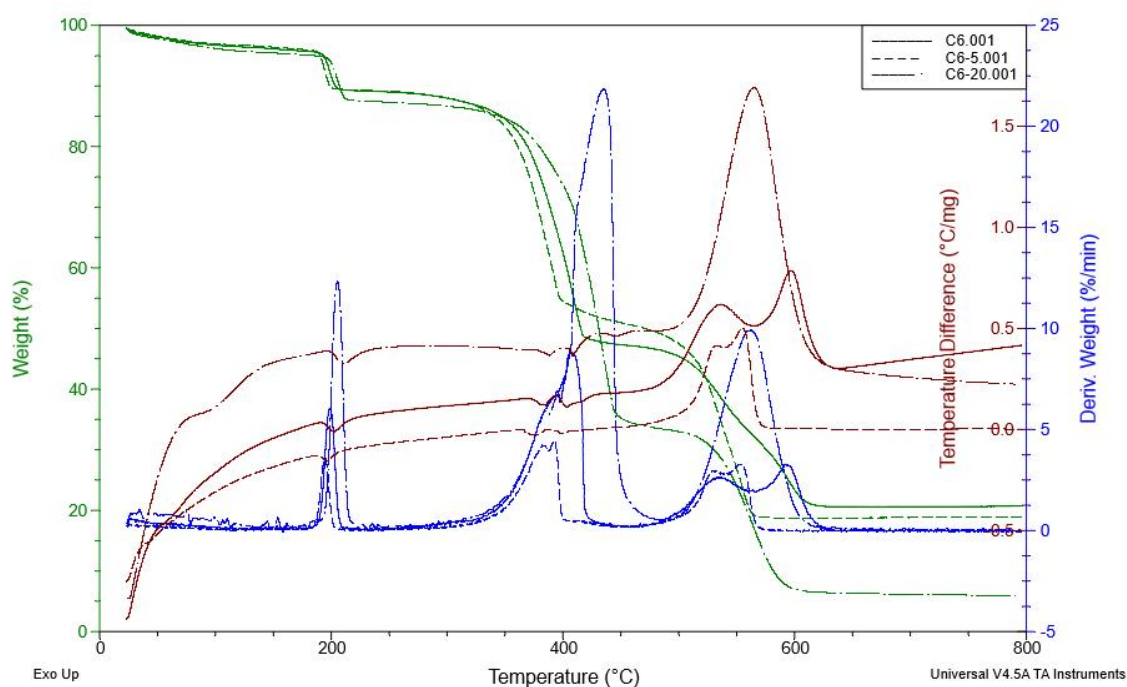
Por fim a análise do comportamento térmico em atmosfera de nitrogênio (Figura 46) e a comparação com os trabalhos de Ribeiro et. al (2001) e Wang et. al (2007) em que ambos obtiveram curvas TG, o primeiro obteve DTA e o segundo DSC, os picos presentes para a fusão e sublimação foram observados em ambas as discussões, e a volatilização somente na primeira.

Assim na faixa entre 360 e 460 °C ocorrem os processos de sublimação, fusão e decomposição em ordem dos picos presentes nas curvas. Além disso a massa final foi diferente com a mudança de pH, em que no pH maior houve maior massa final, sendo os valores próximos da quantidade teórica para decomposições de Alq<sub>3</sub>.

### 7.5.2 Ácido Clorídrico

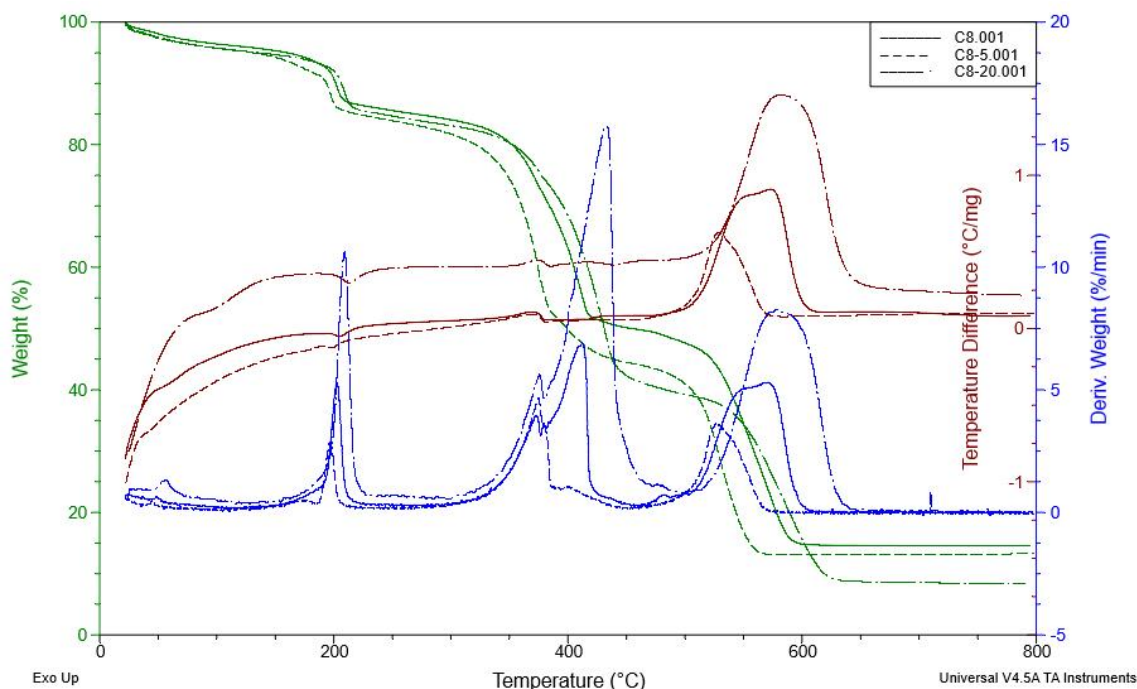
Para as amostras obtidas utilizando-se ácido clorídrico como solução digestora, o comportamento térmico em questão das perdas de massa foi similar ao das amostras obtidas utilizando água régia, três perdas de massa relativas a perda de água e duas relativas a decomposição da matéria orgânica.

Em pH 6,0 (Figura 47), houve uma perda inicial da água superficial, seguida da perda relativa a água ligada, após estes eventos ocorreu a decomposição térmica da matéria orgânica, em que a perda de massa de C6-5 < C6-10 < C6-20 para a segunda perda de massa, porém a massa final para as razões de aquecimento 5 e 10 °C min<sup>-1</sup> ficaram mais próximas, e a massa final para a razão de 20 °C min<sup>-1</sup> foi menor que as demais.



**Figura 47 - Curvas TG/DTG/DTA das amostras C6 em atmosfera sintética. Linha tracejada: 5 °C min<sup>-1</sup>; linha contínua: 10 °C min<sup>-1</sup>; traço-ponto: 20 °C min<sup>-1</sup>**

Em pH 8,0 (Figura 48), novamente houve a presença de uma leve perda de massa por volta de 180 °C, e o comportamento térmico nas demais perdas é diferente do presente nas amostras obtidas em pH 6,0, tanto pela menor separação dos picos exotérmicos na última perda de massa quanto para uma mudança visível no comportamento térmico da segunda perda de massa.

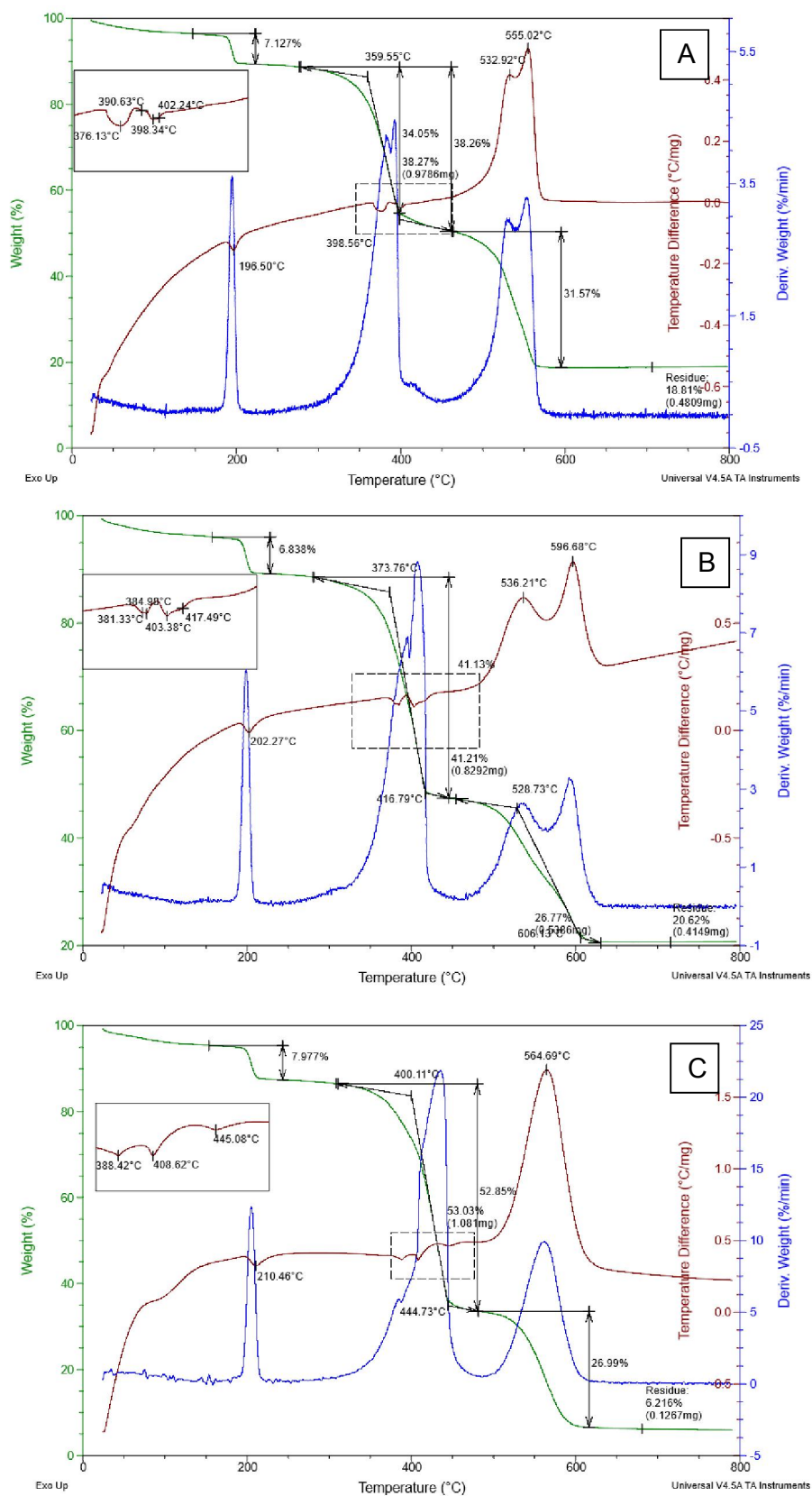


**Figura 48 - Curvas TG/DTG/DTA das amostras C8 em atmosfera sintética. Linha tracejada: 5 °C min<sup>-1</sup>; linha contínua: 10 °C min<sup>-1</sup>; traço-ponto: 20 °C min<sup>-1</sup>**

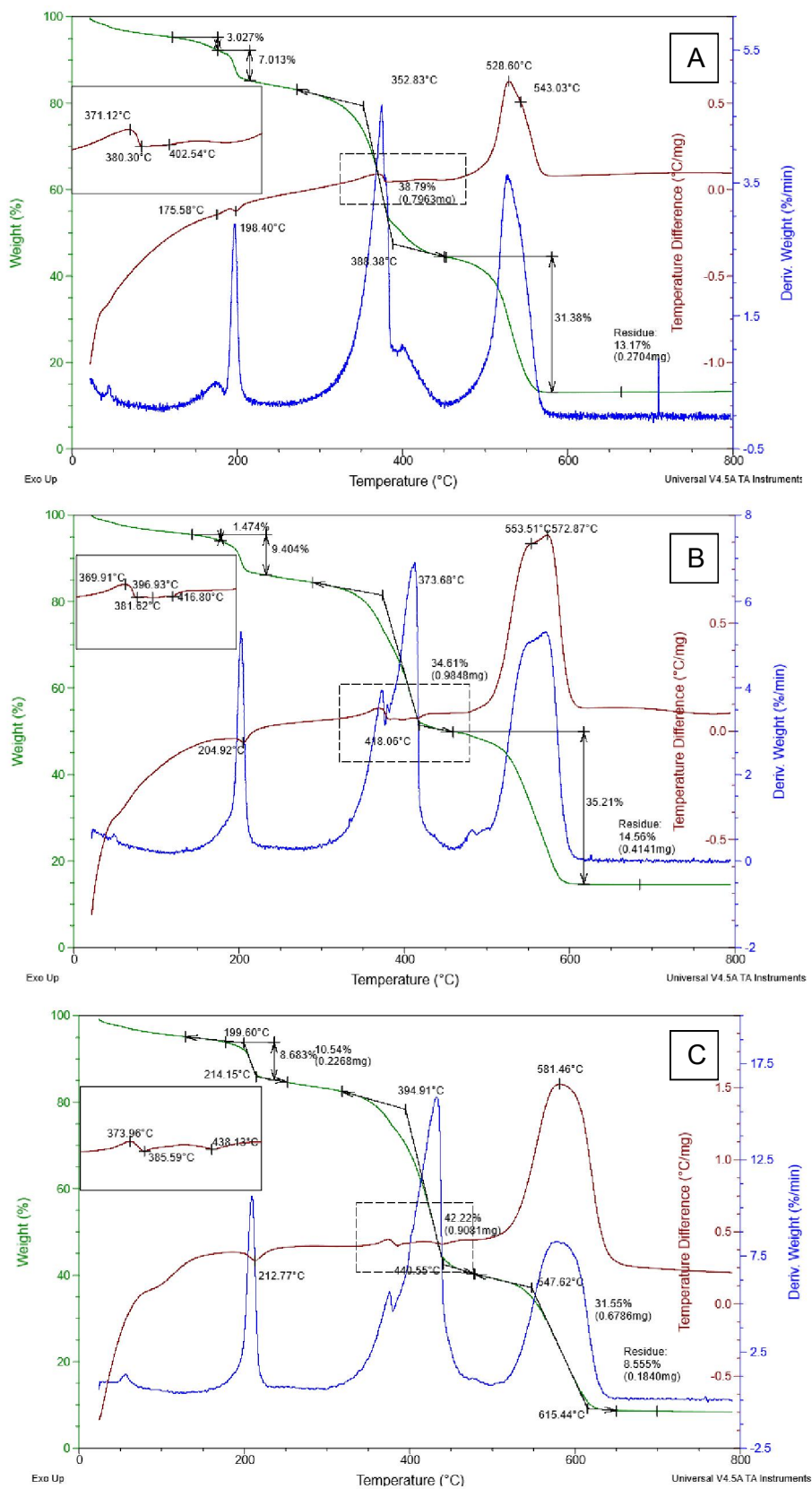
A partir da observação da seção entre 360 e 450 °C das amostras em pH 6,0 (Figura 49), alguns picos são similares aos presentes na amostra AR6, mesmo que em C6-5 o início do evento endotérmico seja inicialmente mais abrupto.

Além desta diferença entre as curvas C6 e AR6, em C6 há uma maior proximidade entre os eventos presentes nas razões de aquecimento 5 e 10 °C min<sup>-1</sup> e um distanciamento dos presentes em 20 °C min<sup>-1</sup>.

Já na última perda de massa, os eventos térmicos foram distintos, provavelmente pela formação de um intermediário diferente para cada um dos processos de decomposição. Neste o pico exotérmico para a razão de aquecimento 20 °C min<sup>-1</sup> foi menor que o presente em 10 °C min<sup>-1</sup>. Este efeito relaciona-se com a estrutura do intermediário formado em 10 °C min<sup>-1</sup> necessitar de energias maiores para se decompor.

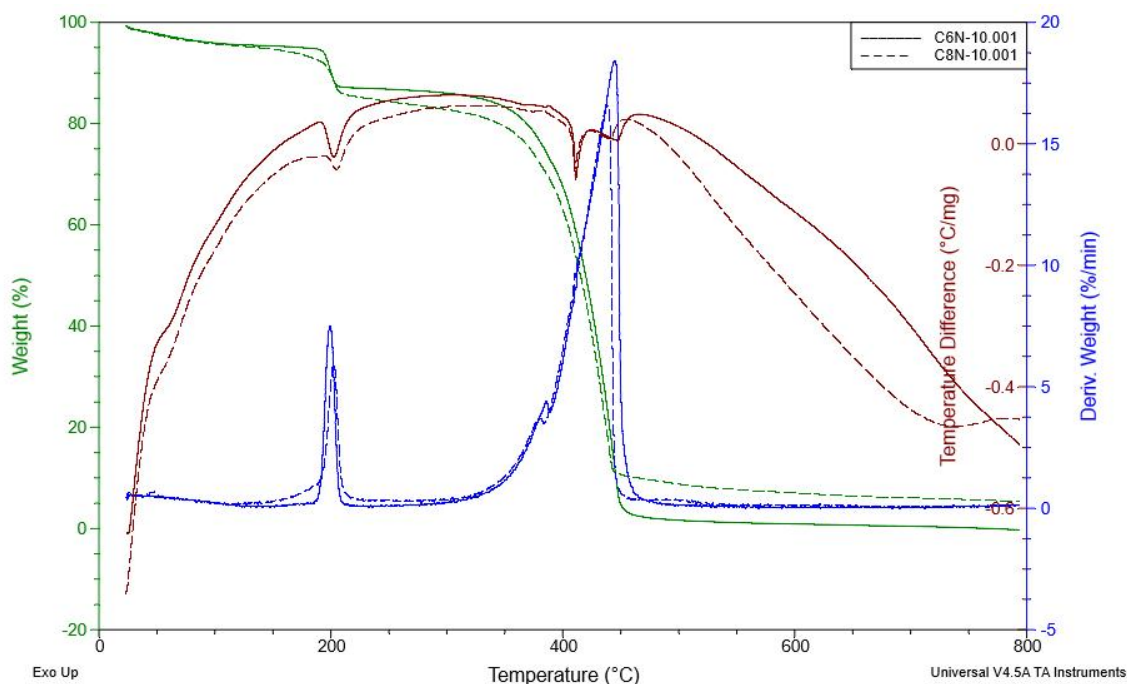


**Figura 49 - Curvas TG/DTG/DTA de C6 em atmosfera sintética com a região da segunda perda ampliada. A: 5 °C min<sup>-1</sup>; B: 10 °C min<sup>-1</sup>; C: 20 °C min<sup>-1</sup>**



**Figura 50 - Curvas TG/DTG/DTA de C8 em atmosfera sintética com a região da segunda perda ampliada. A: 5 °C min<sup>-1</sup>; B: 10 °C min<sup>-1</sup>; C: 20 °C min<sup>-1</sup>**

Em pH 8,0 (Figura 50) houve um efeito similar ao ocorrido em AR8, a diminuição das temperaturas em que os eventos térmicos ocorrem durante a segunda perda de massa, além disso a última perda de massa apresenta maior proximidade entre os picos exotérmicos.



**Figura 51 - Curvas TG/DTG/DTA de C em atmosfera de nitrogênio a  $10\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$**

As curvas obtidas em atmosfera de nitrogênio para C (Figura 51) apresentaram comportamento térmico similar ao presente em AR. Com isto pode-se hipotetizar que as estruturas dos complexos apresentam alta similaridade e que a heterogeneidade da formação dos complexos forma as diferenças de decomposição presente em atmosfera oxidante e por consequencia a formação de intermediários distintos durante este processo. Porém como em atmosfera de nitrogênio estes intermediários não são formados, o comportamento térmico entre os dois complexos obtidos em digestões ácidas com presença de ácido clorídrico, e ácido nítrico no caso da água régia, é similar.

Por fim, a partir das massas finais presentes na decomposição térmica em atmosfera de nitrogênio de AR e C, pode-se notar que o aumento do pH proporciona maiores massas finais para ambas amostras, a isto pode-se relacionar a composição do interior do complexo polinuclear com a a quantidade de matéria sublimada.



Essa hipótese se deve ao fato de em pH's menores as constantes de formação da ligação M-L (metal ligante) tenderem para maior formação de ligações com o Fe e Cu, que ligações entre o Al ou Mg com a 8-hidroxiquinolina, portanto como o complexo é polinuclear, inicialmente se formarão complexos com metais que apresentam constante de formação mais próxima em um determinado pH, ou seja a troca dos ligantes aquo- com a 8-hidroxiquinolina para a primeira ou segunda ligação entre um metal como o Fe ou Cu pode ser próxima a de formação da primeira ligação entre o Al e o ligante. Após a formação desses complexos polinucleares, haverá a ligação de Al em torno deste núcleo polinuclear, assim a estrutura interna da partícula depende da cinética de ocorrência das ligações, que pode não ser homogênea, e a estrutura externa é composta com maiores quantidades de Al.

A esta diferença de composição interna e externa dos complexos, se dá a inibição ou não da sublimação presente nestes compostos.

### 7.5.3 Ácido Sulfúrico

Nas amostras obtidas utilizando ácido sulfúrico como solução digestora há a presença de um terceiro pico endotérmico para a perda de água para as amostras obtidas em pH 6,0 (Figura 52), este terceiro pico pode estar relacionado a presença de alguns complexos com centro metálico como o Zn ou Mg, que formam complexos aquo- e ligações com a  $8q$  e com o aumento do pH a  $8q$  ocupa as ligações que a água antes ocupava, por isso no pH 8,0 (Figura 53) este terceiro pico endotérmico não aparece.

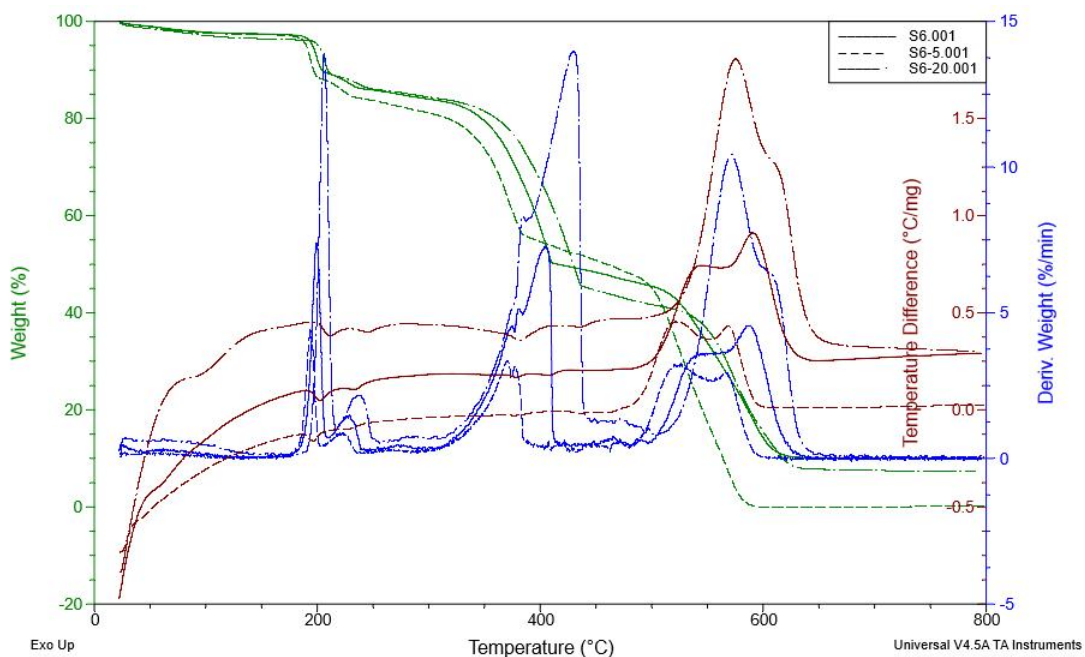


Figura 52 - Curvas TG/DTG/DTA das amostras S6 em atmosfera sintética. Linha tracejada: 5 °C min<sup>-1</sup>; linha contínua: 10 °C min<sup>-1</sup>; traço-ponto: 20 °C min<sup>-1</sup>

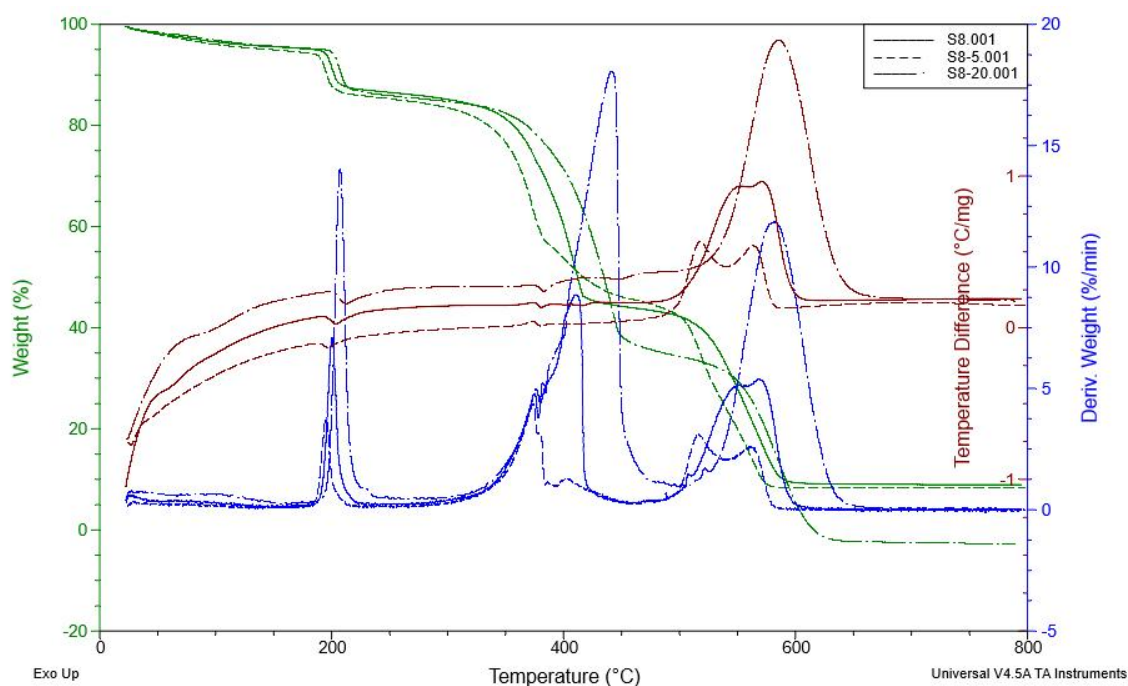
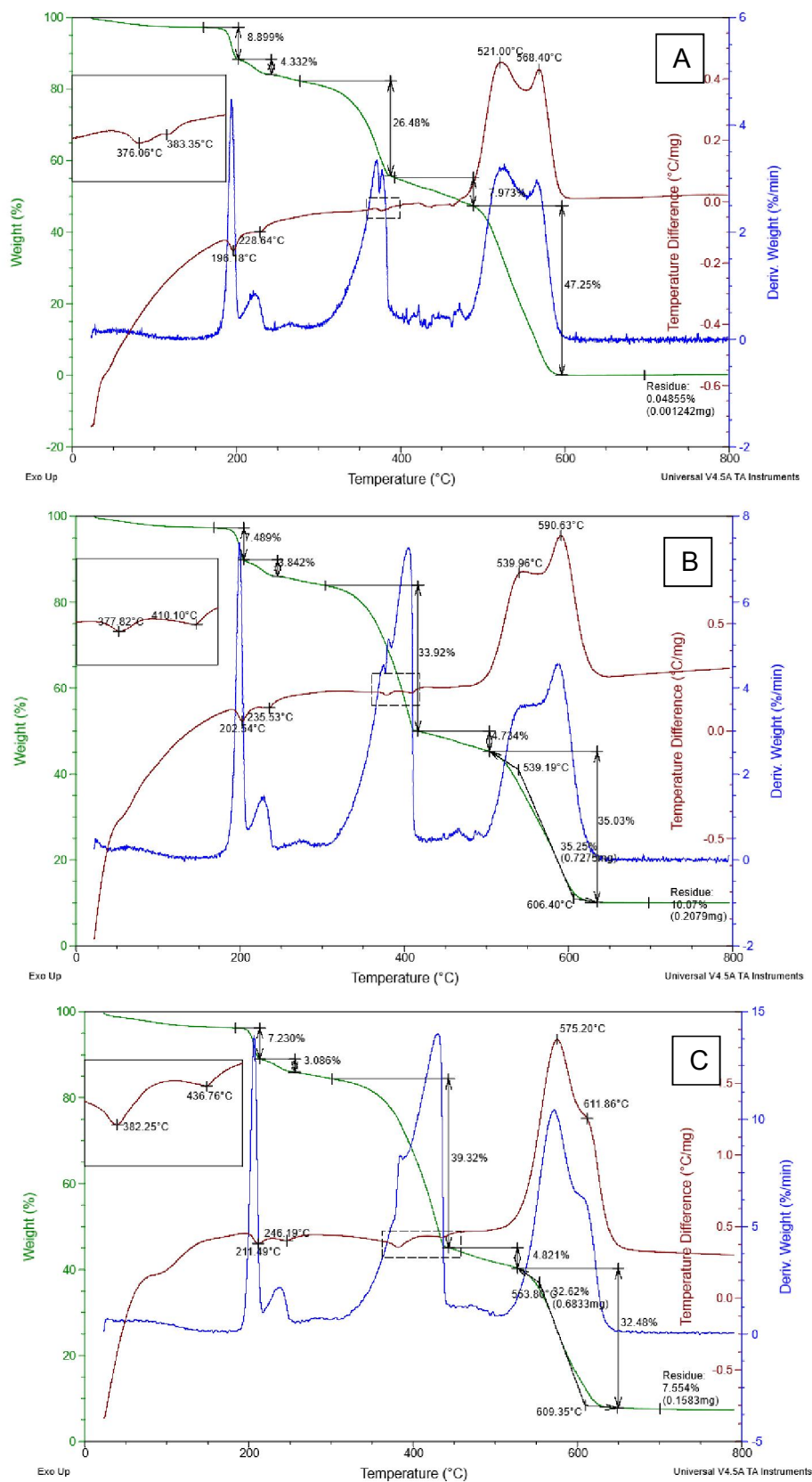


Figura 53 - Curvas TG/DTG/DTA das amostras S8 em atmosfera sintética. Linha tracejada: 5 °C min<sup>-1</sup>; linha contínua: 10 °C min<sup>-1</sup>; traço-ponto: 20 °C min<sup>-1</sup>

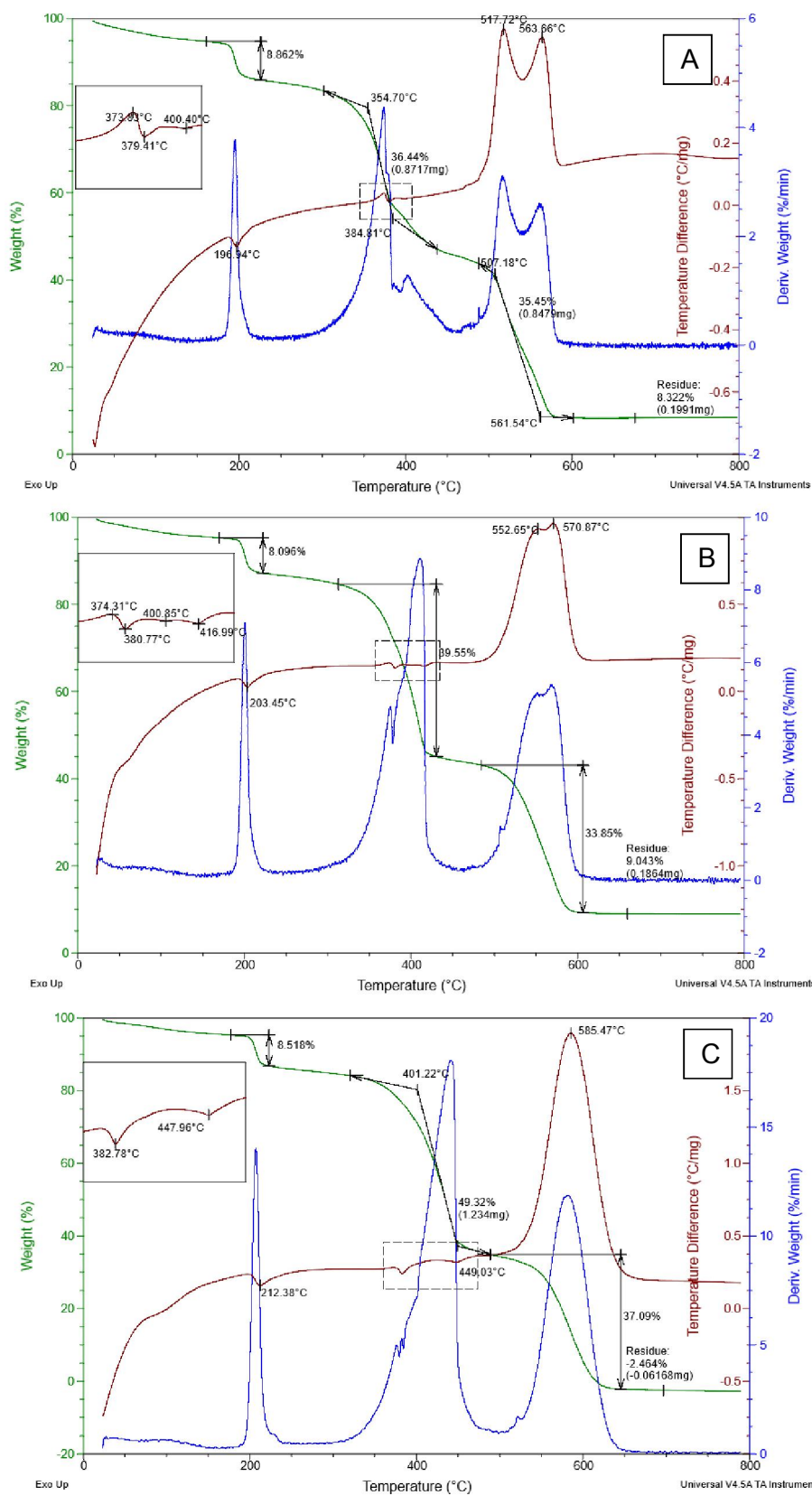
Tanto nas amostras S6 e S8, como as demais amostras a primeira perda apresenta menor quantidade percentual de perda de massa, quanto menor for a

razão de aquecimento. Porém em questões de massa final, as quantidades obtidas nas razões 5 e 10 °C min<sup>-1</sup> são mais próximas e em razões maiores a quantidade é menor.

Os eventos térmicos que ocorrem na faixa de temperatura da segunda perda para as amostras obtidas em pH 6,0 (Figura 54) são menos complexos que os ocorridos em AR e C, em que inúmeros eventos exotérmicos e endotérmicos ocorrem em temperaturas próximas e estão separados entre si. A separação dos eventos térmicos presentes na terceira perda são mais evidentes nestas amostras, é provável que durante os eventos ocorridos durante a segunda perda, a permanência da amostra no estado líquido seja maior, e por isso esta maior separação.

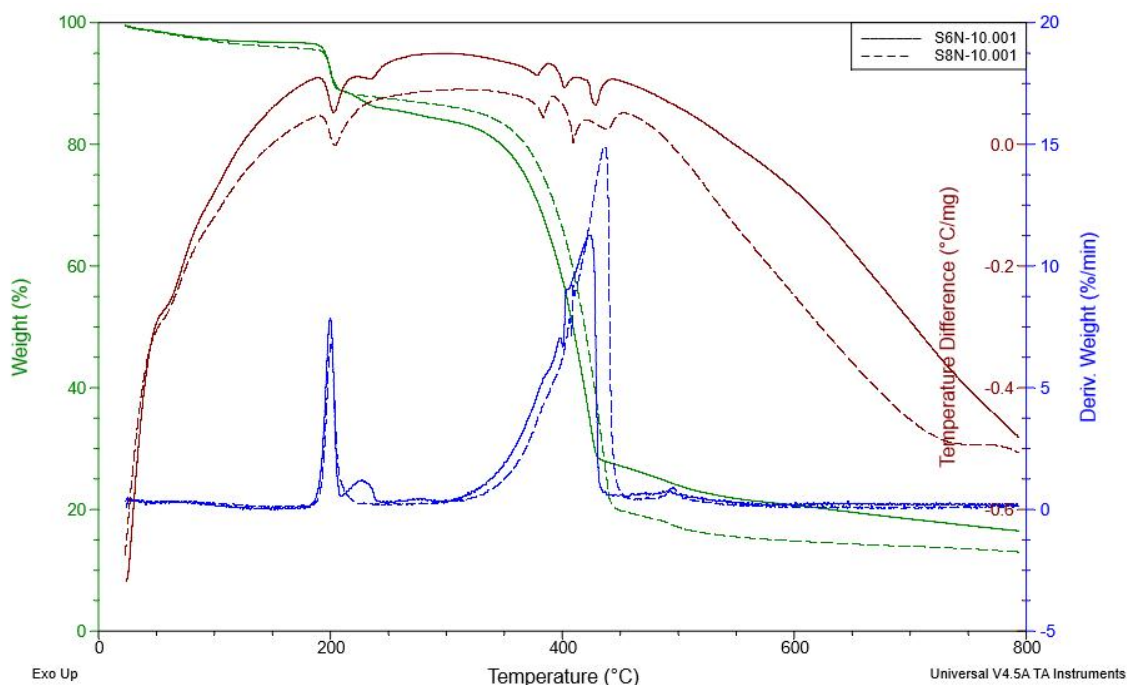


**Figura 54 - Curvas TG/DTG/DTA de S6 em atmosfera sintética com a região da segunda perda ampliada. A: 5 °C min<sup>-1</sup>; B: 10 °C min<sup>-1</sup>; C: 20 °C min<sup>-1</sup>**



**Figura 55 - Curvas TG/DTG/DTA de S8 em atmosfera sintética com a região da segunda perda ampliada. A: 5 °C min<sup>-1</sup>; B: 10 °C min<sup>-1</sup>; C: 20 °C min<sup>-1</sup>**

Já em pH 8,0 (Figura 55), a segunda perda de massa ocorre com uma maior quantidade de eventos térmicos para as razões de aquecimento 5 e 10 °C min<sup>-1</sup>, e os eventos térmicos ocorrem em temperaturas menores para a terceira perda de massa.



**Figura 56 - Curvas TG/DTG/DTA de S em atmosfera de nitrogênio a 10 °C min<sup>-1</sup>**

Nas amostras S, as curvas obtidas em atmosfera de nitrogênio (Figura 56) apresentam comportamento térmico distinto das demais amostras obtidas com digestão ácida, em que o primeiro pico exotérmico das amostras AR e C, pico relacionado a sublimação, é substituído por um pico endotérmico, além do pico relativo a fusão ser menos pronunciada. Podendo haver uma decomposição seguida da fusão deste intermediário, em que após a fusão, outra decomposição ocorra.

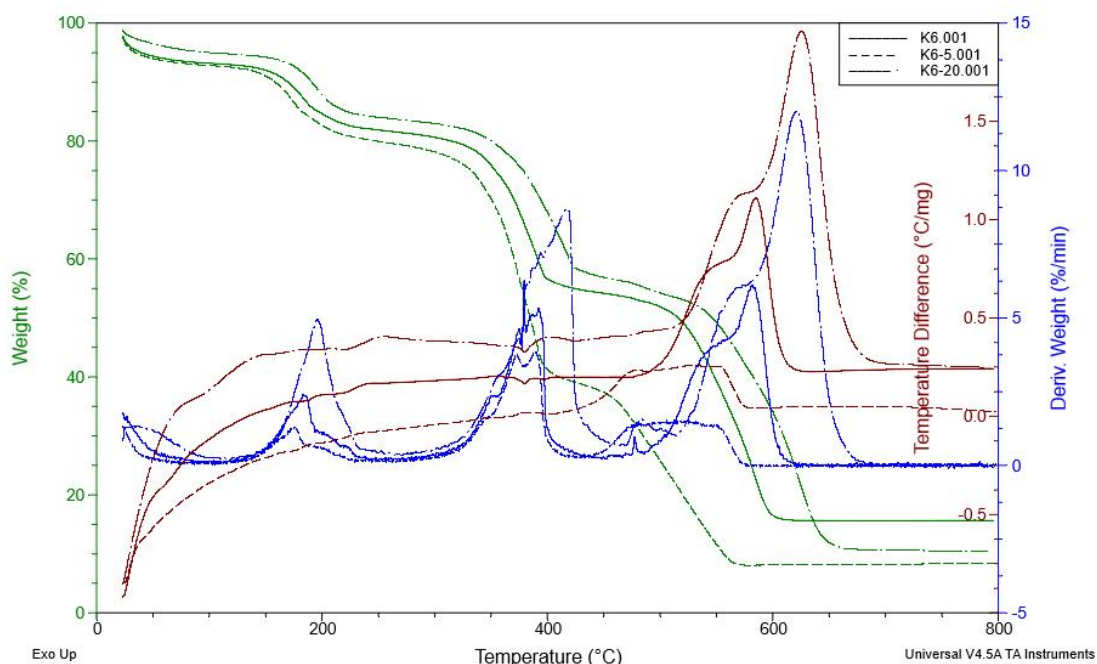
O padrão de maior massa final para as amostras é diferente de AR e C, em que o maior pH fornecia maiores massas finais, a isto pode-se associar a presença do Mg nesta amostra, que similar ao ocorrido na estrutura interna com complexos AR e C, a estrutura externa dos complexos S contém centros metálicos de Mg.

#### 7.5.4 Hidróxido de Potássio

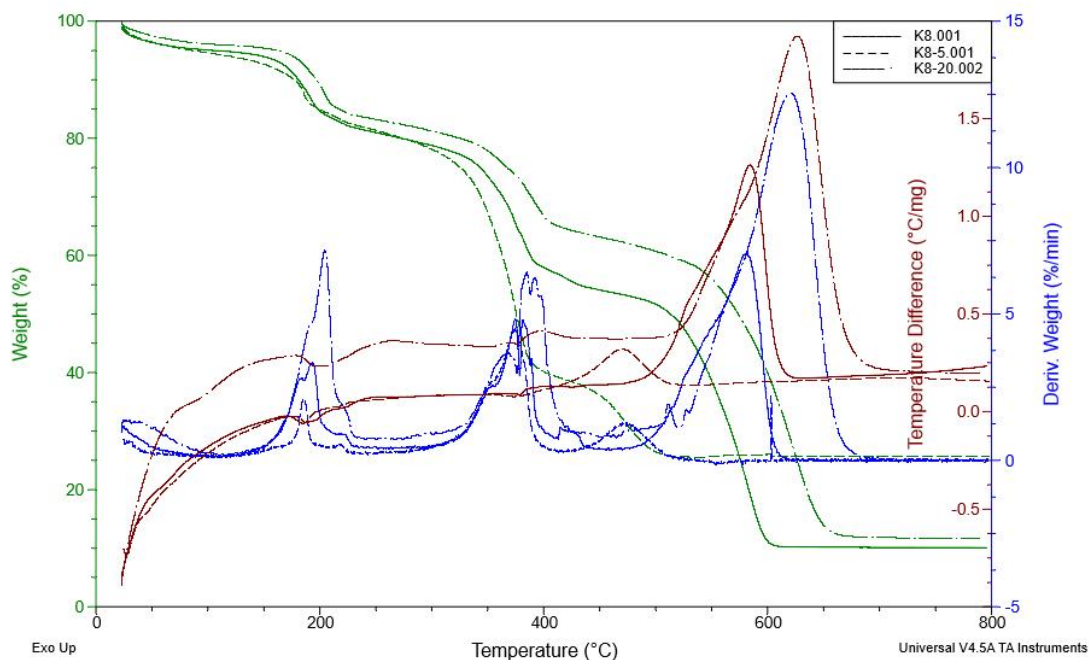
As amostras obtidas utilizando digestão básica (Figura 57 e Figura 58) apresentaram perdas de água mais brandas, com perdas de massa menos agudas,

este fator se deve a forma com que a água está ligada ao complexo ou mesmo da menor organização destas águas ligadas aos complexos.

Além disso, a contraponto das amostras obtidas utilizando digestão ácida, a segunda perda de massa nas amostras K apresentaram maior perda para razões de aquecimento menores e massas finais menores para razões de aquecimento 5 e 20 °C min<sup>-1</sup> para o pH 6,0, e menores massas finais para razões de aquecimento 10 e 20 °C min<sup>-1</sup> para o pH 8,0.



**Figura 57 - Curvas TG/DTG/DTA das amostras K6 em atmosfera sintética. Linha tracejada: 5 °C min<sup>-1</sup>; linha contínua: 10 °C min<sup>-1</sup>; traço-ponto: 20 °C min<sup>-1</sup>**

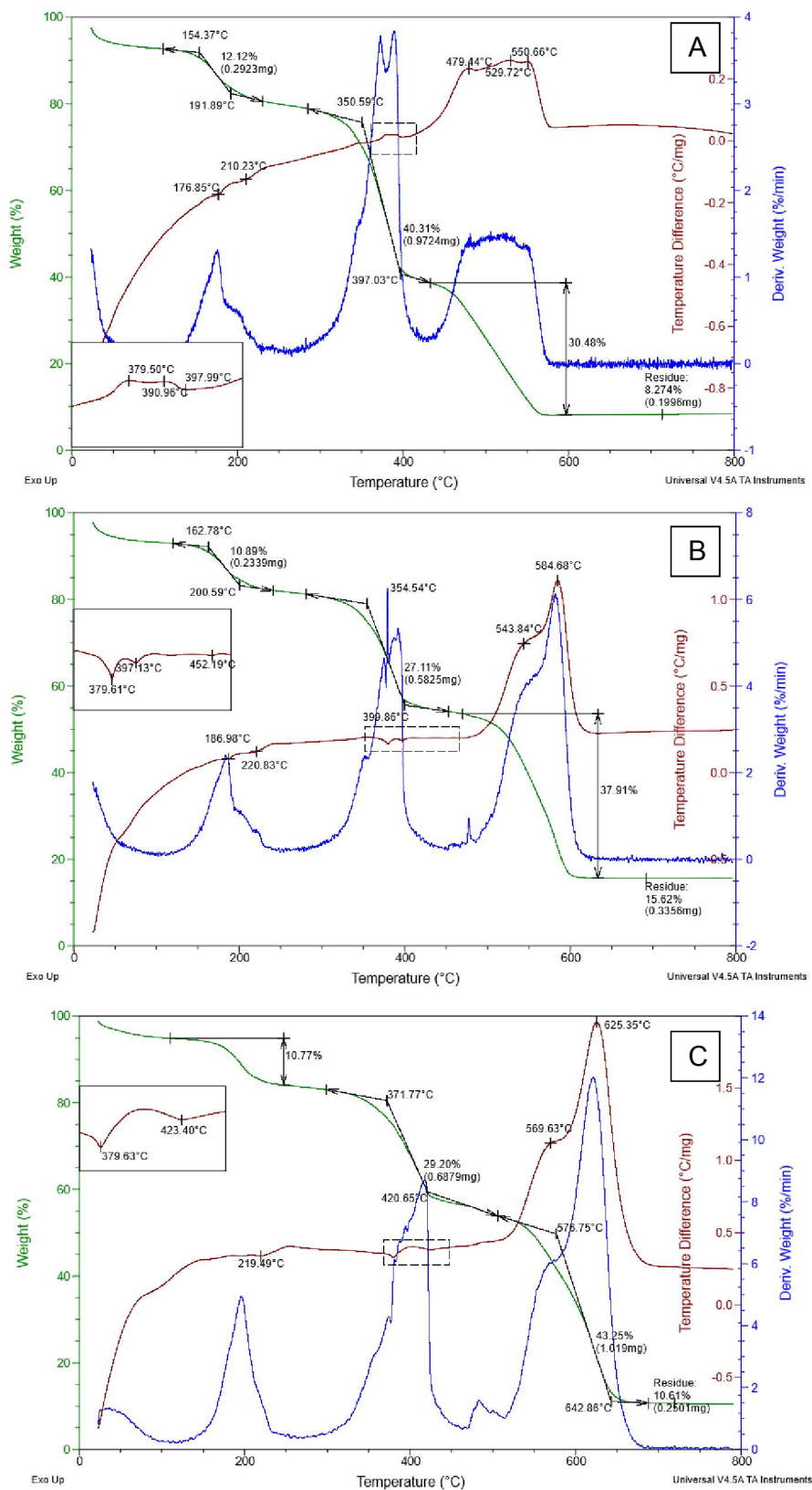


**Figura 58 - Curvas TG/DTG/DTA das amostras K8 em atmosfera sintética. Linha tracejada: 5 °C min<sup>-1</sup>; linha contínua: 10 °C min<sup>-1</sup>; traço-ponto: 20 °C min<sup>-1</sup>**

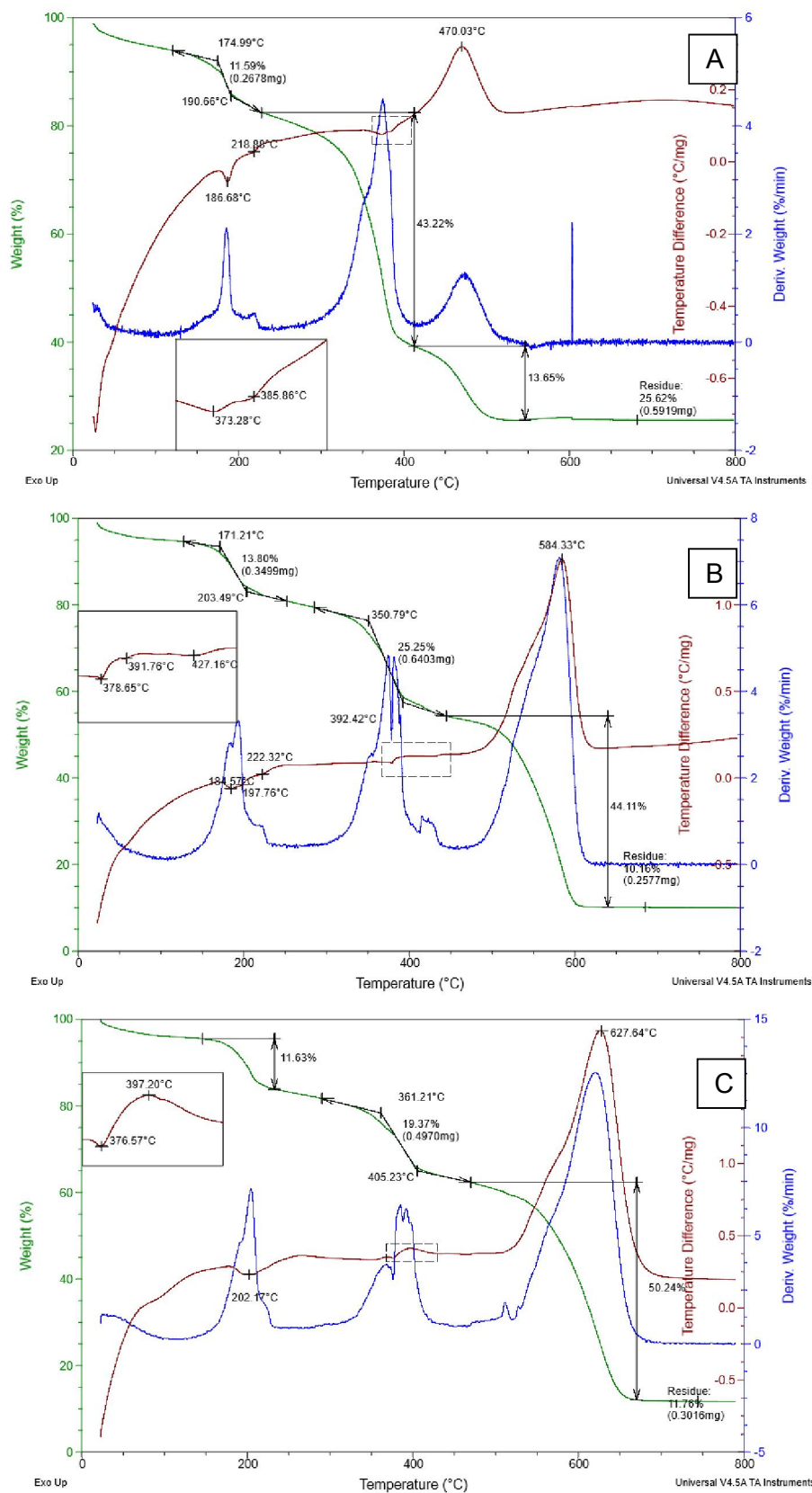
Nas Figura 59 e Figura 60 pode-se observar que os picos presentes para a água são mais brandos, exceto em K8 para a razão de aquecimento 5 °C min<sup>-1</sup>, apresentando picos endotérmicos próximos ou sobrepostos como em K8 para a razão de aquecimento 20 °C min<sup>-1</sup>.

Já os eventos térmicos ocorridos na segunda perda de massa variam visivelmente com a mudança da razão de aquecimento, não sendo semelhante a presente nas demais amostras, AR, C e S, para a razão de aquecimento 5 °C min<sup>-1</sup> em K6, já nas demais razões de aquecimento a presença de picos endotérmicos em regiões similares é visto nas demais razões de aquecimento para K6 e K8. A terceira perda para as amostras K apresentam temperaturas próximas com o aumento do pH e formatos próximos dos picos exotérmicos presentes com o aumento da razão de aquecimento para as razões de aquecimento 10 e 20 °C min<sup>-1</sup>. Porém para K6 e K8 em razão de aquecimento 5 °C min<sup>-1</sup>, as temperaturas do evento térmico foram menores que as presentes em razões de aquecimento maiores e mesmo se comparado com as presentes nas demais amostras, ocorrendo como somente um pico exotérmico, como em K8, ou apresentando três eventos exotérmicos sucessivos como em K6.

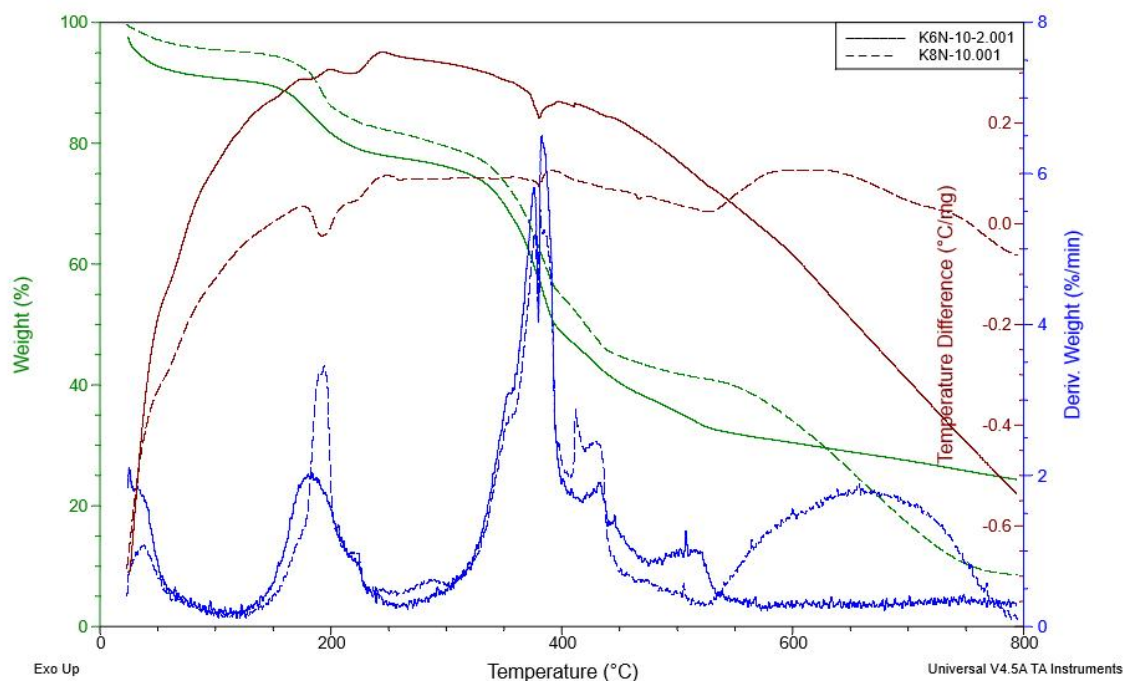




**Figura 59 - Curvas TG/DTG/DTA de K6 em atmosfera sintética com a região da segunda perda ampliada. A: 5 °C min<sup>-1</sup>; B: 10 °C min<sup>-1</sup>; C: 20 °C min<sup>-1</sup>**



**Figura 60 - Curvas TG/DTG/DTA de K8 em atmosfera sintética com a região da segunda perda ampliada. A: 5 °C min<sup>-1</sup>; B: 10 °C min<sup>-1</sup>; C: 20 °C min<sup>-1</sup>**



**Figura 61 - Curvas TG/DTG/DTA de K em atmosfera de nitrogênio a  $10\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$**

Por fim, as curvas obtidas em atmosfera de nitrogênio (Figura 61) foram totalmente diferentes as demais obtidas, pois a perda de massa não é abrupta por volta de  $400\text{ }^{\circ}\text{C}$  ocorrendo assim a formação de intermediários com suas devidas decomposições em temperaturas distintas, como também o processo de decomposição destes intermediários necessitar de temperaturas maiores que  $800\text{ }^{\circ}\text{C}$  para a decomposição total da matéria, ou seja, para que a massa final se mantenha constante.

#### 7.5.5 Considerações e associação do comportamento térmicos das amostras

O comportamento térmico das amostras variou, porém as faixas em que os eventos térmicos ocorrem e o formato das DTG para a segunda perda de massa são próximos para todas as amostras.

Nesta segunda perda de massa ocorrem eventos associados a difusão de gases durante o período em que as amostras encontram-se no estado líquido, estabilidade deste intermediário e conseqüente morfologia e composição deste intermediário após a decomposição nesta faixa pode afetar a forma com que a terceira perda de massa ocorre.

Assim, também a força da ligação M-L afeta a forma com que o comportamento térmico ocorre em atmosfera de nitrogênio, obtendo-se assim curvas similares as obtidas na literatura para a  $Alq_3$  pura como em AR e C ou curvas totalmente distintas como as obtidas em S e K. E mesmo as amostras K tendo picos mais finos no DRX podendo ter uma organização estrutural mais próxima a  $Alq_3$  pura, porém com as distorções que os demais centros metálicos possam causar, ainda apresentou um comportamento térmico totalmente distinto da  $Alq_3$ , uma das hipóteses que pode-se fazer sobre esse comportamento térmico diferenciado é a morfologia do aglomerado que apresenta um maior gradiente de temperatura com o aumento da temperatura, o que pode inibir alguns processos de decomposição térmica, ou formar intermediários mais estáveis nestas condições.

Portanto, as amostras podem formar grupos distintos de amostras, sendo que AR e C formam um grupo com maior similaridade entre si, mesmo que o comportamento térmico não seja similar em toda a extensão da amostra, a forma de organização de ambos provavelmente é similar, modificando-se somente a organização da estrutura interna em alguns pontos das amostras. As amostras S formam outro grupo com composição distinta devido a presença de Mg e um comportamento térmico em atmosfera de nitrogênio distinto das demais amostras, por fim K forma outro grupo, tanto pela particularidade do comportamento térmico quanto pela coloração do complexo.

## 7.6 DIFRATOMETRIA DE RAIOS X DOS ÓXIDOS

As Figura 62 e Figura 63 apresentam os difratogramas de Raios X das amostras calcinadas, pode-se observar que todas as amostras contém um pico de alta intensidade em aproximadamente  $10,4^\circ 2\theta$ , ao procurar picos que se relacionem com este em outros materiais, não pôde-se encontrar compostos que se relacionassem com as composições possíveis para as amostras. Assim, associou-se este pico presente em todas as amostras, a óxidos mistos de composição indeterminada, porém apresentam alumínio e silício ou cobre em sua composição, pois todas amostras apresentaram no EDS o silício e o cobre.

Já ao se comparar as amostras com bancos de dados ou com picos característicos da alumina, alfa, gama, theta, ou demais conformações, não foram encontrados picos com alta relação entre os presentes nos óxidos obtidos.

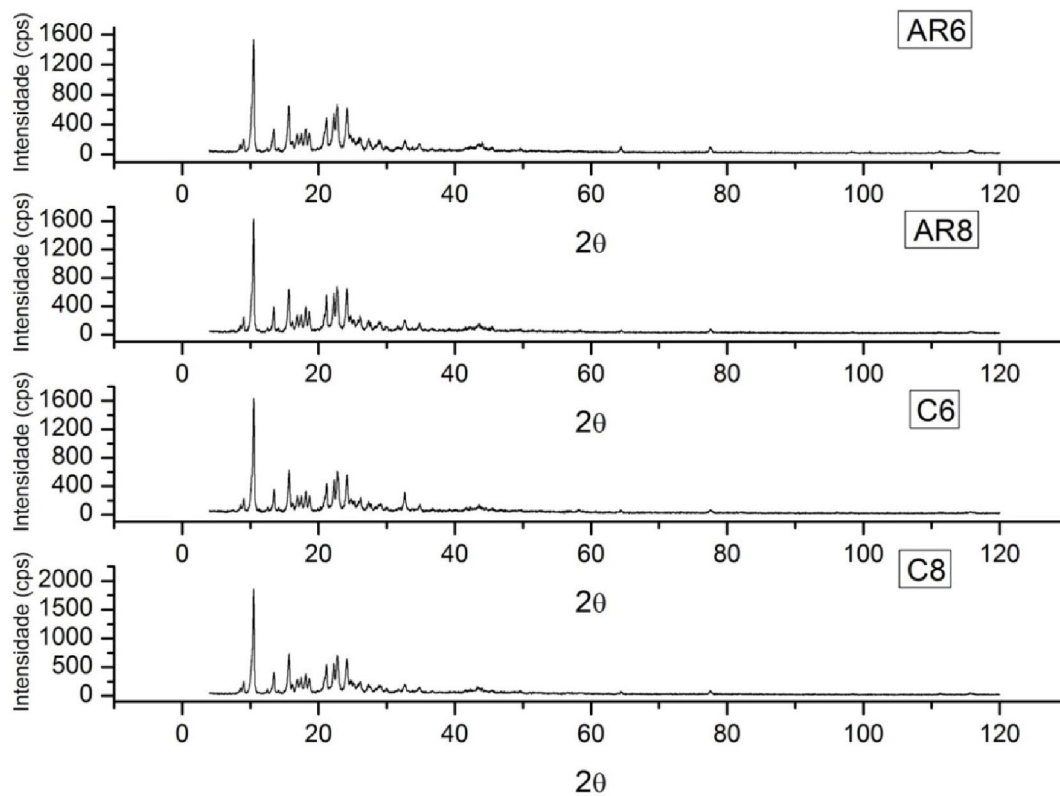


Figura 62 - Difratoograma de Raios X das amostras AR e C

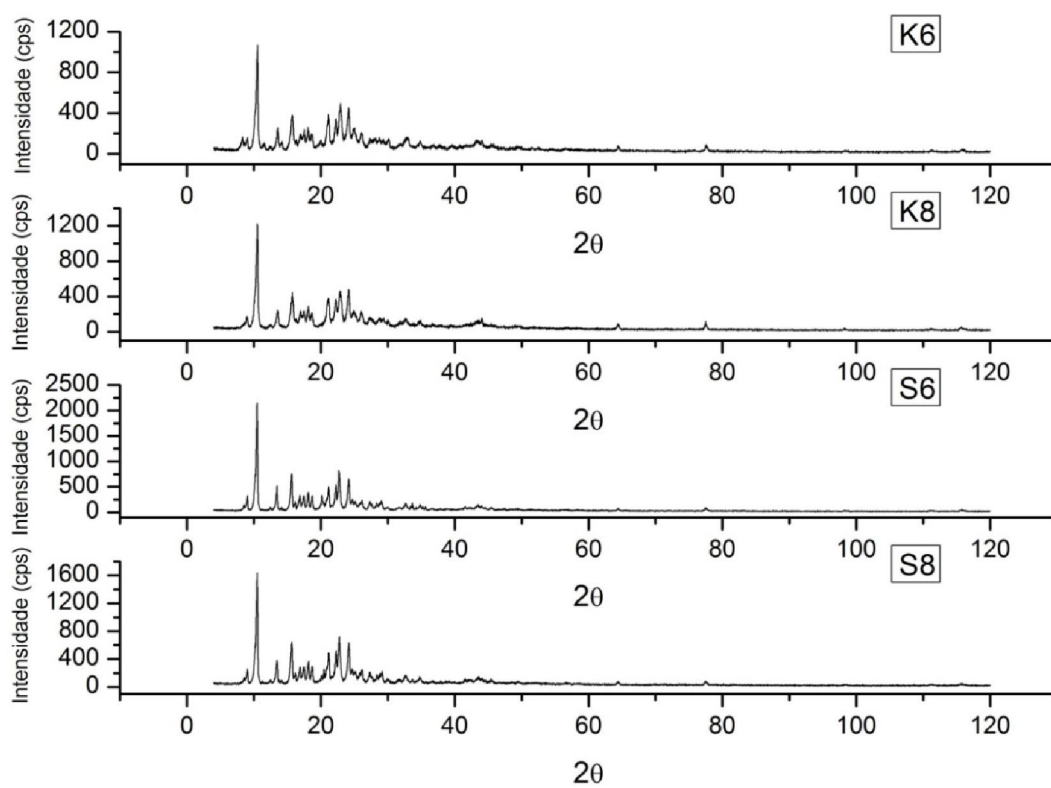


Figura 63 - Difratoograma de Raios X das amostras K e S

Assim, pode-se inferir que os complexos obtidos por serem polinucleares e apresentarem metais mais próximos entre si, durante o período de calcinação e consequente formação dos óxidos, a formação de óxidos mistos que dependerão da quantidade dos metais próximos que estão associados à proximidade da constante de formação dos metais e dos complexos contendo uma ou mais  $\delta q$ .

## **8 CONCLUSÃO**

Os complexos obtidos em pH's 6,0 e 8,0 e digestões distintas, apresentaram diferentes composições tanto pontuais quanto no complexo como um todo. Os complexos obtidos sob digestão ácida são exemplos de diferenças na composição do complexo como um todo, em que houve maior presença de impurezas e a menor quantidade de impurezas para complexos obtidos sob digestão básica. Já as diferenças entre as digestões ácidas são exemplos de diferenças pontuais, em que a composição pontual varia com a cinética que a complexação ocorre.

A morfologia dos complexos e óxidos finais também variaram com o processo de digestão, formando complexos aglomerados na forma de "cristais" ou lâminas sobrepostas. Além de após a calcinação dos complexos, os óxidos obtidos apresentarem morfologias na forma de placas ou blocos.

Ao contrário do que se esperava inicialmente, não houve a presença, significativa ou em quantidade suficiente para a sensibilidade do equipamento, de Mn em pH 8,0. Porém algumas características notáveis são a possível formação de óxidos mistos a partir da complexação de metais que apresentam constantes de formação próximas, além da morfologia que os óxidos apresentaram, podendo em certos casos utilizar as características de fusão do complexo para a formação de óxidos moldados e compactos, sem a necessidade de sinterização.

## **9 SUGESTÃO PARA TRABALHOS FUTUROS**

Entre as sugestões para trabalhos futuros, estão algumas linhas que o atual trabalho pode seguir:

- Utilização de processos para purificação e obtenção de alumina de maior pureza, evitando-se a formação de óxidos mistos, entre estes processos de

purificação estão a utilização de agentes mascarantes para metais como Fe, Cu, Si, Mg, Mn e Zn.

- Estudo da obtenção de complexos de metais com constantes de formação próximas, para obtenção de óxidos mistos destes metais, e controle da proporção a partir da quantidade dos metais adicionados.
- Utilização de complexos que apresentam ponto de fusão para a produção de óxidos em moldes, ou utilização de moldes com decomposição em temperaturas maiores para a moldagem de óxidos em forma de placas.

## REFERÊNCIAS

- ABAL. Disponível em: <<http://www.abal.org.br/aplicacoes/embalagens/latas-para-bebidas/>>. Acesso em: 21 set. 2014.
- ABAL. Disponível em: <<http://www.abal.org.br/estatisticas/nacionais/alumina/>>. Acesso em: 20 set. 2014.
- ALBRECHT, M.; FIEGE, M.; OSETSKA, O. 8-Hydroxyquinolines in metallosupramolecular chemistry. **Coordination Chemistry Reviews**, v. 252, n. 8-9, p. 812–824, abr. 2008.
- AL-YASSIR, N.; LE VAN MAO, R. Thermal stability of alumina aerogel doped with yttrium oxide, used as a catalyst support for the thermocatalytic cracking (TCC) process: An investigation of its textural and structural properties. **Applied Catalysis A: General**, v. 317, n. 2, p. 275–283, 7 fev. 2007.
- AMATI, M.; LELJ, F. Monomolecular isomerization processes of aluminum tris(8-hydroxyquinolate) ( $Alq_3$ ): a DFT study of gas-phase reaction paths. **Chemical Physics Letters**, v. 363, p. 451–457, set. 2002.
- AMATI, M.; LELJ, F. Are UV-Vis and luminescence spectra of  $Alq_3$  [aluminum tris(8-hydroxy quinolate)]  $\delta$ -phase compatible with the presence of the fac- $Alq_3$  isomer? A TD-DFT investigation. **Chemical Physics Letters**, v. 358, n. 1-2, p. 144–150, 2002.
- BALLARINI, A. et al. Platinum supported on alkaline and alkaline earth metal-doped alumina as catalysts for dry reforming and partial oxidation of methane. **Applied Catalysis A: General**, v. 433-434, p. 1–11, ago. 2012.
- BERJONNEAU, J.; PRIGENT, P.; POIRIER, J. The development of a thermodynamic model for  $Al_2O_3$ -MgO refractory castable corrosion by secondary metallurgy steel ladle slags. **Ceramics International**, v. 35, n. 2, p. 623–635, mar. 2009.
- ÇELİK, Y. et al. Texture development in Fe-doped alumina ceramics via templated grain growth and their application to carbon nanotube growth. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 33, n. 6, p. 1093–1100, jun. 2013.
- CHALMERS, R. A.; BASIT, M. A. A critical study of 8-hydroxyquinoline as a gravimetric reagent for aluminium. **The Analyst**, v. 92, n. 1100, p. 680, 1967.
- CHEUNG, C. H. et al. Tris(8-hydroxyquinoline) aluminium nanowires: A simple synthesis method. **Chemical Physics Letters**, v. 394, n. 1-3, p. 203–206, 2004.
- GOSWAMI, M. et al. Characterisation of different polymorphs of tris(8-hydroxyquinolato)aluminium(III) using solid-state NMR and DFT calculations. **Chemistry Central journal**, v. 3, n. 3, p. 15, 2009.



JIANG, L. et al. Thermally stable lanthanum-doped mesoporous alumina as a stable support for palladium in catalytic oxidation of C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>. **Journal of Rare Earths**, v. 31, n. 11, p. 1081–1084, nov. 2013.

JORGE, N. **Embalagem para alimentos**. São Paulo: Cultura Acadêmica, 2013.

KHALEEL, A. et al. The effect of metal ion dopants (V<sup>3+</sup>, Cr<sup>3+</sup>, Fe<sup>3+</sup>, Mn<sup>2+</sup>, Ce<sup>3+</sup>) and their concentration on the morphology and the texture of doped  $\gamma$ -alumina. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 168, p. 7–14, mar. 2013.

LI, H. et al. Synthesis and characterization of tris-(8-hydroxyquinoline)aluminum. **Materials Science and Engineering: B**, v. 100, n. 1, p. 40–46, 2003.

LI, H. et al. In situ route to novel fluorescent mesoporous silica nanoparticles with 8-hydroxyquinolate zinc complexes and their biomedical applications. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 151, p. 293–302, mar. 2012.

LIU, W. et al. Sorption of norfloxacin by lotus stalk-based activated carbon and iron-doped activated alumina: Mechanisms, isotherms and kinetics. **Chemical Engineering Journal**, v. 171, n. 2, p. 431–438, jul. 2011.

MA, Y. et al. Syntheses and characterizations of cobalt doped mesoporous alumina prepared using natural rubber latex as template and its catalytic oxidation of tetralin to tetralone. **Applied Catalysis A: General**, v. 396, n. 1-2, p. 123–128, abr. 2011.

NOJIRI, Y. et al. Simultaneous multielement determination of trace metals in lake waters by ICP emission spectrometry with preconcentration and their background levels in japan. **Water Research**, v. 19, n. 4, p. 503–509, 1985.

PRACHAYASITTIKUL, V. et al. 8-Hydroxyquinolines: a review of their metal chelating properties and medicinal applications. **Drug design, development and therapy**, v. 7, p. 1157–78, jan. 2013.

REINER, Daniele. **Síntese e caracterização dos coprecipitados de cálcio e alumínio com 8-hidroxiquinolina e avaliação catalítica na reação de transesterificação**. 2015. 86f. Dissertação (Mestrado em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos. Área do conhecimento: Química de Materiais). Programa de Pós-Graduação em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos, Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Pato Branco, 2015.

RIBEIRO, Clóvis Augusto et al. Dehydration and volatilization non isothermic kinetic of the solid state aluminium 8-hydroxyquinolate. *Eclet. Quím.*, São Paulo, v. 26, p. 185-196, 2001. Disponível em: <[http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci\\_arttext&pid=S0100-46702001000100014&lng=en&nrm=iso](http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0100-46702001000100014&lng=en&nrm=iso)>. acesso 20 Jan. 2016.

SANTOS, P. S.; SANTOS, H. S.; TOLEDO, S. P. Standard Transition Aluminas. *Electron Microscopy Studies*. **Materials Research**, v. 3, n. 4, p. 104–114, 2000.

SAPELLI, Evandro. **Parâmetros físico-químicos das reações de Zn<sup>2+</sup> e Cd<sup>2+</sup> com 8-hidroxiquinolina acompanhado por espectrofluorimetria em meio micelar.** 2006. 75f. Dissertação (Mestrado em Química). Programa de Pós-graduação em Química, Universidade Federal de Santa Catarina. Florianópolis, 2006.

SUVACI, E. et al. Organized growth of carbon nanotubes on Fe-doped alumina ceramic substrates. **Carbon**, v. 50, n. 8, p. 3092–3095, jul. 2012.

TURNQULST, T. D.; COKGT, M. U. Stability constants of Iron(III)-8-hydroxyquinoline complexes. **Analytica Chimica Acta**, v. 42, p. 239–245, 1968.

VERRAN, G.O., KURZAWA, U., PESCADOR, W. A. Reciclagem de Latas de Alumínio Visando Melhor Rendimento e Qualidade Metalúrgica no Alumínio Obtido. **Revista Matéria**, v. 10, n. 1, p. 72–79, 2014.

WANG, M. H. et al. Thermal change of Alq<sub>3</sub>, tris(8-hydroxyquinolinato) aluminum(III) studied by TG and XRD-DSC. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 89, n. 2, p. 363–366, 2007.

WANG, R. et al. New approach to synthesize 8-hydroxyquinoline-based complexes with Zn<sup>2+</sup> and their luminescent properties. **Optical Materials**, v. 36, n. 2, p. 232–237, dez. 2013.

WANG, W. et al. Synthesis of mesoporous Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> with large surface area and large pore diameter by improved precipitation method. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 193, p. 47–53, jul. 2014.

ZARABADI-POOR, P. et al. Catalytic chemical vapour deposition of carbon nanotubes using Fe-doped alumina catalysts. **Catalysis Today**, v. 150, n. 1-2, p. 100–106, fev. 2010.