

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

TIAGO FAVERO

**PROCESSO DE OBTENÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE ZnO POR
DECOMPOSIÇÃO TÉRMICA DE 8-HIDROXIQUINOLINATOS**

DISSERTAÇÃO

**PATO BRANCO
2018**

TIAGO FAVERO

**PROCESSO DE OBTENÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE ZnO POR
DECOMPOSIÇÃO TÉRMICA DE 8-HIDROXIQUINOLINATOS**

Dissertação apresentada como requisito parcial para obtenção do grau de mestre em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos, do Programa de Pós-Graduação em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos, Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Área de concentração: Química de Materiais.

Orientador: Henrique Emilio Zorel Junior

**PATO BRANCO
2018**

F273p Favero, Tiago.
Processo de obtenção e caracterização de ZnO por Decomposição
térmica de 8-Hidroxiquinolinatos / Tiago Favero. -- 2018.
100 f. : il. ; 30 cm.

Orientador: Prof. Dr. Henrique Emilio Zorel Junior
Dissertação (Mestrado) - Universidade Tecnológica Federal do
Paraná. Programa de Pós-Graduação em Tecnologia de Processos
Químicos e Bioquímicos. Pato Branco, PR, 2018.
Bibliografia: f. 95 – 100.

1. Análise térmica. 2. Precipitação (Química). 3. Reações químicas.
I. Zorel Junior, Henrique Emilio, orient. II. Universidade Tecnológica
Federal do Paraná. Programa de Pós-Graduação em Tecnologia de
Processos Químicos e Bioquímicos. III. Título.

CDD (22. ed.) 660.281

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



TERMO DE APROVAÇÃO Nº 69

Título da Dissertação

**"Processo De Obtenção E Caracterização De ZnO por Decomposição
Térmica De 8-Hidroxiquinolinatos."**

Autor

Tiago Favero

Esta dissertação foi apresentada às 14h do dia 21 de fevereiro de 2018, 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. A autora foi arguida pela Banca Examinadora abaixo assinada, a qual, após deliberação, considerou o trabalho aprovado.

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

Profa. Dra. Cristiane Regina Budziak Parabocz
UTFPR/PB
Examinadora

Prof. Dr. Fauze Jaco Anaissi
UNICENTRO/Guarapuava
Examinador

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

Visto da Coordenação

Prof. Dra. Cristiane Regina Budziak Parabocz
Coordenadora do Programa de Pós-Graduação em
Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos – PPGTP

AGRADECIMENTOS

Agradeço à banca, professora Dra. Elídia Aparecida Vetter Ferri e professor Dr. Fauze Jacó Anaissi pelo aceite em participar dessa sessão.

Ao meu orientador, professor Dr. Henrique Emilio Zorel Junior, por me guiar nessa jornada do mestrado, professor no qual me espelho profissionalmente, pela técnica, ética, e respeito ao ser humano. Vínculo estabelecido para sempre.

A todo o corpo docente do PPGTP em especial às professoras Dra. Cristiane Regina Budziak Parabocz e Dra. Raquel Dalla Costa da Rocha que sempre depositaram confiança neste trabalho. Estendo o agradecimento aos docentes do DAQUI, professor Me. Edilson da Silva Ferreira, Dra. Liliam Cristina Ângelo e Dr. Vanderlei Aparecido de Lima pelo suporte técnico e motivacional.

Aos amigos e colegas de PPGTP pelo apoio nas disciplinas, compartilhamento de experiências, e que em algum momento despenderam suas atenções para me auxiliar: Alessandro Retizlaf, Aline Garcias De Vargas, Aline Poyer, Caroline Marques, Cintia Andrea Alves Pereira, Cristian de Souza Pinto, Gracieli Xavier de Araújo, Lilian Daiana Haupenthal, Matheus Augusto Calegari, Nathalie Merlin, Silvia Barbosa Pecin e Thariane Carvalho Bicas.

Aos colegas de lab07, lab08 e lab09, em especial à Aline Savi, Carlise Hannel Ferreira, Ellen Diane Maria, Gabriele Cristina Callegari, Gabriele Bolzan Baroncello, Luiz Felipe Pompermaier, Maria Fernanda Ribas, Rafaela Valcarenghi e Thais Vanessa Theis, pelos empréstimos de material, pelas conversas filosóficas e momentos de descontração.

Agradeço ao meu colega Guilherme Holub Camargo, pelo apoio no meu exame de qualificação.

À Anna Paulla Simon pela parceria e compartilhamento dos seus conhecimentos analíticos.

À Camila Diedrich sempre disposta a ajudar, inclusive nos momentos de grande dificuldade.

À Geórgia Alvim Coelho Zangaro, amiga e colega de grupo de pesquisa, a pessoa que me apresentou pessoalmente a 8-hidroxiquinolina (8-HQ). Obrigado por todo apoio técnico.

À Letícia Schaefer, amiga e parceira em toda a parte experimental inclusive nos fins de semana. A Irmã mais próxima da família 8-HQ, equilíbrio entre minhas divagações e sua objetividade.

À Maiara Mitiko Taniguchi, amiga e colega da área de materiais, cuja contribuição é inestimável. Inteligente e colaborativa, foi decisiva na minha evolução acadêmica. As lições e discussões jamais serão esquecidas.

Agradeço ao Instituto de Química da UNESP e toda a equipe da Central de análises UTFPR/PB em especial ao também colega de PPGTP Diego Henrique da Silva pelo auxílio nas análises.

Ao CNPQ/Capes pelo aporte financeiro e incentivo à pesquisa.

Ao Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia de Santa Catarina (IFSC) pela oportunidade de capacitação com afastamento integral das atividades laborais.

A todos os meus amigos e colegas do IFSC que de alguma forma sempre estiveram presentes e que dentro da singularidade de cada um deram suas contribuições, seja por uma conversa despretensiosa, apoio moral e/ou técnico.

Aos amigos e ex-colegas de UFFS que possuem papel importante na minha trajetória profissional.

Aos meus amigos Bruno Alberto Peruchi, Diego Nones Bissigo, Douglas Antonio Rogeri, Edson Santolin, Jonatan Josué Anton, Joseano Virgulino Marcio, Ionara Casali Tesser, Leticia Favero, Roberto César da Silva, Rodrigo Rodrigues, com os quais sempre pude contar.

Agradeço à minha família: Ana, Nelson, Quelli, Michael e Marta alicerce para a vida, amor incondicional.

“Science is the search for the truth - it is not a game in which one tries to beat his opponent, to do harm to others.”

(Linus Pauling)

RESUMO

FAVERO, Tiago. **Processo de Obtenção e Caracterização de ZnO Por Decomposição Térmica de 8-Hidroxiquinolinatos**. 2018. 100f. 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, PR, 2018.

Este trabalho propõe o método de precipitação química para a produção de óxido de zinco (ZnO), por decomposição térmica de um precursor organometálico, obtido pela reação do nitrato de zinco com 8-hidroxiquinolina. Dessa forma, foram sintetizados 8-hidroxiquinolinatos de zinco sob quatro condições, em pH 5,0 e 9,0, em ácido acético ou acetona, obtendo-se quatro amostras, cujo rendimento médio da síntese foi de 92,98% em massa. Os complexos foram caracterizados pelas técnicas de difratometria de raios X (DRX), espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR), espectroscopia na região do ultravioleta- visível (UV-Vis), análise elementar (CHN), microscopia eletrônica de varredura (MEV), Análise elementar e espectroscopia de absorção atômica (AAS). O estudo do comportamento térmico desses complexos foi realizado pelas técnicas de análise termogravimétrica (TGA) e análise térmica diferencial (DTA) em atmosfera dinâmica de ar sintético, que revelou a perda de massa em três etapas para amostras obtidas em ácido acético e quatro etapas para amostras sintetizadas em acetona devido a coprecipitação da 8-hidroxiquinolina. Em atmosfera dinâmica de nitrogênio (N₂), a decomposição ocorre em duas etapas, mas sem estabilização de massa até a temperatura de 800 °C. As amostras foram submetidas à decomposição térmica em três diferentes razões de aquecimento e a partir das curvas de DTA foram determinadas as energias de ativação dos processos de desidratação e de recristalização dos compostos. Os dados instrumentais apontam que as sínteses geraram complexos na forma di-hidratada e o resíduo final de decomposição térmica o ZnO. As condições apresentadas no estudo do comportamento térmico foram utilizadas para a produção do ZnO nas temperaturas de 700 e 900 °C, com tempos de permanência de 2 e 4 h. A caracterização por DRX indicou que a estrutura do óxido obtido é hexagonal e em geral, com aumento da temperatura de calcinação e tempo de permanência, houve aumento no tamanho do cristalito, cujos valores ficaram entre 27,87 e 58,49 nm nas estimativas feitas pelo método de Williamson-Hall e pela equação de Scherrer. Os espectros de FTIR do ZnO apresentaram uma única banda em aproximadamente 400 cm⁻¹ referente a ligação metal-oxigênio. Os espectros de UV-Vis foram utilizados para a estimativa do *band-gap*, obtendo-se valores que variaram entre 3,22 e 3,46 eV. Portanto, o método de precipitação química proposto, demonstrou-se tecnicamente viável para a produção do ZnO.

Palavras-Chave: Óxido de zinco, Wurtzita, 8-Hidroxiquinolina, Método de Precipitação Química, Análise Térmica.

ABSTRACT

FAVERO, Tiago. **Obtaining and Characterizing ZnO by Thermal Decomposition Process of 8-Hydroxyquinolines**. 2018. 100p. Dissertation (Masters in Chemical and Biochemical Processes Technology. Knowledge Field: Materials Chemistry), Federal University of Technology – Paraná. Pato Branco, PR, 2018.

This work proposes chemical precipitation method for the zinc oxide (ZnO) production, by decomposition of an organometallic precursor, obtained with zinc nitrate and 8-hydroxyquinoline reaction. Therefore, zinc 8-hydroxyquinolines were synthesized in four conditions, at pH 5.0 and 9.0, in acetic acid or acetone conditions, obtaining four samples, with an average yield of 92.98% dry matter. The compounds were characterized by X-ray diffraction (XRD), Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR), ultraviolet-visible (UV-Vis) spectroscopy, scanning electron microscopy (SEM), elemental analysis and atomic absorption spectroscopy (AAS). The thermal behavior of the complexes was performed by thermogravimetric analysis (TGA) and differential thermal analysis (DTA) in a dynamic synthetic air atmosphere, which revealed the mass loss in three stages for samples obtained in acetic acid and four stages for samples synthesized in acetone due to the co-precipitation of 8-hydroxyquinoline. In dynamic nitrogen atmosphere (N₂), the decomposition occurs in two steps, but without mass stabilization up to 800 °C. From the samples submitted to thermal decomposition in three different heating ratios and from the obtained curves, the activation energies of the dehydration and recrystallization processes of the complexes had been determined. The data indicate that the synthesis generated complexes in the dihydrate form and the final residue of thermal decomposition zinc oxide. The conditions in the study of the behavior thermal were used to produce the ZnO at temperatures of 700 and 900 °C, with calcination times of 2 and 4 h. XRD characterization showed that the structure of the zinc oxide was hexagonal structure and increasing temperature calcination and residence time, there was an increase in the crystallite size, whose range were 27.87 to 58.49 nm in estimates by Williamson-Hall method and Scherrer's equation. FTIR spectra of ZnO showed a single band at approximately 400 cm⁻¹ for metal-oxygen bonding. UV-Vis spectra were used to estimate the band-gap values, that varied between 3.22 and 3.46 eV. Therefore, chemical precipitation method proposed, was demonstrated technically practicable for ZnO production.

Keywords: Zinc Oxide, Wurtzite, 8-Hydroxyquinoline, Chemical Precipitation Method, Thermal Analysis.

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Solução de lavagem dos complexos na etapa de filtração.....	35
Tabela 2 – Dados de intensidade relativa para os difratogramas dos complexos.....	41
Tabela 3 – Atribuição de bandas na região do infravermelho para os complexos	45
Tabela 4 – Valores teóricos e experimentais de análise elementar	51
Tabela 5 – Dados gerados pelas curvas TGA e DTA para a amostra Znhq ₂ -52.....	55
Tabela 6 – Dados gerados pelas curvas TGA e DTA para a amostra Znhq ₂ -92.....	57
Tabela 7 – Dados gerados pelas curvas TGA e DTA para a amostra Znhq ₂ -53.....	59
Tabela 8 – Dados gerados pelas curvas TGA e DTA para a amostra Znhq ₂ -93.....	62
Tabela 9 – Demonstrativo da estimativa de águas de hidratação nos complexos	66
Tabela 10 – Nova estimativa de hidratação nos compostos obtidos em acetona	67
Tabela 11 – Atribuição de bandas na região do IV para os complexos anidros	74
Tabela 12 – Dados de intensidade relativa dos difratogramas dos complexos anidros obtidos a 220 °C.....	75
Tabela 13 – Cinética de desidratação dos complexos hidratados.....	80
Tabela 14 – Cinética de recristalização dos complexos anidros	80
Tabela 15 – Rendimentos do processo de calcinação e obtenção do ZnO	82
Tabela 16 – Parâmetros de rede dos óxidos e números de ICDD card para confirmação da fase	84
Tabela 17 – Estimativa do tamanho dos cristalitos	85
Tabela 18 – Estimativa do valor de band-gap	90

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Distribuição eletrônica do elemento químico Zn.....	15
Figura 2 – A: fórmula estrutural da 8-HQ; B: densidade eletrônica da 8-HQ.....	19
Figura 3 – Espectro na região do infravermelho para a molécula da 8-HQ.....	20
Figura 4 – Espectro do UV-Vis para a molécula da 8-HQ.....	20
Figura 5 – Equilíbrio da molécula 8-HQ com o íon quinolinato.....	21
Figura 6 – Reação de complexação do íon zinco com a 8-HQ.....	23
Figura 7 – Estrutura espacial otimizada do $Znhq_2$. Carbono (cinza escuro); nitrogênio (azul); oxigênio (vermelho); zinco (roxo); Hidrogênio (cinza claro).....	23
Figura 8 – Representação da estrutura hexagonal do ZnO tipo wurtzita.....	27
Figura 9 – Representação da estrutura cúbica do ZnO tipo zinco-blenda.....	27
Figura 10 – Fluxograma do desenvolvimento experimental da pesquisa.....	33
Figura 11 – Fluxo geral das sínteses dos complexos precursores do ZnO.....	34
Figura 12 – Característica visual dos complexos obtidos.....	39
Figura 13 – Difratogramas dos complexos obtidos nas sínteses comparado com o difratograma da 8-HQ.....	40
Figura 14 – Difratogramas em termos de intensidade relativa para os complexos ...	42
Figura 15 – Perfil das intensidades nos difratogramas dos complexos.....	43
Figura 16 – Espectros na região do infravermelho para os complexos comparativamente com a 8-HQ.....	44
Figura 17 – Espectros na região do ultravioleta-visível para os complexos.....	46
Figura 18 – MEV dos complexos hidratados.....	49
Figura 19 – MEV dos complexos anidros em ampliação de 3000x.....	49
Figura 20 – MEV dos complexos hidratados em ampliação de 1000x.....	50
Figura 21 – MEV dos complexos hidratados em ampliação de 1000x.....	50
Figura 22 – Comportamento das amostras obtidas em atmosfera de ar sintético....	52
Figura 23 – Espécies químicas envolvidas no estudo do comportamento térmico ...	53
Figura 24 – Curvas TGA e DTA para a amostra $Znhq_2$ -52 em diferentes atmosferas e razões de aquecimento.....	54
Figura 25 – Curvas TGA e DTA da amostra $Znhq_2$ -92 em diferentes atmosferas e razões de aquecimento.....	56
Figura 26 – Comportamento térmico das amostras $Znhq_2$ -53 e $Znhq_2$ -93 produzidas em acetona. <i>Inset</i> . DTG, segunda etapa de perda de massa 133 – 193 °C.....	58
Figura 27 – Curvas TGA, DTA e DTG para a amostra $Znhq_2$ -53 em diferentes atmosferas e razões de aquecimento.....	59
Figura 28 – Curvas TGA, DTA e DTG da amostra $Znhq_2$ -93 em diferentes atmosferas e razões de aquecimento.....	61
Figura 29 – Comparativo das curvas TGA para as amostras $Znhq_2$ -52, $Znhq_2$ -53, $Znhq_2$ -92 e $Znhq_2$ -93 em diferentes atmosferas e razões de aquecimento.....	63
Figura 30 – Comparativo das Curvas TGA agrupadas por razão de aquecimento nas diferentes amostras.....	64
Figura 31 – Comparativo entre as curvas DTA para as amostras $Znhq_2$ -52, $Znhq_2$ -53, $Znhq_2$ -92 e $Znhq_2$ -93 em diferentes razões de aquecimento.....	64
Figura 32 – DSC das amostras $Znhq_2$ -52, $Znhq_2$ -53, $Znhq_2$ -92 e $Znhq_2$ -93 na razão de 1,5 °C min ⁻¹	65
Figura 33 – Fotografia dos cristais de 8-HQ reagente P.A., aumento de 16x.....	68
Figura 34 – Fotografia dos cristais de evaporação nas amostras, aumento de 16x..	68
Figura 35 – DSC dos cristais de evaporação das amostras $Znhq_2$ -53 e $Znhq_2$ -93 ...	68

Figura 36 – Difractogramas para a amostra Znhq ₂ -52 dos complexos hidratados e anidros	70
Figura 37 – Espectros na região do infravermelho para a amostra Znhq ₂ -52 dos complexos hidratados e anidros.....	70
Figura 38 – Difractogramas para a amostra Znhq ₂ -53 dos complexos hidratados e anidros	71
Figura 39 – Espectros na região do infravermelho para a amostra Znhq ₂ -53 dos complexos hidratados e anidros.....	71
Figura 40 – Difractogramas para a amostra Znhq ₂ -92 dos complexos hidratados e anidros	72
Figura 41 – Espectros na região do infravermelho para a amostra Znhq ₂ -92 dos complexos hidratados e anidros.....	72
Figura 42 – Difractogramas para a amostra Znhq ₂ -53 dos complexos hidratados e anidros	72
Figura 43 – Espectros na região do infravermelho para a amostra Znhq ₂ -52 dos complexos hidratados e anidros.....	72
Figura 44 – Difractogramas dos complexos anidros obtidos a 150 °C.....	73
Figura 45 – Espectros na região do infravermelho dos complexos anidros obtidos a 150 °C	73
Figura 46 – Difractogramas dos complexos anidros obtidos a 220 °C.....	74
Figura 47 – Espectros na região do infravermelho dos complexos anidros obtidos a 220 °C	74
Figura 48 – Difractogramas em termos de intensidade relativa para os complexos anidros, obtidos a 220 °C	75
Figura 49 – Fotografia dos tubos A e B: após aquecimento dos complexos, C: referência: tubo não aquecido	76
Figura 50 – Sequência de compostos na formação do ZnO	77
Figura 51 – Difractogramas dos resíduos de decomposição térmica dos complexos.....	78
Figura 52 – Gráficos do método Kissinger para determinação de E _a	79
Figura 53 – Difractogramas dos óxidos provenientes da amostra ZnO-52 em diferentes condições de obtenção	83
Figura 54 – Difractogramas dos óxidos provenientes da amostra ZnO-53 em diferentes condições de obtenção	83
Figura 55 – Difractogramas dos óxidos provenientes da amostra ZnO-52 em diferentes condições de obtenção	83
Figura 56 – Difractogramas dos óxidos provenientes da amostra ZnO-52 em diferentes condições de obtenção	83
Figura 57 – Estimativa dos tamanhos de cristalito pela equação de Scherrer	86
Figura 58 – MEV do ZnO em 3000 x.....	86
Figura 59 – MEV do ZnO em 6000 x.....	87
Figura 60 – Espectros na região do infravermelho para os óxidos em diferentes condições de obtenção	88
Figura 61 – Espectros detalhados na região do infravermelho para as amostras de ZnO obtidas em 700 °C em 2 h.....	89
Figura 62 – UV-Vis de reflectância difusa para o ZnO	90
Figura 63 – Curvas de UV-Vis de reflectância difusa com função Kubelka-Munk (esquerda) e curvas de Wood-Tauc (direita).....	91
Figura 64 – Curvas de Wood-Tauc para determinação do band-gap do ZnO.....	92

LISTA DE SIGLAS, ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

8-HQ	8-hidroxiquinolina
AAS	Espectrometria de absorção atômica (<i>atomic absorption spectrometry</i>)
CVD	Deposição por vapor químico (<i>Chemical vapor deposition</i>)
DMA	Dimetilaniolina
DMF	Dimetilformamida
DMG	Dimetilglioxima
DMSO	Dimetilsulfóxido
DRX	Difratometria de raios X
DSC	Calorimetria exploratória diferencial (<i>differential scanning calorimetry</i>)
DTA	Análise térmica diferencial (<i>differential thermal analysis</i>)
DTG	Termogravimetria derivada (<i>derivative thermogravimetry</i>)
FTIR	Espectrometria de infravermelho com transformada de Fourier (<i>Fourier transform infrared spectroscopy</i>)
hq	Íon/ligante 8-hidroxiquinolinato
ICDD	<i>The International Centre for Diffraction Data</i>
MEV	Microscopia eletrônica de varredura
MOCVD	Deposição por vapor organometálico (<i>Metal organic chemical vapor deposition</i>)
TGA	Análise termogravimétrica (<i>thermogravimetric analysis</i>)
UV-VIS	Espectrometria ultravioleta-visível
Znhq ₂ -52	Complexo bis(8-hidroxiquinolinato)zinco(II), sintetizado em pH 5, e meio reacional ácido acético. Fórmula molecular: Zn(C ₉ H ₆ NO) ₂ na forma anidra e Zn(C ₉ H ₆ NO) ₂ .2H ₂ O na forma di-hidratada.
Znhq ₂ -53	Complexo bis(8-hidroxiquinolinato)zinco(II), sintetizado em pH 5, e meio reacional acetona.
Znhq ₂ -92	Complexo bis(8-hidroxiquinolinato)zinco(II), sintetizado em pH 9, e meio reacional ácido acético.
Znhq ₂ -93	Complexo bis(8-hidroxiquinolinato)zinco(II), sintetizado em pH 9, e meio reacional acetona.
ZnO-52	Óxido de zinco cujo precursor foi a amostra Znhq ₂ -52.
ZnO-53	Óxido de zinco cujo precursor foi a amostra Znhq ₂ -53.
ZnO-92	Óxido de zinco cujo precursor foi a amostra Znhq ₂ -92.
ZnO-93	Óxido de zinco cujo precursor foi a amostra Znhq ₂ -93.
β	Constante global de formação para compostos de coordenação
ΔT	Diferença de temperatura
θ	Ângulo de incidência (DRX), ângulo de Bragg
λ	Comprimento de onda, energia luminosa

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	13
2 OBJETIVOS	14
2.1 Objetivo Geral	14
2.2 Objetivos Específicos	14
3 REFERENCIAL TEÓRICO	15
3.1 Zinco	15
3.2 Método de Precipitação Química para a Produção de Óxidos	17
3.2.1 Características da 8-Hidroxiquinolina (8-HQ)	19
3.2.2 Produção de 8-hidroxiquinolinatos	21
3.3 Características do ZnO	25
3.4 Trabalhos sobre a produção de ZnO	28
4 METODOLOGIA	33
4.1 Síntese dos Complexos	34
4.2 Caracterização dos Materiais	35
4.2.1 Difratomia de Raios X (DRX)	36
4.2.2 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	36
4.2.3 Espectroscopia na Região do Ultravioleta e Visível (UV-Vis).....	36
4.2.4 Análise Elementar e Absorção Atômica (AAS).....	36
4.2.5 Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR).....	37
4.3 Estudo do Comportamento Térmico dos Complexos	37
4.4 Obtenção do ZnO	38
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO	39
5.1 Caracterização dos Complexos	39
5.1.1 Difratomia de Raios X (DRX)	40
5.1.2 Espectroscopia na Região do Infravermelho (FTIR)	44
5.1.3 Espectroscopia na Região do Ultravioleta e Visível (UV-Vis).....	46
5.1.4 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	47
5.1.5 Análise Elementar e AAS	51
5.2 Estudo do Comportamento Térmico: Generalidades	52
5.2.1 Amostra Sintetizada em pH 5 em Ácido Acético (Znhq ₂ -52)	54
5.2.2 Amostra Sintetizada em pH 9 em Ácido Acético (Znhq ₂ -92)	56
5.2.3 Amostra Sintetizada em pH 5 em Acetona (Znhq ₂ -53).....	58
5.2.4 Amostra Sintetizada em pH 9 em Acetona (Znhq ₂ -93).....	61
5.3 Comparações entre amostras	62
5.3.1 Desidratação dos Compostos	66
5.3.2 Recristalização	69
5.3.3 Fusão/Sublimação.....	76
5.3.4 Mecanismo de Decomposição e Formação do Resíduo Final	77
5.3.5 Determinação de Parâmetros Cinéticos	79
5.4 Produção do ZnO	81
5.5 Caracterização do ZnO	82
5.5.1 DRX.....	82
5.5.2 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	86
5.5.3 FT-IR	87
5.5.4 UV-Vis	89
6 CONSIDERAÇÕES FINAIS	93
REFERÊNCIAS	95

1 INTRODUÇÃO

A produção de óxidos possui importância comercial, industrial e laboratorial com diversas aplicações, e após o advento da nanotecnologia novas pesquisas vêm sendo realizadas na produção e desenvolvimento tecnológico desses materiais.

O óxido de zinco (ZnO) é um desses materiais e possui aplicações na microeletrônica como semicondutor, dispositivos piezoelétricos, varistores, painéis solares; células de combustível, vidros, sensores de gás, pigmentos, concretos, catalisadores e fotocatalisadores, fertilizantes, aditivos para borracha, lubrificantes, filtros absorventes/adsorventes, e materiais farmacêuticos como protetores solares, desodorantes e bactericidas (KLINGSHIRN et al., 2010). Tantas aplicações motivam a busca por melhorias ou modificações nos processos para obtenção de um produto com características adequadas à sua aplicação.

Os principais processos de produção de ZnO em escala industrial são pirometalúrgicos em altas temperaturas e com pouca previsão das características do produto final (MOEZZI et al., 2012). Em escala laboratorial são relatados os usos dos métodos sol-gel (ADDONIZIO et al., 2014), processos de deposição (GRASSI et al., 2004; KATHALINGAM et al., 2010), hidrotérmicos (CUNHA et al., 2013), método Pechini (BARROS et al., 2006) e o processo de precipitação química utilizado nesse trabalho que parte da síntese de um precursor para posterior decomposição térmica (RAOUFI, 2013).

O diferencial desse trabalho está no uso da 8-hidroxiquinolina (8-HQ) como agente quelante do precursor do ZnO e no estudo das condições de obtenção do precursor, variando o pH em 5 e 9, e o meio reacional com ácido acético e acetona. Vale destacar que a 8-HQ e seus derivados também são utilizados em diversas áreas de pesquisa como biomédica (LI et al., 2012), na química medicinal como antifúngicos, anticâncer e anti-HIV (OLIVERI; VECCHIO, 2016), bem como aplicações em função das propriedades fotoluminescentes desses compostos (SAPELLI et al., 2007; XIA et al., 2013).

Portanto, o trabalho está dividido basicamente em dois estudos. O primeiro dedicado a síntese, caracterização e estudo do comportamento térmico do material precursor e o segundo focado na produção e caracterização do ZnO obtido.

2 OBJETIVOS

2.1 Objetivo Geral

Obter óxido de zinco (ZnO) na forma de pó, nanoestruturado, por intermédio da decomposição térmica de 8-hidroxiquinolinatos de zinco.

2.2 Objetivos Específicos

- Avaliar a influência do pH e do meio reacional na síntese dos complexos;
- Caracterizar as amostras dos compostos de coordenação obtidos;
- Descrever o comportamento térmico dos complexos, para estabelecer os parâmetros que serão aplicados na obtenção do ZnO;
- Obter o ZnO a partir do material precursor por decomposição térmica, em diferentes condições de calcinação;
- Caracterizar o óxido obtido por meio de técnicas instrumentais de análise.

3 REFERENCIAL TEÓRICO

3.1 Zinco

O zinco (Zn) é um elemento químico utilizado desde a antiguidade e encontrado na natureza na forma de minerais: esfalerita (ZnSFe), hemimorfita (Zn₂SiO₄), smithsonita (ZnCO₃), hidrozincita (Zn₅(CO₃)₂(OH)₆), calamina (2ZnO.SiO₂.H₂O), zincita (ZnO) e franklinita (Zn(Mn,Fe)₂O₄). Após tratamentos metalúrgicos, os minerais podem ser convertidos no Zn metálico, que possui aplicações em galvanoplastia e tratamento de superfícies ferrosas, ligas metálicas como latão (Zn/Cu) e menores proporções no bronze (Cu/Sn/Zn) além de pilhas elétricas secas e diversos compostos químicos, incluindo óxido comercial (SANTOS, 2010).

Trata-se de um metal com ponto de fusão em 419,5 °C e ponto de ebulição em 907 °C, relativamente mole comparados a outros metais de transição, cinza prateado, de densidade 7,14 g cm⁻³ e eletronegatividade 1,6 Lee (1999). Sua abundância relativa na crosta terrestre é de 79 ppm ocupando o 24º lugar entre os elementos da tabela periódica, pequena se comparado com o titânio (6.600 ppm) e ferro (63.000 ppm), mas equiparável aos elementos cobre (68 ppm) e níquel (90 ppm) (JONES, 2002, p.13).

Esse elemento químico pertence à família 12 da tabela periódica, possui número atômico 30 e massa atômica 65,38 u (isótopos naturais: Zn⁶⁴, Zn⁶⁶, Zn⁶⁷, Zn⁶⁸ e Zn⁷⁰, conforme Medeiros (2012). Pode ser classificado como um metal de transição, cujo único número de oxidação importante é o 2+, pois sua configuração eletrônica (figura 1) propicia tal estabilidade (RUSSEL, 1994, p.1159).

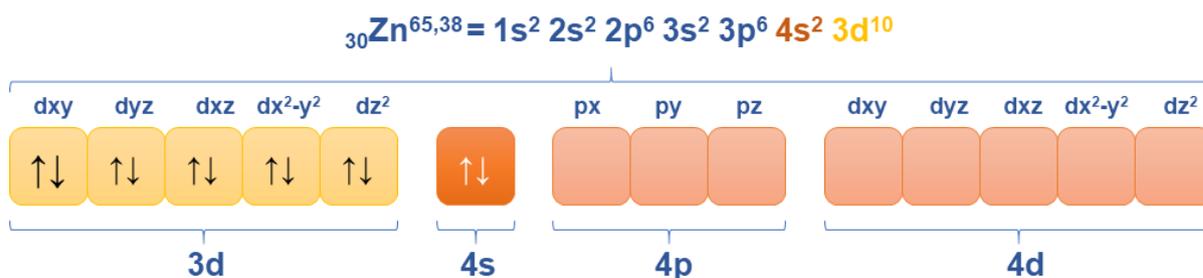


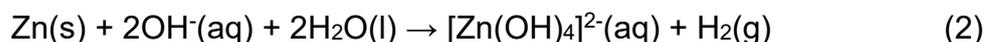
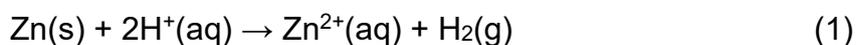
Figura 1 – Distribuição eletrônica do elemento químico Zn
Fonte: Autoria própria.

Nota-se na distribuição eletrônica do elemento, no estado fundamental, que a camada mais externa é a camada 4 com 2 elétrons de valência e o subnível mais energético $3d^{10}$, com 5 orbitais totalmente preenchidos. A primeira energia de ionização (E_1) do Zn é a mais elevada de toda a primeira série dos elementos de transição 906 kJ mol^{-1} com segunda energia de ionização = 1733 kJ mol^{-1} (apenas mais baixa que a E_2 do Cu), e terceira energia de ionização 3833 kJ mol^{-1} , a E_3 mais alta da série (JONES, 2002).

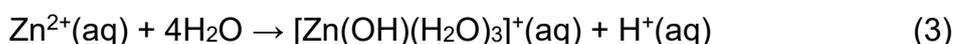
Esses dados contribuem para o entendimento da dificuldade de ionização e a estabilidade do Zn na forma de cátion bivalente, além da quase inviabilidade da formação de cátion trivalente. Contudo, Lee (1999) descreve que os elementos da família 12 da tabela periódica podem ser encontrados no estado de oxidação 1+, na forma de dímeros (mais comum para o Hg) e cita que em misturas de metal fundido já foi detectado o zinco na forma Zn_2^{2+} , monovalente e instável.

Lee (1999) ainda discorre que como o zinco não possui transições eletrônicas d-d, muitos dos compostos formados são brancos, e quando há ocorrência de cor é devida às transferências eletrônicas entre metal e ligante. Outra característica é a semelhança com os metais alcalinos-terrosos Ca e Mg, pela valência se situar no subnível s^2 , embora o zinco possua menor raio atômico que esses elementos, sendo menos reativo, com maior caráter covalente e com maior estabilidade na formação de complexos em relação aos cátions da família 2.

VOGEL et al. (2002), demonstram que metal zinco pode reagir com ácidos e com bases formando o íon Zn^{2+} , conforme equações 1 e 2, respectivamente:



Segundo Russel (1994), as soluções aquosas de sais de zinco tendem a ser ácidas pela hidrólise apresentada na equação 3. Já pela adição de base pode haver a precipitação de hidróxido de zinco (equação 4):



Por isso, a importância de controlar o pH no processo de síntese proposto, para evitar o excesso de íons H^+ livres e reduzir a precipitação do Zn^{2+} na forma de hidróxido, pois deverá estar disponível para complexação com a 8-HQ.

O zinco tem caráter anfotérico (reforçado pelas equações 1 e 2). Em solução usualmente forma complexos com número de coordenação 4 e espécies de geometria tetraédrica como: $[Zn(CN)_4]^{2-}$, $[Zn(C_2O_4)_2]^{2-}$, e $[Zn(NH_3)_4]^{2+}$, em geral menos estáveis em relação aos complexos de outros metais de transição (RUSSEL, 1994, p.1159).

3.2 Método de Precipitação Química para a Produção de Óxidos

O método de precipitação química e de coprecipitação para obtenção de materiais cerâmicos foi relatado por Segal et al. (1997) como um método convencional de obtenção desses materiais, partindo da precipitação de uma substância precursora, frequentemente um sal do metal desejado, com posterior decomposição do precursor para a formação do material final.

Raoufi (2013), empregou o método de precipitação para obtenção de ZnO, pela reação do nitrato de zinco ($Zn(NO_3)_2$) com carbonato de amônio ($(NH_4)_2CO_3$) usando como meio reacional o etanol, formando o carbonato de zinco ($ZnCO_3$) pouco solúvel, submetido a decomposição térmica em mufla a 550 °C por 4 h, obtendo ZnO.

Bedin (2014) e Cavasotto (2015) utilizaram como agente precipitante a 8-HQ na obtenção de material precursor para produção do óxido misto de alumínio e cério e óxido de cério (III) respectivamente, relatando que o processo de precipitação ocorre fundamentalmente duas etapas:

- a) Precipitação química, em via úmida para obtenção do material precursor, subdividida em: reação de precipitação, filtração, lavagem do precipitado e secagem para remoção do excesso de solvente no material;
- b) Calcinação, para formação do óxido.

A etapa de decomposição térmica para obtenção dos óxidos normalmente realizada em forno mufla em atmosfera de ar, em temperatura conforme o tipo de precipitado e óxido que se pretende obter. Uma vantagem da técnica de precipitação química em relação a outros métodos pode ser temperatura de decomposição. Os 8-hidroxiquinolinatos obtidos nos trabalhos de Bedin (2014) e Cavasotto (2015), apresentaram temperaturas finais de decomposição: 455 a 652 °C e 500 a 676 °C e

respectivamente, dependendo da taxa de aquecimento, pH e condições de obtenção. Tais temperaturas de trabalho são em geral inferiores a temperaturas de outros processos de obtenção de óxidos como no processo francês para obtenção do ZnO, no qual exige-se temperaturas acima dos 1000 °C de acordo com Moezzi et al. (2012).

A precipitação química também é um método difundido para a determinação de íons metálicos que resultam em óxidos (gravimetria), na qual encontra-se fundamentação na química analítica. Assim, Harris (2011) cita algumas características desejáveis no processo de precipitação: o produto deve ter baixa solubilidade, facilmente filtrável, puro, e preferencialmente de composição conhecida. Deve-se ter o controle do processo para reger o tamanho do cristal, pois a formação de grandes cristais evita a adsorção de substâncias contaminantes e facilita a filtração. Tal cristalização ocorre em duas etapas: nucleação aleatória, e crescimento da partícula formando os aglomerados.

No caso da gravimetria do Zn^{2+} , Vogel (1981) traz uma rota de precipitação com o ácido quinárdico, derivado da quinolina, embora com esse quelante possa haver coprecipitação de íons tais como Cd^{2+} , Cu^{2+} , Fe^{3+} e Cr^{3+} . Com ditizona (azo-composto) apenas metais nobres interferem na precipitação do Zn^{2+} como Cu^{2+} , Hg^{2+} , Ag^+ , Au^+ e Pd^{2+} .

Higson (2009) e Harris (2011) ainda citam algumas condições que auxiliam a obtenção de grandes cristais no processo de precipitação:

- a) evitar soluções muito concentradas, pois o excesso de soluto torna a nucleação muito rápida e agregação lenta;
- b) elevação da temperatura para aumentar a solubilidade do soluto e reduzir a supersaturação da solução;
- c) adição lenta do agente precipitante com intensa agitação da mistura para evitar gradientes de concentração em zonas do reator;
- d) manter volume de solução relativamente alto para que as concentrações das espécies químicas sejam pequenas.
- e) controle do pH para auxiliar a estabilidade do produto.

Além da 8-HQ, encontram-se descritos na literatura o emprego de outros agentes precipitantes orgânicos capazes de gerar compostos de coordenação com íons metálicos. Higson (2009) descreve o emprego da dimetilglioxima (DMG) e da própria 8-hidroxiquinolina como agente precipitante de íons metálicos.

Higson (2009) ainda descreve que o emprego da 8-HQ oferece uma rota alternativa para a precipitação de íons metálicos e formar 8-hidroxiquinolinatos, isso com a dependência do pH devido a desprotonação da 8-HQ durante o processo de quelação.

Segundo Skoog et al. (2005) além do próprio Zn^{2+} , também podem ser precipitados pela 8-HQ o Al^{3+} , UO_2^{2+} e Mg^{2+} . Harris (2011) estende essa aplicação aos íons de Cu^{2+} , Cd^{2+} , Pb^{2+} , Fe^{3+} , Bi^{3+} , Ga^{3+} , Th^{4+} , Zr^{4+} , e TiO^{2+} . De qualquer forma, o método deve ser seletivo o bastante para evitar íons interferentes no processo, podendo ser feito pelo ajuste do pH.

3.2.1 Características da 8-Hidroxiquinolina (8-HQ)

Existem alguns sinônimos para designar a 8-hidroxiquinolina (C_9H_7NO), como 8-quinolinol NIST (2017) ou simplesmente oxina Higson (2009). Por conveniência, como já citada, aparecerá frequentemente a sigla 8-HQ.

Segundo Morita (2007), a 8-HQ é um reagente sólido pouco insolúvel em água fria, mas solúvel a quente, sendo um reagente sensível à luz e ao ar. A solução pode ser preparada em meio amoniacal, ou em solventes orgânicos, exemplo: ácido acético, solução alcoólica, acetona e clorofórmio.

Conforme figura 2-A, a molécula da 8-HQ possui dois anéis aromáticos condensados e os vetores polares deslocados no sentido dos átomos mais eletronegativos, nitrogênio e oxigênio (figura 2-B).

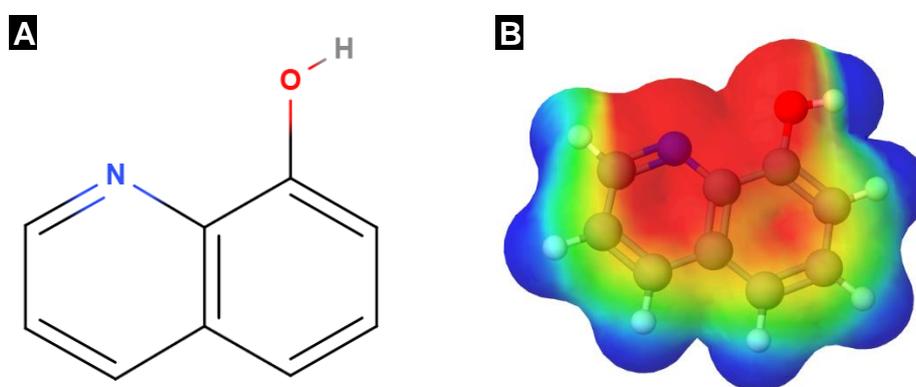
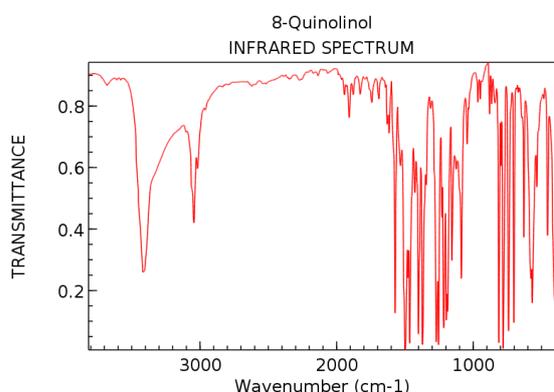


Figura 2 – A: fórmula estrutural da 8-HQ; B: densidade eletrônica da 8-HQ
Fonte: Autoria própria, desenhada em Molview (GitHub Inc., 2018).

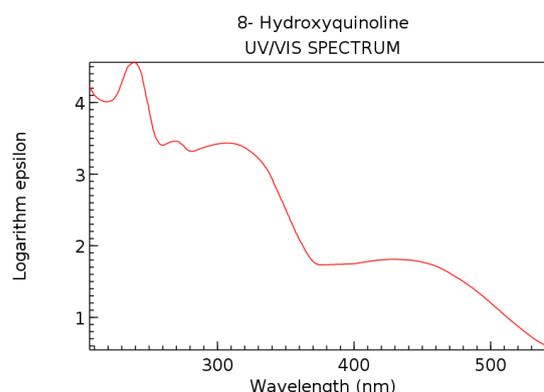
No primeiro anel aromático existe a presença de um heteroátomo de nitrogênio no qual possui um par de elétrons livres capaz de estabelecer ligações covalentes coordenadas. No segundo anel, na posição 8, tem-se a presença da oxidrila que caracteriza a função orgânica fenólica.

O espectro na região do infravermelho da 8-HQ revela as bandas de absorção características em 3400 cm^{-1} atribuída ao estiramento O-H do agrupamento fenólico; em 1600 , 1580 , 1500 e 1450 cm^{-1} (4 bandas) para C=C em aromáticos; as bandas em 1340 e 1250 cm^{-1} das ligações C-N em aromáticos; em 1200 cm^{-1} típica de fenóis; e as bandas abaixo de 1000 cm^{-1} referente as ligações C-H em aromáticos, conforme figura 3. Essas características da 8-HQ são importantes para ajudar a desvendar as bandas do complexo gerado. Além disso pode-se verificar a presença indesejada de quelante residual no material precursor caso bandas exclusivas da 8-HQ aparecem nos espectros dos quelatos. Já o espectro UV-Vis característico da 8-HQ mostra banda de absorção em 220 nm referente aos anéis aromáticos (figura 4).



NIST Chemistry WebBook (<http://webbook.nist.gov/chemistry>)

Figura 3 – Espectro na região do infravermelho para a molécula da 8-HQ
Fonte: NIST (2017).



NIST Chemistry WebBook (<http://webbook.nist.gov/chemistry>)

Figura 4 – Espectro do UV-Vis para a molécula da 8-HQ
Fonte: NIST (2017).

Rajasekaran et al. (2010) realizaram a caracterização espectral e térmica de cristais de 8-HQ. Os espectros de infravermelho e UV-Vis corroboram com os espectros do banco de dados NIST (2017). Além disso, pela análise DTA os autores determinaram o ponto de fusão da 8-HQ em $76,8\text{ °C}$ e pela técnica TGA que 98% de sua massa é perdida em uma faixa de temperatura de 150 a 240 °C , devido à evaporação e decomposição da molécula.

3.2.2 Produção de 8-hidroxiquinolinatos

Na literatura, encontram-se trabalhos sobre produção de 8-hidroxiquinolinatos de vários metais como descrito por Guerreiro et al. (1999). Encontra-se estudos com os metais alcalinos-terrosos Sr^{2+} e Mg^{2+} (GUERREIRO et al., 2002), Ribeiro et al. (1999) com Cu^{2+} , Zn^{2+} e Cd^{2+} , e Crespi et al. (2003) com Ti^{4+} , Zr^{4+} e Pb^{2+} . Esses artigos salientam que as condições de obtenção dos quelatos pode ser influenciada pelo pH e pelo meio reacional, assim como o comportamento térmico é afetado pelos parâmetros de síntese.

Tratando especificamente do 8-hidroxiquinolinato de zinco que será o precursor para obtenção do ZnO, já na década de 50 Merritt et al. (1954) publicou um estudo sobre a estrutura do bis(8-hidroxiquinolinato)zinco(II) di-hidratado sintetizado por meio da 8-HQ dissolvida em ácido acético com um sal de zinco. Macroscopicamente apresentou-se como um pó amarelo claro com densidade de $1,682 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ e estrutura microscópica octaedral.

Levando-se em consideração as propriedades, a 8-HQ tem a facilidades de desprotonação em solução, dando origem ao íon 8-hidroxiquinolinato que será designado pela sigla hq (figura 5), cuja densidade eletrônica é capaz de atrair cátions tal qual o Zn^{2+} .

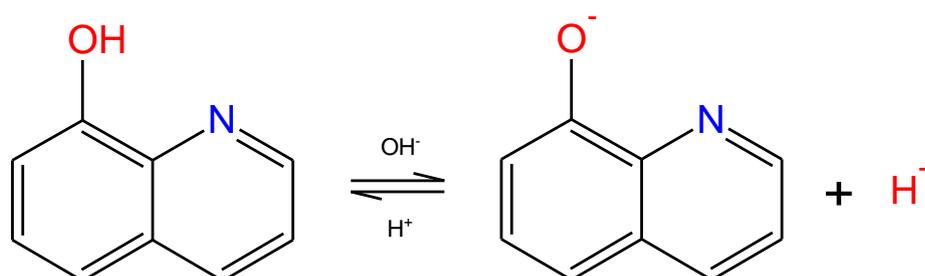


Figura 5 – Equilíbrio da molécula 8-HQ com o íon quinolinato
 Fonte: Autoria própria, desenhada em ACD/Labs, 2017.

Em meio ácido, existe a presença de íons H^+ em solução, interferindo na desprotonação da 8-HQ mantendo-a parcialmente ionizada na forma de hq. Já o meio básico, proporcionará a competição entre os íons OH^- e o hq pelo íon Zn^{2+} na etapa de formação do complexo, simultaneamente precipitando o hidróxido de zinco. Tudo depende das constantes de formação do complexo (K_f) conforme equações 5 – 8, que

provavelmente se dê em etapas (SHRIVER et al., 2008, p.514), e do produto de solubilidade (K_{ps}) do hidróxido (CUNHA et al., 2013).

$$K_{f1} = \frac{[[Zn(C_9H_6NO)]^+]}{[Zn^{2+}] \cdot [(C_9H_6NO)^-]} \quad (5)$$

$$K_{f2} = \frac{[Zn(C_9H_6NO)_2]}{[[Zn(C_9H_6NO)]^+] \cdot [(C_9H_6NO)^-]} \quad (6)$$

$$\beta = K_{f1} \cdot K_{f2} \quad (7)$$

$$K_{ps} = [Zn^{2+}] \cdot [OH^-]^2 = 3 \cdot 10^{-16} \quad (8)$$

As constantes de formação dos quelatos dependem do meio reacional que a 8-HQ será dissolvida. A julgar pelos valores relatados por Oliveri e Vecchio (2016), as constantes possuem valores elevados o suficiente para que o íon 8-hidroxiquinolinato prevaleça nas ligações com Zn^{2+} em relação ao íon OH^- .

AZEREDO et al. (1996) empregaram a 8-HQ imobilizada em sílica em técnicas de pré-concentração de íons metálicos para análises instrumentais. Nesse trabalho os autores descrevem que a 8-HQ, tem boa seletividade para metais de transição e é estável em uma faixa de pH de 0 a 9, funcionando bem em meio salino, em acetona, ácido acético, clorofórmio e benzeno.

A temperatura também é um fator importante no controle nos processos de complexação e de precipitação, pois o aumento da temperatura eleva a solubilidade da espécie química de interesse e permite uma precipitação mais controlada, assim como é necessária constante agitação, para evitar zonas de concentração de reagentes e gradiente de temperatura no sistema (HARRIS, 2011). Temperaturas muito elevadas poderiam culminar na evaporação do solvente e conseqüentemente alteraria a concentração da solução inicial de nitrato de zinco.

Se a reação do Zn^{2+} (bivalente) com o ligante hq ocorrer de forma estequiométrica, espera-se a formação de um complexo com dois ligantes 8-hidroxiquinolinato conforme reação representada na figura 6:

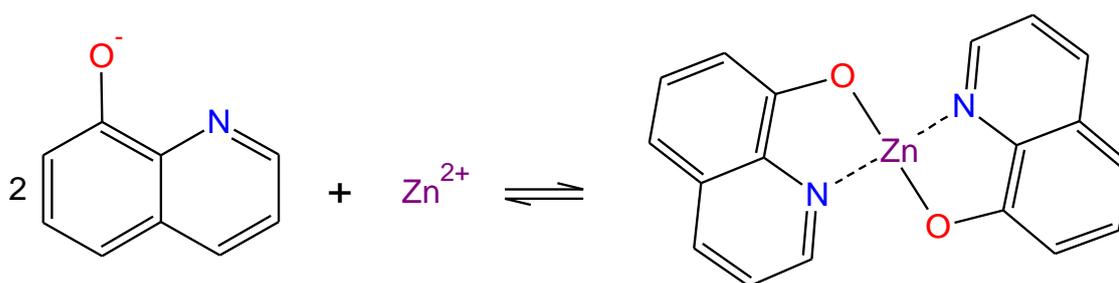


Figura 6 – Reação de complexação do íon zinco com a 8-HQ
 Fonte: Autoria própria, desenhada com ChemSketch (ACD/Labs Inc., 2017).

A figura 7 mostra a estrutura espacial do bis(8-hidroxiquinolato)zinco(II) - $Zn(hq)_2$ otimizada como o auxílio do *software chemsketch free version* e percebe-se uma torção entre os dois ligantes hq pela repulsão eletrônica entre as nuvens geradas pelos átomos de nitrogênio e oxigênio.

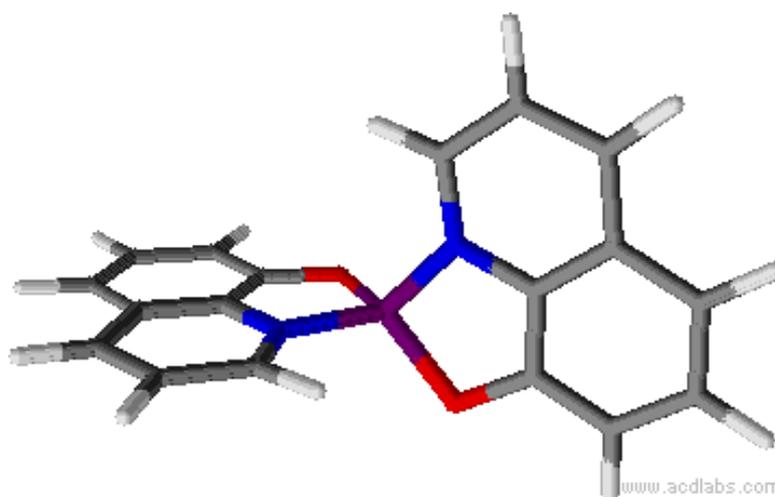


Figura 7 – Estrutura espacial otimizada do $Znhq_2$. Carbono (cinza escuro); nitrogênio (azul); oxigênio (vermelho); zinco (roxo); Hidrogênio (cinza claro)
 Fonte: Autoria própria, desenhada com ChemSketch (ACD/Labs Inc. (2017).

Khakhlary e Baruah (2015) também estudaram a formação de complexos de zinco com 8-hidroxiquinolina. Os autores realizaram as sínteses a partir de cloreto e brometo de zinco com 8-HQ preparada em metanol, obtendo um precipitado branco, filtrado e recristalizado variando os solventes: DMF, DMA, DMSO, água e 3-metilpiridina. Quando em solventes orgânicos, houve a formação de *clusters* tetranucleares, compostos agregados com 4 centros metálicos de Zn, representados por $[Zn_4(hq)_6X_2] \cdot (\text{solvente})_2$, em que X representa o halogênio ligado.

Ainda foi relatada a aderência do solvente no *cluster* e diferentes graus de hidratação. Em meio aquoso, pelo equilíbrio hidrolítico da água com cloreto de zinco formou-se o composto $(hq)_2[ZnCl_4]$. Usando a 3-metilpriridina (3mepy) originou-se o complexo $[Zn(hq)_2(3mepy)] \cdot [Zn(hq)_2(3mepy)_2] \cdot 3H_2O$ na etapa de recristalização. Esse trabalho mostra um pouco de como as condições do meio interferem no complexo obtido.

Juiz et al. (1997) realizaram estudos de decomposição térmica de 8-hidroxiquinolinatos. Os autores preparam uma mistura aquosa contendo sais de Zn, Mg, Pb e Nb_2O_5 , reagindo-se com excesso de uma solução 5% de 8-HQ (em ácido acético 12%), posteriormente neutralizada com hidróxido de amônio, sendo o precipitado coletado por filtração, lavado com água e seco ao ar por 25 h, armazenados posteriormente em dessecador. Em se tratando especificamente dos resultados para o zinco, as análises revelaram a formação do composto bis(8-hidroxi-quinolato)zinco(II) di-hidratado representado pela fórmula $Zn(C_9H_6NO)_2 \cdot 2H_2O$.

As análises de TGA e DTG em atmosfera de ar sintético revelaram perda de massa em três etapas:

- a) a primeira atribuída à desidratação do composto a 150 °C coerente com o pico endotérmico em 140°C da DSC;
- b) a segunda sugere a decomposição de 350 a 460 °C em concordância com os picos de DSC: exotérmico em 400 °C e endotérmico a 410 °C atribuídos a um processo quase simultâneo de oxidação parcial do ligante e a evaporação do mesmo;
- c) a terceira perda de massa entre 460 e 600 °C atribuída a pirólise final do ligante conforme pico exotérmico do DSC em 440 °C; o produto final conforme os cálculos matemáticos sugerem o resíduo de ZnO com estabilização da massa a partir dos 600 °C.

Na DSC ainda apareceram os picos em 195 °C atribuído à recristalização do composto após a perda de água e em 350 °C devido a fusão do complexo anidro (JUIZ et al., 1997).

Segundo Jones (2002), em sínteses de complexos realizadas em meio aquoso envolvem a reação de solvatação do íon metálico. A esse processo está associada a liberação de energia, denominada entalpia de hidratação favorecida inclusive por condições entrópicas de destruição da rede cristalina do sal a ser

dissolvido. Dentre os metais de transição o Zn possui a terceira maior entalpia de dissolução (exotérmica), considerando os cátions bivalentes.

Ribeiro et al. (1999), discorrem sobre a preparação e decomposição térmica de quelatos de Cu, Cd e Zn (três metais facilmente obtidos no estado de oxidação 2+) em soluções de pH 5 e 9. Os autores observaram que, em pH ácido, os compostos obtidos apresentavam ligantes não coordenados na rede cristalina, além disso, a coloração dos compostos em pH ácido era menos intensa que em pH básico provavelmente por menor interação entre metais e ligantes.

No caso do zinco, Ribeiro et al. (1999) utilizaram volumetria de complexação, análises térmicas, DRX e análise elementar para determinar que os compostos de Zn obtidos eram o $Zn(C_9H_6ON)_2 \cdot (C_9H_7ON)_{0.6} \cdot 2.5H_2O$ (não estequiométrico) para pH ácido e $Zn(C_9H_6ON)_2 \cdot 2H_2O$ (di-hidratado) para pH básico, reforçando que as condições de obtenção podem modificar a característica e estequiometria do material precursor.

Quando Ribeiro et al. (1999) realizaram suas pesquisas, objetivavam prioritariamente o estudo do comportamento térmico e formação dos complexos metálicos. Entretanto, observa-se no trabalho que os produtos finais das decomposições térmicas por TGA geravam os óxidos metálicos. Por isso a ideia de estender essa pesquisa na direção da obtenção do óxido de zinco, passo não realizados por tais pesquisadores.

Além do mais, sabe-se que quanto maior a temperatura do processo, maior será o gasto energético no processo, impactando em custos. Isso indica que o processo proposto de obtenção do óxido via complexo metálico pode ser uma alternativa interessante em termos de consumo de energia.

3.3 Características do ZnO

Segundo Jones (2002) os óxidos são compostos binários contendo um elemento químico ligado ao oxigênio como átomo mais eletronegativo, e no caso de óxidos metálicos as atrações são eletrostáticas formando ligações de caráter predominantemente iônico. O único óxido estável para o zinco é o óxido de zinco II.

Brown et al. (2005) classificam os óxidos de metais como materiais cerâmicos, definido como compostos inorgânicos, sólidos, não-metálicos, cristalinos ou não.

Os autores ainda discutem que durante o processamento, em geral, as cerâmicas desenvolvem aleatoriamente microfissuras e lacunas sendo esses defeitos responsáveis por rachaduras e quebras. Para reduzir esses efeitos negativos devem ser produzidas partículas puras, uniformes e em escala nanométrica.

O óxido de zinco na forma de mineral zincita (ZnO) é insolúvel em água e solúvel em ácidos e bases. É relativamente barato e pouco tóxico Costa et al. (2007). Segundo Madalossi (2012), o ZnO pode apresentar 3 estruturas cristalinas:

a) tipo wurtzita, a forma mais estável à temperatura ambiente com sistema cristalino hexagonal (figura 8);

b) tipo zinco-blenda, de estrutura cúbica (figura 9), também conhecida como esfalerita, obtida quando o ZnO cresce sobre um substrato também de estrutura cúbica;

c) tipo NaCl (sal de rocha), mais rara, obtida sob altas pressões.

Essas estruturas do ZnO são semelhantes as descritas por Lee (1999) e University of Liverpool (2018) para o sulfeto de zinco. São estruturas iônicas do tipo AX (Zn^{2+} e O^{2-}). As figuras 8 e 9 sugerem um arranjo tetraédrico em que cada íon Zn^{2+} é rodeado por 4 íons O^{2-} , sendo o número de coordenação A:X, 4:4.

O ZnO classifica-se como um semicondutor cristalino, isso significa que a condutividade elétrica do material aumenta com elevação da temperatura. Para melhoria das propriedades de condução comumente utilizam-se processos de dopagem, ou seja, a adição de pequenas quantidades de outra substância no retículo cristalino do material, (RUSSEL, 1994). Conforme Feng (2012), esse semicondutor (família II-VI da tabela periódica) em geral é não estequiométrico, devido a presença de defeitos nativos que podem ser gerados pela formação de vacâncias de oxigênios.

De acordo com Lee (1999, p. 429) à temperatura ambiente, o ZnO é um pó branco e se torna amarelo quando aquecido. O aparecimento da cor se deve justamente ao aumento nas vacâncias de oxigênio. Outra característica importante é que o ZnO pode sublimar, sugerindo certo caráter covalente.

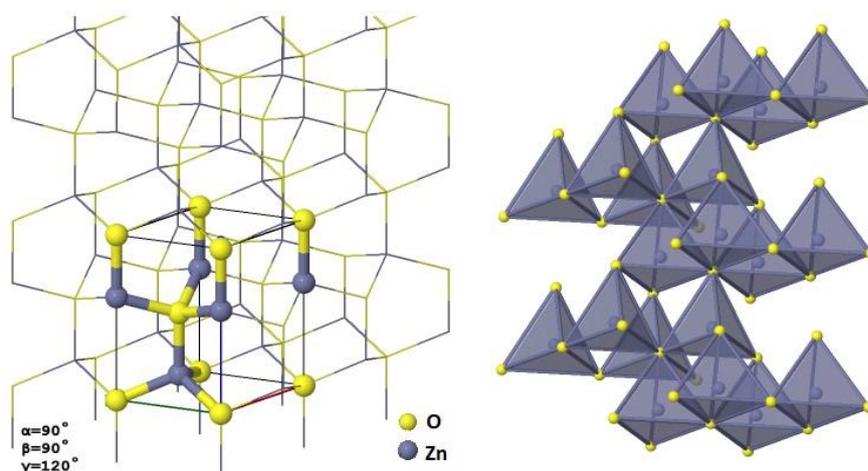


Figura 8 – Representação da estrutura hexagonal do ZnO tipo wurtzita
Fonte: Adaptado de University of Liverpool (2018).

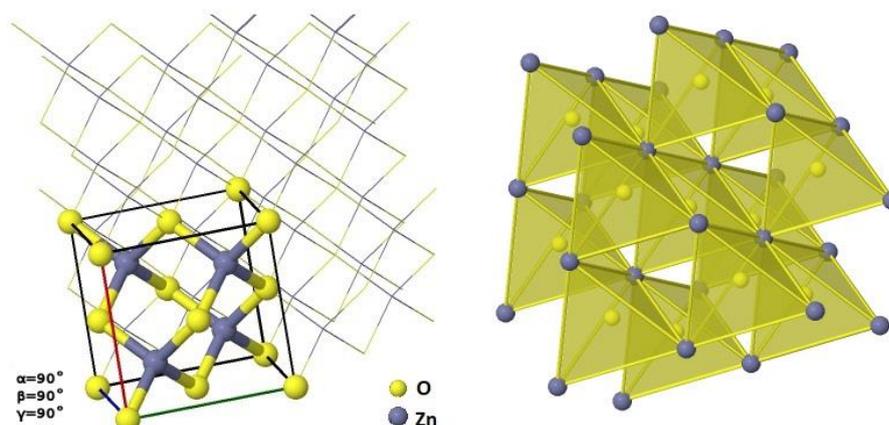


Figura 9 – Representação da estrutura cúbica do ZnO tipo zinco-blenda
Fonte: Adaptado de University of Liverpool (2018).

Wang (2004) publicou uma revisão das propriedades do ZnO. Segundo o autor, o ZnO é um material único, por exibir simultaneamente semicondutância e propriedades piezoelétricas (propriedade de produzir uma tensão elétrica pela aplicação de pressão). As propriedades fotoluminescentes incluem um *band-gap* de 3,37 eV, e emissões na região UV (386 nm), azul (440 nm) e verde (510 nm) do espectro eletromagnético.

A morfologia do óxido de zinco em escala nanométrica pode apresentar as mais diversificadas formas como: placas, grades, poliedros, prismas hexagonais, agulhas e tubos, dependendo das condições específicas de processamento e método de obtenção (MOEZZI et al., 2012).

Esse conjunto de propriedades e características que permite tantas aplicações do ZnO, desde a microeletrônica até a indústria farmacêutica.

3.4 Trabalhos sobre a produção de ZnO

Segundo Nunes (2010), a maioria dos processos de obtenção de ZnO possuem inconvenientes envolvendo tempo de reação, toxicidade, catalisadores de alto custo, além de resultados pobres em alguma característica que influencia a aplicação do produto.

Um dos critérios de escolha de um determinado método poderia ser justamente a aplicação. Mas, seja qual for o processo, busca-se alto rendimento de conversão e baixo custo. Também é possível notar, a junção de métodos para melhor eficiência na obtenção do ZnO como citado por Madalossi (2012), principalmente quando envolve a formação de filmes.

Conforme Moezzi et al. (2012) o processo industrial mais utilizado é o processo francês (*french process*), também denominado como método indireto. Esse processo foi desenvolvido ainda no século XIX, inicialmente para aplicação como pigmento. Nesse, o material precursor é o zinco na forma metálica, colocado em um cadinho fechado a uma temperatura de 1.230 a 1.270 °C (ponto de ebulição 907 °C). Quando o cadinho é aberto, o zinco no estado de vapor que está sob pressão reage rapidamente com o ar atmosférico presente no reator, tornando-se óxido. As vantagens desse método são a grande velocidade de produção em larga escala e a possibilidade do uso de Zn com 99,95% de pureza até escórias de fundição. As desvantagens residem nas características pouco uniformes do produto formado não permitindo qualquer aplicação, inclusive pelo fato que a pureza do ZnO depende diretamente da pureza do Zn utilizado. É possível a obtenção de óxido de zinco com partículas de 30 a 2.000 nm e área superficial varia de 3 a 12 m² g⁻¹. As aplicações dadas a esse processo podem ser como aditivo da indústria da borracha e pigmento.

Charinpanitkul et al. (2012) relatam que existem muitos esforços no sentido de desenvolver técnicas alternativas para a produção de nanopartículas de ZnO com características e condições controladas. Os autores ainda citam que em escala nano a maior parte dos processos são feitos via úmida, mas que para uma grande produção ainda predomina o processo francês no qual não se pode controlar adequadamente as condições do processo. Por isso, eles estudaram em seu artigo uma modificação com o controle do fluxo e da razão de alimentação O₂/N₂. Foram testadas as razões: 0/1.000, 10/1.000, 20/1.000 e 20/2.000 em mL min⁻¹. ZnO com características mais

uniformes e menor partícula foram obtidos na razão 10/1.000 com partículas tetrapodais uniformes em tamanho. Com a razão 20/1.000, as partículas foram uniformes embora em tamanho maior. Isso porque em na razão zero/1.000 parte do Zn vaporizado não é oxidado, como relatada a presença de partículas acinzentadas além serem extremamente irregulares. Na razão 20/2.000, ou seja, aumento do fluxo, ocorreu uma oxidação parcial. Segundo os autores um aumento no fluxo de N₂ diminui o tempo de residência do Zn na zona de reação do reator.

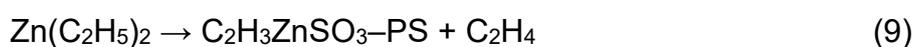
Outro processo pirometalúrgico conhecido é o método americano citado por Moezzi et al. (2012), ou método direto, pois permite o uso de minérios, lamas, escórias ou outras formas oxidadas de zinco que precisam ser reduzidas a Zn metálico, e isso se faz com o uso de materiais carbonáceos e alta temperatura (em torno de 1.100 °C) para posteriormente ocorrer a oxidação do Zn de forma análoga ao método francês. Uma tarefa difícil é prever as características do ZnO obtido no processo americano, pois a matéria-prima de entrada varia muito, e normalmente contém os contaminantes Cd e Pb. A área superficial normalmente menor que no processo francês, de 1 a 3 m² g⁻¹, além do inconveniente dos gases de combustão.

Moezzi et al. (2012) ainda citam o processo de *spray*-pirólise, no qual o material precursor consiste em uma solução aquosa de um sal de zinco (acetato, carboxilato, nitrato ou sulfato), conduzida a um atomizador pressurizado que transforma a solução em pequenas gotículas para depois ser decomposta termicamente em uma torre ou superfície de aquecimento (em temperaturas menores que no processo francês e americano, de 500 a 850 °C). A seleção do precursor depende de custo do sal, temperatura de decomposição, toxicidade e solubilidade. Em geral, quanto mais concentrada a solução e maior a temperatura necessária a esse processo e menor a área superficial obtida. O ZnO produzido por *spray*-pirólise é mais homogêneo, com tamanho de partícula uniforme e maior área superficial (normalmente, > 12 m² g⁻¹) se comparado com os outros métodos pirometalúrgicos.

Silva et al. (2014) também utilizaram o método de *spray*-pirólise com uma modificação: a pulverização do precursor (solução de Zn(C₂H₃O₂)₂) foi assistida por ultrassom e tratamento térmico. O objetivo dos autores era a investigação das propriedades ópticas e estruturais de filmes de ZnO. O que se destaca nesse trabalho é a importância do controle de temperatura no processo. Foram testadas temperaturas de 400 e 450 °C, e melhores resultados foram obtidos a 400 °C, pois os autores

sugerem uma degradação prematura do precursor em temperatura mais elevada.

Grassi et al (2004) utilizaram o método de deposição de valor organometálico (MOCVD) para obtenção de filmes de ZnO, utilizando como precursor o dietilzinco ($\text{Zn}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$) que se deposita sobre um substrato polimérico de poliestireno sulfonatado ($\text{PS-SO}_3\text{-H}$) a uma temperatura de 100 a 200 °C. Em seguida, tendo como atmosfera de O_2 , argônio como gás de arraste e aplicação de radiação UV (280 nm), ocorre a degradação do precursor e formação do ZnO incorporado ao substrato, de acordo com as equações 9 e 10:



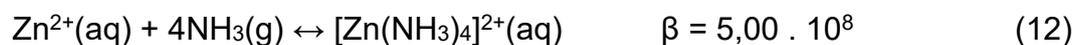
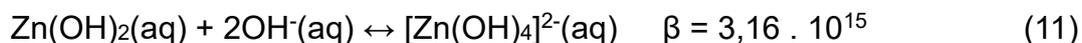
A morfologia formada apresentou estrutura hexagonal e as análises de DRX revelaram a formação da estrutura tipo wurtzita, sem a presença de picos de outras espécies, indicando a completa conversão do precursor no ZnO e atestando a técnica MOCVD como adequada para formação de filmes de ZnO (GRASSI et al, 2004).

Addonizio et al. (2014) utilizaram o processo sol-gel na obtenção de filmes de ZnO depositados em substrato de vidro estudando a influência do pH nas características do material. Os autores observaram que o *band-gap* foi maior quando sintetizado em pH mais elevado assim como o material foi mais cristalino, com morfologia mais uniforme e material poroso.

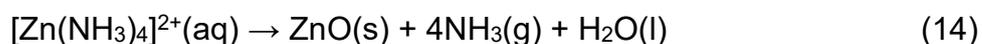
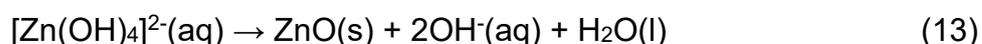
Kathalingam et al. (2010) testaram o método de deposição por banho químico (CBD), com o precursor de acetato de zinco e etilenodiamino em temperatura de 30 a 60 °C em pH de 8 a 11, com substratos de vidro, zinco metálico e placa de SnO_2 . Melhores resultados foram obtidos como o substrato de Zn, em temperaturas acima de 50 °C e pH de 9,5 a 10,5. A dificuldade nesse método é a remoção do solvente.

Cunha et al. (2013) utilizaram o processo hidrotermal para síntese do ZnO. Os autores partiram do ZnCl_2 com NH_4OH em pH = 10,5. A solução foi levada a uma autoclave a 90 °C em diferentes tempos (4 a 16 h), contendo o substrato de vidro com uma camada de SnO_2 dopado com flúor, fixado em teflon parcialmente submersa. Nessas condições foi obtido ZnO no formato de tubos hexagonais com paredes de 50 nm de espessura e diâmetro externo de 550 nm. Segundo os autores nas condições de pH = 10,5 ocorre a formação de 2 complexos (equações 11 e 12) que atuarão como

precursores embora pela constante de formação, o íon tetrahidroxizincato seja mais estável do que o tetraaminzinco(II).



Após tratamento térmico da solução, ocorre a degradação dos complexos e fixação do ZnO no substrato conforme equações 13 e 14:



As análises de DRX revelaram uma única fase estrutural de ZnO tipo wurtzita e ainda se afirma que o substrato serve como modelo, mas não interfere na direção de crescimento nem na fase estrutural do ZnO obtido, mas sim as concentrações das espécies envolvidas. Em 4 horas de processo já foi possível observar a formação dos nanotubos. Em tempos superiores houve competição entre os processos de dissolução e deposição de Zn^{2+} , alterando o formato dos tubos com um estreitamento no topo dos tubos (CUNHA et al., 2013).

Barros et al. (2006) aplicaram o método Pechini para obtenção de ZnO com temperaturas de calcinação de 500, 600, 700, 800 e 900 °C. Pela integração das áreas dos picos nos difratogramas de raios X, calcularam e obtiveram grau crescente de cristalinidade com aumento da temperatura (47,7% a 500 °C e 73,0% a 900 °C). Os espectros de infravermelho a 500 °C revelaram 2 picos a 490 e 1.044 cm^{-1} atribuídos a ligação Zn-O e ao grupo acetato respectivamente, e 2 pequenas bandas próximo de 2.360 cm^{-1} atribuído a CO_2 e agrupamentos OH. Em 700 °C os agrupamentos acetato ainda estava presente, com total eliminação dos grupos orgânicos a partir de 800 °C.

Costa et al. (2007) também utilizaram o método Pechini para a produção de ZnO em pó, realizando caracterização estrutural e morfológica por DRX, MEV e BET. Na síntese do precursor polimérico foi empregado etilenoglicol e ácido cítrico e o íon zinco proveniente da reação de ZnO com ácido nítrico. Os autores testaram calcinações a 500 e 700 °C por 1 h, e proporções de ácido cítrico/cátion metálico de 2:1 e 6:1. As análises por DRX avalizam que em todas as amostras a forma cristalina

obtida foi a hexagonal. Pelo alargamento dos picos de reflexão nas misturas mais diluídas, os autores concluíram que isso favorece a obtenção de cristais diminutos. O aumento da temperatura ocasionou redução na largura dos picos de ZnO indicando aumento do tamanho de partícula, variando de 16 a 48 nm.

Costa et al. (2007) ainda citam que maior área superficial encontrada pelo método BET, foi em temperatura de 500 °C, com amostra na diluição 6:1 (25,2 m² g⁻¹) e em temperatura alta e amostra concentrada a mais baixa (5,31 m² g⁻¹), o que significa a tendência de melhores resultados com amostras diluídas e baixas temperatura de calcinação. As micrografias indicaram a formação de aglomerados com morfologia irregular de tamanho entre 1 µm e 15 µm, constituído por partículas bastante finas, abaixo de 50 nm. Ainda foram realizadas análises de infravermelho e para todas as amostras indicaram uma banda de 700 a 400 cm⁻¹ referente a ligação Zn-O e uma banda entre 3640 e 3250 cm⁻¹ atribuída ao estiramento N-H.

O que se pode considerar sobre esses trabalhos é a importância no controle dos processos pois existe uma relação direta entre os parâmetros estabelecidos na rota sintética e características do material obtido.

4 METODOLOGIA

Os complexos de zinco com a 8-hidroxiquinolina (8-HQ) foram sintetizados utilizando dois meios reacionais: ácido acético e acetona, e em dois pH finais: 5 e 9, resultado em 4 amostras: pH 5 em ácido acético, pH 5 em acetona, pH 9 em ácido acético e pH 9 em acetona, codificadas como Znhq₂-52, Znhq₂-53, Znhq₂-92 e Znhq₂-93 respectivamente. As etapas seguiram o fluxograma da figura 10:

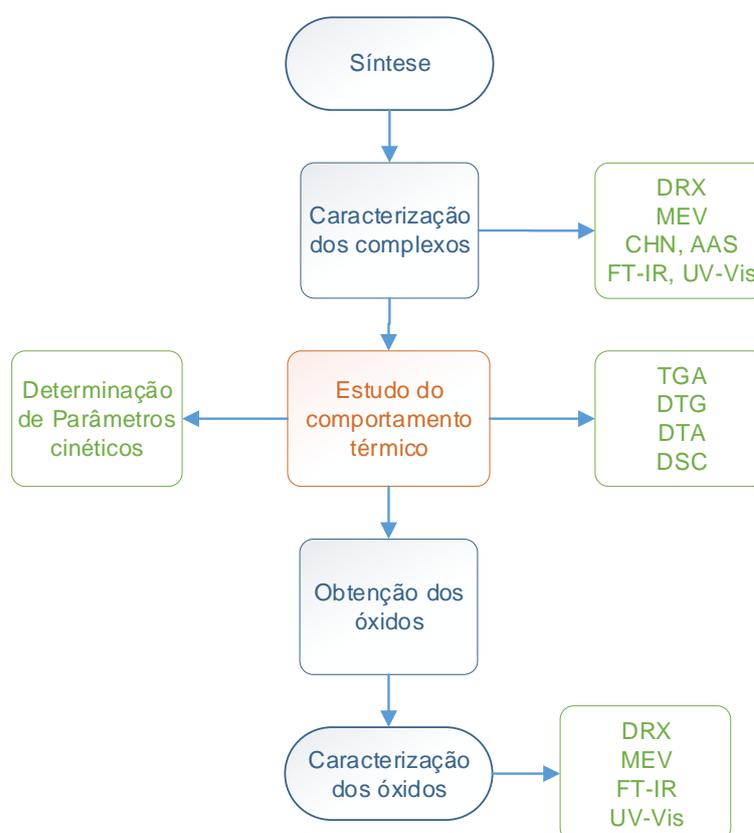


Figura 10 – Fluxograma do desenvolvimento experimental da pesquisa
Fonte: Autoria própria.

Após a síntese, foi realizada a caracterização e o estudo do comportamento térmico dos complexos obtidos. Com os dados das curvas TGA e DTA foram definidos os parâmetros para obtenção dos óxidos. A parte final consistiu na caracterização do ZnO.

4.1 Síntese dos Complexos

Diretamente em um béquer, foram colocados aproximadamente 11,0 g de 8-HQ marca Vetec, dissolvida com agitação constante nos solventes: a) solução aquosa de ácido acético (1:1, v/v) preparado com reagente Alphatec 98,5% de pureza; b) acetona P. A. Reatec 99,5% em quantidade mínima para a dissolução. Em outro béquer foram adicionados aproximadamente 9,8 g de nitrato de zinco tetrahidratado ($\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) Alphatec 98,5% de pureza dissolvido em 50 mL de água destilada e vertido sobre a solução de 8-HQ. Adicionou-se, gota a gota, solução aquosa de hidróxido de amônio 10%v/v (preparado com reagente Alphatec 28,2%) até o ajuste do pH conforme o caso, 5 ou 9 utilizando-se para controle o medidor de pH Hanna HI 2221. O fluxograma da síntese está ilustrado na figura 11.

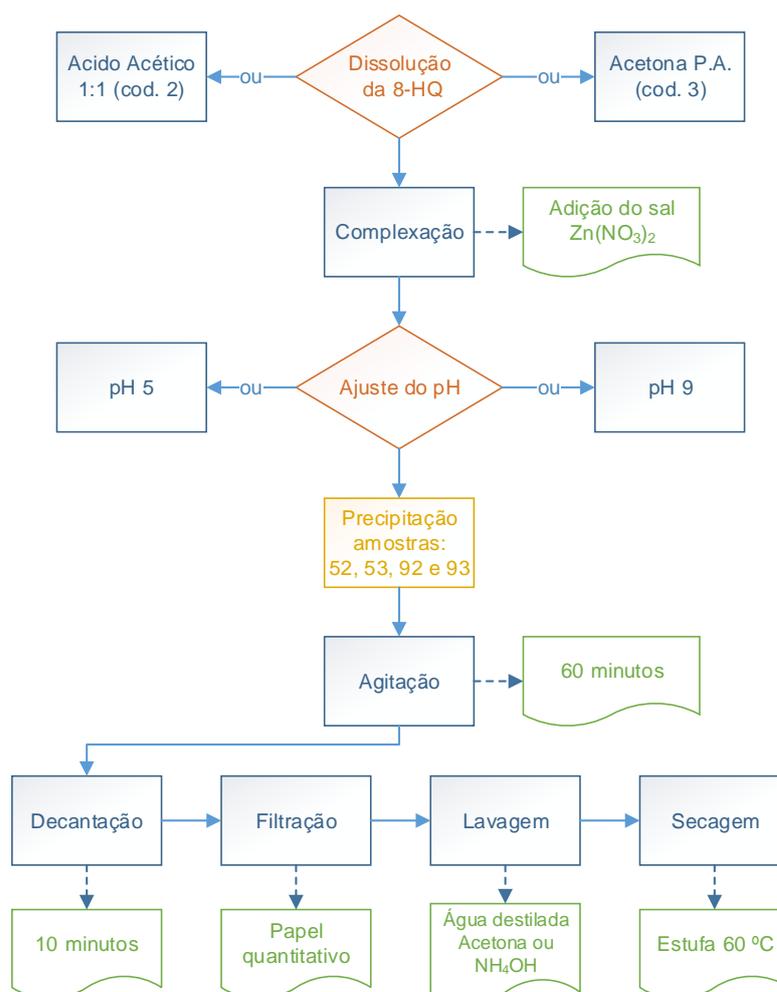


Figura 11 – Fluxo geral das sínteses dos complexos precursores do ZnO
 Fonte: Autoria própria.

Após ajuste do pH e precipitação dos complexos, o material foi mantido sob agitação constante por 60 minutos. Depois deste período o precipitado permaneceu no béquer para decantação por 10 min. Em seguida, realizou-se a filtração em papel de filtro quantitativo 25 µm e o material retido lavado até a clarificação do filtrante como reflexo da saída do excesso de 8-HQ amarelada. A solução de lavagem do precipitado seguiu a tabela 1.

Tabela 1 – Solução de lavagem dos complexos na etapa de filtração

Codificação	pH	Meio reacional	Solução de lavagem
Znhq ₂ -52	5	Ácido acético (2)	Água destilada
Znhq ₂ -53	5	Acetona (3)	Acetona
Znhq ₂ -92	9	Ácido acético (2)	Hidróxido de amônio 1:10
Znhq ₂ -93	9	Acetona (3)	Acetona

Fonte: Autoria própria

Recolhidos, os filtrados foram colocados em estufa para secagem a 60 °C por 12 h. O pó obtido foi triturado e homogeneizado em almofariz de ágata, levado a nova secagem em estufa por 12 h a 60 °C, quando as amostras foram recolhidas em tubos tipo *Ependorff* e armazenadas em dessecador para posterior caracterização.

4.2 Caracterização dos Materiais

A caracterização dos materiais, tanto os complexos quanto o óxido obtido foram realizadas por intermédio das técnicas de difratometria de raios X (DRX), microscopia eletrônica de varredura (MEV), espectroscopia na região do ultravioleta e visível (UV-Vis) e espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier (FT-IR). No caso dos complexos ainda foram realizadas análise elementar (CHN) e espectroscopia de absorção atômica (AAS) para quantificação do teor de zinco (%Zn).

Como análise preliminar dos complexos foi realizado o teste de densidade aparente, depositando o pó por gravidade, sem compactação, em tubos padronizados de 2 mL e medindo a massa em balança analítica. O cálculo de densidade aparente foi realizado pela relação massa/volume.

4.2.1 Difractometria de Raios X (DRX)

O equipamento de DRX foi utilizado para avaliação da identidade dos compostos, comparação qualitativa da cristalinidade e estimativa do tamanho do cristalito dos óxidos. O equipamento utilizado foi o Rigaku modelo Miniflex 600, com fonte de radiação, $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$) corrente de 15 mA e tensão de 40 kV, velocidade de varredura 2° min^{-1} (2θ) e passo de $0,02^\circ$ pela técnica de raios X do pó.

4.2.2 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

No estudo da morfologia dos compostos foi utilizado o equipamento Hitachi modelo TM 3000 Tabletop com ampliações de 1000 e 3000 x e escala de 100 e 30 μm respectivamente. Para os óxidos foram feitas análises em 3000 e 6000 x. Os testes foram realizados colocando a amostra seca em fita aderente de carbono. Foram realizadas tentativas de preparo de amostra do ZnO, partindo de uma suspensão em acetona, colocada em banho ultrassônico por 8 min, depositando uma gota da suspensão diretamente no porta-amostras e evaporando o solvente em dessecador de sílica gel.

4.2.3 Espectroscopia na Região do Ultravioleta e Visível (UV-Vis)

O UV-Vis foi utilizado nas análises dos complexos e dos óxidos obtidos com o espectrofotômetro de absorção na região do UV/Vis/NIR com esfera integradora, Lambda 1050 da Perkin Elmer Faixa de leitura 190 a 800 nm com resolução de 1 nm para os complexos e 2 nm para o ZnO, pelo método de reflectância difusa. A partir dos espectros do ZnO foram determinados o *band-gap* das amostras pelo método de Kubelka-Munk modificado.

4.2.4 Análise Elementar e Absorção Atômica (AAS)

Complementarmente foi utilizado o Analisador Elementar CHNS/O 2400 série II Perkin Elmer, analisando-se CHN pelo método de combustão. Na análise do teor de zinco dos complexos foi utilizado o espectrômetro de absorção atômica PinAAcle 900T

da Pelkin Elmer com leitura a 213,86 nm e curva de calibração nos pontos: branco, 0,5, 1,0, 2,0, 5,0 e 10,0 mg L⁻¹ de Zn. A digestão das amostras foi realizada com em ácido sulfúrico concentrado a quente e peróxido de hidrogênio 200 volumes na proporção de 3:1, posteriormente diluídas em água destilada.

4.2.5 Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)

Os espectros FT-IR dos complexos foram obtidos com o equipamento Vertex 70 da Bruker com transformada de Fourier, pelo método de reflectância total atenuada (ATR), faixa de leitura: 400 a 4000 cm⁻¹ e resolução de 2 cm⁻¹. Os óxidos foram analisados no FT-IR Frontier da Perkin Elmer, em ATR, faixa de leitura 380 a 4000 cm⁻¹ e resolução de 2 cm⁻¹.

4.3 Estudo do Comportamento Térmico dos Complexos

As curvas de análise termogravimétrica (TGA) e análise térmica diferencial (DTA) foram obtidas com o equipamento do fabricante TA Instruments, modelo SDT Q600, utilizando-se cadinho de α -alumina sob atmosfera de ar sintético com fluxo de 50 mL min⁻¹, nas razões de aquecimento de 5 10, 20 °C min⁻¹, e 10 °C min⁻¹ em atmosfera de N₂, todas em intervalo da temperatura ambiente a 800 °C. A análise de dados foi efetuada com o *software Universal Analysis* versão 4.5 da TA Instruments, sendo as temperaturas de transição determinadas a partir do *peak maximum* e as etapas de perda de massa pelo recurso *weight change*. A determinação dos parâmetros cinéticos foi processada no *software Specialty Library* versão 2.2. As análises de calorimetria exploratória diferencial (DSC) foram realizadas com o equipamento DSC-Q20 da TA Instruments, na razão de aquecimento de 1,5 °C min⁻¹, com fluxo de gás de 50 mL min⁻¹, em atmosfera de ar sintético para os complexos e N₂ para os resíduos, com 5 mg de amostra em cadinho de alumínio.

4.4 Obtenção do ZnO

A obtenção dos óxidos de zinco por meio das amostras dos complexos precursores Znhq₂-52, Znhq₂-53, Znhq₂-92 e Znhq₂-93 foram realizadas em forno tipo mufla da marca Fortlab modelo F1 – 1700, com câmara interna de 1 L. As calcinações das quatro amostras de complexos foram realizadas em cadinho de α -alumina, sob fluxo de ar a 4 L min⁻¹ e razão de aquecimento de 5 °C min⁻¹, variando-se a temperatura final de obtenção: 700 e 900 °C e o tempo de permanência nessa temperatura: 2 e 4 h. Os óxidos obtidos seguiram a codificação final dos precursores mudando-se os prefixos: ZnO-52, ZnO-53, ZnO-92 e ZnO-93.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Caracterização dos Complexos

Os complexos inicialmente sintetizados, apresentaram-se como um pó, fino amarelo-esverdeado com maior intensidade de cor nas amostras produzidas em ácido acético. A figura 12 mostra a comparação visual entre os complexos hidratados e anidros (amarelos) obtidos posteriormente com secagem a 150 °C.



Figura 12 – Característica visual dos complexos obtidos
A-D: complexos hidratados; E-H: complexos anidros desidratados a 150 °C; A e E: amostra $Znhq_2-52$; B e F: amostra $Znhq_2-53$; C e G: amostra $Znhq_2-92$; D e H: amostra $Znhq_2-93$
Fonte: A autoria própria.

Em termos de produção foram atingidos nas sínteses: 89,49%, 94,68%, 94,50% e 93,24% de rendimento em massa para as amostras $Znhq_2-52$, $Znhq_2-53$, $Znhq_2-92$, $Znhq_2-93$ respectivamente, sendo as principais perdas devido a material aderido ao papel de filtro pós-secagem do material, além do percentual de impureza nos reagentes que contribuíram na perda de rendimento da reação.

As amostras produzidas em ácido acético demonstraram menor volume aparente em relação às produzidas em acetona, como consequência maior densidade aparente, cujos valores foram de $0,56 \pm 0,01 \text{ g cm}^{-3}$ para as amostras $Znhq_2-52$ e $Znhq_2-92$, e $0,17 \pm 0,01 \text{ g cm}^{-3}$ para as amostras produzidas em acetona: $Znhq_2-53$ e $Znhq_2-93$. Logo, tanto em relação à cor como densidade aparente, verifica-se a influência do meio reacional, nesse caso, independentemente do pH final de síntese.

5.1.1 Difractometria de Raios X (DRX)

Os picos de difração mais intensos para as amostras todas as amostras se localizaram respectivamente em 6,84, 6,90, 6,92 e 6,86° de 2θ , conforme figura 13. Entre 7 e 16° os difratogramas das complexos não apresentaram picos de difração, mesma região na qual compreende os dois picos mais intensos da 8-HQ em 9,28 e 14,06°, indicativo da ocorrência da reação de complexação, considerando que o quelante foi usado em excesso.

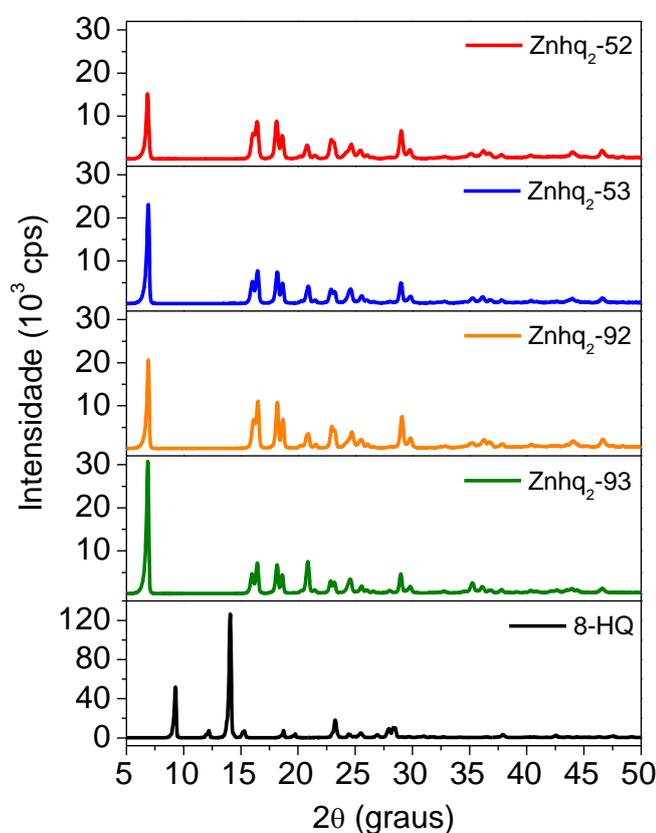


Figura 13 – Difratomogramas dos complexos obtidos nas sínteses comparado com o difratograma da 8-HQ

Fonte: Autoria própria.

No banco de dados do equipamento utilizado, não foi possível encontrar nenhuma substância cujos difratogramas fossem compatíveis com os obtidos para as amostras. Dessa forma, foram calculadas as intensidades relativas pela razão entre a intensidade do enésimo pico (I) e o pico mais intenso de difração (I_0) conforme equação 15.

$$I_r(\%) = \frac{I}{I_0} \cdot 100 \quad (15)$$

Esses dados foram calculados para comparação entre as próprias amostras e os dados da literatura. Na tabela 2 estão dispostos os dados de intensidade relativa dos 21 picos de difração identificados nas amostras.

Tabela 2 – Dados de intensidade relativa para os difratogramas dos complexos

Amostra Znhq ₂ -52		Amostra Znhq ₂ -53		Amostra Znhq ₂ -92		Amostra Znhq ₂ -93	
2θ	I/I ₀						
6,84	100,0	6,90	100,0	6,92	100,0	6,86	100,0
18,14	58,7	16,46	33,4	16,50	54,0	20,86	24,6
16,42	57,5	18,18	32,2	18,20	52,4	16,44	23,5
29,02	43,8	16,00	22,7	29,10	36,4	18,18	22,1
16,06	39,7	29,02	21,4	16,12	33,4	15,98	15,3
18,62	36,3	18,64	21,1	18,68	33,2	28,98	15,1
22,92	30,3	20,90	18,0	22,94	25,3	18,62	14,6
23,12	27,0	24,60	15,3	23,22	21,2	24,56	11,3
24,68	22,9	22,90	14,9	24,72	19,2	22,86	9,9
20,80	21,8	23,20	12,6	20,86	17,3	23,18	8,9
29,76	14,7	25,58	8,3	29,84	12,4	35,24	8,4
25,42	13,8	29,82	7,8	46,62	11,0	25,56	6,0
46,60	13,3	36,16	7,4	25,54	10,6	29,82	5,7
36,22	13,0	35,28	6,2	36,28	10,5	36,10	5,5
44,02	11,4	46,62	6,1	44,04	9,1	46,62	4,4
36,70	9,7	44,00	5,7	36,76	7,8	43,96	4,1
35,16	8,6	36,76	4,4	35,26	6,8	26,02	3,2
37,80	7,0	26,04	4,1	37,88	5,7	37,78	3,2
26,06	6,5	21,52	4,0	26,10	5,5	21,44	3,1
40,32	6,4	37,80	4,0	40,42	5,4	36,76	3,0
21,52	6,1	40,38	3,7	21,54	5,3	40,38	2,7

Fonte: Autoria própria.

Por uma questão de relevância, foram considerados os picos com intensidade relativa mínima de 2,5% e que se repetisse em todos os difratogramas das amostras e ordenados em % decrescente. Nesse caso observa-se que as intensidades relativas não correspondem a mesma ordem de disposição em 2θ, como também pode ser observado graficamente na figura 14.

O segundo pico mais intenso para a amostra Znhq₂-52 é o 18,14° enquanto para as amostras Znhq₂-53 é o de 16,46° (para a amostra Znhq₂-92: 16,50°) e para a amostra 93 localizado em 20,86°. Na região de 22 a 25° também se identificam inversões no perfil, nas amostras Znhq₂-52 e Znhq₂-92 os picos mais intensos para essa região são os de 22,92 e 22,94°, o mesmo não ocorre para as amostras obtidas em acetona.

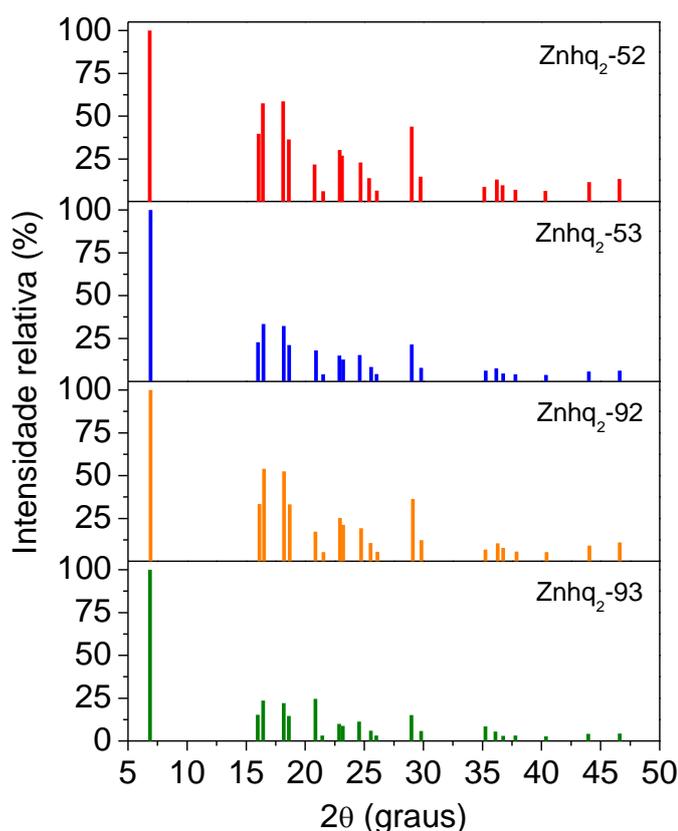


Figura 14 – Difratomogramas em termos de intensidade relativa para os complexos
Fonte: autoria própria.

Ainda na figura 14 observa-se de modo geral que os picos de difração são mais intensos nas amostras obtidas em ácido acético como reflexo de maior cristalinidade do material indicando influência do meio reacional sobre essa característica. Tais inversões que podem ser atribuídas às diferenças estruturais nos compostos que conduzem a um perfil diferente de difratogramas, conforme figura 15, que por intermédio de um gráfico de linhas mostra os pontos máximos dos difratogramas. Note que nas amostras Znhq₂-52 e Znhq₂-92 os picos de 18° e 16° são

os segundos e terceiros mais intensos e o mesmo não ocorre com as amostras Znhq₂-53 e Znhq₂-93.

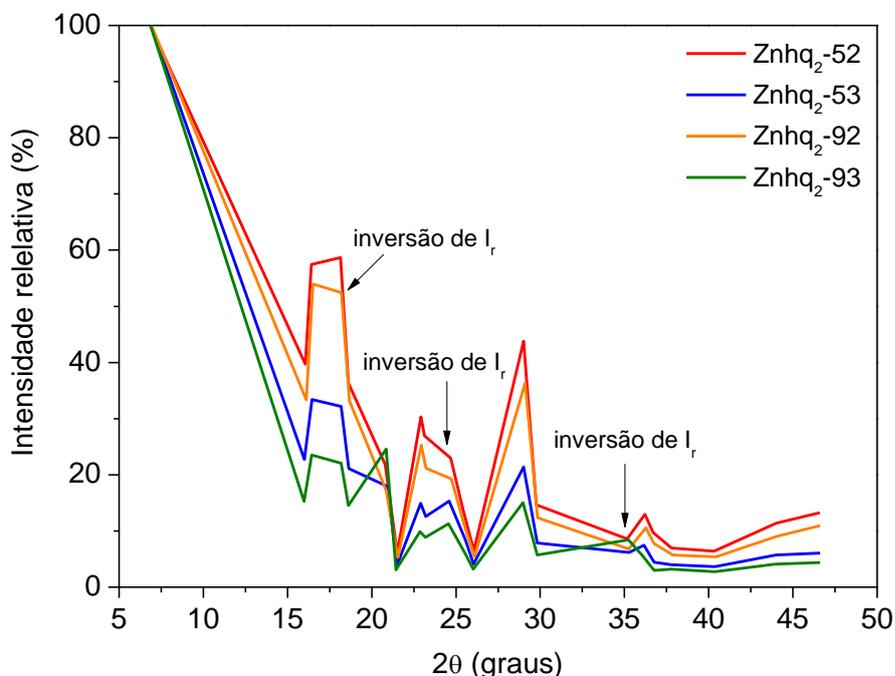


Figura 15 – Perfil das intensidades nos difratogramas dos complexos
Fonte: Autoria própria.

Xu et al. (2005) obtiveram difratogramas semelhantes atribuindo aos picos em 6,96° e 21,05° do bis(8-hidroxiquinolato)zinco(II) di-hidratado como os principais picos de identificação do composto. Outros picos citados no mesmo trabalho com intensidade relativa considerável em 21,00°, 16,50°, 18,26°, 35,40° e 29,02° também são observáveis nos difratogramas desse trabalho.

Considerando três dos picos mais intensos para cada uma das amostras localizados em aproximadamente 6,9, 16,4 e 18,2°, foram estimados os tamanhos de cristalito para os complexos, por meio da equação de Scherrer (BARROS et al., 2006) e posterior média aritmética para cada um dos ângulos de difração, obtendo os valores de 31,05 ± 4,34, , 28,03 ± 1,58, 36,13 ± 4,89 e 30,97 ± 0,98 nm, respectivamente para as amostras: Znhq₂-52, Znhq₂-53, Znhq₂-92 e Znhq₂-93.

Observa-se que as amostras sintetizadas em acetona possuem um tamanho de cristalito e desvio padrão menor entre os picos de difração em relação às amostras produzidas em ácido acético.

5.1.2 Espectroscopia na Região do Infravermelho (FTIR)

Na figura 16, estão apresentados os espectros de FTIR dos complexos comparados com a 8-HQ. A presença de bandas largas por volta de 3200 cm^{-1} nos complexos, são atribuídas ao estiramento O-H, inferindo que realmente os complexos são hidratados. Ainda se observa que essas bandas são mais intensas para as amostras produzidas em acetona.

A tabela 3 foi elaborada com a atribuição das bandas e a comparação com as referências de Shabaka et al. (1990) e Pavia et al. (2010) e as intensidades obtidas experimentalmente foram classificadas de acordo com Bueno (1989).

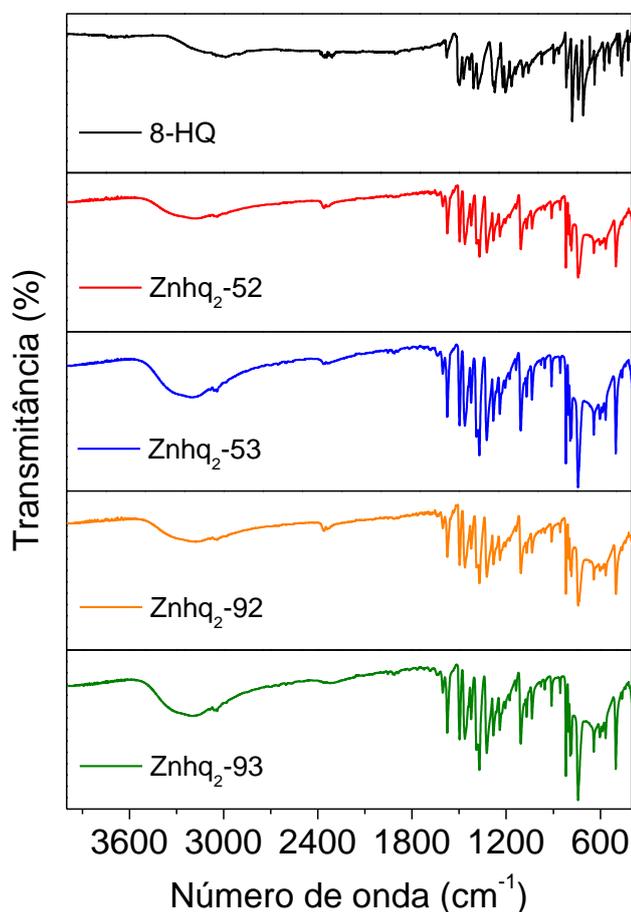


Figura 16 - Espectros na região do infravermelho para os complexos comparativamente com a 8-HQ
Fonte: Autoria própria.

Tabela 3 – Atribuição de bandas na região do infravermelho para os complexos

Atribuição	Intensidade	Znhq ₂ -52	Znhq ₂ -53	Znhq ₂ -92	Znhq ₂ -93	Referência
O-H	B	3184	3206	3184	3206	~3300
	M, M	1069, 1035	1070, 1036	1069, 1035	1070, 1036	1067, 1022
C _{ar} -H	W, W	3055, 3041	3057, 3041	3055, 3041	3057, 3042	~3050
C=N	W	1604	1605	1604	1604	1605
C=C	M, M,	1575, 1498,	1576, 1498,	1575, 1498,	1576, 1498,	1583, 1480,
	M, M,	1464, 1422,	1464, 1423,	1464, 1422,	1464, 1423	1452, 1270
	M	1283	1280	1284	1282	
C _{ar} -H	S	1370	1371	1370	1370	1380
C-N	S, M	1323, 1241	1324, 1241	1323, 1240	1324, 1241	1242
C-C _{ar}	M	1206	1206	1205	1206	1206
C-O	M	1106	1107	1106	1107	1107
C-H _{def.}	M	911	911	911	911	
	W	856	856	856	856	870
C-C _{def.}	S	820	820	820	820	828
C-H _{for a do plano}	M, M, Vs, S, M, M	791 – 566	792 – 567	791 – 566	791 – 566	785 – 543
Zn-O	S	501	502	501	502	487
Zn-N	Nd, Nd	-	-	-	-	396, 270

Intensidade: B: *Broad* (banda larga); M: *Medium* (média); W: *Weak* (fraca); S: *Strong* (forte); Vs: *Very strong* (muito forte); Nd: não detectada; ar: anel aromático; def.: deformação.

Fonte: Autoria própria.

Shabaka et al. (1990) não observaram para o complexo de zinco a banda de estiramento em 1404 a 1426 apenas para 8-hidroxiquinolinatos de outros metais. Entretanto, nos espectros desse trabalho é possível verificar tal banda em 1422 para as amostras Znhq₂-52 e Znhq₂-92 e em 1423 para as amostras Znhq₂-53 e Znhq₂-93. Associada a banda da ligação C-N em 1241 encontra-se uma banda em 1323-1324, na qual Shabaka et al. (1990) também observaram apenas em outros metais, mas não para o zinco. Alguns deslocamentos em relação aos autores podem ser considerados normais, já que foram analisadas em pastilhas de KBr e nesse trabalho foi escolhido o método em ATR, em função da praticidade do método.

Por uma limitação da faixa de leitura do equipamento não foi possível de detectar a banda referente ao estiramento Zn-N em 270 cm⁻¹. Já a banda em 396 cm⁻¹ pode ser vista no espectro com início de sua formação sem atingir o ponto mínimo de transmitância.

Importante observar que a banda do grupo funcional carbonila (C=O) 1700-1725 (Pavia et al., 2010) está ausente nos espectros dos complexos, mas é uma banda presente nos dois solventes usados na síntese, ácido acético e acetona, mostrando que tais solventes não ficaram ligados ou sorvidos nos complexos obtidos.

Em uma comparação entre as amostras, observa-se que as amostras produzidas em ácido acético possuem deslocamentos de banda em relação as amostras produzidas em acetona. O caso mais notório é do estiramento O-H deslocada 3184 para ácido acético, 3206 para acetona. Esses deslocamentos sugerem que podem ter diferenças estruturais nos compostos, indicando influência do meio reacional na síntese dos complexos.

5.1.3 Espectroscopia na Região do Ultravioleta e Visível (UV-Vis)

Conforme figura 17 as bandas de absorção dos compostos encontram-se entre o violeta e o ciano, com máximo de absorção no violeta, o que explica em partes o complexo apresentar a coloração amarela por serem cores complementares no espectro eletromagnético.

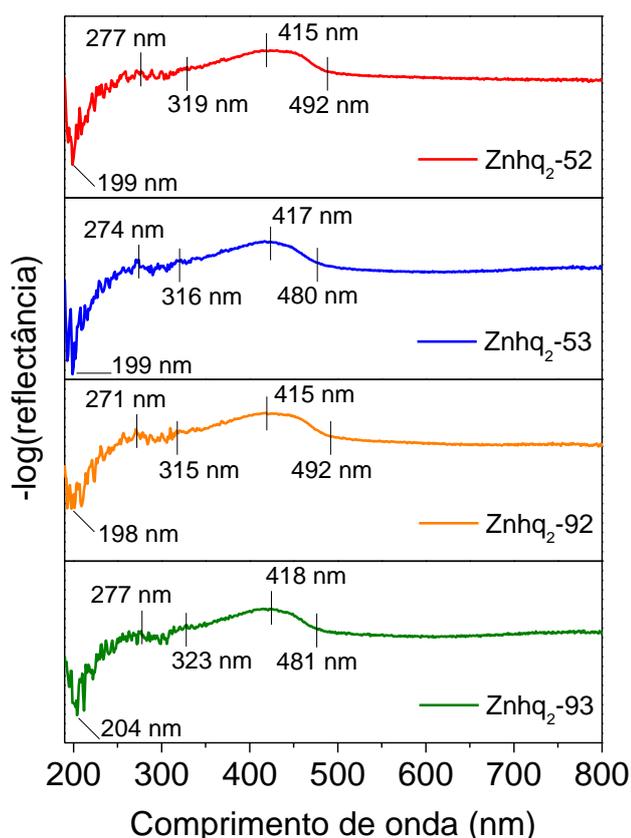


Figura 17 – Espectros na região do ultravioleta-visível para os complexos
Fonte: Autoria própria.

A amplitude da banda de absorção é superior nas amostras Znhq₂-52 e Znhq₂-92 em relação as Znhq₂-53 e Znhq₂-93, o que ajuda a explicar o porquê de o amarelo ser mais intenso nas amostras produzidas em ácido acético.

Os pontos assinalados na figura 17 referem-se a região do ultravioleta referente aos anéis aromáticos nos complexos e podem ser comparadas às regiões de absorção da 8-HQ como na figura 4 na seção 3.2.1.

Pela equação de energia: $E = hc/\lambda$ (FARIAS, 2009), foram estimadas as energias de transição eletrônica dos compostos a partir do comprimento de onda de máxima absorção (λ_{max}), obtendo os valores de $4,787 \cdot 10^{-19}$ J para as amostras Znhq₂-52 e Znhq₂-92, para a amostra Znhq₂-53 a energia foi de $4,764 \cdot 10^{-19}$ J, e para a amostra Znhq₂-93: $4,752 \cdot 10^{-19}$ J. Tais energias são atribuídas às transições eletrônicas do metal com o ligante, pois o zinco não possui transições eletrônicas d-d (figura 1).

5.1.4 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

Nas amostras produzidas em ácido acético (figura 18, a e c), o formato predominante do aglomerado é de bastões onde uma das faces é hexagonal ou como alguns aglomerados de morfologia pseudo-hexagonal, com falhas nas arestas. Já nas amostras produzidas em acetona apresentaram variação no formato, com placas irregulares em dimensão e formato (figura 18, b e d).

Das imagens obtidas com o MEV também pode-se inferir que as amostras Znhq₂-52 e Znhq₂-92 parecem ser mais compactas que as amostras Znhq₂-53 e Znhq₂-93, o que ajudaria a explicar os valores de densidade aparente serem maiores para as amostras produzidas em ácido acético.

No caso desse estudo, o pH não exerceu influência no formato dos aglomerados dos complexos, ou seja, os compostos produzidos em ácido acético possuem morfologia semelhante entre si, assim como os produzidos em acetona, independentemente do pH final de síntese.

Como na sequência dos estudos foi realizada a desidratação dos complexos (seção 5.3.2) foram feitas imagens dos complexos anidros obtidos a 150 °C (figuras 19, a, b, c, d) para comparação com as micrografias dos complexos hidratados (figuras 18, a, b, c, d).

Verifica-se que as amostras anidras produzidas em ácido acético mantiveram as estruturas em forma de bastões pontiagudos. As amostras produzidas em acetona mantiveram o formato de placas irregulares, mas dessa vez já não mais tão agrupadas como nos compostos hidratados.

Observa-se que na figura 19-C referente a amostra Znhq₂-92 aparecem estruturas lamelares com empilhamentos dos aglomerados. Algumas micrografias foram difíceis de serem obtidas devido à decomposição do material durante a descarga dos 15 kV durante a análise e por isso alguns cristais já não possuem arestas tão bem definidas (figura 19-A) ou ainda apresentam rachaduras no caso da figura 19-C.

A figura 20 corresponde às mesmas amostras de complexos hidratados da figura 18, mas agora em ampliação menor (1000x) para verificar melhor a distribuição e homogeneidade do material.

Fica mais clara a repetição de múltiplos bastões dispostos em direções aleatórias e a presença de algumas estruturas lamelares para as amostras produzidas em ácido acético. Para as amostras produzidas em acetona as placas irregulares, parecem se agrupar em uma imagem semelhante a uma “flor”, e há repetição dessas estruturas ao longo da imagem.

Algumas dessas placas observadas nas amostras Znhq₂-53 e Znhq₂-93 até possuem arestas definidas, mas sem formar um polígono específico. A figura 21 com ampliação de 1000x é a versão menos ampliada dos complexos anidros da figura 20, 300x, que também permitem avaliar a distribuição dos aglomerados. Para verificação das partículas seriam necessárias ampliações maiores.

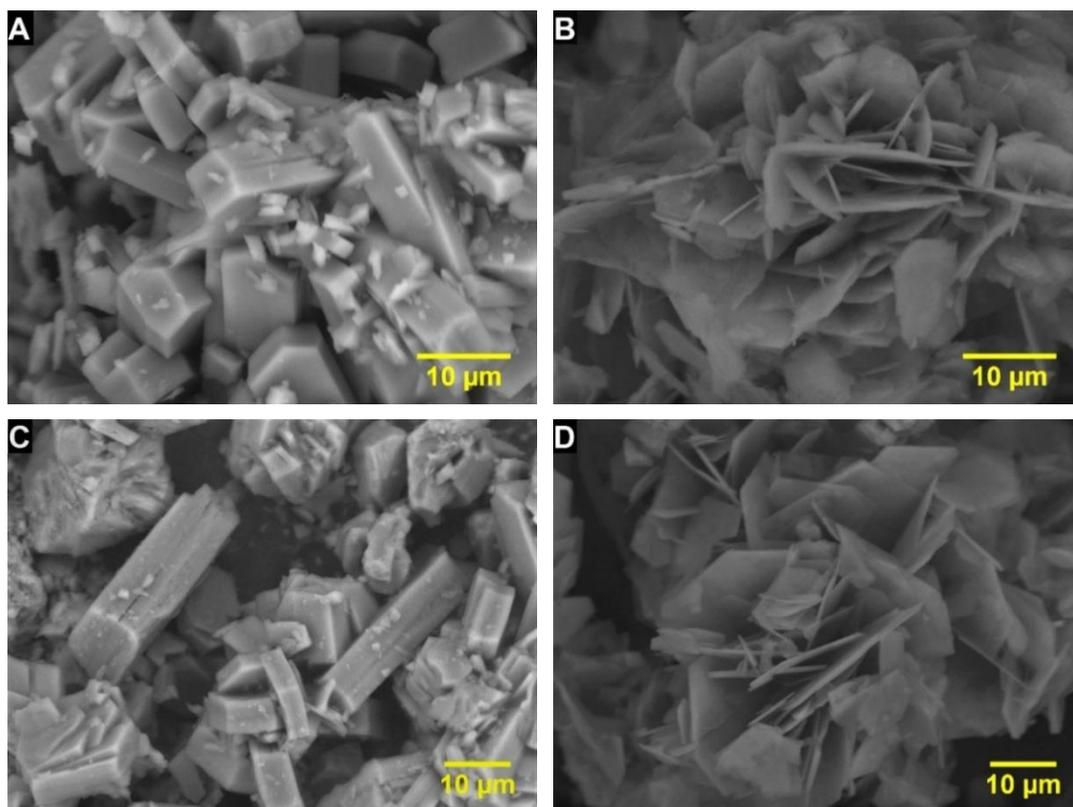


Figura 18 – MEV dos complexos hidratados
A: amostra $Znhq_2-52$ em ampliação de 3000x; B: amostra $Znhq_2-53$ em ampliação de 3000x; C: amostra $Znhq_2-92$ em ampliação de 2000x; D: amostra $Znhq_2-93$ em ampliação de 2000x. Fonte: Autoria própria.

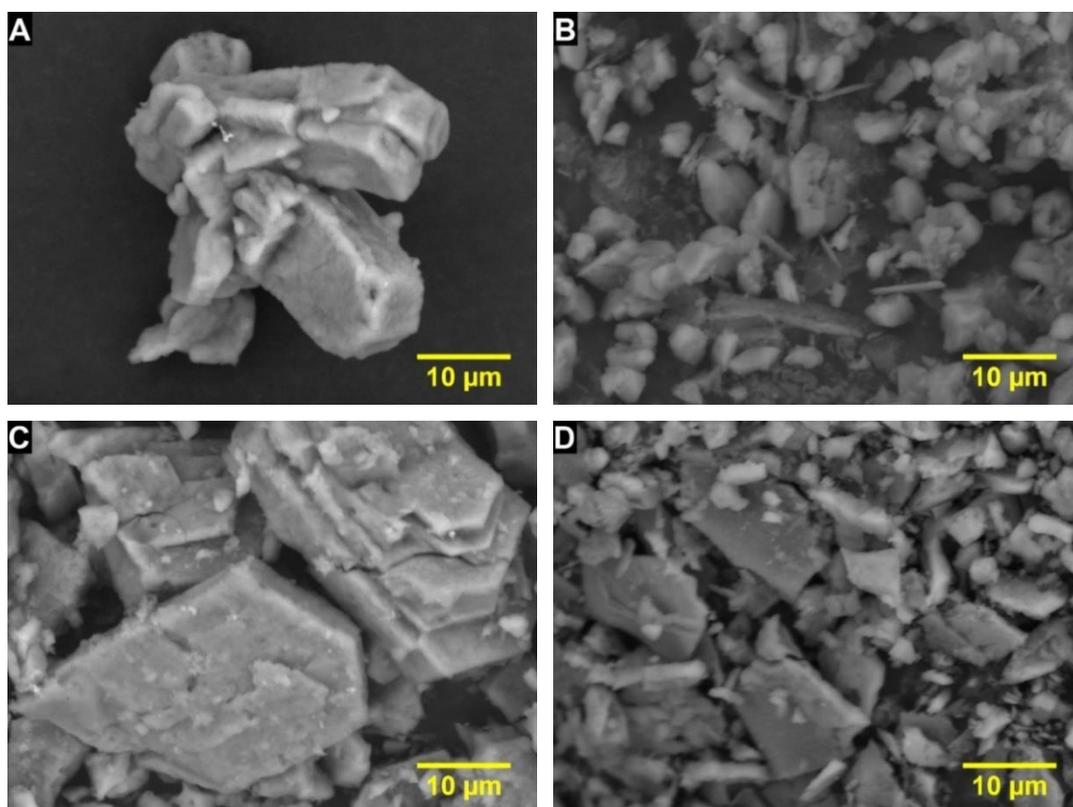


Figura 19 – MEV dos complexos anidros em ampliação de 3000x
A: amostra $Znhq_2-52$; B: amostra $Znhq_2-53$; C: amostra $Znhq_2-92$; D: amostra $Znhq_2-93$. Fonte: Autoria própria.

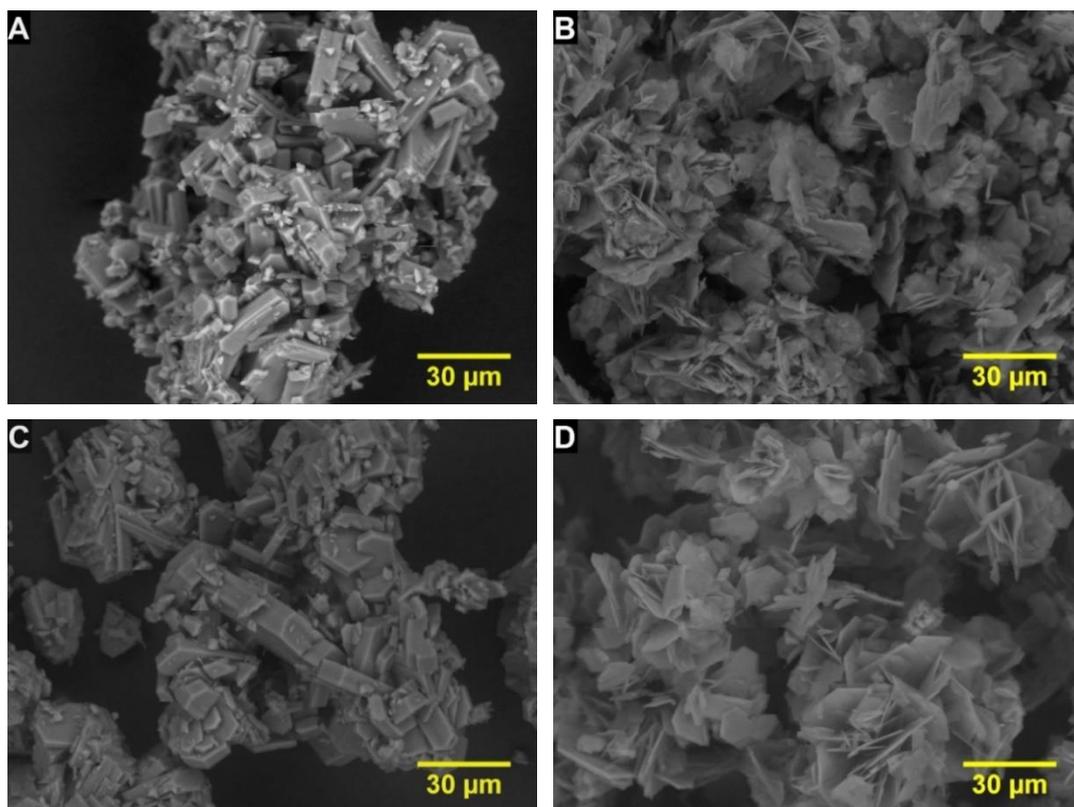


Figura 20 – MEV dos complexos hidratados em ampliação de 1000x
A: amostra ZnHQ₂-52; B: amostra ZnHQ₂-53; C: amostra ZnHQ₂-92; D: amostra ZnHQ₂-93. Fonte: Autoria própria.

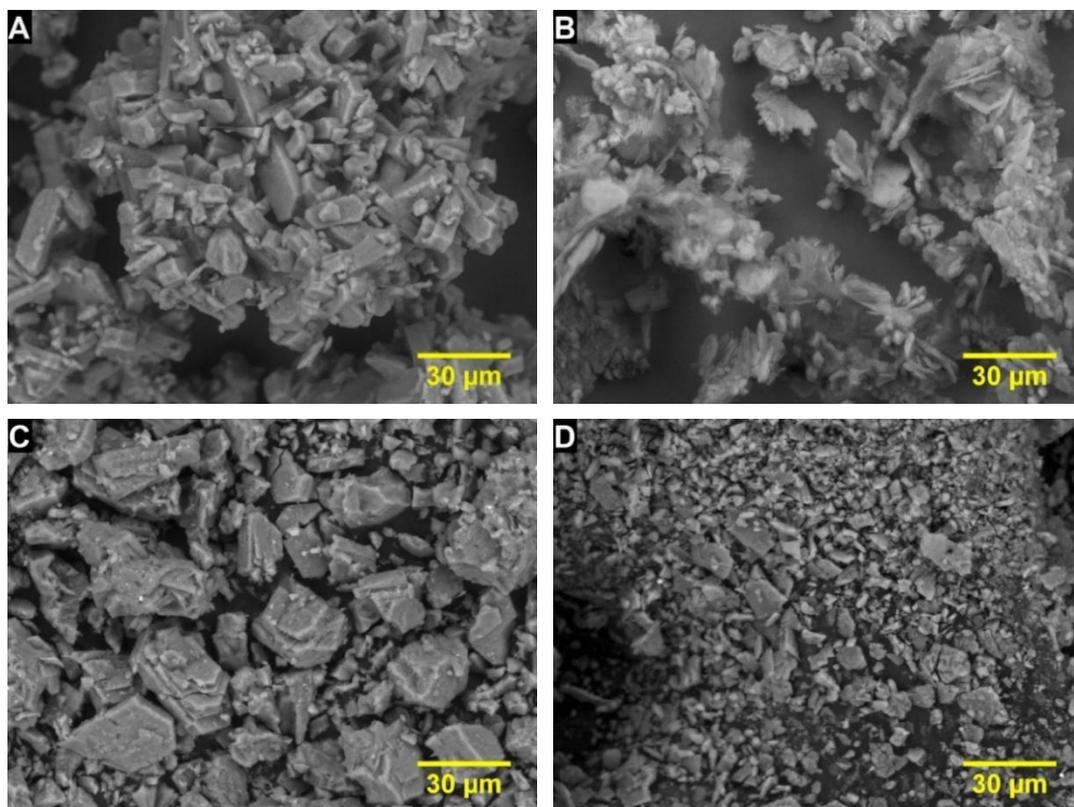


Figura 21 – MEV dos complexos hidratados em ampliação de 1000x
A: amostra ZnHQ₂-52; B: amostra ZnHQ₂-53; C: amostra ZnHQ₂-92; D: amostra ZnHQ₂-93. Fonte: Autoria própria.

5.1.5 Análise Elementar e AAS

A tabela 4 mostra os valores teóricos em percentual de carbono, hidrogênio, nitrogênio, oxigênio e zinco, constituintes dos complexos formados nas sínteses. Algumas possibilidades foram levantadas com base nos reagentes empregados, como a formação da espécie anidra do bis(8-hidroxiquinolato)zinco(II) até a espécie tri-hidratada, a possibilidade de 8-HQ ligada, a incorporação da amônia (ligante de campo forte) usada para correção do pH, a formação de compostos tetranucleares e até a incorporação de acetona nos compostos sintetizados nesse solvente.

Tabela 4 – Valores teóricos e experimentais de análise elementar

	Valores teóricos	MM	%C	%H	%N	%O	%Zn
1	Zn(C ₉ H ₆ NO) ₂	353,69	61,13	3,42	7,92	9,05	18,49
2	Zn(C ₉ H ₆ NO) ₂ .H ₂ O	371,71	58,16	3,80	7,54	12,91	17,59
3	Zn(C ₉ H ₆ NO) ₂ .1,5H ₂ O	380,72	56,79	3,97	7,36	14,71	17,18
4	Zn(C ₉ H ₆ NO) ₂ .2H ₂ O	389,72	55,47	4,14	7,19	16,42	16,78
5	Zn(C ₉ H ₆ NO) ₂ .2,5H ₂ O	398,73	54,22	4,30	7,03	18,06	16,40
6	Zn(C ₉ H ₆ NO) ₂ .3H ₂ O	407,74	53,02	4,45	6,87	19,62	16,04
7	Zn(C ₉ H ₆ NO) ₂ .(C ₉ H ₇ NO) _{0,1} .2H ₂ O	404,24	56,16	4,16	7,28	16,23	16,18
8	Zn(C ₉ H ₆ NO) ₂ .(C ₉ H ₇ NO) _{0,2} .2H ₂ O	418,76	56,79	4,19	7,36	16,05	15,62
9	Zn(C ₉ H ₆ NO) ₂ .(C ₉ H ₇ NO) _{0,4} .2H ₂ O	447,79	57,94	4,23	7,51	15,72	14,60
10	Zn(C ₉ H ₆ NO) ₂ .(C ₉ H ₇ NO) _{0,8} .2H ₂ O	505,85	59,84	4,30	7,75	15,18	12,93
11	Zn(C ₉ H ₆ NO) ₂ .(C ₉ H ₇ NO).2H ₂ O	534,88	60,63	4,33	7,86	14,96	12,23
12	Zn(C ₉ H ₆ NO)(NH ₃) ₂	243,60	44,37	4,96	17,25	6,57	26,84
13	Zn ₄ (C ₉ H ₆ NO) ₆	1126,47	57,58	3,22	7,46	8,52	23,22
14	Zn ₄ (C ₉ H ₆ NO) ₆ .(C ₉ H ₇ NO) ₂	1416,80	61,04	3,56	7,91	9,03	18,46
15	Zn ₄ (C ₉ H ₆ NO) ₆ .(C ₃ H ₆ O) ₂	1242,63	57,99	3,89	6,76	10,30	21,05
	Valores experimentais	MM*	%C	%H	%N	%O**	%Zn
1	Amostra Znhq ₂ -52	390,39	56,56	4,28	7,74	14,67	16,75
2	Amostra Znhq ₂ -53	401,41	56,20	4,18	7,92	15,41	16,29
3	Amostra Znhq ₂ -92	387,61	56,48	4,09	7,84	14,72	16,87
4	Amostra Znhq ₂ -93	446,04	56,32	4,17	7,84	17,01	14,66

* calculada por meio de determinação da fórmula empírica das amostras;

**valor estimado pela soma dos percentuais dos elementos C, H, N e Zn, descontados do valor total;

Fonte: Autoria própria.

Confrontando os dados teóricos com experimentais, descarta-se a possibilidade de a espécie anidra ter sido formada na síntese, pois o %C teórico é consideravelmente maior que o experimental. As espécies monohidratada e com 1,5H₂O embora se aproximam mais em teor de carbono, apresentaram %H e %Zn não condizentes com tais fórmulas moleculares. Os complexos tetranucleares possuem valores de %Zn muito superiores aos encontrados experimentalmente, ao passo que os complexos com amônia e acetona são refutados por divergirem em %C, %N e %Zn.

Dessa forma, as análises elementares e de AAS apontam para uma provável forma di-hidratada dos complexos, com possibilidade de uma certa quantidade de 8-HQ coprecipitada, considerando que quanto maior a quantidade de 8-HQ, menor deve ser o %Zn e maior o %C e %N.

Quando comparados os dados de massa molar (MM) das amostras, calculados por intermédio da fórmula mínima dos compostos, as amostras obtidas em ácido acético se assemelham aos dados teóricos do composto di-hidratado $Zn(C_9H_6NO)_2 \cdot 2H_2O$. A amostra obtida em acetona em pH 5, possui MM semelhante a $Zn(C_9H_6NO)_2 \cdot (C_9H_7NO)_{0,1} \cdot 2H_2O$, e a amostra obtida em pH 9 em acetona tem MM semelhante à forma $Zn(C_9H_6NO)_2 \cdot (C_9H_7NO)_{0,4} \cdot 2H_2O$. No estudo do comportamento térmico foi possível obter mais informações a respeito dos complexos sintetizados.

5.2 Estudo do Comportamento Térmico: Generalidades

No estudo do comportamento térmico dos complexos, percebeu-se que alguns fenômenos eram comuns a todas as amostras. A figura 22 mostra as curvas TGA e DTA, de forma representativa para complexos em atmosfera de ar sintético (A.S.) cuja ênfase da figura está nos eventos da curva DTA e as hipóteses levantadas para cada um dos fenômenos térmicos.

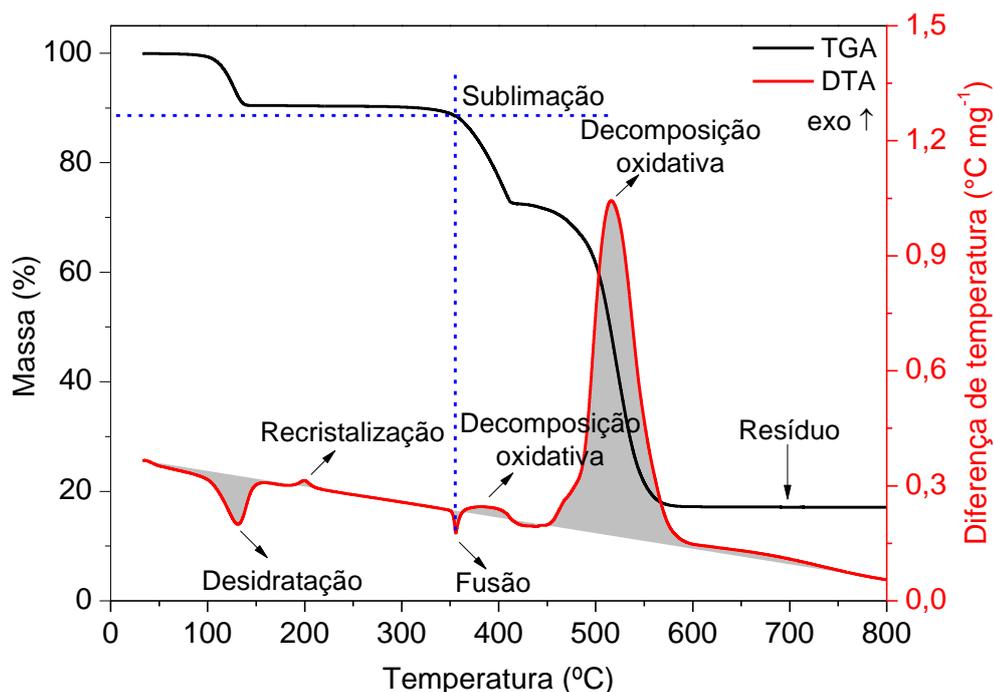


Figura 22 – Comportamento das amostras obtidas em atmosfera de ar sintético
 Fonte: Autoria Própria.

O primeiro pico na curva DTA, endotérmico, é atribuído à desidratação dos complexos, já que os difratogramas e os espectros de FTIR indicaram que o composto inicial deve ser hidratado com fórmula geral $Znhq_2 \cdot xH_2O$. O segundo pico é exotérmico e não há perda de massa relacionado na curva TGA, dessa forma atribui-se a um processo de recristalização, algo típico já que houve perda de água no evento anterior (IONASHIRO; CAIRES; GOMES, 2014).

O terceiro pico é endotérmico atribuído à fusão dos complexos. Como a fusão é um fenômeno físico e não deveria estar associado a perda de massa, foi traçada uma linha a partir do *onset point* de fusão até a interceptação com a curva TGA. Dessa diferença de massa entre o ponto de interceptação e o patamar de estabilidade, atribuiu-se uma perda de massa associada à sublimação dos complexos.

Seguido ao pico de fusão tem-se um discreto pico exotérmico, compatível com a perda de massa da curva TGA. Supõe-se que logo após a fusão esteja acontecendo a decomposição oxidativa do complexo anidro ($Znhq_2$) e que a intensidade dos dois picos esteja sendo reduzida pela compensação de energia. O último e mais intenso pico é exotérmico, atribuído à decomposição oxidativa do complexo até a formação do resíduo final de ZnO já que se trata de um composto organometálico e a reação ocorre em atmosfera de ar sintético. As espécies químicas envolvidas são indicadas na figura 23:

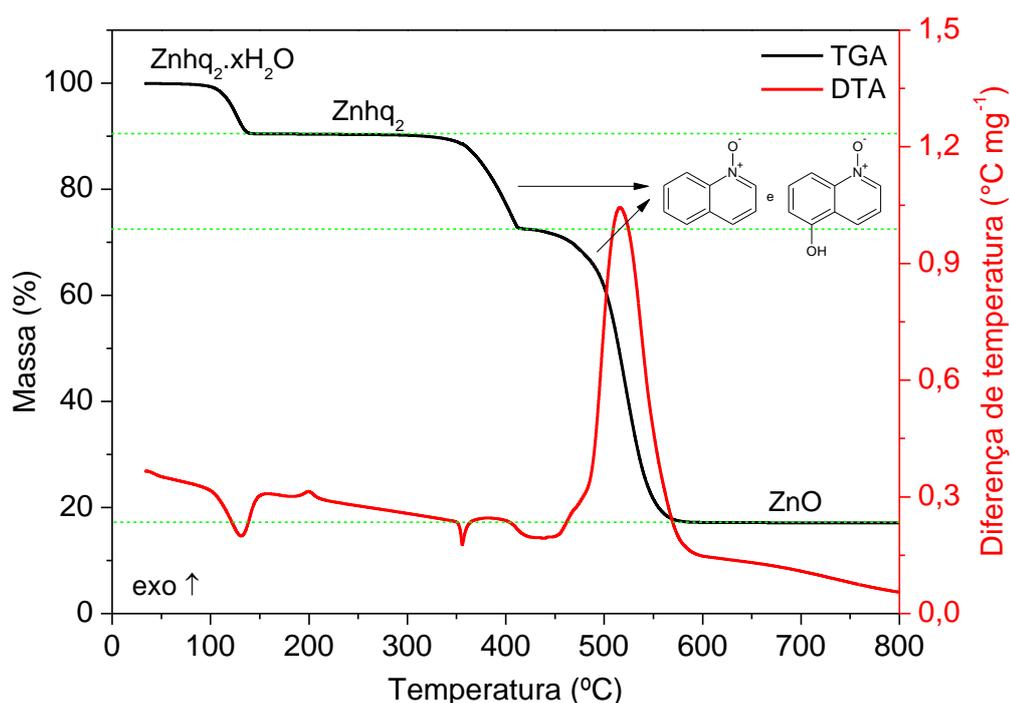


Figura 23 – Espécies químicas envolvidas no estudo do comportamento térmico
 Fonte: Autoria Própria.

Para a curva TGA são consideradas 3 etapas de perda de massa. A primeira etapa de perda de massa é atribuída à desidratação, indicada por um pico endotérmico na curva DTA, e consequente formação do composto anidro. Nas duas etapas seguintes de decomposição oxidativa, Ionashiro, Caires e Gomes (2014) atribuem à saída de dois compostos: a quinolina-N-óxido (branca) e a 5-hidroxiquinolina-N-óxido (amarela), resultando no ZnO como resíduo final. Na sequência serão discutidos os dados específicos para cada amostra.

5.2.1 Amostra Sintetizada em pH 5 em Ácido Acético (Znhq₂-52)

Todas as generalidades atribuídas no item 5.2 se aplicam a essa amostra. A figura 24 mostra a comparação da amostra Znhq₂-52 quando submetida a diferentes razões de aquecimento e quando submetida ao aquecimento em atmosfera de N₂.

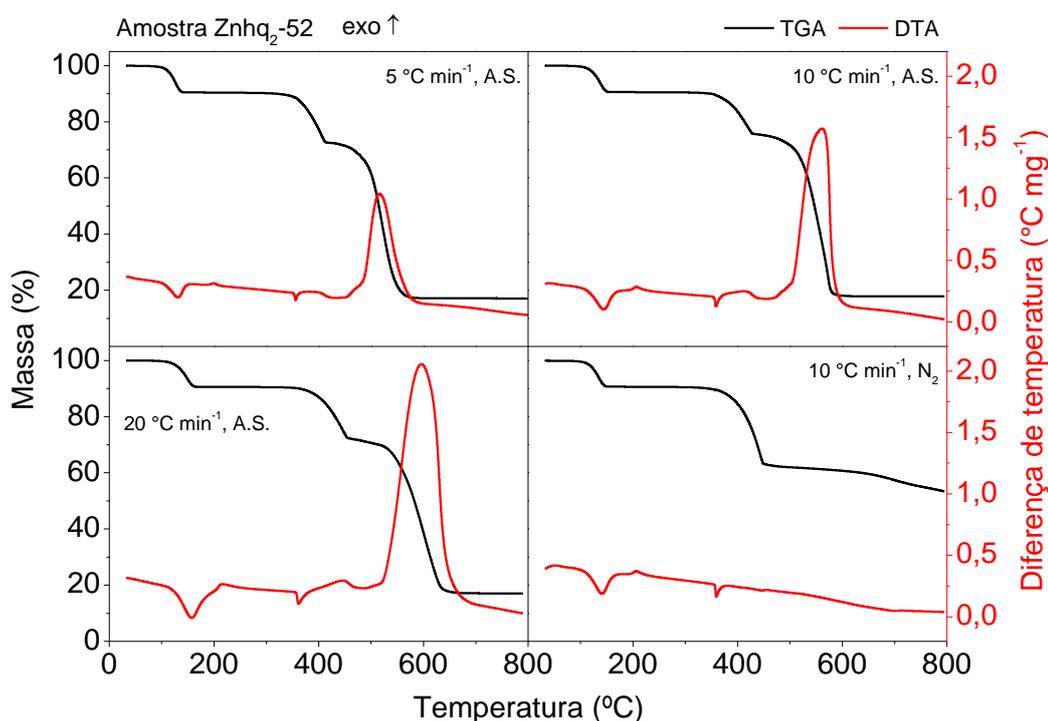


Figura 24 – Curvas TGA e DTA para a amostra Znhq₂-52 em diferentes atmosferas e razões de aquecimento
Fonte: Aatoria Própria

Quando mantida sob atmosfera de ar sintético (A.S.), com razão de aquecimento crescente de 5, 10 até 20 °C min⁻¹, observa-se deslocamentos em todas as temperaturas finais de perda de massa nas curvas TGA, algo natural já que o

equipamento leva mais tempo no registro dos dados e de acordo com o demonstrado por Cavalheiro e Ionashiro (1995) sobre a influência dos fatores experimentais nas curvas TGA. Também é possível verificar que com aumento na razão de aquecimento os fenômenos da curva DTA passam a ter os picos mais alargados e mais intensos.

No que diz respeito a amostra analisada em atmosfera de N₂, comparativamente com as curvas em ar s., não há estabilização final de massa até a temperatura final de trabalho que foi definida em 800 °C. Se, em ar sintético a sequência de eventos na DTA era: endo-exo-endo-exo-exotérmicos, para a atmosfera de N₂ se torna: endo-exo-endo-endotérmicos, esse último associado à absorção de calor para a quebra de ligações e decomposição do complexo, já que a atmosfera não é mais oxidativa.

A partir das curvas TGA e DTA foram extraídos os dados numéricos para as transições de temperatura e determinação das temperaturas nos eventos endo e exotérmicos conforme tabela 5.

Tabela 5 – Dados gerados pelas curvas TGA e DTA para a amostra Znhq₂-52

Técnica		TGA		DTA	
Razão de aquecimento/ Atmosfera/ massa inicial	Etapa de perda de massa	Temperatura de transição (°C)	Δm (%)	Endo	Exo
5 °C min ⁻¹ Ar sintético 10,1670 mg	1	66,77 – 141,78	9,452	130,95	-
	2	271,02 – 414,00	17,81	355,83	382,40
	3	415,97 – 580,82	55,57	-	515,83
10 °C min ⁻¹ Ar sintético 11,3090 mg	1	67,95 – 152,46	9,385	143,84	-
	2	328,54 – 431,32	14,91	358,69	412,04
	3	433,51 – 615,15	57,85	-	561,65
20 °C min ⁻¹ Ar sintético 11,4040	1	86,54 – 163,81	9,272	157,00	-
	2	347,44 – 458,61	18,41	361,51	446,86
	3	462,39 – 662,03	55,16	-	596,19
10 °C min ⁻¹ N ₂ 9,0170 mg	1	77,47 – 150,32	9,201	140,96	-
	2	274,09 – 451,80	27,61	359,62	-
	3	451,80 – 800,00	9,711	-	-

Fonte: Autoria própria.

De acordo com os dados, o composto hidratado é estável até 66,77 °C na razão de aquecimento de 5 °C min⁻¹ quando começa a perda de massa concluindo essa etapa a 141,78°C. A partir dessa temperatura se estabelece um patamar de massa constante para o composto anidro, termicamente estável até 271,02 °C, momento que inicia mais uma etapa de perda de massa.

Os picos de recristalização não estão associados a perda de massa e se encontram em 199,99, 206,67 e 214,55 °C; respectivamente para as razões de aquecimento de 5, 10 e 20 °C min⁻¹ em atmosfera de ar sintético. A formação do resíduo se dá a partir de 580 °C com formação de 17,08 , 17,79 e 17,07% de massa residual. Em atmosfera de N₂: evento exo sem perda de massa em 206,52 °C; e como dito não há estabilização de massa até 800 °C.

Como há deslocamento do ponto de fusão (PF) do composto em função da razão de aquecimento, utilizamos o *onset point* para determinar o PF, dado em: 353,35, 356,16, 357,58 e 357,06 °C respectivamente para 5, 10, 20 °C min⁻¹ em ar s. e 10 °C min⁻¹ em N₂.

5.2.2 Amostra Sintetizada em pH 9 em Ácido Acético (Znhq₂-92)

A figura 25 mostra um comparativo das curvas TGA e DTA para a amostra sintetizada em pH 9 em ácido acético nas razões de aquecimento de 5, 10 e 20 °C min⁻¹ em atmosfera de A.S. e 10 °C min⁻¹ em N₂:

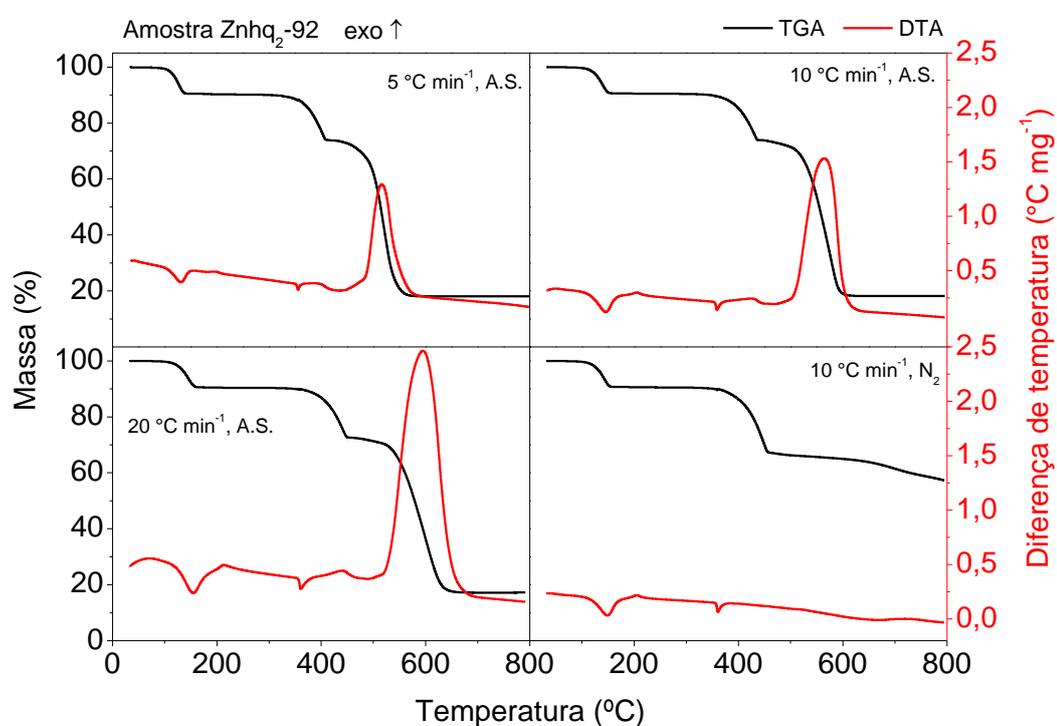


Figura 25 – Curvas TGA e DTA da amostra Znhq₂-92 em diferentes atmosferas e razões de aquecimento
Fonte: Aatoria Própria

As curvas TGA e DTA para a amostra Znhq₂-92, são muito semelhantes às curvas da amostra Znhq₂-52, demonstrando que o pH não influenciou no comportamento térmico. Os mesmos deslocamentos de temperatura encontrados para a amostra Znhq₂-52 em função da razão de aquecimento ocorrem para a amostra Znhq₂-92, cujos dados específicos, extraídos das curvas, constam na tabela 6.

Tabela 6 – Dados gerados pelas curvas TGA e DTA para a amostra Znhq₂-92

Técnica		TGA		DTA	
Razão de aquecimento/ Atmosfera/ massa inicial	Etapa de perda de massa	Temperatura de transição (°C)	Δm (%)	Endo °C	Exo °C
5 °C min ⁻¹ Ar sintético 8,0190 mg	1	69,28 – 142,09	9,374	129,02	-
	2	295,56 – 411,48	16,57	355,67	384,41
	3	414,61 – 581,87	55,90	-	516,19
10 °C min ⁻¹ Ar sintético 11,2430 mg	1	72,39 – 154,74	9,293	145,31	-
	2	319,46 – 437,61	16,73	358,42	423,73
	3	440,54 – 615,15	55,75	-	564,76
20 °C min ⁻¹ Ar sintético 7,301 mg	1	82,76 – 165,29	9,406	154,32	-
	2	312,66 – 450,68	17,87	360,81	440,71
	3	453,39 – 662,79	55,46	-	595,38
10 °C min ⁻¹ N ₂ 15,2180 mg	1	84,27 – 157,63	9,237	148,82	-
	2	302,07 – 460,88	23,56	360,68	-
	3	460,88 – 800,00	9,835	-	-

Fonte: Autoria própria.

Na razão de aquecimento de 5 °C min⁻¹, a amostra inicial é termicamente estável até 69,28 °C, quando se inicia o processo de desidratação do composto, até o ápice de 131,25 °C que se registra um pico endotérmico na curva DTA, concluindo-se a desidratação em 142,09 °C. Dessa temperatura em diante, até 295,56 °C o composto anidro é termicamente estável como demonstrado pela curva TGA sem perda de massa nesse intervalo.

Em 198,03 °C a curva de DTA registra um pico exotérmico não associado à perda de massa com a curva TGA, por isso, atribuído ao processo de recristalização do complexo com estrutura anidra, assim como ocorreu na amostra Znhq₂-52. já na razão de aquecimento de 20 °C min⁻¹ o pico de recristalização se desloca para uma temperatura de 212,59 °C. na razão de 10 °C min⁻¹ o pico é registrado em 204,83 °C, na atmosfera de ar s. e em 204,63 °C na atmosfera de N₂, o que demonstra que a atmosfera do forno não afeta esse processo. Em 355,67 °C tem-se um pico agudo endotérmico na curva DTA atribuído à fusão do complexo e sem que se tenha

separação bem definida existe um pico exotérmico em 384,41 °C indicando a decomposição oxidativa do complexo anidro.

Na sequência há uma segunda etapa de decomposição oxidativa cujo pico exotérmico é o de maior magnitude de energia na curva DTA com ponto máximo em 516,19 °C e finalização do processo em 581,87 °C, quando há estabilização de massa, atribuída a formação do resíduo final de ZnO nos percentuais em massa de 18,05 %, 18,17% e 17,22% nas razões de 5, 10 e 20 °C min⁻¹ respectivamente. Quando a amostra foi submetida a atmosfera de N₂, novamente não ocorre decomposição oxidativa. O processo correspondente é de absorção de energia, essa, necessária à quebra das ligações no complexo, e a amostra não apresentou estabilização de massa até a temperatura de 800 °C.

5.2.3 Amostra Sintetizada em pH 5 em Acetona (Znhq₂-53)

As amostras sintetizadas em acetona apresentaram um comportamento térmico distinto às amostras produzidas em ácido acético. Em vez de 3 etapas de perdas de massa, identificam-se 4 etapas. Entre a desidratação inicial e a decomposição oxidativa, verifica-se uma pequena etapa de perda de massa, recorrida à construção da curva DTG para explicitar o fenômeno conforme figura 26.

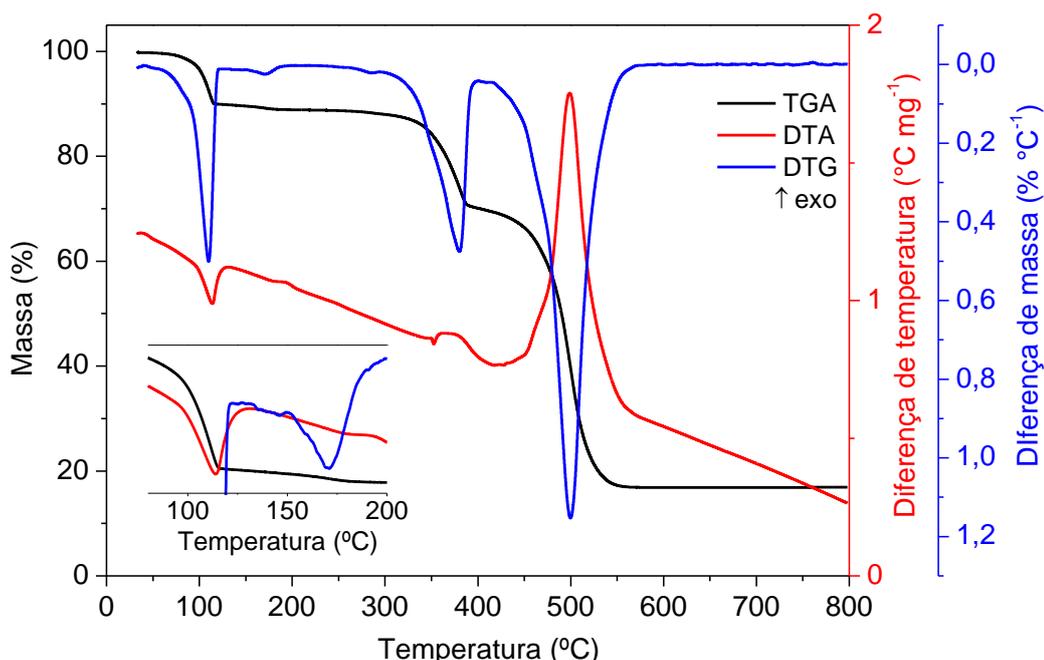


Figura 26 – Comportamento térmico das amostras Znhq₂-53 e Znhq₂-93 produzidas em acetona. *Inset*: DTG, segunda etapa de perda de massa 133 – 193 °C

Fonte: Autoria própria.

Já a figura 27 apresenta o comparativo entre as curvas da TGA-DTA-DTG para a amostra Znhq₂-53 nas diferentes condições experimentais (dados na tabela 7).

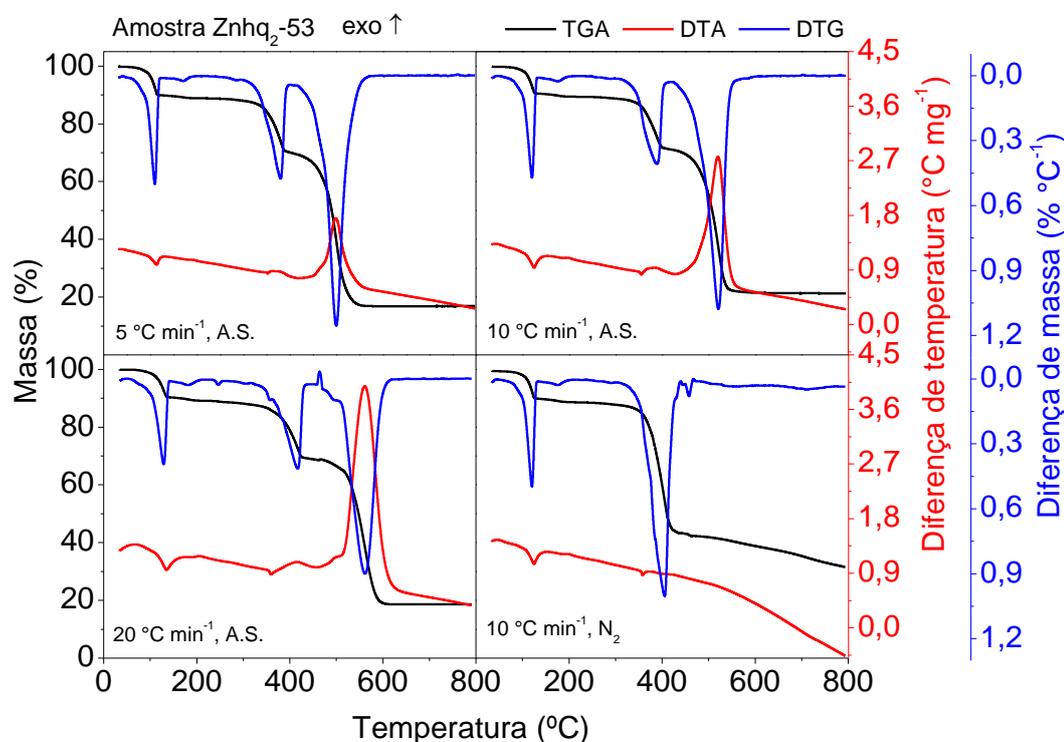


Figura 27 – Curvas TGA, DTA e DTG para a amostra Znhq₂-53 em diferentes atmosferas e razões de aquecimento
Fonte: Autoria própria.

Tabela 7 – Dados gerados pelas curvas TGA e DTA para a amostra Znhq₂-53

Técnica		TGA		DTA	
Razão de aquecimento/ Atmosfera/ massa inicial	Etapa de perda de massa	Temperatura de transição (°C)	Δm (%)	Endo	Exo
5 °C min ⁻¹ Ar sintético 2,8230 mg	1	53,27 – 119,82	9,864	113,94	-
	2	133,43 – 192,41	1,047	-	193,75
	3	238,54 – 398,11	18,72	352,64	361,59
	4	403,40 – 570,53	53,31	-	499,50
10 °C min ⁻¹ Ar sintético 2,7080 mg	1	71,42 – 126,66	9,260	125,25	-
	2	145,35 – 199,98	1,141	-	200,18
	3	255,18 – 412,48	18,12	355,58	382,78
	4	425,56 – 608,34	49,98	-	519,50
20 °C min ⁻¹ Ar sintético 2,8150 mg	1	74,44 – 140,23	9,587	134,98	-
	2	156,87 – 212,08	1,198	-	206,26
	3	252,16 – 435,92	19,90	358,91	416,36
	4	445,00 – 619,69	50,61	-	561,00
10 °C min ⁻¹ N ₂ 2,4740 mg	1	60,83 – 128,89	9,562	125,13	-
	2	137,97 – 200,73	1,248	-	199,78
	3	243,84 – 439,70	45,31	357,48	-
	4	439,70 – 800,00	11,80	-	-

Fonte: Autoria própria.

Os eventos térmicos apresentam registro de temperaturas mais altas conforme o aumento da razão de aquecimento. Independentemente das condições experimentais as curvas apresentam 4 etapas de perda de massa. Quanto às curvas DTA, são mostrados os mesmos eventos detectados nas amostras Znhq₂-52 e Znhq₂-92.

Na razão de aquecimento de 5 °C min⁻¹ a amostra inicia sua perda de massa em 53,24 °C e encerra em 119,82 °C, atribuído ao processo de desidratação do composto, coerente com o pico endotérmico da DTA em 113,94 °C. observa-se que as temperaturas iniciais dos fenômenos são inferiores às amostras produzidas em ácido acético.

A segunda etapa de perda de massa ocorre em uma faixa de 133,43 - 192,41 °C que poderia ser uma segunda etapa de perda de água oclusa na rede cristalina do complexo ou ainda 8-HQ coprecipitada junto ao composto. Se assim fosse, a curva DTA deveria apresentar um pico endotérmico nesse intervalo de temperatura, o que não ocorre. Entretanto, em 193,75 °C há um pico exotérmico típico de recristalização, o que leva a crer que está ocorrendo compensação de energia, até porque esse pico para a amostra Znhq₂-53 é de uma magnitude consideravelmente menor se comparada com as amostras Znhq₂-52 e Znhq₂-92.

De 192,41 a 238,54 °C o composto anidro é estável termicamente, quando se inicia a terceira etapa de perda de massa que perdura até 398,11 °C. Essa etapa de perda de massa é acompanhada de um pico endotérmico em 352,64 °C atribuído ao fenômeno de fusão do complexo e um pico exotérmico em 361,59 °C típico da decomposição oxidativa do composto.

A quarta etapa de perda de massa inicia em 403,40 °C até 570,53 °C, atribuída a decomposição oxidativa final do complexo, de acordo com o pico exotérmico da DTA em 499,50 °C, e formação do resíduo final com percentual em massa de 16,92%.

Para as outras razões de aquecimento os eventos térmicos da DTA e as perdas de massa se repetem. A diferença é mais uma vez o deslocamento dessas temperaturas em função do aumento da razão de aquecimento. Os resíduos finais para as razões de 10 e 20 °C mi⁻¹ foram respectivamente: 21,29 e 18,66%.

Quando a atmosfera do forno é modificada, se repetem os eventos de desidratação, recristalização, e fusão, entretanto, não existe decomposição oxidativa.

A perda de massa pode ser atribuída a um processo de pirólise do composto e não há estabilização de massa até a temperatura de 800 °C.

5.2.4 Amostra Sintetizada em pH 9 em Acetona (Znhq₂-93)

A amostra obtida em pH 9 e em acetona, possui comportamento semelhante a amostra Znhq₂-53, conforme figura 28, ratificando não haver influência do pH, mas do meio reacional no comportamento térmico. Os dados numéricos estão na tabela 8.

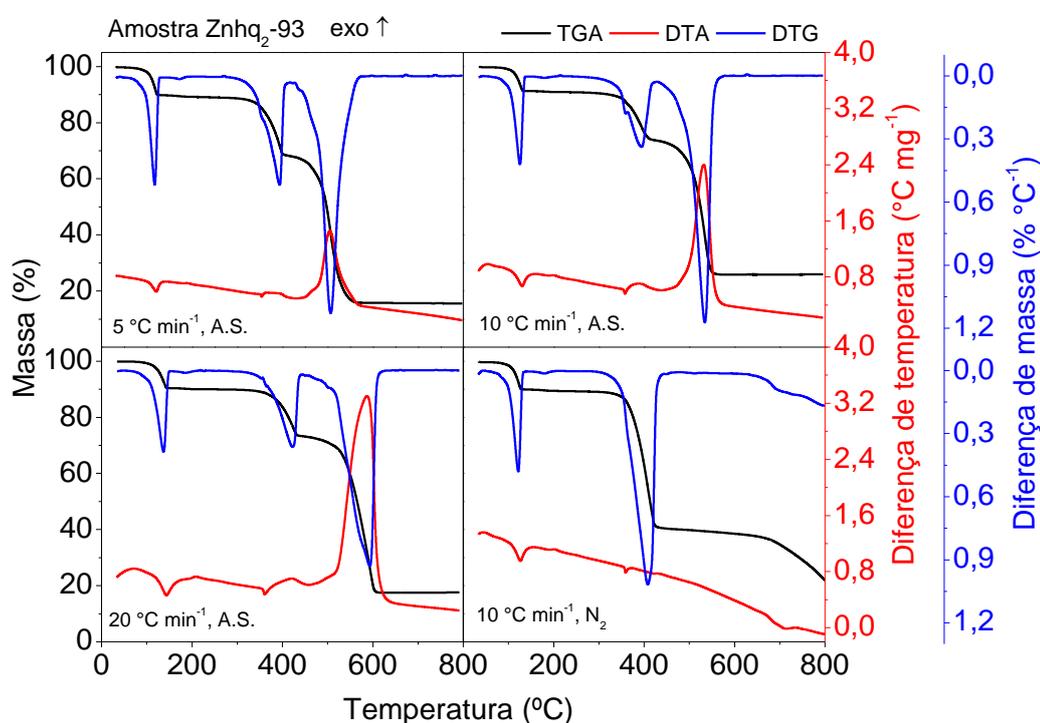


Figura 28 – Curvas TGA, DTA e DTG da amostra Znhq₂-93 em diferentes atmosferas e razões de aquecimento
Fonte: Autoria própria.

Considerando a razão de aquecimento de 5 °C min⁻¹, a primeira etapa de perda de massa se inicia em 50,24 até 123,69 °C, atribuída a desidratação conforme pico endotérmico da curva DTA em 121,40 °C.

A segunda etapa de perda de massa, perceptível na curva DTG está numa faixa de temperatura de 129,70 a 186,36 °C. Assim como ocorreu com a amostra Znhq₂-53, nesta, deveria ter um pico endotérmico, em vez disso, há apenas um pico exotérmico de recristalização em 190,36 °C.

O composto anidro dessa amostra é estável termicamente até 261,23 °C, temperatura na qual se inicia a terceira etapa de perda de massa atribuída à

decomposição oxidativa do complexo. Essa etapa é acompanhada de um pico endotérmico de fusão em 354,04 °C e o pico exotérmico em 364,80 °C.

A quarta etapa de perda de massa está entre 407,94 a 564,48 °C atribuída a decomposição oxidativa final do complexo, coerente com o pico exotérmico em 505,11 °C ocorrendo estabilização da massa com resíduo final de 15,66%.

Tabela 8 – Dados gerados pelas curvas TGA e DTA para a amostra Znhq₂-93

Técnica		TGA		DTA	
Razão de aquecimento/ Atmosfera/ massa inicial	Etapa de perda de massa	Temperatura de transição (°C)	Δm (%)	Endo	Exo
5 °C min ⁻¹ Ar sintético 4,3410 mg	1	50,24 – 123,69	9,897	121,45	-
	2	129,70 – 186,36	0,7492	-	190,36
	3	261,23 – 404,16	20,71	354,04	364,80
	4	407,94 – 564,48	52,89	-	505,11
10 °C min ⁻¹ Ar sintético 4,0350 mg	1	61,59 – 136,45	8,517	130,28	-
	2	172,00 – 218,88	0,3910	-	201,06
	3	277,87 – 425,33	17,23	357,39	389,46
	4	429,87 – 576,58	47,80	-	531,88
20 °C min ⁻¹ Ar sintético 4,9400 mg	1	82,76 – 149,31	9,4779	143,39	-
	2	172,45 – 212,08	0,4018	-	207,98
	3	284,67 – 441,97	16,69	360,41	420,38
	4	445,00 – 628,00	55,83	-	587,18
10 °C min ⁻¹ N ₂ 2,6680 mg	1	77,31 – 134,64	9,792	126,72	-
	2	154,50 – 252,81	0,6767	-	201,58
	3	295,34 – 442,81	48,80	358,58	-
	4	456,99 – 800,00	26,65	-	-

Fonte: Autoria própria.

Noutras razões de aquecimento há o deslocamento das temperaturas finais (que podem ser verificadas na tabela 8), conforme já vinha sendo discutido nas amostras anteriores. Quanto ao resíduo formado, obteve-se 25,94% em 10 °C min⁻¹ e 17,57% em massa para a razão de 20 °C min⁻¹.

Assim como para a amostra Znhq₂-53, em atmosfera de N₂, não há decomposição oxidativa, mas a pirólise do complexo. Esse evento em vez de ser exo, no caso da atmosfera oxidante, passa a ser endo, energia necessária às quebras de ligações no complexo.

5.3 Comparações entre amostras

As curvas TGA em atmosfera de ar sintético para as amostras Znhq₂-52 e Znhq₂-92 apresentam um deslocamento nas temperaturas de cada transição em função da razão de aquecimento. Quanto maior a razão, maior a temperatura de tal

transição. O %massa dos produtos de cada etapa de perda de massa bem como o resíduo final é muito semelhante, independente da razão de aquecimento. Comparando-se essas mesmas amostras em atmosfera de N_2 , também se verificam semelhanças no comportamento térmico (figura 29).

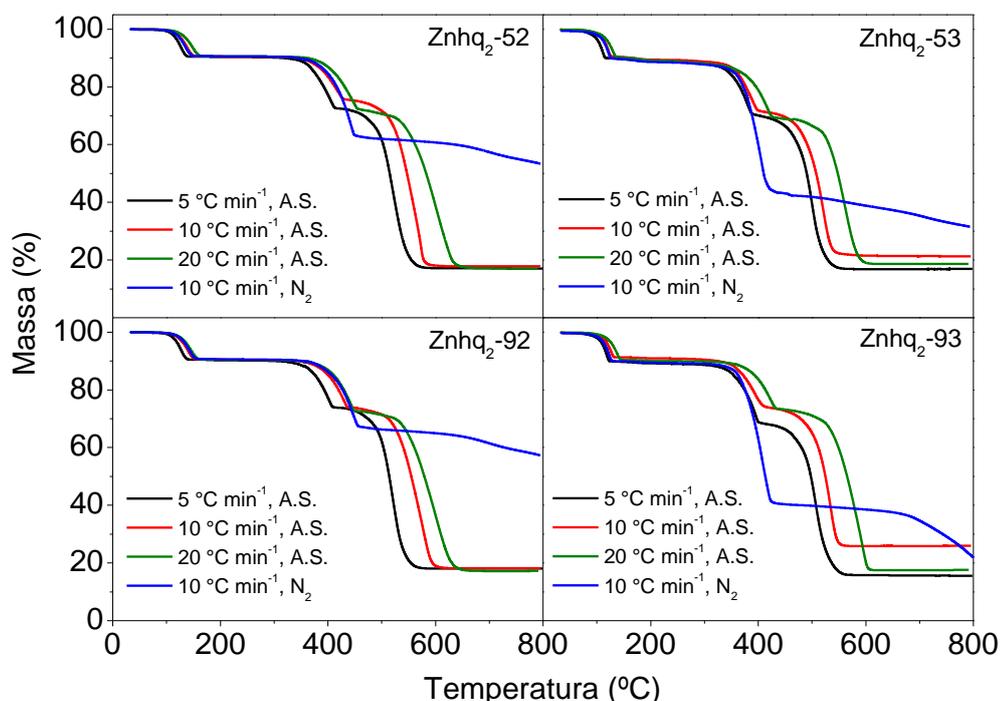


Figura 29 – Comparativo das curvas TGA para as amostras Znhq₂-52, Znhq₂-53, Znhq₂-92 e Znhq₂-93 em diferentes atmosferas e razões de aquecimento
Fonte: Autoria própria.

Já as amostras Znhq₂-53 e Znhq₂-93 destoam um pouco na coincidência dos patamares e formação de resíduo final. Uma explicação para esse fenômeno seria que além de apresentarem 8-HQ presa na rede cristalina dos complexos, tal 8-HQ estaria em quantidades diferentes para as duas amostras.

Comparando as curvas produzidas em atmosfera de A.S. e em N_2 , verifica-se na amostra Znhq₂-93 uma abrupta perda de massa ao final, mas ambas sem estabilização final de massa até a temperatura de 800 °C.

Quando se compara as diferentes amostras na mesma razão de aquecimento (figura 30), observa-se que as produzidas em ácido acético possuem temperaturas finais superiores nas transições, entretanto não se pode afirmar categoricamente que são mais estáveis termicamente porque a quantidade de amostra em mg foi distinta para cada análise, muito em função da densidade aparente do material que foi inferior nas amostras de acetona.

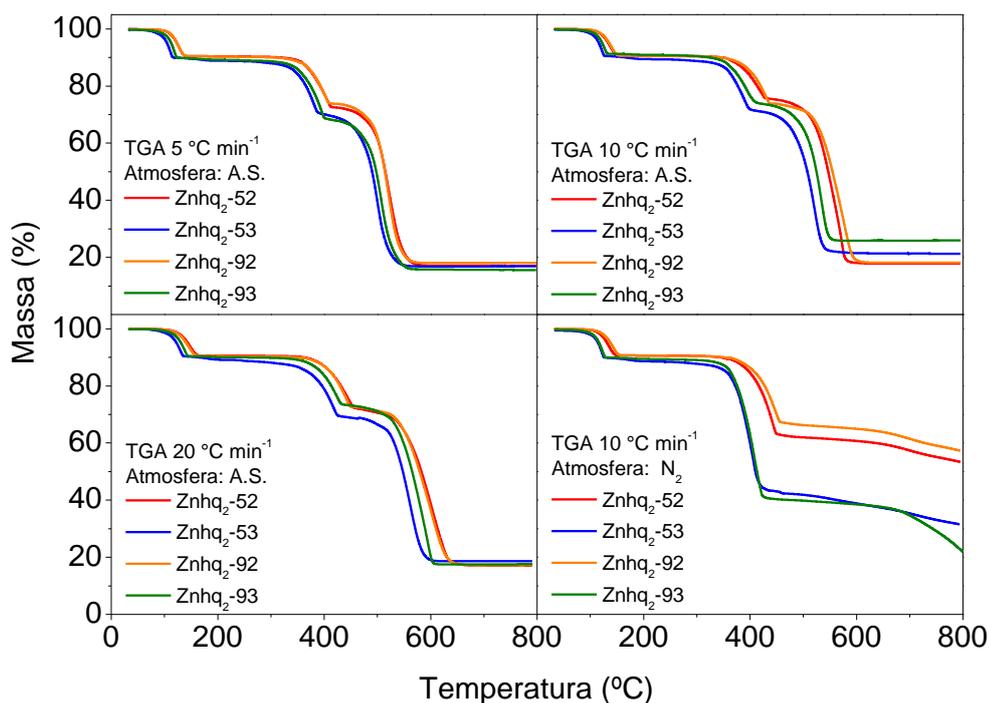


Figura 30 – Comparativo das Curvas TGA agrupadas por razão de aquecimento nas diferentes amostras
Fonte: Autoria própria.

Na figura 31 observa-se o deslocamento dos picos de energia de cada fenômeno, em função da razão de aquecimento. Assim como nas curvas TGA, quanto maior a razão de aquecimento, maior é a temperatura do fenômeno térmico.

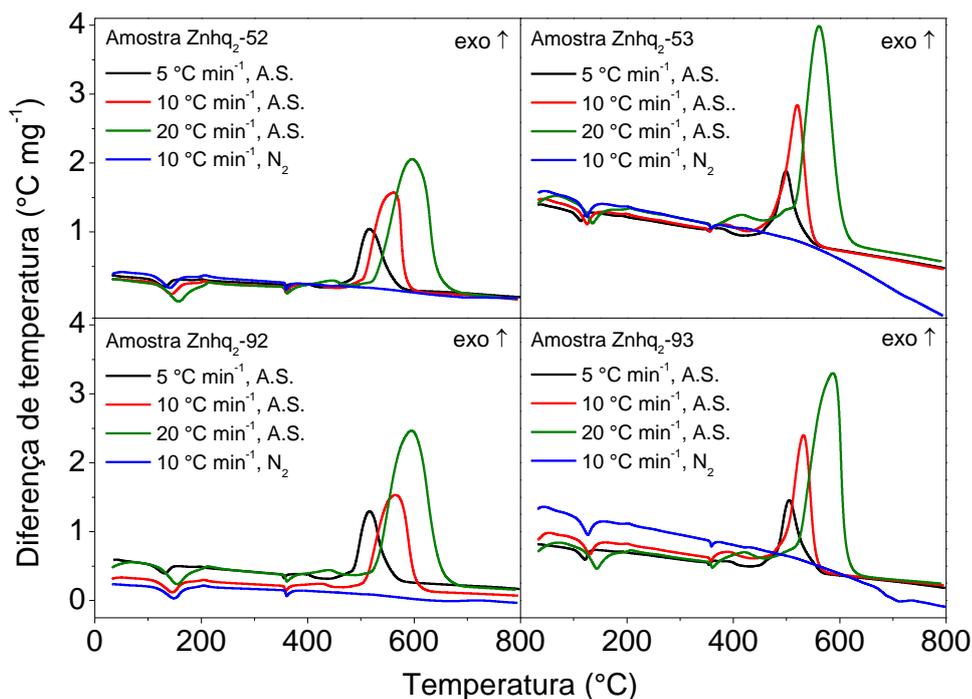


Figura 31 – Comparativo entre as curvas DTA para as amostras ZnHQ2-52, ZnHQ2-53, ZnHQ2-92 e ZnHQ2-93 em diferentes razões de aquecimento
Fonte: Autoria própria.

Devido ao fato das curvas DTA apresentarem picos discretos em alguns eventos térmicos, foram realizadas análises de DSC em uma razão de aquecimento de $1,5\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$, consideravelmente mais lenta do que a razão de $5\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ vista anteriormente. Com as curvas de DSC objetivou-se separar eventos térmicos que poderiam estar sobrepostos e/ou suas magnitudes estariam prejudicadas pela compensação de energia em processos endo e exotérmicos muito próximos.

O gráfico obtido na figura 32 mostra curvas com comportamento semelhante entre as amostras e confirma o primeiro pico endotérmico já verificado nas curvas DTA atribuído à desidratação e o segundo pico de recristalização (exo).

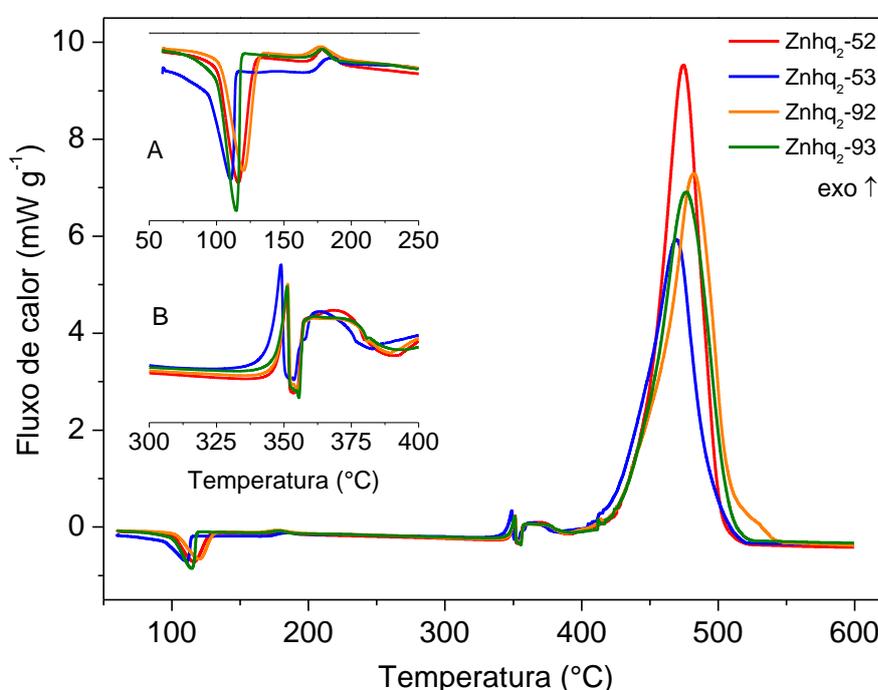


Figura 32 – DSC das amostras Znhq₂-52, Znhq₂-53, Znhq₂-92 e Znhq₂-93 na razão de $1,5\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$
***Inset-A*: picos de desidratação e recristalização; *inset-B*: picos de decomposição e fusão**
Fonte: Autoria própria.

Nos picos seguintes, que apareciam nas curvas DTA como um pico endo de fusão e um exo de decomposição oxidativa, dessa vez as curvas de DSC nos mostram uma nova informação: há um pico exo anterior ao pico endo de fusão (*inset-B* da figura 32), o que mostra que a decomposição oxidativa inicia antes do processo de fusão, mas como não há calor suficiente a amostra não se encontra totalmente fundida. Então as DSC mostram um pico exo de decomposição, quando então o fenômeno de fusão e endo suficiente para se apresentar agudo no gráfico e o processo de

decomposição não cessa, pois volta a aparecer um pico exotérmico nessa faixa de temperatura. Ao final as curvas DSC apresentam um pico fortemente exotérmico de decomposição oxidativa idêntico aos picos das curvas DTA já apresentadas, com estabilização do fluxo de calor quando da formação do resíduo final acima de 550 °C.

5.3.1 Desidratação dos Compostos

Atribuindo-se a primeira etapa de perda de massa nos compostos a um fenômeno de desidratação, é possível realizar uma estimativa da estequiometria dessa perda e a quantas moléculas de águas de hidratação correspondem. Utiliza-se o seguinte raciocínio: da massa total desconta-se o percentual de perda de água, a essa massa seca, deve corresponder ao complexo anidro e a massa perdida a própria perda de água. A reação química da equação 16 é representativa do processo de desidratação, onde x = a quantidade molar de águas de hidratação no composto.



A tabela 9 contém os dados calculados para perda de água na análise térmica das amostras, podendo-se assumir a perda de 2 moléculas de água nos complexos, portanto os compostos para todas as amostras di-hidratados: $\text{Zn}(\text{C}_9\text{H}_6\text{NO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

Tabela 9 – Demonstrativo da estimativa de águas de hidratação nos complexos

Amostra	Razão de Aquecimento	Massa amostra	Δm	Massa H ₂ O	Massa anidra	xH ₂ O
Znhq ₂ -52	5 °C min ⁻¹	10,167	9,452	0,961	9,206	2,05
Znhq ₂ -52	10 °C min ⁻¹	11,309	9,385	1,061	10,248	2,03
Znhq ₂ -52	20 °C min ⁻¹	11,404	9,272	1,057	10,347	2,01
Znhq ₂ -52	10 °C min ⁻¹ , N ₂	9,017	9,201	0,830	8,187	1,99
Znhq ₂ -53	5 °C min ⁻¹	2,823	9,864	0,278	2,545	2,15
Znhq ₂ -53	10 °C min ⁻¹	2,708	9,26	0,251	2,457	2,00
Znhq ₂ -53	20 °C min ⁻¹	2,815	9,587	0,270	2,545	2,08
Znhq ₂ -53	10 °C min ⁻¹ , N ₂	2,474	9,562	0,237	2,237	2,08
Znhq ₂ -92	5 °C min ⁻¹	8,019	9,374	0,752	7,267	2,03
Znhq ₂ -92	10 °C min ⁻¹	11,243	9,293	1,045	10,198	2,01
Znhq ₂ -92	20 °C min ⁻¹	7,301	9,406	0,687	6,614	2,04
Znhq ₂ -92	10 °C min ⁻¹ , N ₂	15,218	9,237	1,406	13,812	2,00
Znhq ₂ -93	5 °C min ⁻¹	4,341	9,897	0,430	3,911	2,16
Znhq ₂ -93	10 °C min ⁻¹	4,035	8,517	0,344	3,691	1,83
Znhq ₂ -93	20 °C min ⁻¹	4,940	9,4779	0,468	4,472	2,06
Znhq ₂ -93	10 °C min ⁻¹ , N ₂	2,668	9,792	0,261	2,407	2,13

Fonte: Autoria própria.

As curvas TGA/DTG mostram que os compostos produzidos em acetona (amostras Znhq₂-53 e Znhq₂-93) possuem uma segunda etapa de perda de massa tardia, anterior à decomposição oxidativa. Há duas hipóteses palpáveis para esse fenômeno: a) perda de água: mais fortemente ligada ou oclusa na rede cristalina; b) 8-HQ ligada ou coprecipitada nos complexos. Analisando as respectivas curvas DTA, observa-se que para essa etapa de perda de massa não há um pico endotérmico que seria característico à desidratação, entretanto reforça a teoria de que o pico exotérmico de recristalização tem sua magnitude diminuída, o que pode estar ocorrendo é uma compensação de energia.

A tabela 10 apresenta os dados de perda de massa para as amostras Znhq₂-53 e Znhq₂-93 considerando a hipótese “a” supracitada. Nesse caso, os complexos formados seriam não estequiométricos e o valor mais provável para a estequiometria das águas de hidratação seria 2,25, formando o composto não estequiométrico: $Zn(C_9H_6NO)_2 \cdot 2,25H_2O$ assim como descrito por Ribeiro et al. (1999) para complexos derivados da 8-HQ.

Tabela 10 – Nova estimativa de hidratação nos compostos obtidos em acetona

Amostra	Razão de aquecimento	Massa am (mg)	Δm (mg)	Massa H ₂ O	Massa anidra	xH ₂ O na etapa	xH ₂ O total
Znhq ₂ -53	5 °C min ⁻¹	2,823	1,047	0,030	2,793	0,21	2,36
Znhq ₂ -53	10 °C min ⁻¹	2,708	1,141	0,031	2,677	0,23	2,23
Znhq ₂ -53	20 °C min ⁻¹	2,815	1,198	0,034	2,781	0,24	2,32
Znhq ₂ -53	10 °C min ⁻¹ , N ₂	2,474	1,248	0,031	2,443	0,25	2,32
Znhq ₂ -93	5 °C min ⁻¹	4,341	0,7492	0,033	4,308	0,15	2,31
Znhq ₂ -93	10 °C min ⁻¹	4,035	0,391	0,016	4,019	0,08	1,90
Znhq ₂ -93	20 °C min ⁻¹	4,94	0,4018	0,020	4,920	0,08	2,13
Znhq ₂ -93	10 °C min ⁻¹ , N ₂	2,668	0,6767	0,018	2,650	0,13	2,26

Fonte: Autoria própria.

Entretanto, essa suposição não parece muito segura, por isso foram realizados aquecimentos das amostras em tubos de ensaio para avaliar qualitativamente e visualmente o processo de aquecimento das amostras. Desse aquecimento resultaram cristais brancos aderidos as paredes dos tubos nas amostras Znhq₂-53 e Znhq₂-93 (figura 34), que são semelhantes em cor e pontiagudos como a 8-HQ (figura 33).



Figura 33 – Fotografia dos cristais de 8-HQ reagente P.A., aumento de 16x

Fonte: Autoria própria.



Figura 34 – Fotografia dos cristais de evaporação nas amostras, aumento de 16x

Fonte: Autoria própria.

Após o resfriamento dos tubos os cristais aderidos nas paredes foram coletados e realizou-se análise de DSC para avaliar o comportamento térmico desse material, na razão de aquecimento de $10\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ em atmosfera de N_2 , obtendo-se a curva da figura 35.

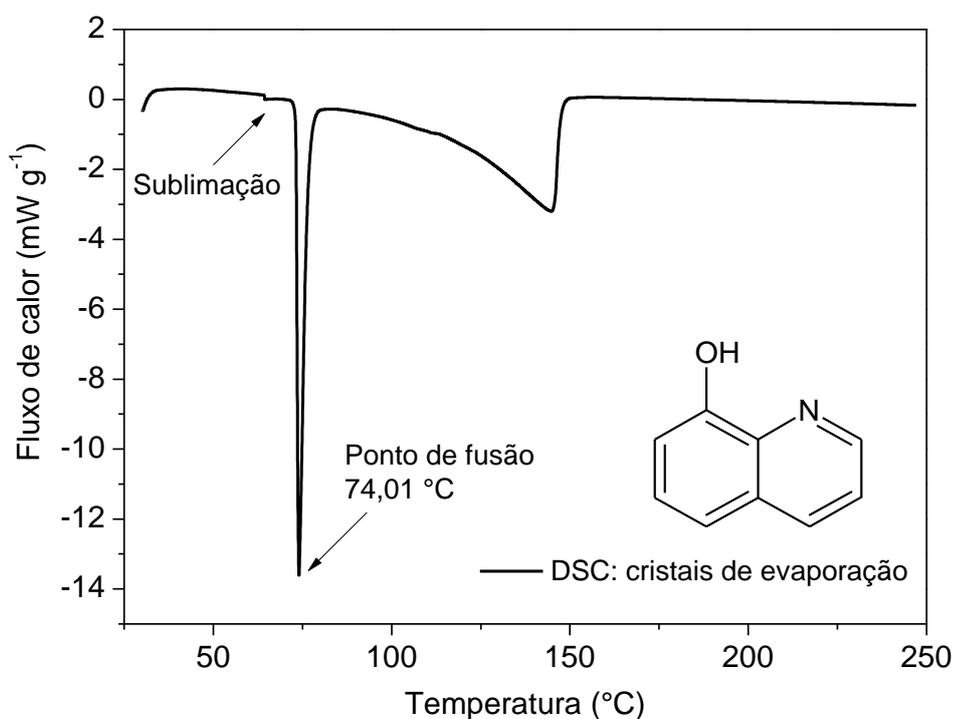


Figura 35 – DSC dos cristais de evaporação das amostras $\text{Znhq}_2\text{-53}$ e $\text{Znhq}_2\text{-93}$

Fonte: Autoria própria.

Tal diagrama é semelhante ao encontrado em Zorel et al. (2001) e confirma a presença de 8-HQ nos compostos produzidos em acetona. São três picos endotérmicos. O primeiro atribuído a sublimação da 8-HQ em 64,56 °C, o segundo pico, agudo, atribuído ao fenômeno de fusão em 74,01 °C e o terceiro pico de vaporização do material fundido em 144,98 °C, temperatura coerente com os picos de perda de massa DTG das amostras Znhq₂-53 e Znhq₂-93 cujo *onset point* se dá em 153,91 e 161,98 °C nas mesmas condições de análise. Em termos de TGA, Zorel et al. (2001) e Rajasekaran et al. (2010) caracterizaram previamente que a 8-HQ apresenta perda de massa em uma única etapa.

Seguindo a hipótese de 8-HQ incorporada nos composto produzidos em acetona admite-se uma fórmula geral: $Zn(C_9H_7NO)_2(C_9H_7NO)_y \cdot 2H_2O$, em que y = quantidade molar de 8-HQ e seguindo o cálculo geral $y \approx 0,028$ mol.

$$\begin{array}{rcl}
 \text{Complexo anidro} & & \text{8-HQ} \\
 2,54417 \text{ g} & \text{—————} & 0,02962 \text{ g} \\
 353,69 \text{ g mol}^{-1} & \text{—————} & y \text{ } 145,16 \text{ g mol}^{-1} \\
 & & 369,3117y = 10,4763 \\
 & & y = 0,0284 \text{ mol de 8-HQ}
 \end{array}$$

Tal quantidade de 8-HQ além de não corresponder a uma fração estequiometricamente plausível, não chega nem ao patamar de 0,1 mol como em Ribeiro et al. (1999), o que leva a crer que essa quantidade de 8-HQ foi coprecipitada e está fisicamente misturada aos complexos Znhq₂-53 e Znhq₂-93. A explicação pelo fato da 8-HQ estar presente nas amostras produzidas em acetona e ausentes em ácido acético pode residir na diferença no estabelecimento de forças intermoleculares mais fortes entre ácido acético e 8-HQ, sendo o excesso de quelante eliminado no processo de filtração e lavagem dos complexos.

5.3.2 Recristalização

Como abordado anteriormente, os segundos picos mostrados nas curvas DTA das amostras são atribuídos à recristalização. Para confirmar esse fenômeno, os complexos hidratados foram submetidos a dois processos de aquecimento: o primeiro

a 150 °C, anterior ao pico de recristalização em todos os estudos termoanalíticos e o segundo a 220 °C posterior ao mesmo pico. Dessas amostras foram realizadas as análises de DRX e FTIR conforme figuras 36 a 43.

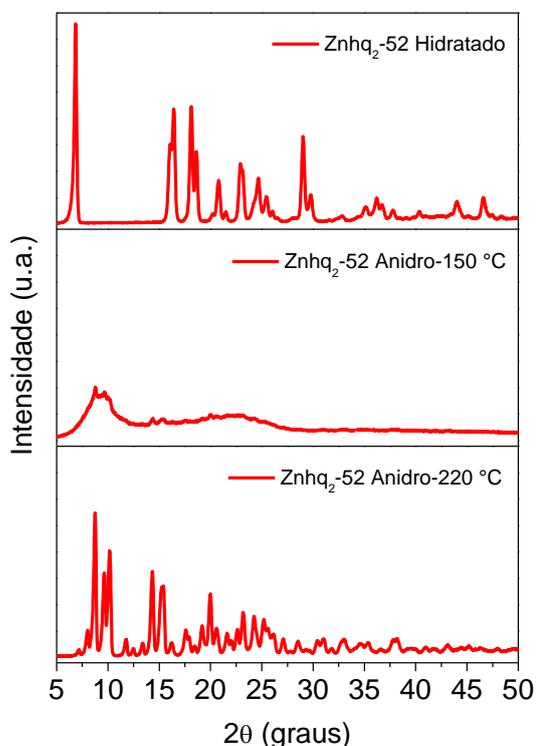


Figura 36 – Difrátogramas para a amostra ZnHQ₂-52 dos complexos hidratados e anidros
Fonte: Autoria própria.

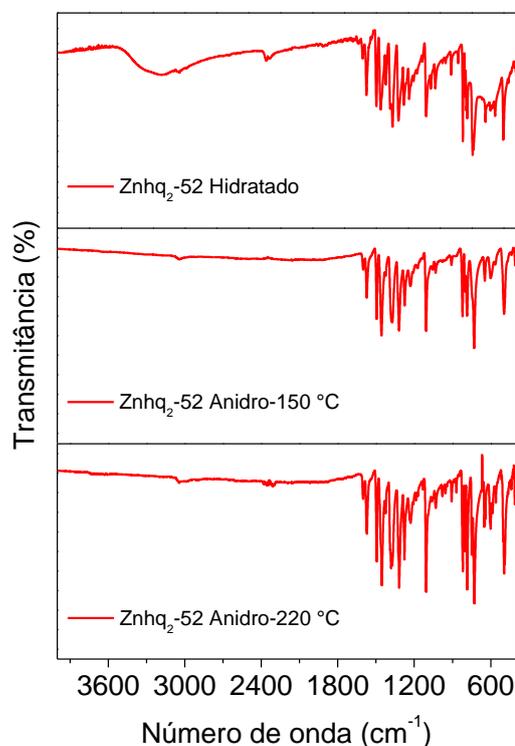


Figura 37 – Espectros na região do infravermelho para a amostra ZnHQ₂-52 dos complexos hidratados e anidros
Fonte: Autoria própria.

Comparando os três difratogramas da figura 36, confirmou-se que o complexo realmente passa por uma transição de fase. No primeiro difratograma verifica-se o complexo hidratado e cristalino, passando por uma fase sem picos de difração, com baixa cristalinidade (praticamente amorfo) devido à desidratação que desorganiza a estrutura do complexo, que recristaliza em uma nova fase, mais estável (há liberação de energia como visto nas curvas DTA) com picos de difração localizados ângulos diferentes de 2θ .

Os espectros na região do infravermelho (figura 37) também revelam o desaparecimento da banda de estiramento O-H, característica nos compostos hidratados, localizada na região de 3184 cm^{-1} . Tal banda está ausente tanto nas amostras aquecidas tanto a 150 quanto a 220 °C.

O fenômeno de recristalização observado na amostra $\text{Znhq}_2\text{-52}$ se repete na amostra $\text{Znhq}_2\text{-53}$, com a diferença que a fase de transição a $150\text{ }^\circ\text{C}$ apresenta mais cristalinidade e já se pode observar a presença de picos definidos ainda que de baixa intensidade (figura 38). Correlacionando com as temperaturas de transição nas curvas TGA-DTA, verifica-se que a desidratação para os compostos obtidos em acetona se dá em temperatura inferior aos compostos produzidos em ácido acético, sendo assim, presume-se que a reorganização da estrutura cristalina também seja antecipada.

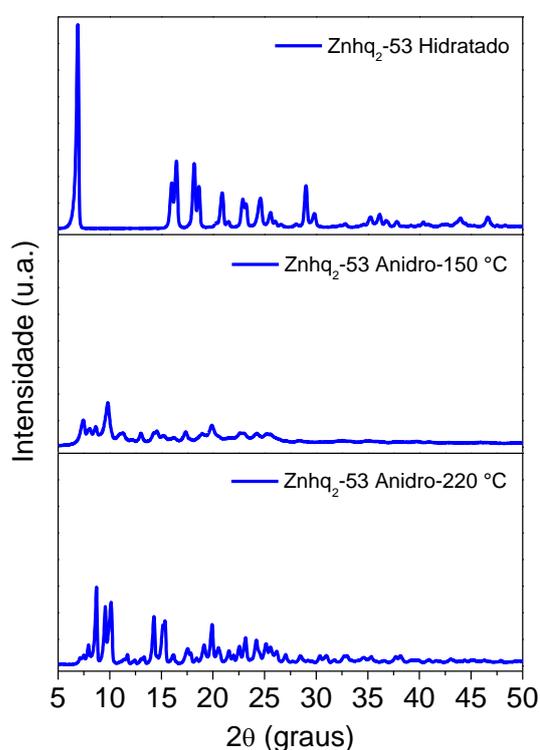


Figura 38 – Difratomogramas para a amostra $\text{Znhq}_2\text{-53}$ dos complexos hidratados e anidros
Fonte: Autoria própria.

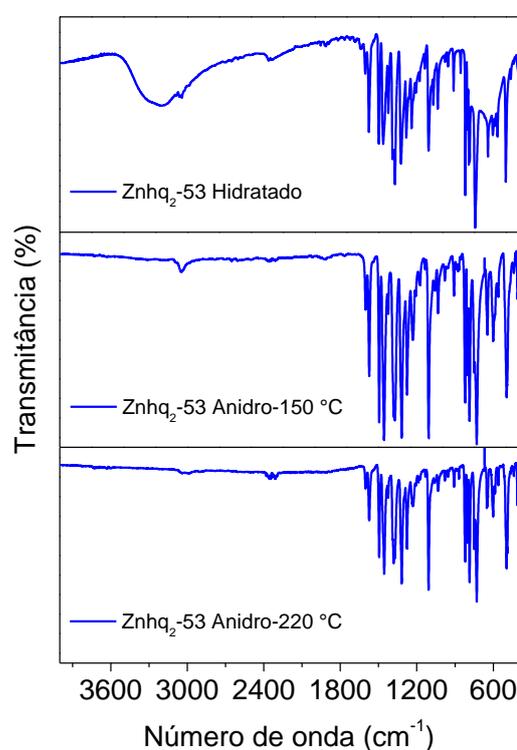


Figura 39 – Espectros na região do infravermelho para a amostra $\text{Znhq}_2\text{-53}$ dos complexos hidratados e anidros
Fonte: Autoria própria.

Os espectros na região do infravermelho (figura 3) também evidenciam a obtenção do complexo anidro, sem a presença da banda de estiramento O-H, que no caso dessa amostra seria em 3204 cm^{-1} .

Na amostra $\text{Znhq}_2\text{-92}$ o comportamento é semelhante ao da amostra $\text{Znhq}_2\text{-52}$, cujo difratograma apresenta baixa cristalinidade para o complexo desidratado a $150\text{ }^\circ\text{C}$, com picos um pouco mais definidos que a amostra $\text{Znhq}_2\text{-52}$ mais ainda com alteração da linha base do difratograma (figura 40). Os espectros de infravermelho mais uma vez não apresentaram a banda de estiramento O-H (figura 41).

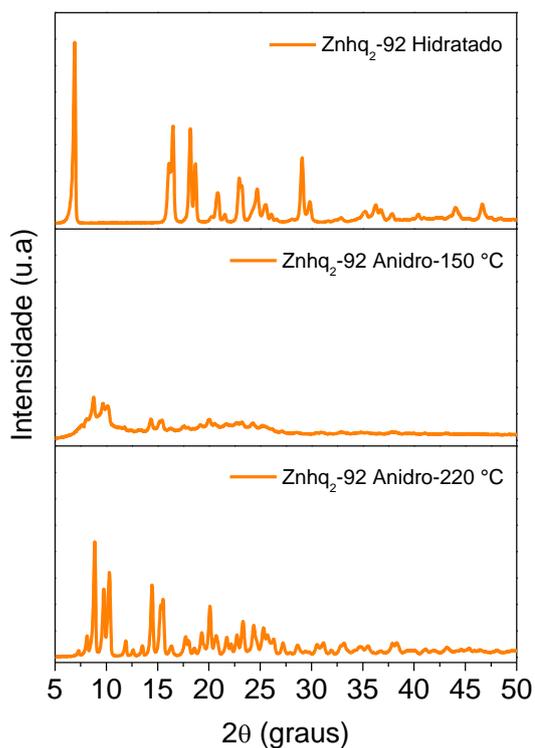


Figura 40 – Difratomogramas para a amostra $ZnHQ_2-92$ dos complexos hidratados e anidros
 Fonte: Autoria própria.

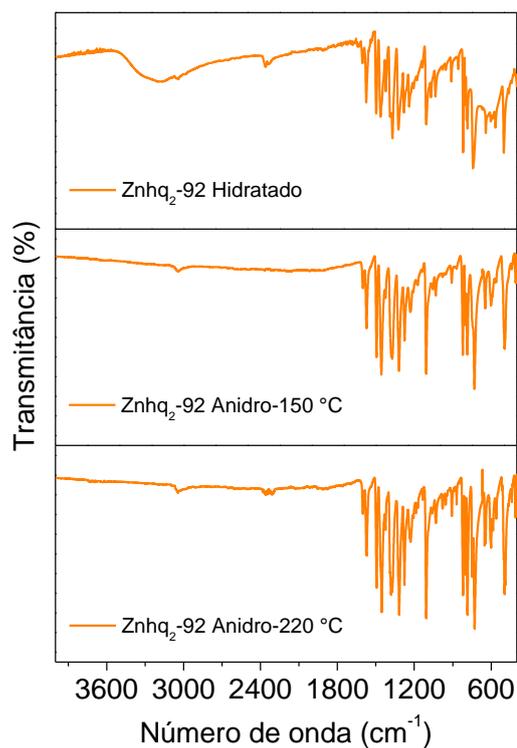


Figura 41 – Espectros na região do infravermelho para a amostra $ZnHQ_2-92$ dos complexos hidratados e anidros
 Fonte: Autoria própria.

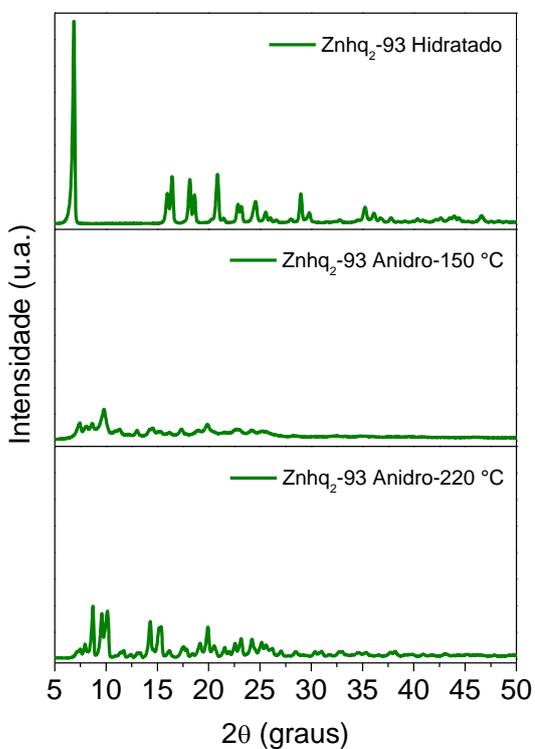


Figura 42 – Difratomogramas para a amostra $ZnHQ_2-53$ dos complexos hidratados e anidros
 Fonte: Autoria própria.

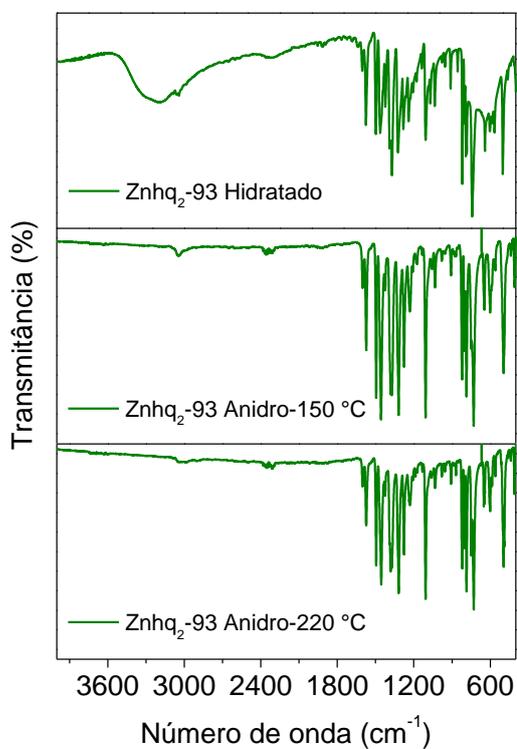


Figura 43 – Espectros na região do infravermelho para a amostra $ZnHQ_2-52$ dos complexos hidratados e anidros
 Fonte: Autoria própria.

A amostra Znhq₂-93 quando submetida ao aquecimento de 150 °C teve desidratação e o material obtido também de com cristalinidade e um rearranjo cristalino de perfis semelhantes a amostra Znhq₂-53, ou seja, ambas produzidas em acetona conforme figura 42. Já a figura 43 demonstra a perda de água pela ausência da banda de estiramento O-H.

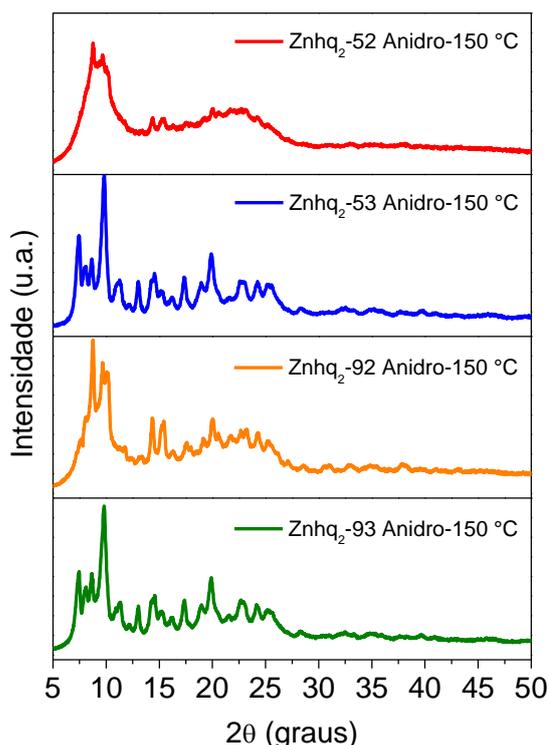


Figura 44 – Difratomogramas dos complexos anidros obtidos a 150 °C
Fonte: Autoria própria.

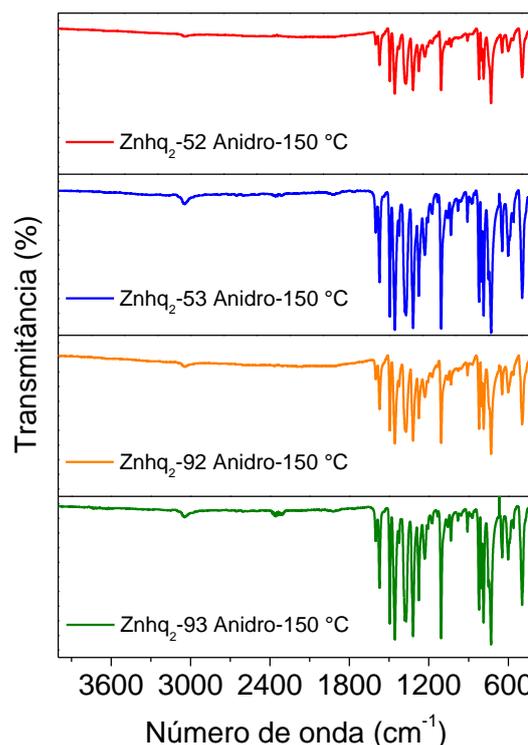


Figura 45 – Espectros na região do infravermelho dos complexos anidros obtidos a 150 °C
Fonte: Autoria própria.

Já os espectros de infravermelho dos compostos aquecidos a 150 °C quando comparados entre si, apresentam bandas mais intensas para as amostras produzidas em acetona em relação as amostras produzidas em ácido acético.

As bandas encontradas na figura 47 foram traduzidas numericamente na tabela 11 e pode-se perceber diferenças dos complexos anidros com os hidratados não só pela saída da banda O-H mas também por deslocamentos nos números de onda e intensificação de bandas como na de estiramento C-O que passa de média nos hidratados para uma banda forte nos anidros.

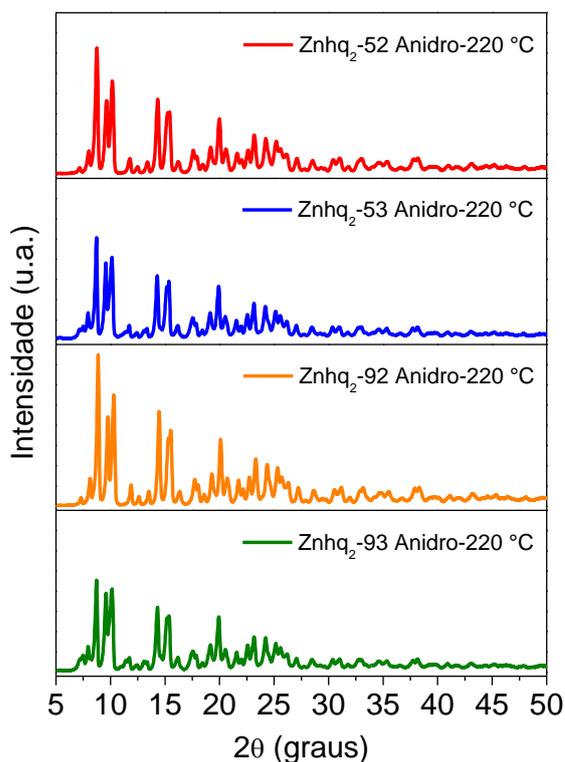


Figura 46 – Difratogramas dos complexos anidros obtidos a 220 °C
Fonte: Autoria própria.

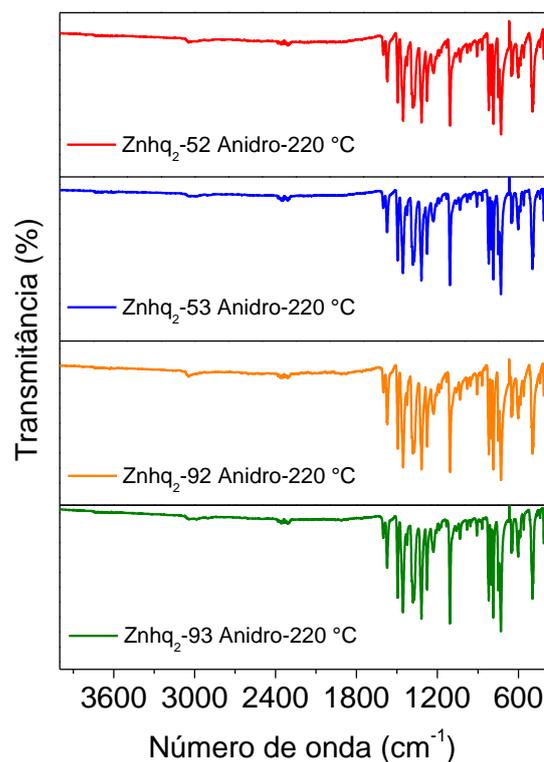


Figura 47 – Espectros na região do infravermelho dos complexos anidros obtidos a 220 °C
Fonte: Autoria própria.

Tabela 11 – Atribuição de bandas na região do IV para os complexos anidros

Atribuição	Intensidade	Znhq ₂ -52	Znhq ₂ -53	Znhq ₂ -92	Znhq ₂ -93	Referência
O-H	Nd, Nd	-	-	-	-	~3300, 1022
C _{ar} -H	W	3045	3045	3045	3045	~3050
C=N	W	1601	1602	1601	1601	1605
C=C	M, M, M, W, M	1573, 1495, 1458, 1425 1276	1573, 1495, 1458, 1424 1276	1572, 1495, 1457, 1425 1276	1573, 1495, 1457, 1424 1276	1583, 1480, 1452, 1270
C _{ar} -H	M	1373	1372	1373	1372	1380
C-N	S, W	1319, 1231	1319, 1231	1319, 1231	1319, 1231	1242
C-C _{ar}	W	1208	1208	1208	1208	1206
C-O	S	1107	1108	1107	1107	1107
C-H _{def.}	W, W	908, 870	908, 876	908, 870	908, 869	870
C-C _{def.}	M	822	820	821	821	828
C-H _{fora do plano}	M, S, Vs, W, M, W	802 – 566	803 – 560	803 – 560	803 – 560	785 – 54
Zn-O	S	496	496	495	495	487
Zn-N	W, Nd	407	411	407	411	396, 270

Intensidade: B: *Broad* (banda larga); M: *Medium* (média); W: *Weak* (fraca); S: *Strong* (forte); Vs: *Very strong* (muito forte); Nd: não detectada; ar: anel aromático; def.: deformação.

Fonte: Autoria própria.

Os difratogramas dos complexos anidros não tiveram semelhança com o banco de dados do equipamento. Então, assim como ocorreu com os anidros, os picos identificados foram colocados em ordem de intensidade relativa conforme tabela 12.

Tabela 12 – Dados de intensidade relativa dos difratogramas dos complexos anidros obtidos a 220 °C

Amostra Znhq ₂ -52		Amostra Znhq ₂ -53		Amostra Znhq ₂ -92		Amostra Znhq ₂ -93	
2θ	I/I ₀						
8,77	100,00	8,88	100,00	8,72	100,00	8,74	100,00
9,64	54,93	9,75	56,05	9,57	63,64	9,59	67,76
10,17	75,37	10,30	75,42	10,15	77,76	10,16	87,23
14,34	57,77	14,46	61,01	14,29	59,11	14,31	72,42
15,16	26,02	-	-	-	-	15,16	59,59
15,41	48,45	15,53	49,22	15,37	53,64	15,40	38,81
19,97	39,41	20,09	40,11	19,91	45,12	19,93	56,04
23,18	25,85	23,31	26,56	23,15	27,59	23,18	32,37
-	-	-	-	-	-	24,19	30,23
-	-	-	-	-	-	25,16	25,21

Fonte: Autoria própria

Da tabela 12, foram gerados os difratogramas de intensidade relativa conforme figura 48, na qual pode-se identificar algumas diferenças entre as amostras.

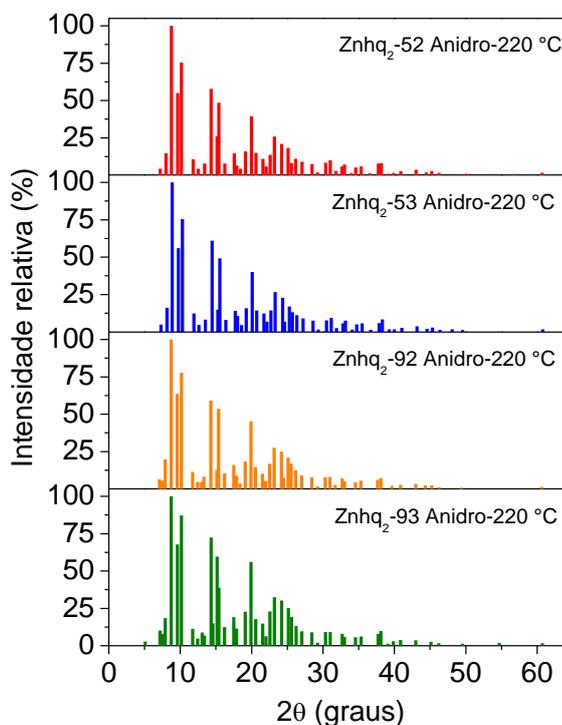


Figura 48 – Difratogramas em termos de intensidade relativa para os complexos anidros, obtidos a 220 °C

Fonte: Autoria própria.

As amostras Znhq₂-53 e Znhq₂-92 não apresentaram o pico em 15,16° de 2θ, e a única amostra a apresentar picos apreciáveis em 24,19° e 25,16° foi a amostra Znhq₂-93, que inclusive apresenta a menor cristalinidade entre todas as amostras obtidas na temperatura de 220 °C, essas características podem indicar diferenças estruturais nos complexos.

5.3.3 Fusão/Sublimação

Como a fusão é um fenômeno físico, os picos endotérmicos nas curvas DTA associados a esse evento não deveriam estar relacionados com perda de massa, a não ser pelos seguintes motivos: a) após ou simultaneamente à fusão há sublimação do complexo; ou b) como visto das curvas de DSC simultaneamente ao processo de fusão, há decomposição oxidativa do complexo, que seria esperada em atmosfera de ar sintético, entretanto, quando a atmosfera é de N₂, a perda de massa continua ocorrendo reforçando a hipótese de sublimação. Além disso, foram realizados teste qualitativos de aquecimento do complexo em tubos de ensaio. Observa-se nesse aquecimento num primeiro momento a saída de vapores d'água, em seguida o verifica-se sublimação do complexo depositando-se nas paredes dos tubos (figura 49) quase que simultaneamente à fusão.

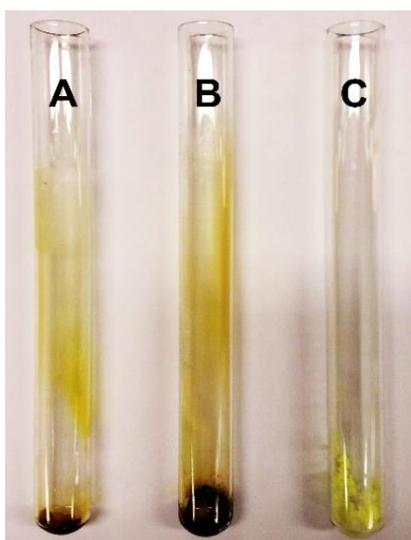
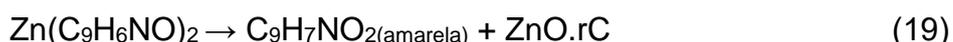
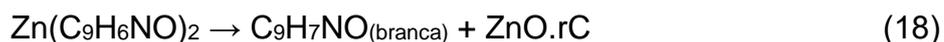


Figura 49 – Fotografia dos tubos A e B: após aquecimento dos complexos, C: referência: tubo não aquecido
Fonte: Autoria própria.

5.3.4 Mecanismo de Decomposição e Formação do Resíduo Final

A decomposição oxidativa dos 8-hidroxiquinolinatos de zinco já foi discutida por Ionashiro, Caires e Gomes (2014) e Ribeiro et al. (1999) sendo os compostos gerados nesse fenômeno identificados pelos autores como a quinolina-N-óxido de coloração branca e a 5-hidroxiquinolina-N-óxido, de cor amarela.

O mecanismo geral de decomposição dos complexos em atmosfera oxidante segue as seguintes etapas das equações 17 – 20, lembrando que para os compostos produzidos em acetona teria a presença de 8-HQ coprecipitada, cujo rC = resíduo carbonáceo.



A sequência dos compostos obtidos em cada etapa, também pode ser ilustrada pela figura 50, que parte do complexo hidratado até a formação do ZnO.



Figura 50 – Sequência de compostos na formação do ZnO

A: complexo hidratado; B: complexo anidro obtido a 150°C; C: complexo anidro obtido a 220 °C; D: complexo em processo de fusão; E: resíduo de ZnO.

Fonte: Autoria própria.

O resíduo final da decomposição térmica das amostras em atmosfera de ar sintético foi confirmado pelas análises de DRX da figura 51 como o ZnO, cujos difratogramas são compatíveis com o ICDD *Card* nº 01-079-0205.

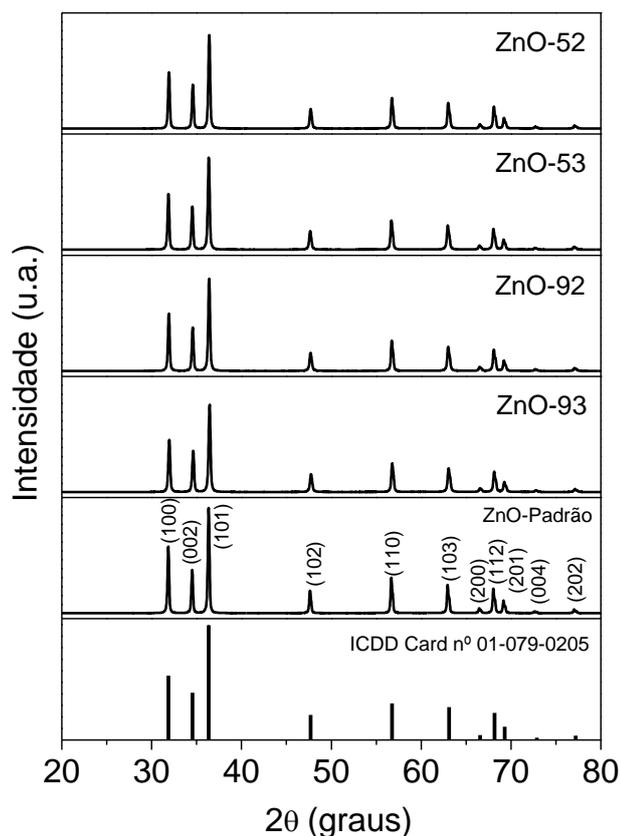


Figura 51 – Difractogramas dos resíduos de decomposição térmica dos complexos
Fonte: Autoria própria.

A fase do óxido formado corresponde à wurtzita cuja célula unitária é hexagonal. Quantitativamente é possível a utilização de duas bases de cálculo para a determinação do resíduo teórico, a partir da massa do complexo anidro, ou hidratado:

O resíduo teórico partindo do complexo anidro seria:

(353,69 g mol⁻¹) Znhq₂ ————— 100% da massa

(81,39 g mol⁻¹) ZnO ————— Resíduo

Resíduo = 23,01%

A partir do complexo di-hidratado:

(389,72 g mol⁻¹) Znhq₂.2H₂O ————— 100% da massa

(81,39 g mol⁻¹) ZnO ————— Resíduo

Resíduo = 20,88%

De qualquer maneira, os resíduos reais obtidos nas análises térmicas são inferiores aos valores teóricos evidenciando perdas de massa em termos de %Zn, reforçando mais uma vez a ocorrência do processo de sublimação dos complexos.

5.3.5 Determinação de Parâmetros Cinéticos

Foram determinadas as energias de ativação (E_a) para os eventos de desidratação e recristalização pelo método de Kissinger (MOTHÉ; DE AZEVEDO, 2009) usando como base de dados as curvas DTA de cada amostra nas razões de aquecimento 5, 10 e 20 °C min⁻¹. Em que T_p corresponde a temperatura do pico em Kelvin (K) e β é a razão de aquecimento (figura 52).

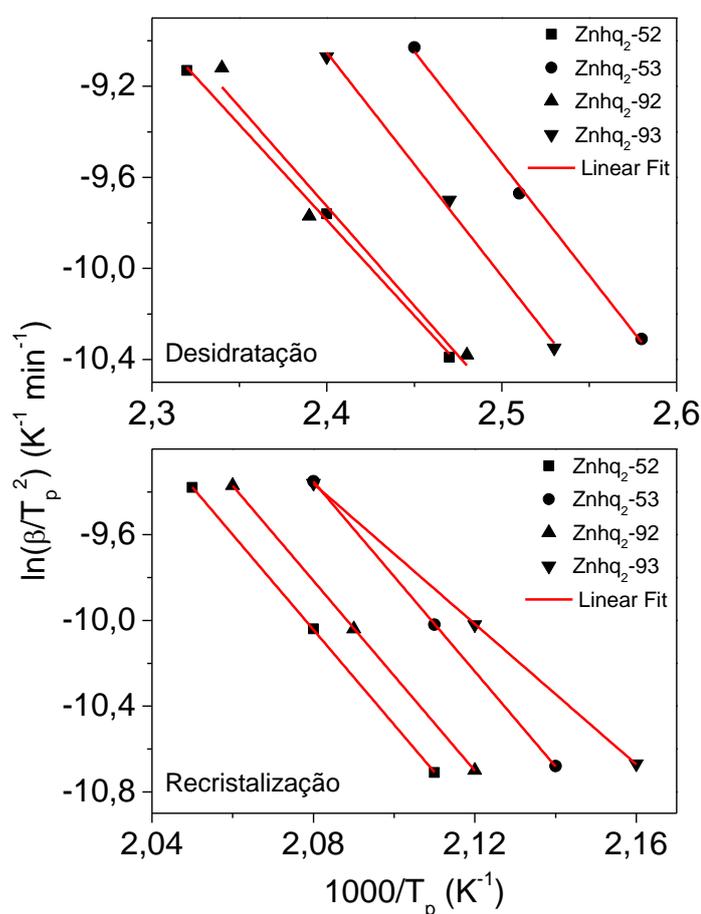


Figura 52 – Gráficos do método Kissinger para determinação de E_a
Fonte: Autoria própria.

Nas equações da reta $y = bx + c$ dadas pelos gráficos da figura 52 a inclinação dessas retas corresponde a $-b$ de acordo com a equação 21.

$$-b = E_a/R \quad (21)$$

Em que, a razão entre o negativo do coeficiente angular da reta ($-b$) e a constante universal dos gases $R = 8,314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$, corresponde a E_a de acordo com a tabela 13.

Tabela 13 – Cinética de desidratação dos complexos hidratados

Amostra	B	R ²	E _a (kJ mol ⁻¹)
Znhq ₂ -52	-8.38757	0.99704	69.73
Znhq ₂ -53	-9.82677	0.99606	81.70
Znhq ₂ -92	-8.7351	0.93461	72.63
Znhq ₂ -93	-9.82283	0.9943	81.67

Fonte: Autoria própria.

Nota-se que as energias de ativação para desencadear o processo de desidratação dos compostos obtidos em ácido acético são ligeiramente mais baixas que as amostras produzidas em acetona, ou seja, para a produção do complexo anidro exige-se menos energia quando o meio reacional é o ácido acético. Esse fato deve estar relacionado ao fato das amostras produzidas em acetona possuírem pequenas quantidade de 8-HQ remanescente.

A energia de ativação do processo de recristalização também foi determinada analogamente pelo método de Kissinger gerando os dados da tabela 14.

Tabela 14 – Cinética de recristalização dos complexos anidros

Amostra	B	R ²	E _a (kJ mol ⁻¹)
Znhq ₂ -52	-22.16	0.9999	184.24
Znhq ₂ -53	-22.1666	0.99996	184.29
Znhq ₂ -92	-22.166	0.99996	184.29
Znhq ₂ -93	-16.375	0.99996	136.14

Fonte: Autoria própria.

Uma vez que o conteúdo de água é perdido, os compostos anidros deveriam apresentar a mesma E_a para esse fenômeno. Entretanto, o composto produzido em

acetona em pH 9 apresentou um valor de E_a mais baixa o que evidencia a possibilidade de diferenças estruturais nesse material. Os difratogramas dessa amostra já mostravam diferenças significativas no seu perfil, com inversão de intensidade relativa dos picos de difração e os espectros de UV-Vis mostraram a mais baixa energia de transição no complexo em relação às outras amostras.

5.4 Produção do ZnO

A produção do ZnO foi realizada em forno mufla com quantidade aproximada de 7 g de material precursor. Cada uma das amostras foi submetida ao processo de calcinação em diferentes temperaturas e tempos de permanência no forno. Para a determinação dos valores de rendimento (%R) foi usado como base de cálculo a massa teórica de ZnO obtida (m_t) e a massa dos complexos di-hidratados (m_{complexo}), conforme equações 22 e 23, cujo MM representa a massa molar dos compostos:

$$m_t = \frac{m_{\text{complexo}} \cdot MM_{\text{ZnO}}}{MM_{\text{complexo}}} \quad (22)$$

$$R(\%) = \frac{m_{r_{\text{ZnO}}}}{m_t} \cdot 100 \quad (23)$$

Substituindo a equação 22 em 23, e sabendo as que $MM_{\text{ZnO}} = 81,39 \text{ g mol}^{-1}$, e $MM_{\text{complexo}} = 389,72 \text{ g mol}^{-1}$, obtém-se a equação 3, cujo $m_{r_{\text{ZnO}}}$ corresponde a massa real do ZnO conforme equação 24.

$$R(\%) = \frac{m_{r_{\text{ZnO}}} \cdot 478,8303}{m_{\text{complexo}}} \quad (24)$$

Nos processos de calcinação, foram obtidas amostras de um pó branco característico do ZnO e os valores de rendimento do processo estão expressos na tabela 15.

Tabela 15 – Rendimentos do processo de calcinação e obtenção do ZnO

Amostra	Condição	Rendimento (%)	Média por amostra
ZnO-52	700-2	96,05	93,89 ± 1,57
	700-4	92,38	
	900-2	93,20	
	900-4	93,91	
ZnO-53	700-2	96,64	93,94 ± 2,87
	700-4	95,23	
	900-2	93,91	
	900-4	89,98	
ZnO-92	700-2	95,77	87,97 ± 7,23
	700-4	80,96	
	900-2	82,76	
	900-4	92,39	
ZnO-93	700-2	95,66	88,96 ± 6,54
	700-4	82,65	
	900-2	84,09	
	900-4	93,43	

Fonte: Autoria própria.

Embora em algumas condições de obtenção os valores de rendimento tenham ficado abaixo da média, não há evidência da influência nas condições de obtenção nem das características da amostra nesse valor de rendimento. O que na prática observou-se foi que a posição da amostra no forno pode ter influenciado de duas maneiras: a posição em relação ao refratário e a distribuição de calor não uniforme e a posição em relação a entrada do fluxo de ar e arraste do material quando sublimado, antes da formação de ZnO.

5.5 Caracterização do ZnO

5.5.1 DRX

As figuras 53, 54, 55 e 56 são referentes aos difratogramas do ZnO obtido em cada amostra de material precursor, nas diferentes condições de obtenção, temperaturas de 700 e 900 °C e tempos de permanência de 2 e 4 horas. As amostras dos óxidos seguem a mesma numeração dos complexos precursores: ZnO-52, ZnO-53, ZnO-93 e ZnO-93.

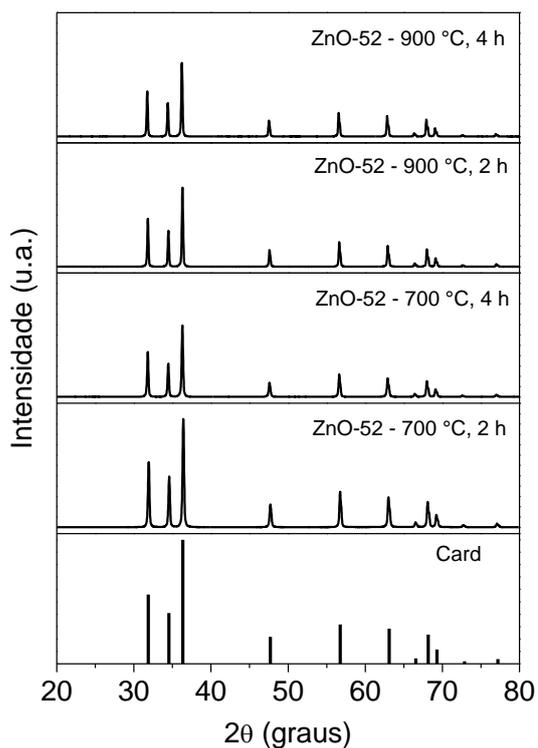


Figura 53 – Difratomogramas dos óxidos provenientes da amostra ZnO-52 em diferentes condições de obtenção
 Fonte: Autoria própria.

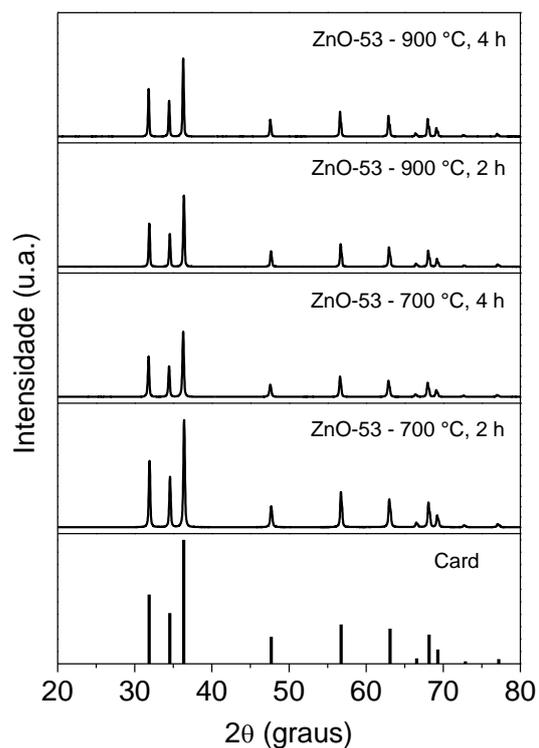


Figura 54 – Difratomogramas dos óxidos provenientes da amostra ZnO-53 em diferentes condições de obtenção
 Fonte: Autoria própria.

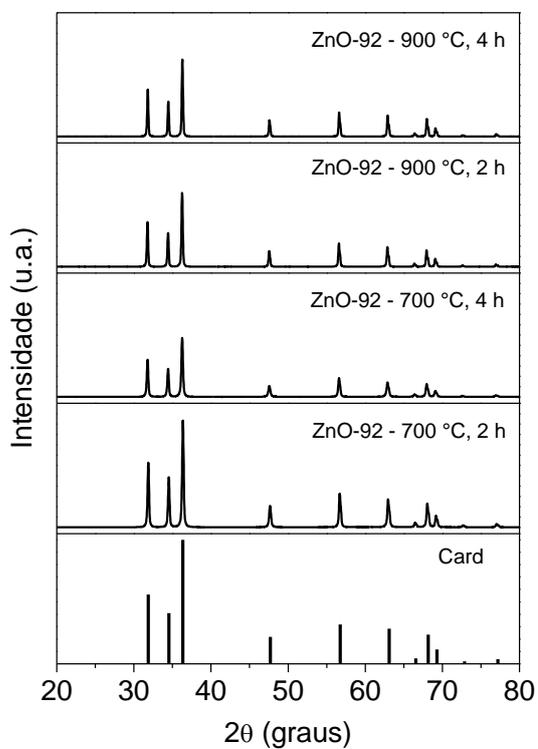


Figura 55 – Difratomogramas dos óxidos provenientes da amostra ZnO-92 em diferentes condições de obtenção
 Fonte: Autoria própria.

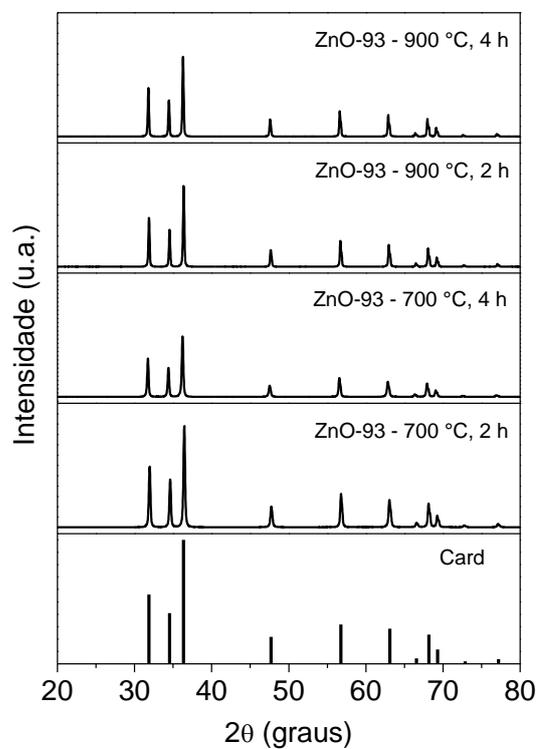


Figura 56 – Difratomogramas dos óxidos provenientes da amostra ZnO-93 em diferentes condições de obtenção
 Fonte: Autoria própria.

Todos os difratogramas comprovam a obtenção do ZnO na fase wurtzita cuja célula unitária é hexagonal com ângulos de 90, 90 e 120°. A tabela 16 expressa os valores dos parâmetros de rede para os óxidos obtidos, sendo a, b e c as distâncias de entre os átomos na célula unitária.

Tabela 16 – Parâmetros de rede dos óxidos e números de ICDD *card* para confirmação da fase

Amostra	Obtenção	a (Å)	b (Å)	c (Å)	Densidade g.cm ⁻³	ICDD Card n°
ZnO-52	700-2	3,24872	3,24872	5,20408	5,723	01-079-0205
	700-4	3,248184	3,248184	5,203327	5,678	01-089-0511
	900-2	3,24950	3,24950	5,20449	5,678	01-089-0511
	900-4	3,24868	3,24868	5,20321	5,656	01-080-0075
ZnO-53	700-2	3,24913	3,24913	5,20462	5,723	01-79-0205
	700-4	3,248870	3,248870	5,204712	5,678	01-089-0511
	900-2	3,243796	3,243796	5,195697	5,711	01-075-0576
	900-4	3,24921	3,24921	5,20435	5,684	03-065-3411
ZnO-92	700-2	3,25052	3,25052	5,2068	5,711	01-075-0576
	700-4	3,250113	3,250113	5,205038	5,678	03-065-3411
	900-2	3,250545	3,250545	5,205918	5,676	03-065-3411
	900-4	3,24964	3,24964	5,20436	5,678	01-089-0511
ZnO-93	700-2	3,24806	3,24806	5,20251	5,723	01-79-0205
	700-4	3,252437	3,252437	5,209570	5,656	01-080-0075
	900-2	3,243989	3,243989	5,195536	5,711	01-075-0576
	900-4	3,24947	3,24947	5,20449	5,678	01-089-0511

Fonte: Autoria própria, obtidos com o *software* PDXL do equipamento Rigaku Miniflex 600.

Nota-se que os valores de densidade são ligeiramente distintos de acordo com o tratamento térmico utilizados. Por exemplo, para a amostra ZnO-52 na condição de 700 °C em 2 h de aquecimento, a densidade calculada foi de 5,723 g cm⁻³, já a 900 °C em 4 h foi de 5,656 g cm⁻³, ou seja, quanto mais severo o tratamento térmico, menor o valor da densidade do material, principalmente no quesito tempo de permanência no forno. Isso pode ser justificado pelo fato de que o aumento da temperatura aumenta as vacâncias de oxigênio na célula unitária do ZnO e também é uma característica interessante considerando as propriedades de simicondutância. Há também uma redução no valor das distâncias entre os átomos, talvez porque com menos átomos de oxigênio a repulsão entre os núcleos dos átomos remanescentes seja ligeiramente menor. Outra consideração é que as pequenas diferenças nos parâmetros de rede conduziram a diferentes *cards* na confirmação dos óxidos.

Ainda sobre os difratogramas comparando-se os diversos óxidos oriundos de um mesmo precursor, verifica-se que quanto maior a temperatura e tempo de permanência, a largura dos picos diminuem, aumentando a cristalinidade do material. Com isso, foram realizadas estimativas do tamanho do cristalito para as amostras nas

variadas condições de obtenção, por intermédio da equação de Scherrer (ASGHAR et al., 2014 e BARROS et al., 2006), equação 25, e pelo método de Williamson-Hall (KUMAR et al., 2016 e ŠARIĆ et al., 2015) (tabela 17).

$$L = \frac{0,9 \lambda}{FWHM \cos\theta} \quad (25)$$

Na equação de Scherrer L = tamanho do cristalito, λ = comprimento de onda da fonte de radiação, $FWHM$ = largura do pico à meia altura e θ o ângulo de Bragg. O pico utilizado para a determinação do $FWHM$ e θ foi o pico referente a difração no plano (101), ou seja, o pico mais intenso dos difratogramas do ZnO.

Tabela 17 – Estimativa do tamanho dos cristalitos

Amostra	Obtenção	Método Williamson-Hall (nm)	Equação de Scherrer (nm)
ZnO-52	700-2	34,98	42,06
	700-4	44,68	48,08
	900-2	51,27	54,86
	900-4	50,48	58,49
ZnO-53	700-2	38,04	41,64
	700-4	42,11	43,35
	900-2	41,54	47,82
	900-4	48,62	57,11
ZnO-92	700-2	27,87	41,02
	700-4	39,00	39,66
	900-2	47,19	52,35
	900-4	47,87	56,76
ZnO-93	700-2	33,10	38,05
	700-4	41,24	41,61
	900-2	44,00	55,53
	900-4	45,76	56,53

Fonte: Autoria própria. Dados de Williamson-Hall obtidos com o *software* PDXL do equipamento Rigaku Miniflex 600.

Quando se compara os dois métodos, percebe-se que os valores calculados com a equação de Scherer são sempre maiores, isso porque no método de Williamson-Hall se considera todos os picos do difratograma, enquanto em Scherrer um único pico de difração é tomado como base de cálculo. Agora, em ambos os casos uma tendência se mantém: o aumento no tamanho do cristalito com o aumento da temperatura e do tempo de permanência. O gráfico da figura 57 indica essa tendência.

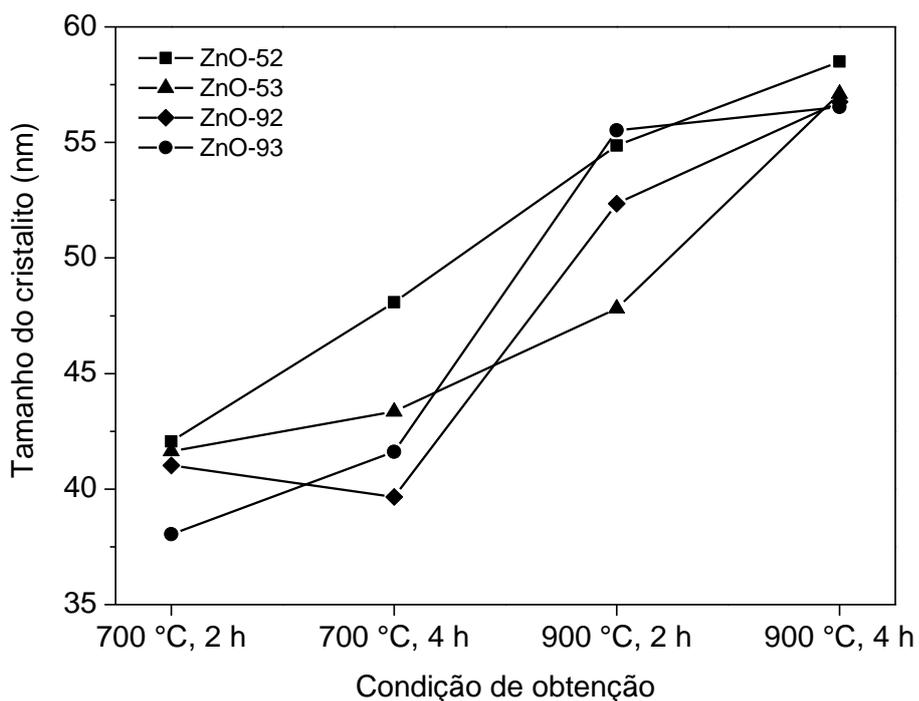


Figura 57 – Estimativa dos tamanhos de cristalito pela equação de Scherrer

Fonte: Autoria própria.

5.5.2 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

As micrografias dos óxidos não deixam claro qual a morfologia do material. A figura 58 foi obtida por deposição direta do óxido em fita de carbono, e o que se vê é um material aglomerado, poroso e partículas que lembram pequenos bastões.

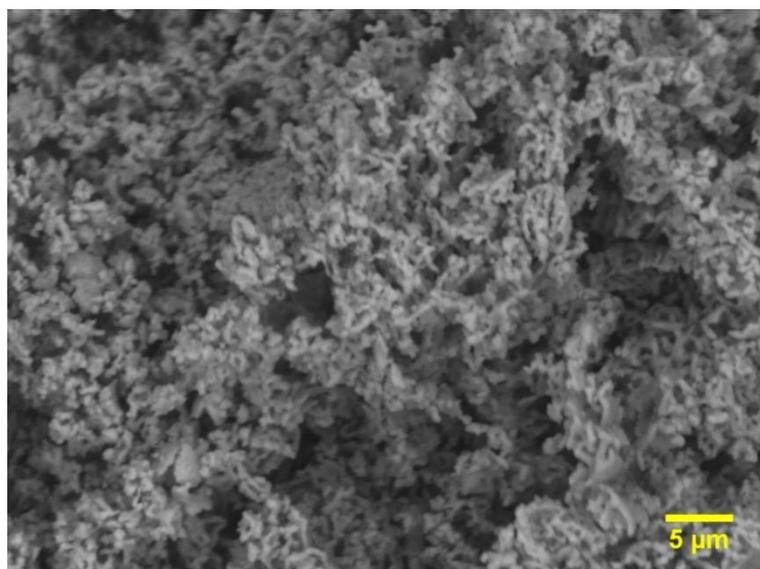


Figura 58 – MEV do ZnO em 3000 x

Fonte: Autoria própria.

Na tentativa de quebrar os aglomerados e dispersar o material tentou-se o preparo da amostra com uma suspensão de acetona em banho ultrassônico, gotejando a suspensão diretamente no suporte amostral. O objetivo era melhorar a visualização do ZnO e determinar a morfologia, mas ainda assim, as partículas permaneceram aglomeradas e mesmo em ampliação de 6000x não foi possível boa resolução conforme figura 59.

Isso leva a crer que o ZnO obtido está em uma escala muito menor, cuja limitação do equipamento não permitiu melhor visualização, o que está de acordo com as estimativas do tamanho do cristalito que mostram que o material deve estar em escala nanométrica.

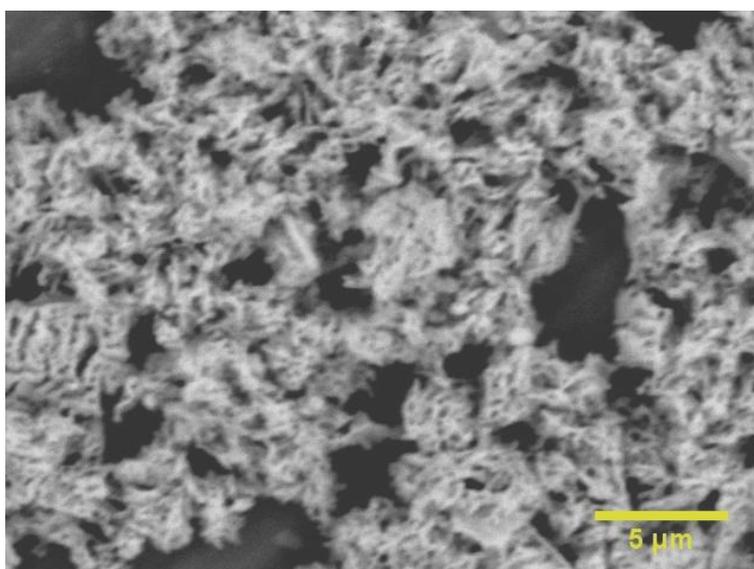


Figura 59 – MEV do ZnO em 6000 x
Fonte: Autoria própria.

5.5.3 FT-IR

Os espectros na região do infravermelho para os óxidos apresentaram perfil muito semelhante para todas as amostras nas diferentes condições de calcinação (figura 60), mesmo quando comparados com reagente padrão ZnO (Sigma-Aldrich).

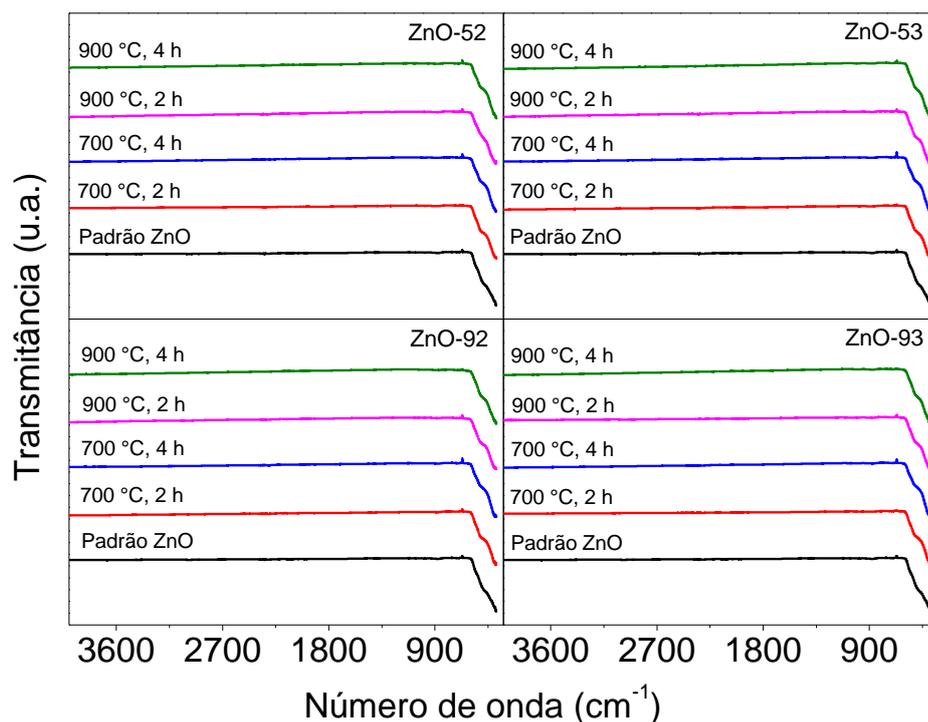


Figura 60 – Espectros na região do infravermelho para os óxidos em diferentes condições de obtenção
Fonte: Autoria própria.

Observa-se nos espectros que a faixa de 4000 até 860 cm^{-1} encontra-se ausente de bandas, quando então aparecem duas bandas muito fracas (Vw) em 860 e 720 cm^{-1} , atribuídas a impurezas ou ruído instrumental, assim como em 667 cm^{-1} , aparece uma banda positiva atribuída a não compensação do CO_2 no ambiente, assim como a pequena banda em 2340 cm^{-1} para o ZnO padrão Bueno (1989). Por volta de 600 cm^{-1} inicia a formação de uma banda larga e aparentemente assimétrica, característica do metal com oxigênio, que chega a um ponto mínimo em 385 cm^{-1} , mas que não se forma completamente pelo limite do equipamento em 380 cm^{-1} . A ausência de outras bandas demonstra que também não há vibrações de outros grupos funcionais, assim como matéria orgânica remanescente, predominando os estiramentos Zn-O. A figura 61 mostra o espectro detalhado dos óxidos obtidos a 700 °C em 2 h e reflete o comportamento geral de todo o conjunto de amostras.

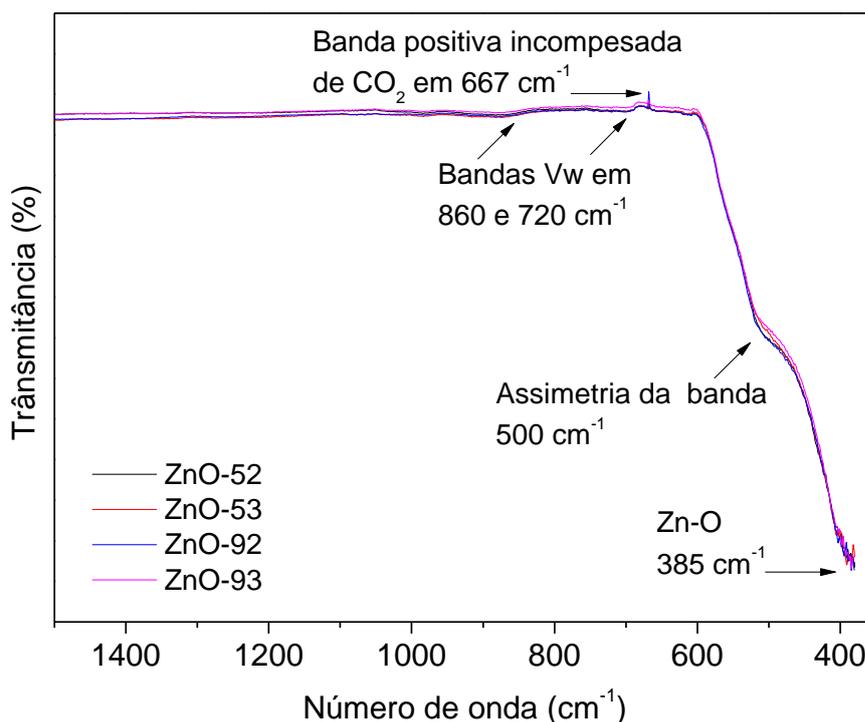


Figura 61 – Espectros detalhados na região do infravermelho para as amostras de ZnO obtidas em 700 °C em 2 h.
Fonte: Aatoria própria

Barros et al. (2006) encontrou a banda de máxima absorção para o infravermelho em 490 cm^{-1} para amostras calcinadas a 500 °C e em 450 cm^{-1} para amostras calcinadas a 700 °C sendo o ZnO obtido pelo método Pechini, entretanto haviam pequenas vibrações em 1044 cm^{-1} atribuídas ao grupo acetato remanescente do processo de síntese do material precursor. Já Krishnakumar et al. (2009), atribuem a banda em 431 cm^{-1} como estiramento Zn-O, sendo óxido produzido pelo método hidrotérmico assistido por micro-ondas. Dessa forma percebe-se que o método de obtenção do óxido pode realmente influenciar no deslocamento da banda de estiramento metal-oxigênio.

5.5.4 UV-Vis

A caracterização ótica com espectroscopia na região do UV-Vis foi feita para os óxidos obtidos pelos precursores das amostras dos complexos mas apenas na condição de obtenção em 700 °C e tempo de 2 h, cujos espectros são mostrados na figura 62. O método utilizado foi o de refletância difusa e os dados convertidos em absorbância: $A = -\log(\text{refletância})$.

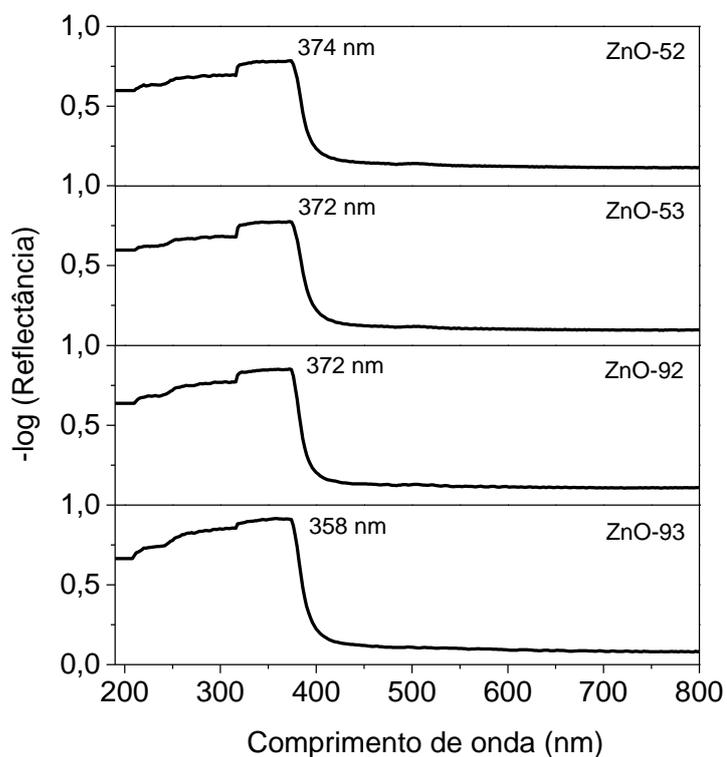


Figura 62 – UV-Vis de reflectância difusa para o ZnO
Fonte: Autoria própria.

Na figura 63 foram identificados os pontos de máxima absorção para cada uma das amostras e com esses valores que correspondem à máxima absorção de radiação, foram estimados os valores de energia do *band-gap* das amostras por meio da equação 26, e os valores encontrados estão indicados na tabela 18.

$$E_{\text{band-gap}} = hc/\lambda \quad (26)$$

Em que h corresponde a constante de Plank, c a velocidade da luz no vácuo e λ é o comprimento de onda de máxima absorção no espectro obtido na figura 62 para cada uma das amostras.

Tabela 18 – Estimativa do valor de *band-gap*

Amostra	λ (nm)	Intensidade	Band-gap (eV)
ZnO-52	374	0,785	3,32
ZnO-53	372	0,775	3,33
ZnO-92	372	0,852	3,33
ZnO-93	358	0,916	3,46

Fonte: Autoria própria.

Os valores encontrados são próximos aos da literatura, situados em 3,37 eV Wang (2004) Feng (2012) Quirino et al. (2014) exceto para a amostra 93 cujo valor foi de 3,46 eV. Contudo, esse cálculo é apenas uma estimativa, por isso métodos matemáticos mais precisos foram aplicados aos dados de refletância para determinação do *band-gap*.

A figura 63 mostra a comparação dos espectros já com o tratamento matemático, primeiramente com a função Kubelka-Munk versus o comprimento de onda e na sequência a função modificada por Wood-Tauc versus a energia Kumar et al. (2016) Sáenz-Trevizo et al. (2016).

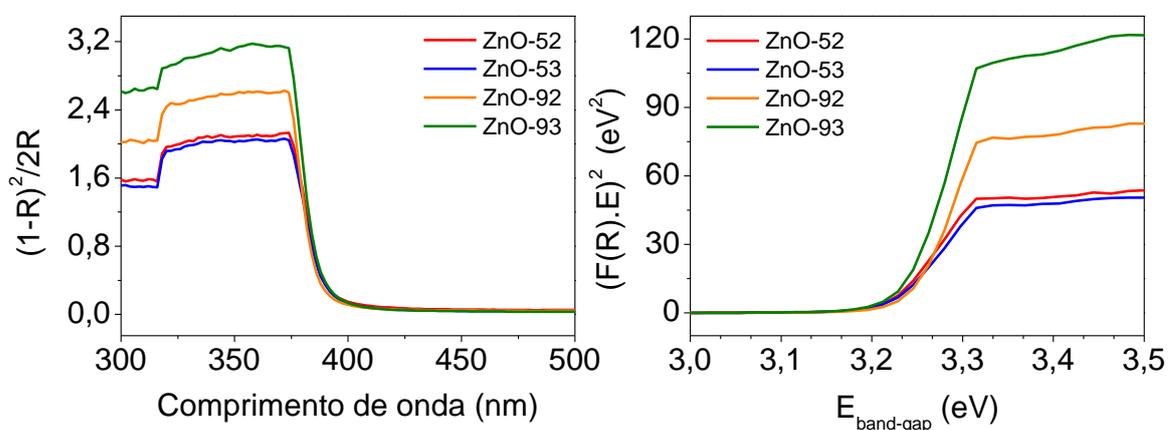


Figura 63 – Curvas de UV-Vis de refletância difusa com função Kubelka-Munk (esquerda) e curvas de Wood-Tauc (direita)
 Fonte: Autoria própria.

Então, partindo-se das curvas de Wood-Tauc selecionado a região linear dessa curva e extrapolando a reta até o ponto de interceptação com o eixo das abscissas, obtém-se o valor do *band-gap* que é justamente esse ponto de acordo com a figura 64.

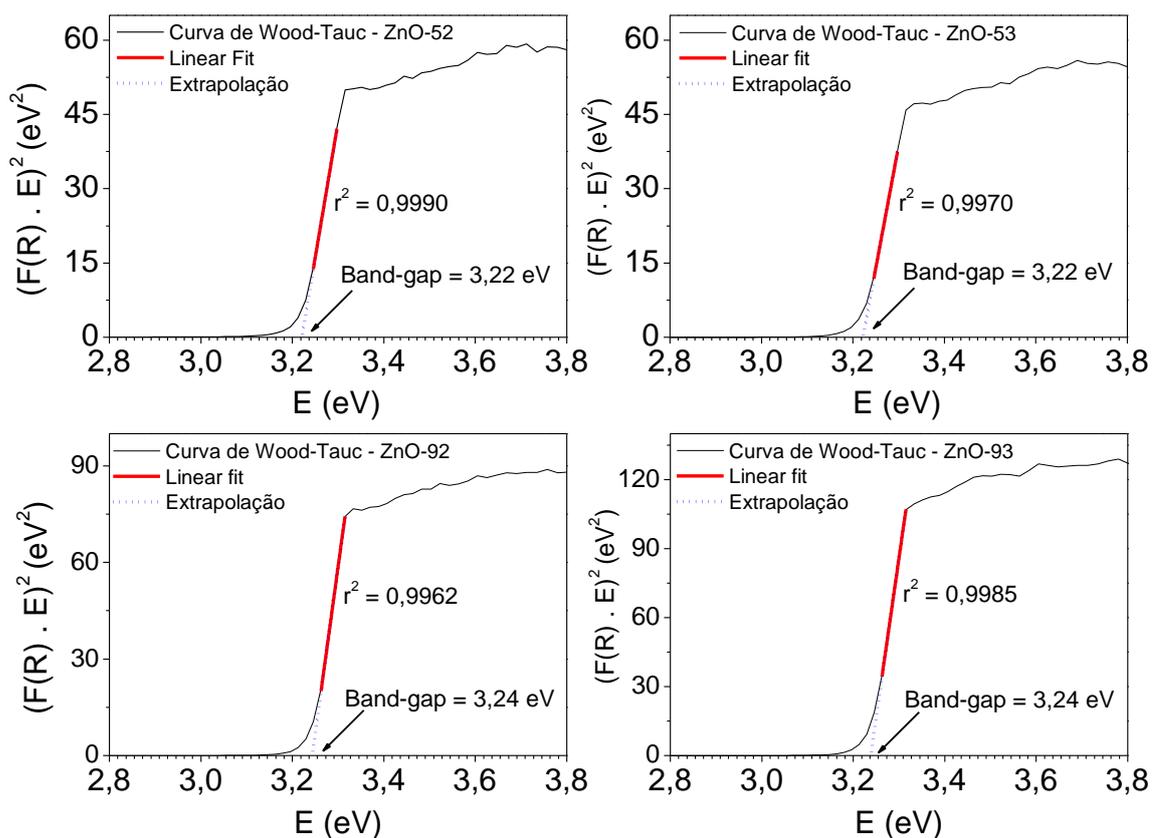


Figura 64 – Curvas de Wood-Tauc para determinação do band-gap do ZnO
Fonte: Autoria própria.

As amostras ZnO-52 e ZnO-53 apresentaram o valor de 3,22 eV enquanto as amostras ZnO-92 e ZnO-93 o valor de 3,24 eV. Tais valores estão abaixo dos valores apresentados na literatura para o ZnO puro (3,37 eV). São valores mais condizentes com materiais dopados como nos trabalhos de Mosbah et al. (2006) e Giraldi et al. (2016).

Valores mais baixos de band-gap são úteis quando a aplicação é de fotocatalise (SANSIVIERO; DE FARIA, 2015), pois menos energia é necessária para elevar os elétrons da banda de valência para a banda de condução. Além disso o ZnO é um composto capaz de absorver energia na região do visível e possui potencial de aplicação nessa área (SANTOS, 2010).

6 CONSIDERAÇÕES FINAIS

No estudo da síntese do material precursor verificou-se que o meio reacional influencia nas características dos 8-hidroxiquinolinatos de zinco. As amostras produzidas em acetona possuem a coloração amarela menos intensa em relação às amostras produzidas em ácido acético e as diferentes morfologias observadas no MEV confirmam tal influência. As análises de DRX mostraram que o material produzido em ácido acético era mais cristalino com picos finos culminando em tamanho de cristalito mais elevado. As bandas de estiramento O-H, mostradas pela técnica de FTIR, nas amostras Znhq₂-52 e Znhq₂-92 também foram mais intensas que as amostras Znhq₂-53 e Znhq₂-93, apresentando deslocamentos nos números de onda.

A energia de ativação das amostras produzidas em acetona foi maior do que nas amostras produzidas em ácido acético. Já a energia de ativação do processo de recristalização só difere na amostra produzida em acetona em pH 9, mostrando nesse caso a influência do pH também.

Os dados das curvas TGA-DTA associados à análise elementar e AAS indicam a formação do composto di-hidratado $Zn(C_9H_6NO)_2 \cdot 2H_2O$ para as amostras produzidas em ácido acético e nas amostras produzidas em acetona houve coprecipitação da 8-HQ confirmada pela DSC dos resíduos de evaporação. Para todas as amostras foi identificado o evento de sublimação nos complexos, e como consequência a massa do resíduo teórico não foi compatível com a massa experimental. O resíduo final foi identificado por DRX como ZnO na fase wurtzita, hexagonal, mesma estrutura identificada nos óxidos produzidos em forno mufla.

Das condições de obtenção do ZnO testadas, tanto na temperatura de 700 quanto 900 °C, nos tempos de 2 ou 4 h, o ZnO foi obtido. Pode-se optar por temperaturas e tempos menores de calcinação se o objetivo for a obtenção de cristalitos menores, celeridade no processo e menor gasto energético. Em tratamentos térmicos mais severos o material obtido é mais cristalino e os cálculos de estimativa de tamanho do cristalito demonstram isso.

Os óxidos obtidos a 700 °C em 2 h foram caracterizados por FTIR e encontrada uma banda por volta de 400 cm⁻¹ atribuída à ligação metal-ligante. Pelos

espectros de reflectância difusa determinou-se o *band-gap* das amostras cujos valores foram de 3,22 eV para as amostras dos precursores produzidos em pH 5 e 3,24 eV para amostras dos precursores em pH 9 o valor encontrado foi 3,22 eV, de qualquer forma valores inferiores aos da literatura em geral, situados em 3,37 eV. As micrografias não tiveram resolução suficiente para determinar o formato das partículas ou dos aglomerados obtidos até a ampliação de 6000x em uma escala de 5 μm , mais um indício de que os óxidos se encontram em uma escala bem menor, portanto nanométricos, assim como o tamanho dos cristalitos mostrados no DRX ficaram entre 39,66 e 58,49 nm.

Diante do exposto, o método de precipitação química com a 8-hidroxiquinolina demonstrou-se relativamente simples, rápido e tecnicamente viável para a obtenção do ZnO em escala nanométrica, configurando-se como um método alternativo de produção.

Como sugestões de trabalhos futuros indicam-se estudos de síntese dos complexos com diferentes solventes como metanol, etanol e clorofórmio, ou ainda verificação da influência da temperatura nessas reações. Como visto na literatura, pode-se explorar as propriedades de fotoluminescência dos quelatos ou ainda aplicação desses compostos como sensores de gás. Explorando as características do ZnO obtido, indicam-se estudos em catálise ou fotocatálise, ou ainda modificações no óxido que pode envolver dopagem do material, aplicação de processos de sinterização e modificação de cerâmicas, ou ainda trabalhos com produção em escala piloto envolvendo quantidades maiores de material.

REFERÊNCIAS

ACD/LABS INC. **ChemSketch Free Version**. Disponível em: <<http://www.acdlabs.com/resources/freeware/chemsketch/>>. Acesso em: fev/2017.

ADDONIZIO, M. L. et al. **Sol-gel Synthesis of ZnO transparent conductive films: The Role of pH**. Applied Surface Science, v. 305, p. 194–202, 2014.

ASGHAR, M. A. et al. **Characterization of Zinc Oxide (ZnO) Thin Film Coated by Thermal Evaporation Technique**. Journal of Optoelectronics and Biomedical Materials, v. 6, n. 2, p. 35–40, 2014.

AZEREDO, L. C.; AZEREDO, M. A. A.; CURTIUS, A. J. **Utilização da 8-Hidroxiquinolina em Técnicas de Pré-concentração de Íons Metálicos**. Química Nova, v. 19, n. 4, p. 383–387, 1996.

BARROS, B. S. et al. **Synthesis and X-ray Diffraction Characterization of Nanocrystalline ZnO Obtained by Pechini Method**. Inorganic Materials, v. 42, n. 12, p. 1348–1351, 2006.

BEDIN, F. C. **Coprecipitados de Alumínio e Cério com 8-Hidroxiquinolina: Obtenção e Comportamento Térmico**, 2014. 93f. 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, 2014.

BROWN, T. .; LEMAY, H. .; BURTESN, B. .; BURDGE, J. R. **Química a Ciência Central**. 9º ed. São Paulo: Pearson, 2005.

BUENO, W. A. **Manual de Espectroscopia Vibracional**. São Paulo: McGraw-Hill, 1989.

CAVALHEIRO, E. T. G., IONASHIRO. M. A. **Influência de Fatores Experimentais na Análises Termogravimétricas**. Química Nova, v. 18, n. 3, p. 305–308, 1995.

CAVASOTTO, T. **Obtenção e Caracterização de Óxido de Cério, Obtido a Partir da Decomposição Térmica do tris(8-hidroxiquinolinato)cério(III)**, 2015. 115f. 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.

CHARINPANITKUL, T. et al. **Facile Synthesis of Tetrapodal ZnO Nanoparticles by Modified French Process and Its Photoluminescence**. Journal of Industrial and Engineering Chemistry, v. 18, n. 1, p. 469–473, 2012.

COSTA, A. C. F. et al. **Avaliação do Tamanho da Partícula do ZnO Obtido Pelo Método Pechini**. Revista Eletrônica de Materiais e Processos, v. 2, p. 14–19, 2007.

CRESPI, M. S.; ZOREL JR, H. E. Z.; RIBEIRO, C. A. **Thermal Behavior of the Ti(IV), Zr(IV) and Pb(II) Complexes With 5-Nitro-8-Hydroxyquinoline**. Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, v. 72, p. 507–514, 2003.

CUNHA, D. M. et al. **Zinc Oxide Flower-like Synthesized Under Hydrothermal Conditions**. Thin Solid Films, v. 537, p. 97–101, 2013.

FARIAS, R. F. DE. **Química de Coordenação, Fundamentos e Atualidades**. 2 ed. Campinas: Editora Átomo, 2009.

FENG, Z. C. **Handbook of Zinc Oxide and Related Materials**. Volume One. New York: CRC Press 2012, 446p.

GIRALDI, T. R. et al. **Utilização de Partículas de ZnO:Mn para a Degradação do Azul de Metileno por Processo de Fotocatálise**. Cerâmica, v. 62, n. 364, p. 345–350, 2016.

GITHUB INC. **Molview**. Online version. Disponível em: <<http://molview.org/>>. Acesso em: 2018.

GRASSI, M. et al. **Organometallic Chemical Vapor Deposition of Compound Semiconductors**. Materials Science and Engineering B: Solid-State Materials for Advanced Technology, v. 112, n. 2–3. p. 179–181, 2004.

GUERREIRO, C. T. R. et al. **Synthesis and Thermal Study of 8-Hydroxy-quinoline Derivates of the Alkaline Earth Metals**. Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, v. 56, p. 519–524, 1999.

GUERREIRO, C. T. R. et al. **Synthesis and Thermal Study of Magnesium Complexes With 8-Hydroxyquinolate Derivatives**. Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, v. 67, n. 2, p. 419–424, 2002.

HARRIS, D. C. **Análise Química Quantitativa**. 7 ed. Rio de Janeiro: LTC, 2011.

HIGSON, S. P. J. **Química Analítica**. São Paulo: McGraw-Hill, 2009.

IONASHIRO M. CAIRES F. J., GOMES, D. J. C. **Giolito: Fundamentos da Termogravimetria, Análise Térmica Diferencial e Calorimetria Exploratória Diferencial**. 2º ed. São Paulo: Giz Editorial, 2014.

JONES, C. J. **A Química dos Elementos dos Blocos d e f**. Porto Alegre: Bookman, 2002.

JUIZ, S. A. et al. **Thermal Decomposition of the Magnesium, Zinc, Lead and Niobium Chelates Derived from 8-Quinolinol**. *Journal of Thermal Analysis*, v. 50, n. 4, p. 625–632, 1997.

KATHALINGAM, A. et al. **Chemical Bath Deposition and Characterization of Nanocrystalline ZnO Thin Films**. *Materials Science-Poland*, v. 28, n. 2, p. 513–522, 2010.

KHAKHLARY, P.; BARUAH, J. B. **Studies on Cluster, Salt and Molecular Complex of Zinc-Quinolate**. *Journal of Chemical Sciences*, v. 127, n. 2, p. 215–223, 2015.

KLINGSHIRN, C. F. et al. **Zinc Oxide From Fundamental Properties Towards Novel Applications**. Berlin: Springer, 2010.

KRISHNAKUMAR, T. et al. **Microwave-assisted Synthesis and Characterization of Flower Shaped Zinc Oxide Nanostructures**. *Materials Letters*, v. 63, n. 2, p. 242–245, 2009.

KUMAR, V. et al. **Microwave Assisted Synthesis of ZnO Nanoparticles for Lighting and Dye Removal Application**. *Physica B: Condensed Matter*, v. 480, p. 36–41, 2016.

LEE, J. D. **Química Inorgânica Não Tão Concisa**. 5 ed. São Paulo: Blucher, 1999.

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, 2012.

MADALOSI, N. V. **Investigação de Métodos de Síntese de Nanobastões de ZnO para Aplicação em Dispositivos Piezoelétricos**, 2012. 113f. Dissertação. (Mestrado em Química. Área do conhecimento: Química Inorgânica). Instituto de Química. Universidade Estadual de Campinas, 2012.

MEDEIROS, M. DE A. **Zinco**. Química Nova na Escola, v. 34, n. 3, p. 159–160, 2012.

MERRITT, L. L. J. et al. **The Crystal Structure of Zinc 8-Hydroxyquinolate Dihydrate**. Acta Crystallographica, v. 7, n. 1, p. 473–476, 1954.

MOEZZI, A. et al. **Zinc Oxide Particles: Synthesis, Properties and Applications**. Chemical Engineering Journal, v. 185–186, p. 1–22, 2012.

MORITA, T. **Manual de Reagentes e Soluções**. 2 ed. São Paulo: Blucher, 2007.

MOSBAH, A. et al. **Preparation of Highly Textured Surface ZnO Thin Films**. Materials Science and Engineering B: Solid-State Materials for Advanced Technology, v. 129, n. 1–3, p. 144–149, 2006.

MOTHÉ, C. G. DE AZEVEDO, A. D. **Análise Térmica de Materiais**. São Paulo: Artliber, 2009.

NIST, National Institute of Standards and Technology. **8-Hydroxyquinoline**. Disponível em: <<http://webbook.nist.gov/cgi/cbook.cgi?ID=C148243&Type=IR-SPEC&Index=1>>. Acesso em dez/2017.

NUNES, M. DOS S. **Obtenção de ZnO Nanoestruturado e Caracterização de Propriedades e Atividade Fotocatalítica**. 2010. 55 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais) Escola de Engenharia. Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Porto Alegre, 2010.

OLIVERI, V.; VECCHIO, G. **8-Hydroxyquinolines in Medicinal Chemistry: A Structural Perspective**. European Journal of Medicinal Chemistry, v. 120, p. 252–274, 2016.

PAVIA, D. et al. **Introdução à Espectroscopia**. São Paulo: Cengage Learning, 2010.

QUIRINO, M. R. et al. **Obtenção do Óxido de Zinco Através do Método Hidrotérmico Assistido por Micro-ondas**. Revista Eletrônica de Materiais e Processos, v. 9, n. 2, p. 106–111, 2014.

RAJASEKARAN, M.; ANBUSRINIVASAN, P.; MOJUMDAR, S. C. **Growth, Spectral and Thermal Characterization of 8-Hydroxyquinoline**. Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, v. 100, n. 3, p. 827–830, 2010.

RAOUFI, D. **Synthesis and Microstructural Properties of ZnO Nanoparticles Prepared by Precipitation Method**. *Renewable Energy*, v. 50, p. 932–937, 2013.

RIBEIRO, C. A. et al. **Preparation and Thermal Decomposition of Copper(II), Zinc(II) and Cadmium(II) Chelates with 8-Hydroxyquinoline**. *Química Nova*, v. 22, n. 1, p. 41–46, 1999.

RUSSEL, J. B. **Química Geral**. 2 ed. São Paulo: Pearson Makron Books, 1994.

SÁENZ-TREVIZOA, A. et al. **Optical Band Gap Estimation of ZnO Nanorods**. *Materials Research*, p. 1–6, 2016.

SANSIVIERO, M. T. C.; DE FARIA, D. L. A. **Influência do Tratamento Térmico no Nanocompósito Fotocatalisador ZnO/TiO₂**. *Química Nova*, v. 38, n. 1, p. 55–59, 2015.

SANTOS, G. V. da F. **Estudo da síntese de partículas de ZnO : Uma Contribuição Para o Entendimento de Processos Fotocatalíticos**. 2010. 109f. Tese. (Doutorado em Ciência de Materiais) Centro de Ciências Exatas e da Natureza. Universidade Federal de Pernambuco, 2010.

SANTOS, J. F. DOS. **Relatório Técnico 25 - Perfil do Minério de Zinco**. Brasília: Ministério de Minas e Energia – MME. n. 03, p. 1–33, 2010.

SAPELLI, E.; BRANDÃO, T. A. S.; FIEDLER, H. D.; NOME, F. **Fluorescence of Zn(II) 8-Hydroxyquinoline Complex in the Presence of Aqueous Micellar Media: The Special Cetyltrimethylammonium Bromide Effect**. *Journal of Colloid and Interface Science*, v. 314, n. 1, p. 214–222, 2007.

ŠARIĆ, A. et al. **Solvothermal Synthesis of Zinc Oxide Microspheres**. *Journal of Alloys and Compounds*, v. 652, p. 91–99, 2015.

SEGAL, D. et al. **Chemical Synthesis of Ceramic Materials**. *Journal of Materials Chemistry*, v. 7, n. 8, p. 1297–1305, 1997.

SHABAKA, A. A. et al. **IR spectroscopic Study of Some Oxine Transition Metal Complexes**. *Journal of Materials Science*, v. 25, n. 4, p. 2193–2198, 1990.

SHRIVER, D. F. et al. **Química Inorgânica**. 4 ed. Porto Alegre: Bookman, 2008.

SILVA, T. G. et al. **Structural and Optical Properties of ZnO Films Produced by a Modified Ultrasonic Spray Pyrolysis Technique**. *Thin Solid Films*, v. 551, p. 13–18, 2014.

SKOOG, D. A.; WEST, D. M.; HOLLER, F. J.; COUCH, S. R. **Fundamentos de Química Analítica**. 8 ed. São Paulo: Cengage learning, 2005.

UNIVERSITY OF LIVERPOOL. **Inorganic Chemistry - AB Structures**. Disponível em: <http://www.chemtube3d.com/solidstate/_table.htm>. Acesso em: jan/18.

VOGEL, A. **Química Analítica Qualitativa**. São Paulo: Mestre Jou, 1981.

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

WANG, Z. L. **Zinc Oxide Nanostructures: Growth, Properties and Applications**. *Journal of Physics Condensed Matter*, v. 16, n. 25, 2004.

XIA, J. et al. **Synthesis, Structure and Fluorescent Properties of 2-(1H-benzoimidazol-2-yl)quinolin-8-ol Ligands and Their Zinc Complexes**. *Inorganica Chimica Acta*, v. 394, p. 569–575, 2013.

XU, B. S. et al. **The Effects of Crystal Structure on Optical Absorption/photoluminescence of bis(8-hydroxyquinoline)zinc**. *Solid State Communications*, v. 136, n. 6, p. 318–322, 2005.

ZOREL, H. E. et al. **Comportamento térmico do 8-quinolinol e seus nitro-derivados**. *Química Nova*, v. 24, n. 5, p. 599–603, 2001.