

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

Larissa Bach

**OBTENÇÃO E DECOMPOSIÇÃO TÉRMICA DE QUELATOS DE
Co, Mn E Ni COM 8-HIDROXIQUINOLINA**

TRABALHO DE CONCLUSÃO DE CURSO

PATO BRANCO

2011

LARISSA BACH

**OBTENÇÃO E DECOMPOSIÇÃO TÉRMICA DOS QUELATOS DE Co, Mn E Ni
COM 8-HIDROXIQUINOLINA**

Trabalho de conclusão de curso, apresentado à Comissão de Diplomação do Curso de Bacharelado em Química da Universidade Tecnológica Federal do Paraná (UTFPR), Campus Pato Branco, como requisito parcial para obtenção do título de Bacharel em Química.
Orientador: Henrique Emilio Zorel Junior
Co-orientador: Elídia Aparecida Vetter Ferri

Pato Branco – PR
2011

TERMO DE APROVAÇÃO

O trabalho de diplomação intitulado **Obtenção e Decomposição Térmica dos Quelatos de Co, Mn e Ni com 8-hidroxiquinolina** foi considerado APROVADO de acordo com a ata da banca examinadora **Nº 043B2** de 2011.

Fizeram parte da banca os professores.

Prof. Dr. Henrique Emilio Zorel Junior

Prof. Dra. Elídia Aparecida Vetter Ferri

Prof. Dra. Cristiane Regina Budziak Fukamachi

Em memória de João Sebastião, Margarida e
Pacífico. A saudade é eterna.

Para José Moacir, Helena, Andressa e Artiva
Que sempre foram e serão o meu porto-seguro

AGRADECIMENTOS

À Deus, que sempre me iluminou e me guiou.

À meus pais, José Moacir e Helena e a minha irmã Andressa, pelo apoio e incentivo por isso eles são responsáveis pelas minhas conquistas. A vocês o meu eterno “Muito obrigada!!”

Ao Alexandre, pelo companheirismo, cumplicidade e presença amorosa. Obrigada.

Ao meu orientador, Professor Dr. Henrique Emilio Zorel Junior, exemplo do profissional, que sempre compartilhou seus conhecimentos. Obrigada pela paciência e suporte.

A Professora Dra. Elídia Aparecida Vetter Ferri, que aceitou participar deste trabalho, enriquecendo-o com seus conhecimentos.

À todos meus amigos que compartilhei momentos de amizades. Obrigada pela amizade, companheirismo e pelas risadas.

E, a todos que, direto ou indiretamente contribuíram para a minha formação como ser humano.

“Na natureza nada se cria, nada se perde, tudo se transforma.”

(Antoine Lavoisier)

RESUMO

BACH, Larissa. Obtenção e decomposição térmica dos quelatos de Co, Mn e Ni com 8-Hidroxiquinolina. 2011. 57 f. Trabalho de Conclusão de Curso (Bacharelado em Química Industrial). Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Pato Branco, 2011.

Neste trabalho estudamos a obtenção de complexos de manganês, cobalto e níquel com 8-hidroxiquinolina bem como o comportamento de decomposição térmica destes complexos. Os complexos foram obtidos em meio de ácido acético e precipitados com a elevação do pH com solução de hidróxido de amônio. O estudo do comportamento térmico foi realizado por termogravimetria e análise térmica diferencial, sob taxas de aquecimento de 5, 10 e 20° C/min e atmosferas de ar sintético e de nitrogênio. Sob atmosfera de ar sintético observou-se que obtem-se óxidos de diferentes estequiometrias e um deslocamento das temperaturas finais de decomposição. Em atmosfera dinâmica de nitrogênio observou-se para os compostos de níquel e de cobalto que a decomposição não é completa nas condições de análise, com formação de material carbonáceo. Pelas curvas TG determinou-se que todos os complexos são dihidratados. Pelas curvas DTA observou-se picos endotérmicos, atribuídos à desidratação, e picos exotérmicos, sob atmosfera de ar sintético, para a decomposição oxidativa dos complexos anidros. Assim, conclui-se que as condições de análise interferem no comportamento de decomposição térmica dos quelatos.

Palavras-chave: 8-hidroxiquinolia. TG. DTA. Cobalto. Manganês. Níquel

ABSTRACTS

BACH, Larissa. Acquisition and thermal decomposition of chelates of Co, Mn e Ni with 8-Hydroxyquinolina. 2011. 57 s. Course Final Paper (Bachelor of Industrial Chemistry). Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Pato Branco, 2011.

In this work we studied the acquisition of complex manganese, cobalt and nickel with 8-hydroxyquinoline and the thermal decomposition behavior of these complexes. The complexes were obtained using acetic acid and precipitated with increasing pH with ammonium hydroxide solution. The thermal behavior was performed by thermogravimetry and differential thermal analysis under heating rates of 5, 10 and 20 ° C / min and an atmosphere of synthetic air and nitrogen. Under an atmosphere of synthetic air was observed that it is possible to obtain oxides of different stoichiometry and a displacement of the final temperatures of decomposition. In a dynamic atmosphere of nitrogen was observed for compounds of nickel and cobalt that the decomposition is not complete under the conditions of analysis, with the formation of carbonaceous material. For the TG curves it was determined that all complexes are dihydrated. For the DTA curves observed endothermic peaks attributed to dehydration and exothermic peaks, under an atmosphere of synthetic air for the oxidative decomposition of anhydrous complexes. Thus, we conclude that the analysis conditions interfere with the behavior of thermal decomposition of the chelates.

Keywords: 8-hydroxyquinoline. TG. DTA. Cobalt. Manganese. Nickel

LISTA DE FIGURAS

| | |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Figura 1 - Fórmula estrutural da 8-Hidroxiquinolina. | 16 |
| Figura 2 - Modelo de ligação do íon 8-Hidroxiquinolinato. | 17 |
| Figura 3 - Curva TG do Co com razão de aquecimento de 5°C/min em atmosfera dinâmica. | 31 |
| Figura 4 - Curva TG do Co com razão de aquecimento de 10°C/min em atmosfera dinâmica. | 34 |
| Figura 5 - Curva TG do Co com razão de aquecimento de 20°C/min em atmosfera dinâmica. | 36 |
| Figura 6 - Curva TG do Co com razão de aquecimento de 20°C/min em atmosfera inerte. | 38 |
| Figura 7 – Comparação das curvas TG do Co em atmosfera dinâmica e inerte. | 39 |
| Figura 8 - Comparação entre as curvas TG e DTA do Co em razão de 5°C/min em ar sintético. | 39 |
| Figura 9 - Comparação entre as curvas TG e DTA do Co em razão de 10°C/min em ar sintético. | 40 |
| Figura 10 - Comparação entre as curva TG e DTA do Co em razão de 20°C/min em ar sintético. | 40 |
| Figura 11 - Curva DTA do Co com razão de 20°C/min em atmosfera inerte. | 41 |
| Figura 12 - Comparação entre as curvas TG do Ni em atmosfera dinâmica. | 43 |
| Figura 13 - Curva TG do Ni com razão de 20°C/min em atmosfera inerte. | 45 |
| Figura 14 - Curva DTA do Ni com razão de 5°C/min em atmosfera dinâmica. | 45 |
| Figura 15 - Curva DTA do Ni com razão de 10°C/min em atmosfera dinâmica. | 46 |
| Figura 16 - Curva DTA do Ni com razão de 20°C/min em atmosfera dinâmica. | 46 |
| Figura 17 - Curva DTA do Ni com razão de 20°C/min em atmosfera inerte. | 47 |
| Figura 18 - Comparação das curvas TG do Mn em atmosfera dinâmica. | 49 |
| Figura 19 - Curva DTA do Mn com razão de 5°C/min em atmosfera dinâmica. | 52 |
| Figura 20- Curva DTA do Mn com razão de 10°C/min em atmosfera dinâmica. | 52 |
| Figura 21 – Curva DTA do Mn a 20°C/min em atmosfera dinâmica. | 53 |

LISTA DE TABELAS

| | |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Tabela 1 - Relação de fenômenos físicos e químicos com a variação da entalpia em curvas DTA..... | 25 |
| Tabela 2 - Relação de Materiais e Reagentes para o preparo das soluções. | 27 |
| Tabela 3 - Relação de Materiais e Reagentes para o preparo dos complexos na forma de pó. | 28 |
| Tabela 4 - Relação de Materiais e Reagentes utilizados nas análises de Termogravimetria (TG) e Análise Térmica Diferencial (DTA). | 30 |
| Tabela 5 - Comparação entre as etapas da curva TG e os picos da DTA. | 41 |
| Tabela 6 - Comparação entre etapas da curva TG e picos da curva DTA para o Níquel. | 47 |
| Tabela 7 - Comparação entre as etapas da curva TG e picos da curva DTA para o Manganês..... | 53 |

SUMÁRIO

| | |
|-----------------------------------------------------------------------|-----------|
| 1 INTRODUÇÃO | 12 |
| 2 REFERENCIAL TEÓRICO | 13 |
| 2.1 LOCALIZAÇÃO DOS METAIS NA TABELA PERIÓDICA | 13 |
| 2.2 O COBALTO | 13 |
| 2.3 O MANGANÊS | 14 |
| 2.4 O NÍQUEL | 15 |
| 2.5 O 8-HIDROXIQUINOLINA..... | 16 |
| 2.6 OS COMPLEXOS | 17 |
| 2.7 ANÁLISE TÉRMICA | 22 |
| 2.7.1 Termogravimetria | 23 |
| 2.7.2 Análise Térmica Diferencial..... | 24 |
| 3 MATERIAIS E MÉTODOS | 27 |
| 3.1 PREPARO DAS SOLUÇÕES..... | 27 |
| 3.2 OBTENÇÃO DOS COMPLEXOS NA FORMA DE PÓ..... | 28 |
| 3.3 ANÁLISE TÉRMICA | 29 |
| 3.4.1 Termogravimetria (TG) e Análise Térmica Diferencial (DTA) | 29 |
| 4 RESULTADOS E DISCUSSÃO | 31 |
| 4.1 COBALTO | 31 |
| 4.2 NÍQUEL | 42 |
| 4.3 MANGANÊS..... | 49 |
| 5 CONCLUSÃO | 54 |
| 6 REFERÊNCIAS | 55 |

1 INTRODUÇÃO

Os metais são os elementos em maior quantidade na tabela periódica e particularmente são essenciais para o homem. Os metais além das propriedades físicas que os caracterizam, eles também apresentam a característica de formar complexos. Metais de transição, compreendidos entre a família 3 e 12, apresentam maior estabilidade ao formarem complexos, como é o caso de íons de Mn, Co e Ni, pois apresentam a subcamada *d* não preenchida. (LEE, 2008)

A utilização de complexos é diversificada, pois além da finalidade, depende tanto do metal como do ligante, além de que as condições de formação interferem no complexo formado, condições tais como o pH e a temperatura, pois a variação de pH influencia por exemplo, se o complexo formado estará na forma líquida ou sólida.

Contudo, há muitos complexos que não tem uma utilidade definida. A partir deste Trabalho de Conclusão de Curso será possível obter complexos, na forma de pó, de três metais diferentes (cobalto, manganês e níquel) com a 8-hidroxiquinolina, que é um agente quelante bidentado, e caracterizar esses cristais quanto a sua decomposição térmica, para que posteriormente possa atribuir alguma aplicação.

Essa análise térmica compreenderá três razões de aquecimento diferentes, e duas atmosferas distintas (uma de ar sintético e outra de nitrogênio), para verificar o comportamento do quelato quando submetido a essas condições de análise.

2 REFERENCIAL TEÓRICO

2.1 LOCALIZAÇÃO DOS METAIS NA TABELA PERIÓDICA

De acordo com Chris J. Jones (2002) e John D. Lee (2008), os elementos de transição são aqueles quem tem a subcamada *d* ou *f* parcialmente preenchida. Os da subcamada *f* são chamados de elementos de transição interna enquanto que os de subcamada *d* são de transição externa. Todos os elementos de transição externa são metais, consequentemente bons condutores de calor, tem brilho metálico, são dúcteis, resistentes, duros e formam ligas com outros metais. Atkins e Shriver (2008) completam afirmando que os metais do bloco *d* apresentam uma característica importante, que é a variação na estabilidade dos estados de oxidação.

É no bloco *d* que se encontram o Cobalto, Manganês e o Níquel. O Cobalto encontra-se na família 9 e no período 4, o Manganês na família 7 e período 4 e o níquel família 10 e período 4.

2.2 O COBALTO

A primeira vez em que o metal foi isolado foi em 1742 por Brandt. O cobalto era chamado de “minério falso”, pois não era obtido como metal ao sofrer os processos mais comuns de extração de metais. A palavra “kobalt” encontra-se nas escritas de B. Valentine e Paracelsus, para simbolizar um suposto duende que os antigos teutônicos e escandinavos acreditavam assombrar as minas, destruindo o trabalho dos mineiros e os causando muito trabalho desnecessário. A palavra cobalto é derivada do alemão que significa espírito maligno. Assim o serviço religioso incluiu uma prece para que Deus cuidasse dos mineiros e do seu trabalho, contra os kobalts e os outros espíritos malignos. (Parkes, 1945)

O Cobalto, símbolo Co, é um metal duro de coloração branco azulado brilhante, apresenta ponto de fusão alto, 1495°C, e ponto de ebulição a 3100°C, seu número atômico é 27 e sua configuração eletrônica é $[\text{Ar}]4s^23d^7$, seu peso atômico é de 58,93 u.m.a. e tem a densidade relativa de 8,90 g.cm⁻³. (MEDEIROS, 2004)

Em sua obra, “Química Inorgânica não tão Concisa”, o autor J. D. Lee (2008) explica sobre as possíveis estruturas para o cobalto quando o seu número de oxidação varia. O estado de oxidação (-1) apresenta complexos de forma

tetraédrica, mas são poucos os complexos que de cobalto com esse número de oxidação. Já os complexos de cobalto com oxidação (+1) sua estrutura é bipirâmide trigonal ou tetraédrica. Quando o Co apresenta oxidação (+2) sua configuração fica $3d^7$ seus complexos podem ser octaédricos de spin alto, porém a forma tetraédrica é bastante comum e a coloração é mais intensa para esta estrutura, e por apresentarem uma baixa diferença de estabilidade pode haver a coexistência das duas formas em equilíbrio. A maioria dos complexos de Co^{+2} são de spin alto, uma exceção é quando o Co^{+2} se liga com o CN^- , produzindo complexos de spin baixo. É pouco comum a formação de complexos de Co^{+2} de estrutura quadrado planar com ligantes bidentados e tetradentados.

Praticamente todos os complexos com Co^{+3} possuem os seis ligantes dispostos em um arranjo octaédrico. O Co^{+3} fica com configuração $3d^6$ e a maioria dos ligantes provoca o emparelhamento dos elétrons (diamagnéticos), levando a ter uma energia de estabilização do campo cristalino muito grande. (LEE, 2008)

O cobalto pode ser encontrado em minerais como a Eritrita $Co_3(AsO_4)_2 \cdot 8H_2O$, Cobalita $CoAsS$ e Esmaltita $CoAs_2$, além de ser possível encontrá-lo associado ao ferro, níquel e chumbo. (DANA, 1978) (MEDEIROS, 2004)

2.3 O MANGANÊS

O manganês aparentemente foi usado pelos antigos povos egípcios e romanos para branquear o vidro. O vidro desses povos continha cerca de 2% de óxido de manganês. (PARKES, 1945)

Esse elemento de símbolo Mn, forma compostos coloridos, porém é obtido na forma de pó de cor acinzentada. É um micronutriente e em pequeníssimas quantidades, sendo essencial para o crescimento das plantas. Sua configuração eletrônica é $[Ar] 4s^2 3d^5$, apresenta uma massa atômica de 54,94 u.m.a. e densidade relativa de $7,43 \text{ g.cm}^{-3}$, com o estado de oxidação mais importante sendo o +2, os estados 0, +4 e +7 são estáveis mas de menos importância, porém os estados mais instáveis são o -1, +1, +3, +5 e +6. (LEE, 2008) (MEDEIROS, 2004)

Em seu trabalho Maria do Rosário Costa (2001) aponta o manganês como sendo muito utilizado em indústrias siderúrgicas por ter uma alta afinidade com o ferro, e formar ferroligas e aço, além de atuar como dessulfurante (diminuição da

quantidade de enxofre) atua também como desoxidante (sua afinidade com o oxigênio é maior que a do ferro).

Sobre a configuração do Mn ao formar complexos, J. D. Lee (2008) afirma que a maioria dos complexos de Mn^{+2} e Mn^{+3} são octaédricos e de spin alto, e estes são estáveis em meio aquoso. O íon Mn^{+2} possui o subnível *d* semi-preenchido ($3d^5$), portanto tem 5 elétrons desemparelhados, e por ser de spin alto, esse arranjo leva a energia de estabilização de campo cristalino ser nula (igual a zero), portanto complexos com ligantes monodentados são instáveis (exceto em solução). Já complexos com ligantes quelantes, a estabilidade é maior e podem ser isolados na forma sólida. Os complexos com o Mn^{+2} tem cores pouco intensas, pois por ser um d^5 de spin alto, a transição *d-d* requer, além da promoção de um elétron do nível t_{2g} para o nível e_g , uma inversão de seu spin, ou seja é uma transição proibida por spin, e essa transição tem baixíssimas probabilidade de ocorrer, por isso a coloração é fraca, cerca de um centésimo da coloração dos complexos que tem a transição permitidas por spin.

O estado de oxidação (+4) é o máximo do manganês na formação de complexos, e conhece-se poucos compostos com o manganês nessa configuração. Compostos que contem o Mn com a valência igual a zero são instáveis e fortemente redutores. (LEE, 2008)

Pode ser encontrado associado a outros elementos formando os minerais, os mais conhecidos são a Pirolusita (MnO_2), Manganita ($MnO(OH)$), Rodocrosita ($MnCO_3$), com a quantidade de manganês respectiva de 63,2% na pirolusita, 63,4% na manganita e 61,7% de MnO presentes na rodocrosita. (DANA, 1978)

2.4 O NÍQUEL

Aparentemente o níquel foi descoberto pelos chineses no início dos tempos, contudo na Europa, apenas próximo ao fim do século dezessete. (PARKES, 1945)

Segundo J. D. Lee (2008) e Miguel A. Medeiros (2004), o níquel de símbolo Ni, e de massa correspondente a 58,69 u.m.a. apresenta a configuração eletrônica de $[Ar] 4s^2 3d^8$ e densidade relativa igual a $8,908 \text{ g.cm}^{-3}$.

A abundância do níquel na crosta terrestre é aproximadamente 0,008%, apresenta uma cor branco-prateada e devido as suas características de

ductibilidade, resistência mecânica, maleabilidade, o níquel é amplamente usado na indústria siderúrgica como ligas, é o que afirma Luiz Fernando Magalhães (2011).

O níquel pode ser encontrado em diversos estados de oxidação, que vão desde o (-1) até o (+4). O estado de oxidação (+2) é muito importante, mas na formação de complexos não é a mais simples, pois estes complexos podem ter a forma octaédrica e quadrado planar, porém também são conhecidos alguns com a estrutura tetraédrica, bipirâmide trigonal e pirâmides de base quadrada. Complexos de níquel formados com a amônia $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{+2}$ e $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{NH}_3)_2]^{+2}$, e com a etilenodiamina $[\text{Ni}(\text{etilenodiamina})_3]^{+2}$, são todos octaédricos, geralmente de coloração azul e são paramagnéticos, já que é um íon de configuração $3d^8$, e apresenta dois elétrons desemparelhados. (LEE, 2008)

Os complexos de estados de oxidação (+3) tem a forma octaédrica, mas são poucos conhecidos. (LEE, 2008)

Pode ser extraído de minérios como a Millerita (NiS) e a Nicolita (NiAs), sendo que a porcentagem de níquel da millerita é de 64,7%, e na nicolita 43,9%. (DANA, 1978)

2.5 O 8-HIDROXIQUINOLINA

O 8-hidroxiquinolina ou 8-quinolinol ou até mesmo 8-HQ, é um composto orgânico de fórmula molecular $\text{C}_9\text{H}_7\text{NO}$, e coloração amarela. É caracterizado por uma estrutura que contém um benzeno e uma piridina que são ligados por dois átomos de carbono adjacentes, e apresenta também um grupo hidroxila no carbono 8. (VOGEL, 2008). Nota-se que a 8-hidroxiquinolina apresenta uma boa solubilidade com solventes orgânicos. (ALMEIDA, EIRAS, 2011)

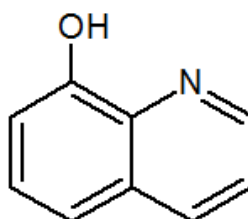


Figura 1 - Fórmula estrutural da 8-Hidroxiquinolina.

Fonte: ACD/3D (2008)

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

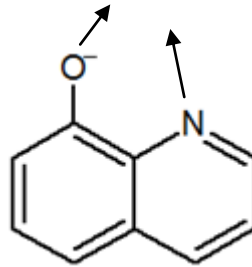


Figura 2 - Modelo de ligação do íon 8-Hidroxiquinolinato.

Fonte: ACD/3D (2008)

Pela sua característica de ser um agente quelante vários metais reagem com a 8-HQ, e em um pH bem definido precipitam-se e esses cristais tem a fórmula geral de $M(C_9H_6ON)_n$, onde n é a carga do íon metálico (M). (VOGEL, 2008)

2.6 OS COMPLEXOS

Jaírton Dupont (2005) afirma que os termos compostos de coordenação e complexos são sinônimos, e são empregados para definir os compostos que se formam através da interação de uma molécula, ou íon metálico (que contém um orbital vago) com outra molécula, ou íon (que possua um orbital preenchido). Esse termo, complexo, foi introduzido para diferenciar essas moléculas dos sais clássicos.

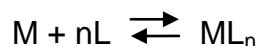
Assim também, segundo Atkins e Shriver (2003), o termo complexo significa um átomo metálico central ou íon rodeado por uma série de ligantes, onde um ligante é um íon ou uma molécula que pode ter existência independente. O complexo é formado pela combinação de um ácido de Lewis (o átomo metálico central), com um número de bases de Lewis (os ligantes). O átomo da base de Lewis é chamado de átomo doador, enquanto que o átomo receptor é o átomo do ácido de Lewis. Os complexos podem conter átomos ou íons metálicos do bloco s, p

e d. Lee (2008), afirma que “em particular, os íons dos metais de transição formam muitos complexos estáveis.”.

Daniel C Harris (2001), completa o conceito de complexo que Atkins e Shriver (2003) definem e ainda atribui mais características ao ligante formador de complexo, o ligante que se liga ao metal através de apenas um de seus átomos é denominado ligante monodentado, já o ligante que mais de um átomo seu se liga com o metal é chamado de ligante multidentado ou ligante quelante. Dentre os multidentados podemos especificá-los como bidentados (dois átomos do ligante se ligam ao metal), tridentados (três átomos ligados ao metal), tetradentados (quatro átomos do ligante se ligam ao metal).

Para Chris J. Jones (2002) para ocorrer a formação de complexos existe uma constante de equilíbrio ou de estabilidade, ou seja, há uma força de interação entre o ligante e o íon metálico. É possível identificar esta constante através da termodinâmica, que relaciona a formação dos complexos com o potencial de eletrodo no qual o complexo sofre oxidação e redução. A formação de complexos de metais ocorre normalmente em solução, pois assim, os íons metálicos estão solvatados, caso a molécula do solvente se associe ao íon metálico não-solvatado, ocorre liberação de energia.

Ainda segundo Jones (2002), nas reações de complexação o solvente encontra-se em excesso, dessa forma a sua concentração permanece praticamente inalterada, assim, se não há interesse sobre a reatividade do solvente, pode omiti-lo na descrição do equilíbrio. Portanto a fórmula geral de formação de complexos pode ser:



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

$$\beta_n = [ML_n] / [M].[L]^n$$

Observa-se então, que a constante de estabilidade dos complexos que contém o ligante quelante é maior do que aquelas que não o contém. Podemos entender que esse valor é maior para os ligantes quelantes, pois ao ser dissociado

uma das pontas do ligante, o ligante ainda permanece ligado ao íon metálico através do outro grupo doador, isso faz com que a chance de recoordenação do ligante com o íon metálico seja maior. Em contra partida, se o ligante for monodentado, a dissociação da ligação entre ligante e íon metal leva a perda completa do ligante. (JONES, 2002)

Segundo J. D. Lee (2008) existem três teorias, (todas formuladas na década de 1930), que explicam as ligações entre o átomo metálico e os ligantes nos complexos.

Uma delas é a Teoria da Ligação de Valência, que foi desenvolvida por Pauling, e diz que “os complexos de coordenação contêm íons complexos, nos quais os ligantes formam ligações coordenadas com o metal”, esta teoria permite determinar quais são os orbitais atômicos metálicos que são utilizados para a formação das ligações e, com isso, pode-se deduzir qual é a estrutura de estabilidade do complexo. (LEE, 2008)

A teoria do campo cristalino (TCC) foi proposta por Bethe e van Vleck, e é mais aceita em relação à teoria proposta por Pauling, e diz que a atração que ocorre entre o metal (íon central) e o ligante é puramente estática, assim, o metal é considerado como sendo um íon positivo, e o ligante um íon negativo, ou uma molécula neutra, mas com pares de elétrons livres (nesse caso o dipolo elétrico da molécula se aproxima ao metal). Como os elétrons do átomo central (metal) estão sob ação repulsiva, que é provocada pelos elétrons do ligante, aqueles elétrons tendem a ocupar os orbitais d que se encontram o mais longe possível da direção em que os elétrons do ligante estão se aproximando. (LEE, 2008)

E a última teoria desenvolvida foi a Teoria dos Orbitais Moleculares (TOM), que é mais utilizada, pois ela considera “tanto as contribuições covalentes como as iônicas” (LEE, 2008). Mas essa teoria não substitui totalmente as outras duas teorias, pois seus cálculos são difíceis e demorados, além de exigir o auxílio de instrumentos, como por exemplo, os computadores, pois a TOM é baseada na mecânica ondulatória. A vantagem da TOM é que ela consegue entender as ligações π , que ajudam a explicar porque metais com baixo estado de oxidação (por exemplo, estado zero, 0) formam complexos já que pela TCC as ligações são apenas estáticas e em casos com Δ igual a zero, não há atração entre metal e ligante. (LEE, 2008)

J. D. Lee (2008) explica que a TCC supõe que todos os orbitais d do metal apresentam a mesma energia, (estados degenerados), mas, com a aproximação do ligante e a formação do complexo, esse caráter degenerado é eliminado, formando então, orbitais com energias diferentes, e esse desdobramento é chamado de Δ_o , para complexos de geometria octaédrica, para geometria tetraédrica é Δ_t . Assim, através de análises de espectros verificou-se que os ligantes tem forte influência nesse desdobramento. Os ligantes que provocam um pequeno desdobramento são denominados ligantes de campo fraco; enquanto que os ligantes que provocam um grande desdobramento são os ligantes de campo forte. Assim, foi possível construir uma série espectroquímica dos ligantes mais comuns, esta seqüência é válida, pois permanece quase que constante para diversos metais.

Série Espectroquímica

Ligantes de campo fraco

$I^- < Br^- < S^{2-} < Cl^- < NO_3^- < F^- < OH^- < EtOH < Oxalato < H_2O < EDTA < (NH_3 \text{ e piridina}) < \text{etilenodiamina} < \text{bipiridina} < \text{o-fenantrolina} < NO_2^- < CN^- < CO$

Ligantes de campo forte

Atkins e Shriver (2008) definem a série espectroquímica como sendo, “uma consequência dos efeitos da ligação π , quando esta ligação é possível.”. Assim, um ligante π doador é um ligante que possui orbitais preenchidos de simetria π , como exemplo temos o Cl^- , Br^- e o H_2O . A energia dos ligantes π doadores encontra-se mais a baixo que os orbitais d parcialmente preenchidos do metal. E, um ligante π receptor, possui orbitais π vazios, que podem ser ocupados. A energia desses ligantes é maior que as do orbital d do metal, exemplos desses ligantes é o CO e o N_2 .

Resumindo, pode-se interpretar a série espectroquímica através da influência da ligação π do ligante, abaixo se encontra uma série que relaciona a classe com os ligantes que a representam: (ATKINS; SHRIVER, 2008).

Aumento de Δ \longrightarrow

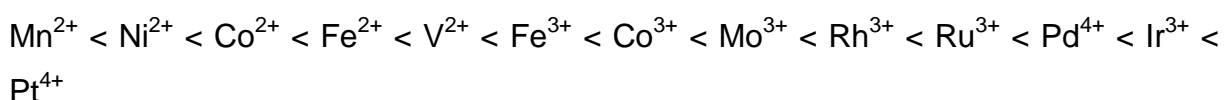
π doador < π doador fraco < nenhum efeito π < π receptor

I^-, Br^- H_2O NH_3 CO

Ainda sobre os ligantes, J. D. Lee (2008) afirma que “Quanto maior o número de anéis formados, mais estável será o complexo.”. E complexos que contêm o sistema de simples e duplas alternadas tendem a ser mais estáveis ainda, pois a densidade eletrônica vai se deslocando, distribuindo-se por todo o anel. (LEE, 2008)

A força do campo ligante vai depender também do metal, e que varia de acordo com o seu estado de oxidação. Quanto maior o estado de oxidação maior Δ (distância de desdobramento). (ATKINS; SHRIVER, 2008)

Campo fraco



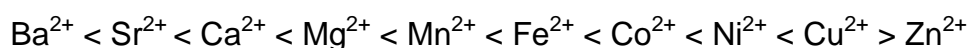
Campo forte

Para ligantes polidentados, temos o efeito quelato que torna o complexo mais estável. “A reação de quelação resulta em um aumento no número de moléculas independentes em solução” é o que nos diz Atkins e Shriver (2008), e completa que esse efeito pode ser explicado pela diferença na entropia em reações com ligantes polidentados e ligantes monodentados em soluções diluídas, os ligantes polidentados apresentam uma entropia de reação mais positiva.

Outro efeito que age na estabilidade de complexos com ligantes quelantes, é o efeito estérico, que tem uma forte influencia na constante de formação.

“Complexos contendo ligantes quelatos com estruturas eletrônicas deslocalizadas podem ser estabilizados por efeitos eletrônicos reforçando as vantagens da entropia de quelação.”. (ATKINS; SHRIVER, 2008)

Para os metais, tem-se a série de Irving-Williams que apresenta a estabilidade relativa de complexos formados por íons metálicos no estado de oxidação M^{2+} .



Nota-se que esta ordem é relativamente insensível ao ligante, ou seja, dificilmente irá mudar. (ATKINS, SHRIVER, 2008)

2.7 ANÁLISE TÉRMICA

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

Ionashiro (2005) descreve sucintamente como é feita uma análise térmica:

“Nos sistemas termoanalíticos a amostra é colocada em um ambiente cuja temperatura é controlada por um dispositivo programador e suas alterações são monitoradas através de um transdutor adequado que produz um sinal elétrico de saída análogo à transformação ocorrida. Este sinal de saída após a amplificação adequada é aplicado a um instrumento de leitura.” (IONASHIRO, 2005)

De acordo com Mackenzie¹ (1979 apud IONASHIRO, 2005) a definição aceita de análise térmica é a mesma aceita pela Confederação Internacional de Análise Térmica e Calorimetria (ICTAC):

“Um grupo de técnicas nas quais uma propriedade física de uma substância e/ou seus produtos de reação é medida como função da temperatura, enquanto a substância é submetida a um programa controlado de temperatura.” (IONASHIRO, 2005)

Ionashiro (2005) completa explicando que, para ser considerada uma análise térmica, três critérios devem, obrigatoriamente, serem satisfeitos:

1. A análise térmica deve ter como objetivo medir alguma propriedade física da amostra;
2. A medida deve ser expressa em função da temperatura, (podendo ser direta ou indiretamente essa expressão);
3. A termoanálise deve ser feita sob um programa controlado de temperatura.

¹ Mackenzie, R. C., *Thermochim. Acta*, 28, 1 (1979).

A análise térmica tem várias aplicações, desde determinação de teor de umidade, teor de cinzas, até a decomposição térmica, cinética de reações de cura e cristalização, entre outras aplicações. (MOTHÉ, AZEVEDO, 2009)

2.7.1 Termogravimetria

Segundo Cheila G. Mothé e Aline D. de Azevedo (2009), a análise termogravimétrica (TG) baseia-se no estudo da variação de massa da amostra (como resultado de uma transformação química ou física, podendo ser perda ou ganho de massa), em função do tempo ou da temperatura.

Quando medimos a variação da massa em função do tempo e a temperatura constante, temos uma análise termogravimétrica isotérmica. Na análise termogravimétrica semi-isotérmica, “a amostra é aquecida a uma massa constante a cada série de aumento de temperatura”, afirmam Mothé e Azevedo (2009). E a termogravimetria dinâmica é a mais utilizada, nesse método a amostra é colocada sob aquecimento onde a temperatura está programada para aumentar em velocidade linear. (MOTHÉ, AZEVEDO, 2009)

A análise termogravimétrica pode sofrer algumas influencias nas suas curvas, que podem ser decorrentes de fatores instrumentais ou das características da amostra. Alguns desses fatores ainda estão sendo estudados, principalmente os fatores relacionados com a amostra como, por exemplo, tamanho das partículas, a compactação da amostra, entre outros. (IONASHIRO, 2005)

- FATORES INSTRUMENTAIS:

- Razão de aquecimento do forno: “a diminuição da razão de aquecimento provoca uma diminuição acentuada nas temperaturas de decomposição aparentes, bem como a temperatura na qual a reação se completa.” (IONASHIRO, 2005). Uma diminuição da razão de aquecimento também torna mais fácil a detecção de compostos intermediários (quando há a formação). (IONASHIRO, 2005);

- Atmosfera do forno: “o efeito da atmosfera do forno sobre a curva TG depende do tipo de reação, da natureza dos produtos de decomposição e do tipo da atmosfera empregada.” (IONASHIRO, 2005). Mesmo que não ocorram reações entre a atmosfera e a amostra, podemos ter interferência na transferência de calor, que dependerá do gás utilizado. De modo geral tem-se a condutividade térmica do gás

He > N₂ > ar > CO₂, assim, a decomposição térmica de uma mesma substância, será maior em atmosfera de He. (IONASHIRO, 2005);

- Outros fatores: geometria do cadinho, do forno, e a sensibilidade da balança. Mas “esses fatores são controlados pelos fabricantes dos sistemas termoanalíticos”. (IONASHIRO, 2005)

- FATORES LIGADOS À AMOSTRA

- Massa de amostra: “De um modo geral, quanto maior a massa de amostra, maior será a temperatura inicial de decomposição térmica [...], exceto se a reação de decomposição for exotérmica.” (IONASHIRO, 2005)

- Tamanho das partículas: embora não se tenha uma explicação satisfatória, de modo geral, a diminuição do tamanho das partículas diminui as temperaturas iniciais e finais da decomposição térmica. (IONASHIRO, 2005)

- Outros fatores: Calor de reação da amostra; Solubilidade de gases em sólidos; Empacotamento, quantidade e condutividade térmica da amostra. (IONASHIRO, 2005)

2.7.2 Análise Térmica Diferencial

Ionashiro (2005) define a análise térmica diferencial (DTA) como sendo:

“A análise térmica diferencial (DTA) é uma técnica térmica de medição contínua das temperaturas da amostra e de um material referência termicamente inerte, à medida que ambos vão sendo aquecidos ou resfriados em um forno. Estas medições de temperatura são diferenciais, pois registra-se a diferença entre a temperatura da referência Tr, e a da amostra Ta, ou seja (Tr-Ta =DT), em função da temperatura [...], dado que o aquecimento ou resfriamento são sempre feitos em ritmo linear (dT/dt = Cte)” (IONASHIRO, 2005)

Mothé e Azevedo (2009), afirmam que a mudança da temperatura da amostra é ocasionada pelas reações entálpicas, exotérmicas ou endotérmicas. Reações como transição de fase, desidratação e algumas reações de decomposição são reações endotérmicas, ao passo que a cristalização, oxidação, e outras reações de decomposição produzem efeitos exotérmicos. Ionashiro (2005) traz uma tabela que relaciona os fenômenos físicos e químicos com a variação de entalpia, que se encontra (adaptada) a seguir:

Tabela 1 - Relação de fenômenos físicos e químicos com a variação da entalpia em curvas DTA

| | FENÔMENO | VARIÇÃO DE ENTALPIA | |
|------------------------------|----------------------|---------------------|------------|
| | | Endotérmico | Exotérmico |
| FÍSICO | Transição Cristalina | + | + |
| | Fusão | + | - |
| | Vaporização | + | - |
| | Sublimação | + | - |
| | Adsorção | - | + |
| | Desadsorção | + | - |
| | Absorção | + | - |
| | QUÍMICO | Desolvatação | + |
| Desidratação | | + | - |
| Degradação Oxidativa | | - | + |
| Oxidação em atmosfera gasosa | | - | + |
| Redução em atmosfera gasosa | | + | - |
| Reações e Óxido redução | | + | + |
| Reações no estado sólido | | + | + |

Fonte: Adaptado de Ionashiro (2005).

Ainda segundo Mothé e Azevedo (2009), “Na DTA a temperatura diferencial entre a amostra e a referência são mantidas isotermicamente pelo uso de aquecedores individuais.”, assim a DTA mede a diferença entre a temperatura da amostra e a da referência.

Como na TG, a DTA também apresenta fatores que afetam a curva, e que podem ser divididos entre fatores instrumentais e fatores relacionados à amostra. (IONASHIRO, 2005) (MOTHÉ; AZEVEDO, 2009)

- FATORES INSTRUMENTAIS

- Razão do aquecimento/resfriamento: em razões menores há uma melhor visualização do pico, uma vez que, em temperaturas maiores, o tempo de reação é menor, assim os picos se deslocam para temperaturas maiores e a altura e área do pico sofrem um aumento. (MOTHÉ; AZEVEDO, 2009) (IONASHIRO, 2005)

- Atmosfera do forno: a atmosfera dinâmica (ar) simula condições ambientais normais, assim pode ocorrer reação entre o ar e a amostra, normalmente essa reação é de oxidação e é representada por um pico exotérmico; já a atmosfera estática (N₂) é usada para evitar reações subsequentes entre o gás e amostra. (MOTHÉ; AZEVEDO, 2009)

- Geometria do suporte dos cadinhos: há dois tipos de suporte de cadinho, o de bloco e o isolado para a amostra e para a referência. Este último é indicado para análises onde se deseja obter a máxima sensibilidade, e o primeiro é indicado quando se quer uma máxima resolução. (MOTHÉ; AZEVEDO, 2009)

- Outros fatores: Tipo do cadinho; Natureza do suporte da amostra; Profundidade do raio do orifício de suporte no qual é colocada a amostra. (IONASHIRO, 2005) (MOTHÉ; AZEVEDO, 2009)

- FATORES RELACIONADOS À AMOSTRA

- Quantidade da amostra: quanto menor a quantidade melhor a resolução dos picos, pois a amostra se torna mais homogênea possível, deixando os picos mais definidos, e permite altas razões de aquecimento. Com uma amostra em maior quantidade há ocorrência de transições pequenas e picos largos com baixa resolução. (MOTHÉ; AZEVEDO, 2009)

- Tamanho da partícula/empacotamento da amostra: Partículas de volume maior são utilizadas quando se deseja uma melhor resolução dos picos, ao passo que partículas menores dão uma maior sensibilidade. (IONASHIRO, 2005) (MOTHÉ; AZEVEDO, 2009)

- Outros Fatores: Condutividade térmica; Capacidade Calorífica. (IONASHIRO, 2005) (MOTHÉ; AZEVEDO, 2009)

3 MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 PREPARO DAS SOLUÇÕES

Para preparar as soluções (dos metais, do ligante e do hidróxido de amônio) são necessários:

Tabela 2 - Relação de Materiais e Reagentes para o preparo das soluções.

| MATERIAIS | REAGENTES |
|-----------------------------------------|------------------------------------|
| Balão volumétrico de 250 mL e de 1000mL | Nitrato de Manganês tetrahidratado |
| Espátula | Nitrato de Cobalto hexahidratado |
| Vidro de relógio | Nitrato de Níquel hexahidratado |
| Pipeta volumétrica | 8 – hidroxiquinolina |
| Béqueres de 250 mL | Água destilada |
| Pipetador | Ácido Acético |
| Balança analítica | Hidróxido de Amônio |
| Capela | |

Fonte: Autoria própria

Após os cálculos, preparou-se as soluções dos metais com concentração igual a 0,1 mol/L em balão volumétrico de 250 mL.

Para preparar a solução da 8-hidroxiquinolina, foi pesada a massa necessária para ter uma concentração de 0,1 mol/L em 1000 mL, e a mesma foi diluída, ora em solução de Ácido Acético a 0,1 mol/L, ora em Ácido Acético concentrado. Foi necessária a adição de Ácido Acético concentrado, pois, apesar da 8-hidroxiquinolina apresentar uma boa solubilidade em ácidos orgânicos, com o Ácido Acético a 0,1 mol/L não havia a total solubilidade, observando parte da 8-hidroxiquinolina como corpo de fundo.

A solução de hidróxido de Amônio foi preparada a 1,0 mol/L (250 mL), apenas para elevar o pH da mistura de metal e ligante, e conseqüentemente precipitar o complexo na forma de pó.

3.2 OBTENÇÃO DOS COMPLEXOS NA FORMA DE PÓ

Para a obtenção dos complexos na forma de pó são necessárias as seguintes vidrarias e reagentes:

Tabela 3 - Relação de Materiais e Reagentes para o preparo dos complexos na forma de pó.

| MATERIAIS | REAGENTES |
|-----------------------------|---------------------------------------------|
| Pipeta volumétrica | Solução de Nitrato de Manganês a 0,1 mol/L |
| Bureta | Solução de Nitrato de Cobalto a 0,1 mol/L |
| Béqueres de 250 mL | Solução de Nitrato de Níquel a 0,1 mol/L |
| Papel filtro | Solução de 8 – hidroxiquinolina a 0,1 mol/L |
| Bastão de vidro | Hidróxido de Amônio a 1,0 mol/L |
| Funil | Água destilada |
| Proveta de 50 mL | |
| Placas de Petri | |
| Agitador magnético | |
| Chapa de aquecimento | |
| Suporte universal | |
| Argola metálica | |
| Pipetador | |
| Pipeta tipo Pasteur | |
| Estufa com circulação de ar | |
| Dissecador | |

Fonte: Autoria própria

O procedimento realizado foi o mesmo para os três metais.

Primeiramente foram coletados 10 mL da solução de nitrato do metal, e colocados no béquer de 250 mL. Na bureta foi colocada a solução da 8-hidroxiquinolina e, após aferir a bureta, 20 mL do ligante foram adicionados lentamente no béquer, que já contém a solução com o metal. Foi necessária a adição lenta para que ocorra a entrada do ligante, e a saída da água e do nitrato, que estão ligados ao metal.

Após a mistura de metal/ligante na proporção de 1:2, adiciona-se 30 mL de água com o auxílio da proveta.

O sistema metal/ligante/água destilada é colocado sob a chapa de aquecimento e agitação constante (agitador magnético). Para que ocorra a

precipitação do complexo foi necessário a elevação do pH, assim, o Hidróxido de Amônio foi gotejado através da pipeta do tipo Pasteur. Novamente a adição foi de forma lenta, para que houvesse a máxima complexação, e conseqüentemente a precipitação deste complexo.

Com a adição do Hidróxido de Amônio o sistema começou a apresentar turbidez, isto indica que o complexo está sendo precipitado, assim observou-se o complexo em suspensão. Portanto, quanto maior a quantidade de Hidróxido de Amônio adicionado, mais complexo será precipitado.

Após a precipitação do complexo, o mesmo foi filtrado. No suporte universal foi colocada a argola metálica como suporte para o funil, e este recebe o papel filtro. Abaixo do funil outro béquer, que receberá a solução já filtrada. O processo foi repetido até que se observe uma solução incolor, indicando que todo o complexo já foi retido no papel filtro.

O papel filtro com o complexo foi colocado em uma placa de petri (devidamente identificada) e colocado para secar em estufa com circulação de ar a 60°C durante 2 horas. Em seguida foi retirado e deixado em dissecador até a sua utilização.

Os resíduos devem ser armazenados em recipiente de vidro, com identificação, para posterior recuperação do metal.

3.3 ANÁLISE TÉRMICA

Nota-se: as análises de termogravimetria (TG) e a análise térmica diferencial (DTA) ocorrem simultaneamente, portanto, a amostra, o cadinho, e as condições de análises são iguais para os dois procedimentos.

O equipamento utilizado faz análise de Termogravimetria (TG)/Análise Térmica Diferencial(DTA)/Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC) Simultâneo; com faixa de temperatura de trabalho variando da temperatura ambiente até 1500°C. Assim é possível desenvolver experimentos com diferentes taxas de aquecimento, resfriamento e isotermas, sob atmosferas dinâmicas de ar sintético e de nitrogênio.

3.4.1 Termogravimetria (TG) e Análise Térmica Diferencial (DTA)

Tabela 4 - Relação de Materiais e Reagentes utilizados nas análises de Termogravimetria (TG) e Análise Térmica Diferencial (DTA).

| MATERIAIS | REAGENTES |
|----------------------------|-------------------------------------|
| EQUIPAMENTO: SDT Q600 | Complexo na forma de pó do Cobalto |
| Fabricante: TA Instruments | Complexo na forma de pó do Manganês |
| | Complexo na forma de pó do Níquel |

Fonte: Autoria própria.

Para fazer a análise de termogravimetria foi utilizado o equipamento SDT Q600, são colocados poucos gramas da amostra no cadinho de alfa-alumina Al_2O_3 (para as análises de DTA a alfa-alumina é a referência) e são feitas as análises simultaneamente.

Primeiramente foram feitas as análises para o Cobalto em atmosfera dinâmica (ar sintético) com razão de aquecimento de $5^\circ C/min$. Em seguida conservou-se a atmosfera e elevou-se a razão de aquecimento para $10^\circ C/min$. E foi feita uma análise com razão de aquecimento de $20^\circ C/min$, em atmosfera dinâmica. Ainda com o Cobalto mudou-se a atmosfera dinâmica para uma estática (N_2), e fez-se a análise com razões de aquecimento de $20^\circ C/min$.

Para o Níquel o procedimento foi o mesmo realizado com o Cobalto. Em atmosfera dinâmica com razão de aquecimento de $5^\circ C/min$, $10^\circ C/min$ e $20^\circ C/min$. E em atmosfera inerte com $20^\circ C/min$.

Já o Manganês não foi realizado a análise com atmosfera inerte, assim, as análises feitas utilizaram atmosfera dinâmica (ar sintético) com razões de aquecimento de 5, 10 e $20^\circ C/min$.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Após a obtenção dos complexos na forma de pó, foram feitas as análises térmicas de cada composto, com o intuito de verificar o comportamento dos mesmos quando expostos a altas temperaturas (de 30°C a 900°C).

4.1 COBALTO

As análises da termogravimetria (TG) e da análise térmica diferencial (DTA) foram realizadas simultaneamente, assim, as condições de análise são as mesmas.

O primeiro gráfico a ser analisado corresponde à curva TG do complexo do cobalto com taxa de aquecimento de 5°C/min, em atmosfera de ar sintético e massa inicial da amostra igual a 5,3810mg.

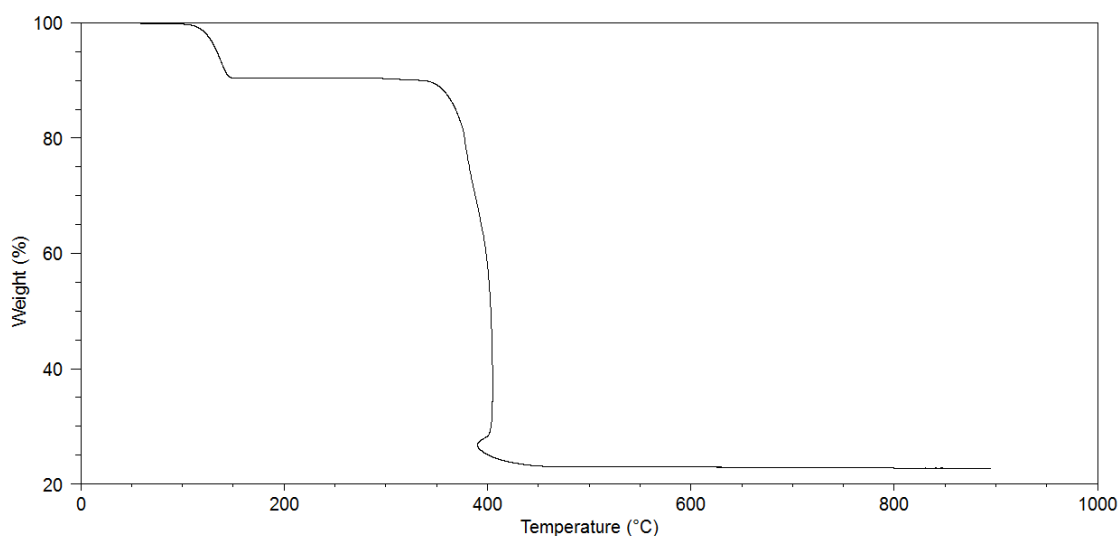


Figura 3 - Curva TG do Co com razão de aquecimento de 5°C/min em atmosfera dinâmica. FONTE: Autoria própria.

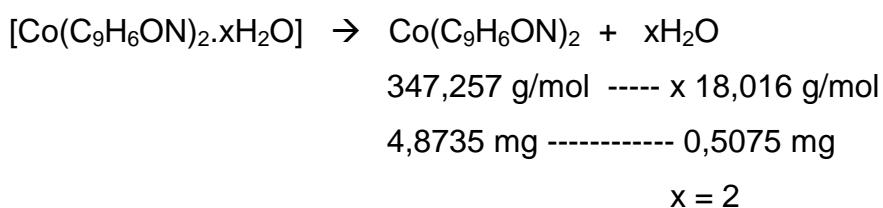
Analisando-se a figura 12, observam-se duas etapas de decomposição bem visíveis e, em aproximadamente 400°C, observa-se que não há mais perda de massa, ocorrendo a estabilização do resíduo, portanto tem-se que:

1º. Etapa: Desidratação (88,06°C – 152,64°C) a amostra perde 9,423% da massa, o que corresponde a 0,5075 mg.

2º. Etapa: Perda dos ligantes (227,56°C – 604,67°C), correspondendo a 67,32% ou seja, 3,623 mg.

3º. Etapa: Resíduo (893,67°C) de massa final igual a 1,223mg (22,73%).

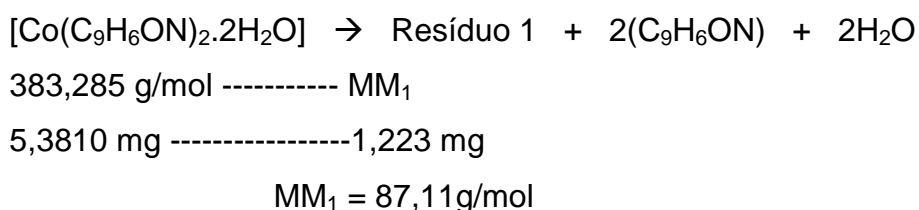
Como Vogel (2002) cita na literatura, os complexos formados entre metais e a 8-hidroxiquinolina tem a fórmula geral de $M(C_9H_6ON)_n$, (onde n é a carga do íon metálico), podemos afirmar que o complexo obtido contém duas moléculas do ligante, um íon de Co^{2+} e mais as moléculas da água (hidratação). Assim temos o complexo de estrutura $[Co(C_9H_6ON)_2 \cdot xH_2O]$, e é este composto que está sofrendo a decomposição. A partir dos dados de massa molar do composto anidro, $Co(C_9H_6ON)_2$, e da variação da massa referente a desidratação, pode-se calcular o grau de hidratação do complexo da seguinte forma:



Assim, pode-se afirmar que o complexo apresenta duas moléculas de água na esfera de coordenação, e a estrutura do complexo é $[Co(C_9H_6ON)_2 \cdot 2H_2O]$.

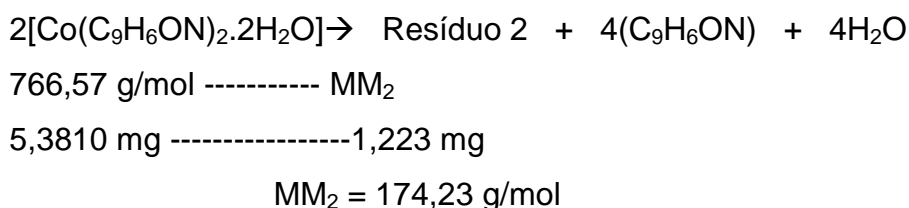
O complexo com estrutura $[Co(C_9H_6ON)_2 \cdot 2H_2O]$ tem massa molecular de 144,1615 g/mol, e pela variação de massa referente à perda dos ligantes, pode-se calcular a massa molar do resíduo. Devido ao fato de a atmosfera ser dinâmica, o resíduo formado é um óxido de cobalto, e os mais comuns de se obter são os óxidos que apresentam as seguintes estruturas: CoO , Co_2O_3 e o Co_3O_4 .

Desta forma, pode-se calcular a massa molecular do óxido formado pela decomposição térmica do complexo, da seguinte forma:



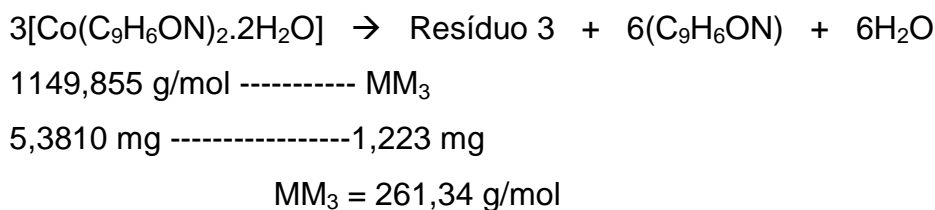
Considerando a reação de decomposição térmica acima e os cálculos estequiométricos, desconta-se a massa molar do Co (58,93 g/mol), restando 28,16 g/mol. Dividindo-se esta massa molar pela massa molar do oxigênio, tem-se 1,76 mol de oxigênio. Estes resultados não coincidem com a massa molar do CoO (74,93 g/mol), considerado como Resíduo 1 na reação química de decomposição.

Se considerarmos que 2 mol do complexo estão sendo decompostos termicamente, temos a reação química e o cálculo estequiométrico:



Novamente, desconta-se a massa molar do Co (porém, considera-se 2 mol), restam 56,37 g/mol, que dividido pela massa molar do oxigênio, tem-se 3,5 mol de oxigênio. Este resultado não coincide também com a massa molar do Co_2O_3 (165,86 g/mol), considerado como Resíduo 2, neste caso.

Outra proposta é considerar 3 mol de complexo, de acordo com a reação e cálculos estequiométricos abaixo:



Descontando-se os 3 mol de Co, restam 84,55 g/mol, que divididos por 16,00 (massa molar do oxigênio), resulta em 5,3 mol de oxigênio. Este valor também não coincide com a massa molar do Co_3O_4 (240,79 g/mol), o Resíduo 3 neste caso.

Como a massa molar do resíduo não pode ser determinada através dos cálculos quantitativos, pode-se afirmar, fortemente, que o resíduo formado é uma mistura entre os três óxidos (CoO , Co_2O_3 e Co_3O_4) e através da técnica de difratometria de raios-X (DRX) é possível determinar a porcentagem de cada óxido presente no resíduo.

Contudo, quando o complexo é aquecido em atmosfera dinâmica a 10°C/min, e com massa inicial da amostra igual a 5,566 mg, observa-se a seguinte curva TG:

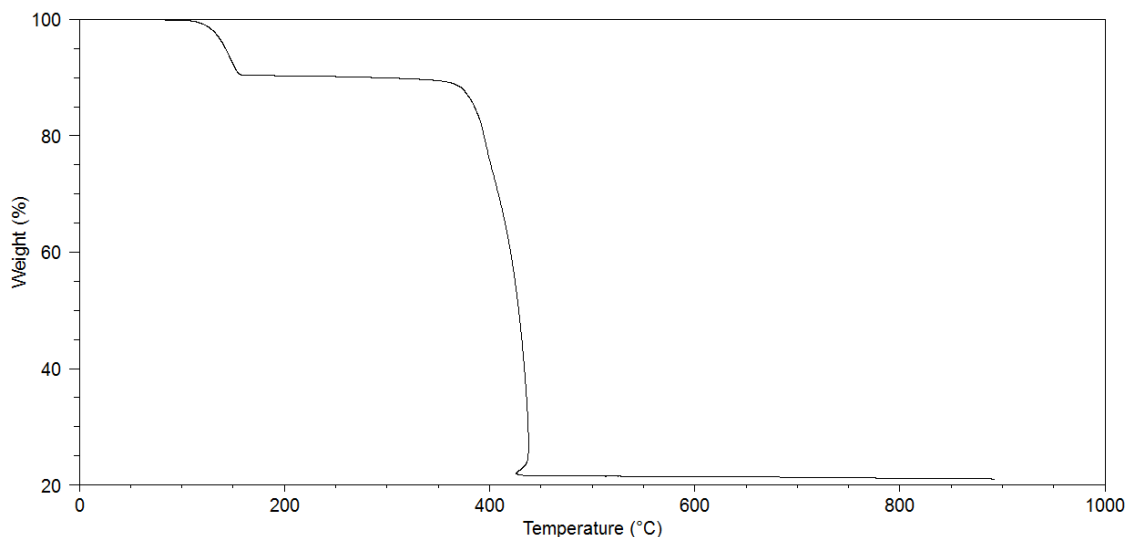


Figura 4 - Curva TG do Co com razão de aquecimento de 10°C/min em atmosfera dinâmica. FONTE: Autoria própria.

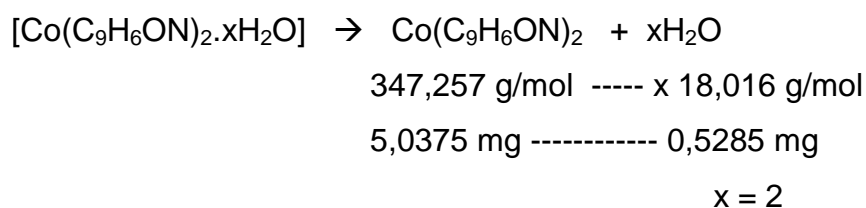
Pode-se observar que também ocorrem duas etapas de perda de massa e a formação de um resíduo estável:

1º. Etapa: Desidratação (93,75°C – 163,61°C) a amostra perde 9,49% da massa, o que corresponde a 0,5285 mg.

2º. Etapa: Perda dos ligantes (226,72°C – 448,73°C), correspondendo a 68,65% ou seja, 3,822 mg.

3º. Etapa: Resíduo (892,16°C) de massa final igual a 1,172 mg (21,056%).

Através deste gráfico, pode-se confirmar o grau de hidratação, que foi calculado anteriormente. Com a massa molar do composto anidro, $\text{Co}(\text{C}_9\text{H}_6\text{ON})_2$, e a variação da massa referente a desidratação, tem-se que:



Assim, confirma-se que a molécula do complexo é dihidratada, ou seja, possui duas moléculas de água na esfera de coordenação, e a estrutura do complexo é $[\text{Co}(\text{C}_9\text{H}_6\text{ON})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}]$.

Para determinar a massa molar do resíduo, segue-se o mesmo raciocínio utilizado para o complexo com decomposição a $5^\circ\text{C}/\text{min}$, assim a massa molar do complexo não é alterada, porém o valor da massa inicial do complexo muda (5,566 mg) e a massa do resíduo também (1,172 mg).

Considerando 1 mol de $[\text{Co}(\text{C}_9\text{H}_6\text{ON})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}]$, o resíduo tem massa molar igual a 80,70 g/mol, diminuindo a massa molar do Co, restam 21,77 g/mol que dividido pela massa molar do oxigênio (16,00g/mol) têm-se 1,36 mol de oxigênio.

Considerando agora, 2 mol de $[\text{Co}(\text{C}_9\text{H}_6\text{ON})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}]$, o resíduo tem massa molar igual a 161,412 g/mol, diminuindo a massa molar de 2 mol de Co, restam 43,55 g/mol que, dividido pela massa molar do oxigênio, têm-se 2,7 mol de oxigênio. Nesse caso, não há massa necessária para formar o Co_2O_3 .

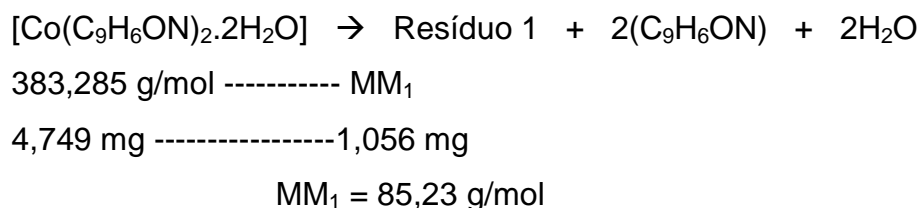
Porém, se considerar 3 mol de $[\text{Co}(\text{C}_9\text{H}_6\text{ON})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}]$, a massa molar do resíduo é igual a 242,12 g/mol, diminuindo a massa molar de 3 mol de Co, restam 65,33 g/mol que, dividido pela massa molar do oxigênio, têm-se 4,08 mol de oxigênio.

Assim, através de cálculos quantitativos, pode-se afirmar que, quando o complexo é submetido a um aquecimento com razão de $10^\circ\text{C}/\text{min}$, o resíduo formado tem fortes chances de ser o Co_3O_4 .

Se a taxa de aquecimento for elevada para $20^\circ\text{C}/\text{min}$, considerando a massa inicial da amostra (4,749 mg), e preservando a atmosfera, a curva TG obtida é a seguinte:

Assim, confirma-se que a molécula do complexo é dihidratada e possui a estrutura $[\text{Co}(\text{C}_9\text{H}_6\text{ON})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}]$.

Para determinar a massa molar do resíduo, segue-se o mesmo raciocínio utilizado anteriormente, para os complexos com decomposição a 5 e 10°C/min, assim tem-se os:

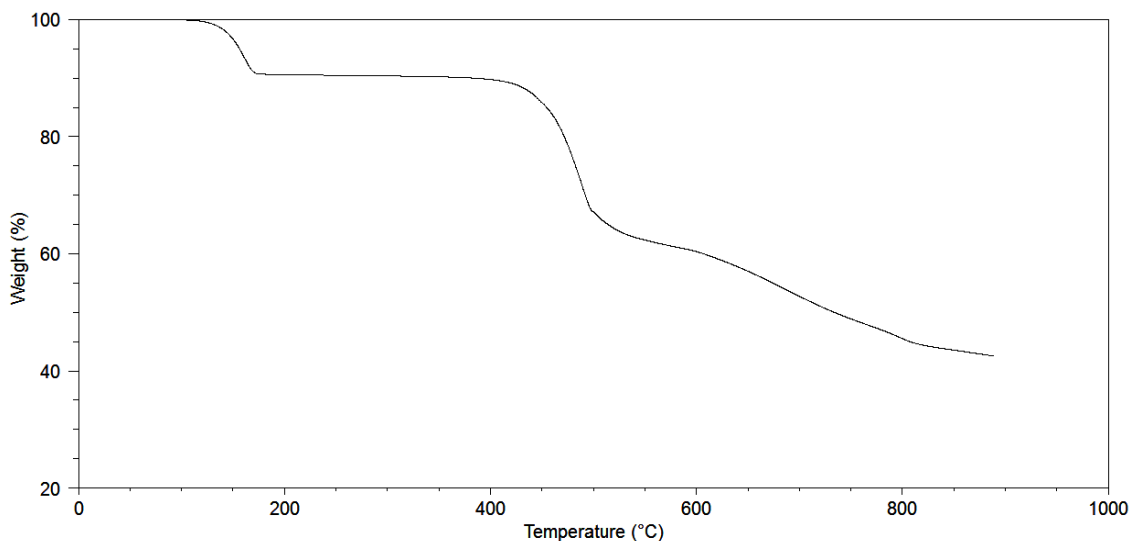


Considerando 1 mol de $[\text{Co}(\text{C}_9\text{H}_6\text{ON})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}]$, o resíduo 1 tem massa molar igual a 85,23 g/mol, diminuindo a massa molar do Co, restam 26,3116 g/mol que dividido pela massa molar do oxigênio têm-se 1,6 mol de oxigênio.

Considerando agora 2 mol de $[\text{Co}(\text{C}_9\text{H}_6\text{ON})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}]$, o resíduo 2 tem massa molar igual a 170,46 g/mol, diminuindo a massa molar dos 2 mol de Co, restam 52,60 g/mol que dividido pela massa molar do oxigênio têm-se 3,2 mol de oxigênio.

Por fim, se considerar 3 mol de $[\text{Co}(\text{C}_9\text{H}_6\text{ON})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}]$, o resíduo 3 fica com a massa molar igual a 255,68 g/mol, diminuindo a massa molar dos 3 mol de Co, restam 78,89 g/mol que dividido pela massa molar do oxigênio têm-se 4,9 mol de oxigênio. Assim, como não houve uma massa molar do resíduo que estivesse de acordo com o esperado, pode-se afirmar que com decomposição térmica com uma razão de aquecimento de 20°C/min, o resíduo é uma mistura entre os três possíveis óxidos, que pode ser quantificada através da difratometria de raios-X.

Quando se modifica a atmosfera, o comportamento do complexo varia consideravelmente. Neste caso a atmosfera utilizada foi a de nitrogênio, com razão de aquecimento a 20°C/min e a massa inicial da amostra é 7,668 mg.



**Figura 6 - Curva TG do Co com razão de aquecimento de 20°C/min em atmosfera inerte.
 FONTE: Autoria própria.**

Neste gráfico, observa-se somente uma etapa bem definida (com começo e fim), que é a etapa de desidratação (100,51°C - 186,15°C) na qual o composto perde 9,279% de massa, correspondendo a 0,7114 mg. Após a desidratação, o complexo se mantém estável até cerca de 270°C onde se observa um decaimento na curva. Este decaimento é quando o complexo começa a perder seus ligantes, porém, a decomposição se torna incompleta, nas condições de análise, pois devido à ausência do oxigênio na atmosfera, o resíduo formado é um carbonáceo que tem a volatilização consideravelmente lenta, portanto não é visualizado o patamar de resíduo formado.

Através dos dados, pode-se observar que o complexo apresenta comportamento semelhante quando aquecido a 5 e a 20°C/min (em ar sintético), pois em ambas as razões, determina-se que é uma mistura entre os óxidos, não um óxido apenas. Já quando é modificada a atmosfera, nas condições de análise não é possível determinar o resíduo, pois não há um patamar entre a saída dos ligantes e o resíduo. Podem-se observar essas diferenças sobrepondo-se as quatro curvas TG.

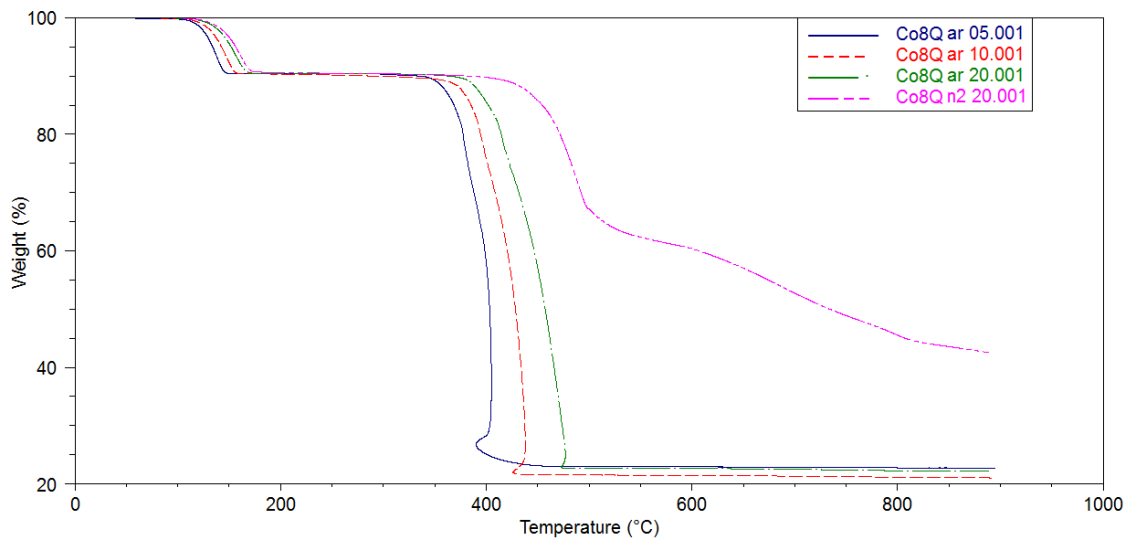


Figura 7 – Comparação das curvas TG do Co em atmosfera dinâmica e inerte.
FONTE: Autoria própria.

As análises DTA em atmosfera de ar sintético apresentam uma particularidade, além do pico de desidratação e do de decomposição (que são os picos esperados), apresenta um pico a mais, que indica um processo de recristalização após a desidratação. Isto pode ser observado nas três razões de aquecimento.

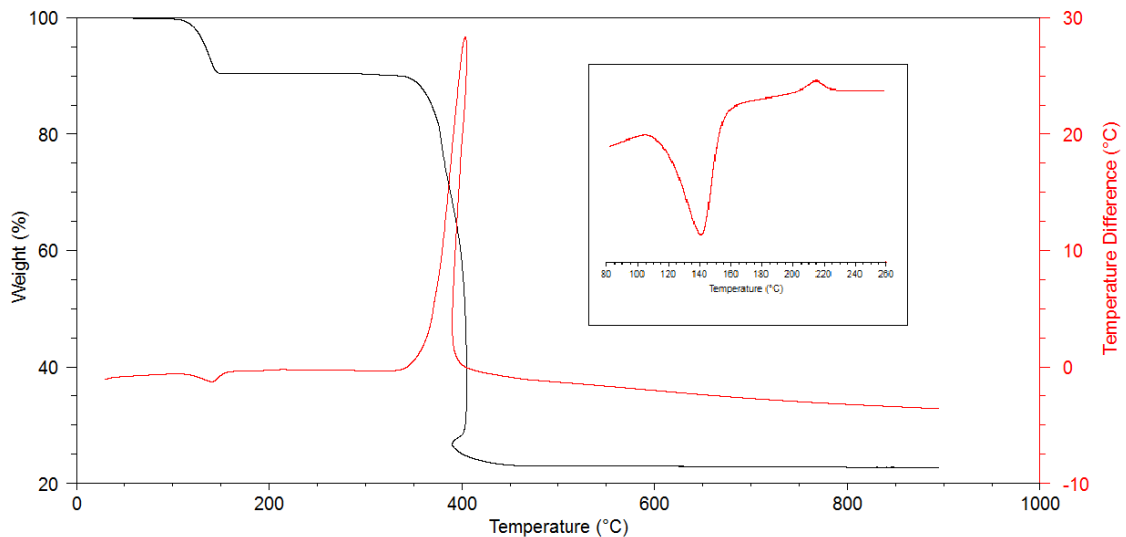


Figura 8 - Comparação entre as curvas TG e DTA do Co em razão de 5°C/min em ar sintético.
FONTE: Autoria própria.

Assim, após a desidratação e quando a temperatura chega a aproximadamente 187°C, há um pico exotérmico referente à cristalização, ou seja, o complexo tem uma determinada estrutura quando está ligado com as duas

moléculas de 8-hidroquinolina e as duas moléculas de água, porém quando essas moléculas de água saem da esfera de coordenação, o complexo tem um rearranjo dos átomos, formando uma nova estrutura cristalina anidra. O mesmo se observa para as razões de 10 e 20°C/min, conforme figuras 9 e 10.

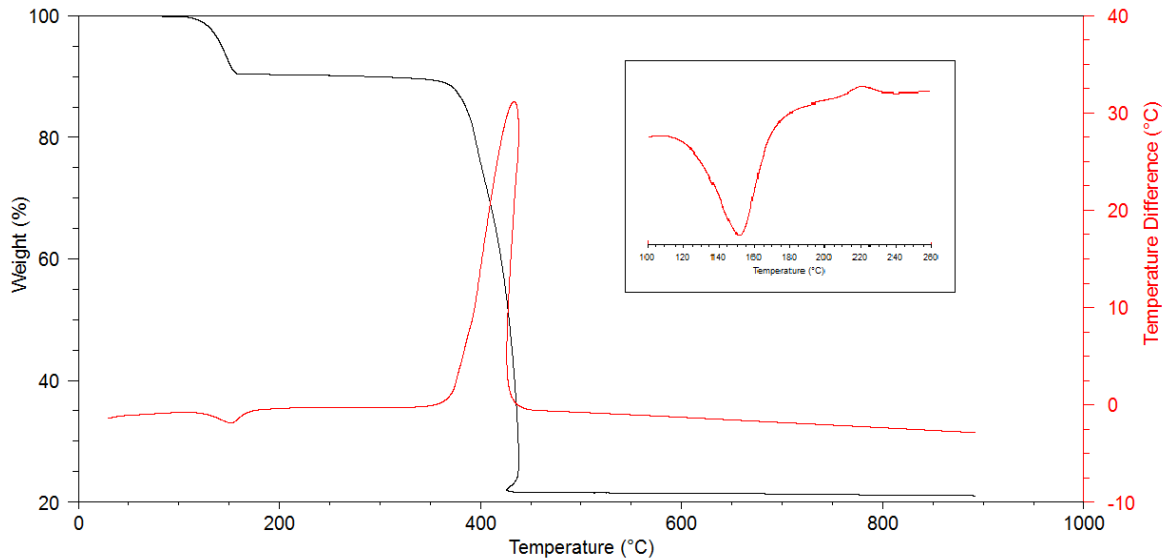


Figura 9 - Comparação entre as curvas TG e DTA do Co em razão de 10°C/min em ar sintético.

FONTE: Autoria própria.

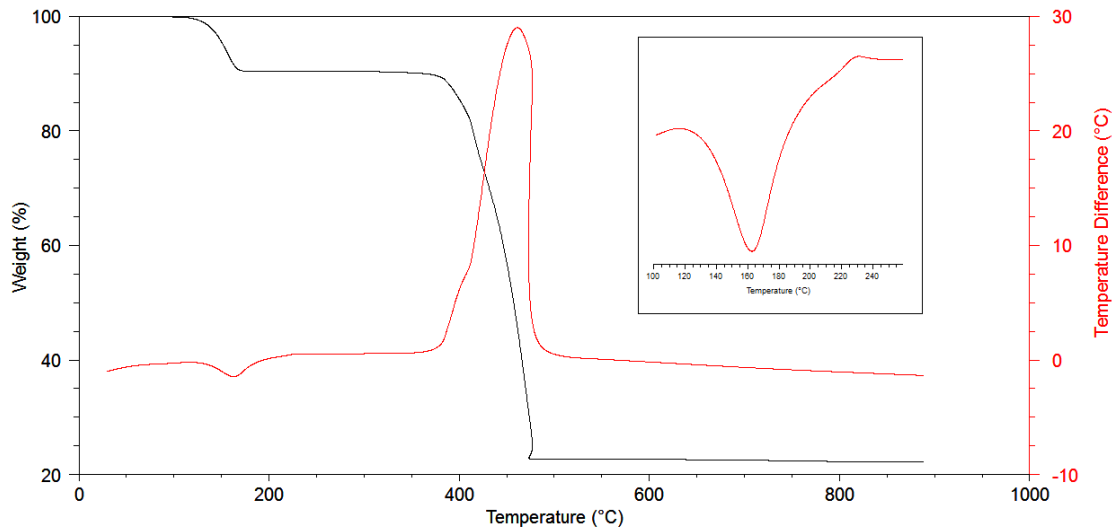


Figura 10 - Comparação entre as curva TG e DTA do Co em razão de 20°C/min em ar sintético.

FONTE: Autoria própria.

Assim, pode-se montar uma tabela que relaciona as etapas das curvas TG e os picos das curvas DTA. Pode-se observar que a faixa de temperatura (F.Temp) de

etapas iguais, por exemplo, de desidratação e perda de ligantes, compreende a mesma faixa de temperatura nas curvas TG e nas DTA.

Tabela 5 - Comparação entre as etapas da curva TG e os picos da DTA.

| | TG | | DTA | | |
|----------|-------------------|-----------------|-------------------|-------------|-----------------|
| | Etapa | F.Temp (°C) | Etapa | Pico | F.Temp (°C) |
| 5°C/min | Desidratação | 88,06 - 152,64 | Desidratação | Endotérmico | 106,88 - 176,76 |
| | Perda De Ligantes | 227,56 - 604,67 | Cristalização | Exotérmico | 182,33 - 225,80 |
| | Resíduo | 893,67 | Perda De Ligantes | Exotérmico | 328,28 - 427,24 |
| 10°C/min | Desidratação | 93,75 - 163,61 | Desidratação | Endotérmico | 106,33 - 190,12 |
| | Perda De Ligantes | 226,72 - 448,73 | Cristalização | Exotérmico | 197,99 - 234,59 |
| | Resíduo | 892,16 | Perda De Ligantes | Exotérmico | 333,61 - 452,60 |
| 20°C/min | Desidratação | 109,52 - 172,63 | Desidratação | Endotérmico | 120,01 - 216,52 |
| | Perda De Ligantes | 267,29 - 771,02 | Cristalização | Exotérmico | 221,69 - 245 |
| | Resíduo | 888,06 | Perda De Ligantes | Exotérmico | 352,26 - 519,20 |

FONTE: Autoria própria.

Nota-se também que, conforme aumenta a razão de aquecimento, as temperaturas iniciais e finais das etapas aumentam também.

Para a atmosfera de nitrogênio, a análise térmica diferencial (DTA) mostra-se um pouco diferente.

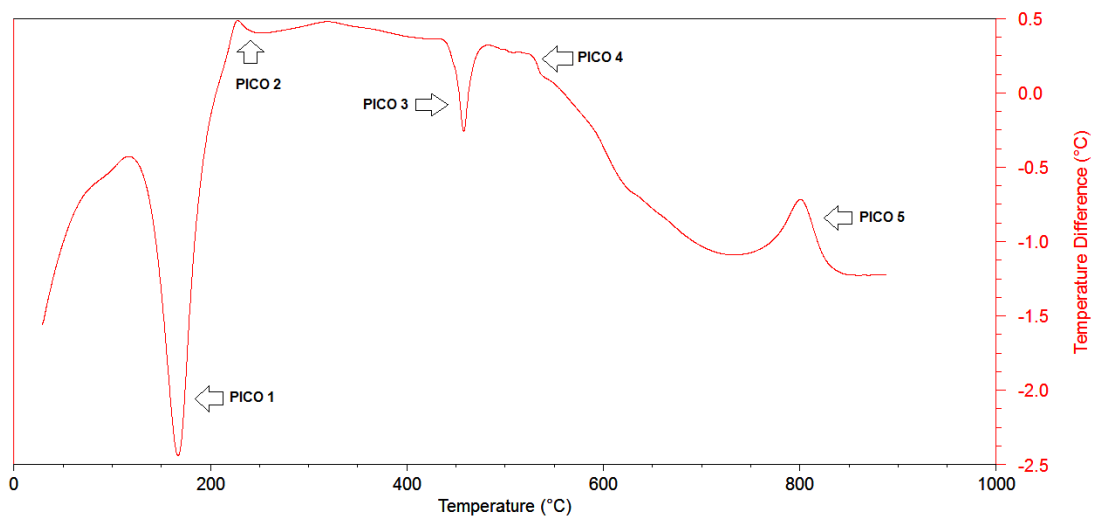


Figura 11 - Curva DTA do Co com razão de 20°C/min em atmosfera inerte.
FONTE: Autoria própria.

Assim, temos:

- Pico 1 (119,60 – 219,06°C) que corresponde a desidratação e é um pico endotérmico;
- Pico 2 (219,06 – 248,36°C) corresponde a cristalização e o pico é exotérmico;
- Pico 3 (427,45 – 504,6°C) possivelmente corresponde a fusão do complexo, sendo um pico endotérmico bem agudo. Em um estudo semelhante feito por Ribeiro, Greenhalf e Zorel Jr. (1999), com o título “Preparação e decomposição térmica de quelatos de Cobre (II), Zinco (II) e Cádmio(II) com 8-hidroxiquinolina” o comportamento é semelhante para o Cu e o Zn, que na faixa de 329°C e 370°C, respectivamente, apresentam um pico muito similar, atribuído como fusão.
- Pico 4 (513,25 – 536,56°C) possivelmente é a polimerização do complexo, correspondendo a um pico exotérmico.
- Pico 5 (737,60 – 849,42°C) possivelmente é a cristalização do composto anterior no caso, pode ser um polímero, sendo então é um pico exotérmico.

Em atmosfera inerte, o complexo não apresenta decomposição, possivelmente devido à ausência de oxigênio na atmosfera, não formando um patamar no final, correspondendo ao resíduo formado. Se fosse dada continuidade na análise, ou seja, se a temperatura final de análise fosse superior a 1000°C, possivelmente haveria uma temperatura em que este resíduo fosse estabilizado.

4.2 NÍQUEL

As análises do níquel também são feitas simultaneamente. Para um melhor entendimento dos resultados obtidos, primeiramente será analisado as curvas TG.

Para determinar o grau de hidratação do complexo de Ni o raciocínio seguido é o mesmo para o Co (+2), pois o Ni também apresenta estado de oxidação (+2). Assim, o complexo formado possui a seguinte estrutura: $[\text{Ni}(\text{C}_9\text{H}_6\text{ON})_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}]$. Com a decomposição térmica a 5, 10 e 20°/min, podemos sobrepor as curvas TG e obtemos o seguinte gráfico:

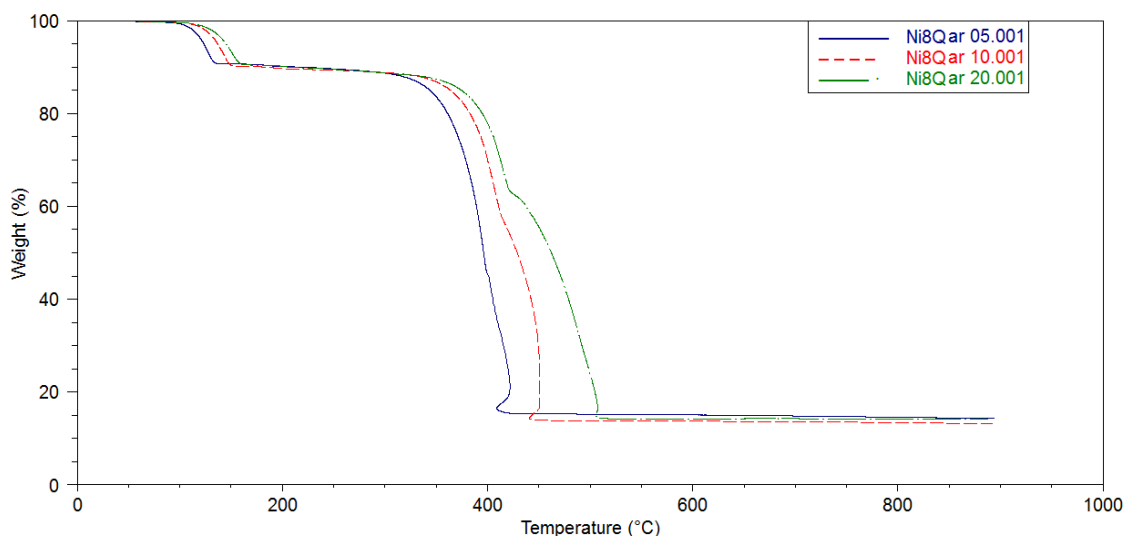


Figura 12 - Comparação entre as curvas TG do Ni em atmosfera dinâmica.

FONTE: Autoria própria.

É possível observar que assim como as curvas TG do Co, conforme se aumenta a razão de aquecimento, as temperaturas iniciais e finais das etapas tendem a aumentar.

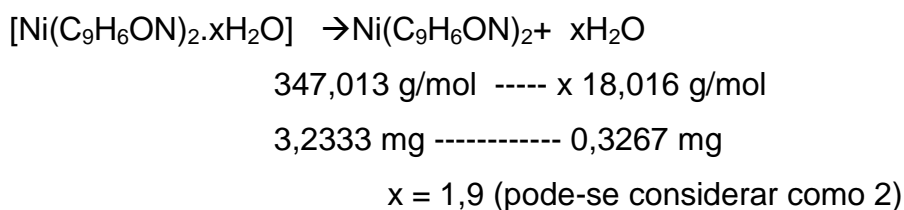
Se observarmos a curva de cor azul, correspondente ao composto de Ni sendo analisado a 5°C/min, e com massa inicial de 3,560 mg, podemos observar três etapas:

1º. Etapa: Desidratação (32,89 – 137,70°C) faz o composto perder 9,17% de sua massa, o que corresponde a 0,3267 mg.

2º. Etapa: Perda de Ligantes (148,96 – 432,95°C) corresponde a perda de 75,42% de massa, ou seja, 2,687 mg.

3º. Etapa: Resíduo (893,84°C) é de 0,5106 mg, ou 14,34% da massa inicial.

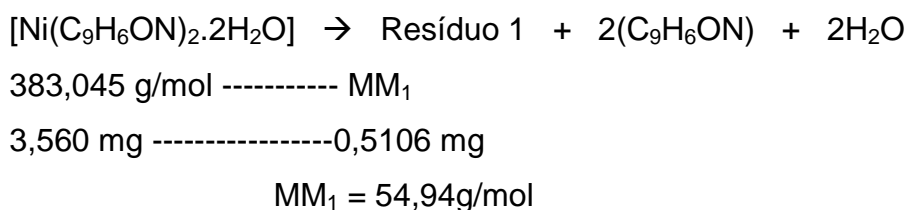
Com estes dados, pode-se calcular o grau de hidratação



Assim, o complexo de níquel é composto por um íon de Ni^{2+} , duas moléculas do ligante e mais duas moléculas de água, se o cálculo for feito com os dados da

análise com razão de 10 e 20°C/min o valor encontrado para a hidratação é o mesmo, ou seja, a molécula é dihidratada, ou seja, possui duas moléculas de água na esfera de coordenação do metal Ni.

Com a massa do resíduo da primeira curva, pode-se calcular a massa molar do mesmo. Supondo que o resíduo formado seja um óxido de Ni, (que pode ser NiO, Ni₂O₃ e Ni₃O₄). Assim sendo temos:



A massa molar encontrada tem valor menor que a massa molar do Ni (58,59 g/mol). Se o cálculo for feito aumentando-se os números de mol reagindo, e se for feito para a segunda e a terceira curva, de 10 e 20°C/min respectivamente, observa-se o mesmo fenômeno, a massa molar é sempre menor que a massa molar do Ni. Isto pode ter duas possíveis explicações: A primeira, é que pode ter ocorrido a volatilização parcial do complexo inteiro, não apenas dos ligantes. E a segunda possível explicação, é que pode ter ocorrido a coprecipitação de mais ligantes devido o pH ser baixo. Este comportamento foi observado por Ribeiro, Greenhalf e Zorel Jr. (1999), em que quando o complexo era obtido em pH ácido (por volta de 5) o complexo apresentava além da molécula de hidratação e das duas moléculas do ligante, mais alguns mol do ligante, por exemplo os complexos de Cu obtidos em pH 5 apresentam a seguinte composição [Cu(C₉H₆ON)₂.(C₉H₇ON)_{1,2}.1H₂O], ao passo que quando o pH é elevado para 9 o complexo apresenta a seguinte estrutura [Cu(C₉H₆ON)₂.1,5H₂O]. O mesmo acontece para o Zn e o Cd.

Para determinar se houve a coprecipitação do ligante ou se houve a volatilização parcial, deve-se fazer a análise elementar, que indica a porcentagem de cada átomo presente no complexo.

A curva TG quando a atmosfera é de nitrogênio e com razão de aquecimento de 20°C/min, apresenta comportamento semelhante à curva TG em nitrogênio do Co, onde ambos apresentam a decomposição incompleta. Não se observa, portanto um patamar formando o resíduo, nas condições em que a análise foi realizada.

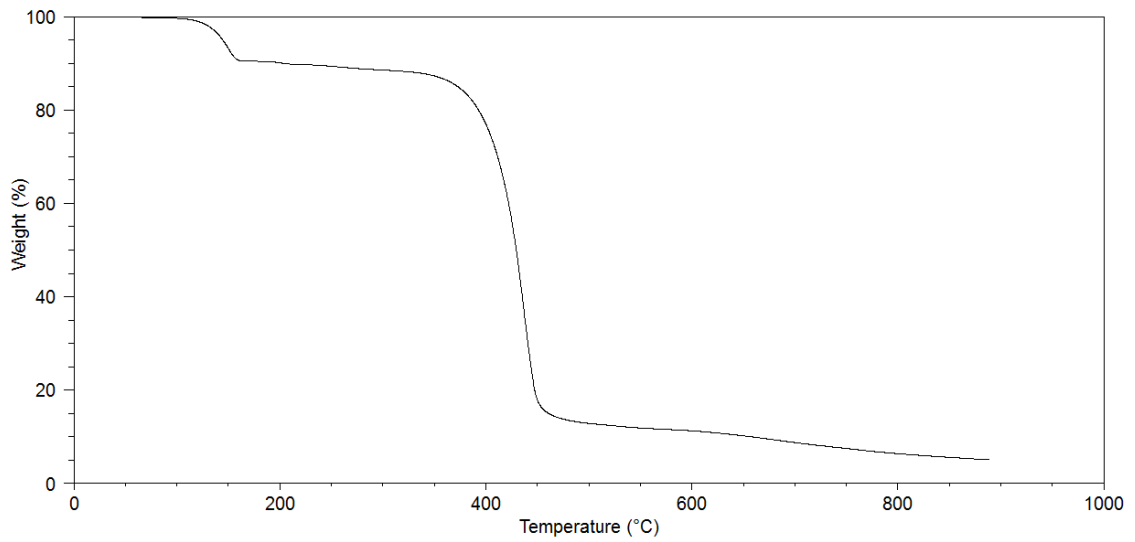


Figura 13 - Curva TG do Ni com razão de 20°C/min em atmosfera inerte.

FONTE: Autoria própria.

Assim como o Co, nas análises de DTA em ar sintético se observa um pico de cristalização após a desidratação.

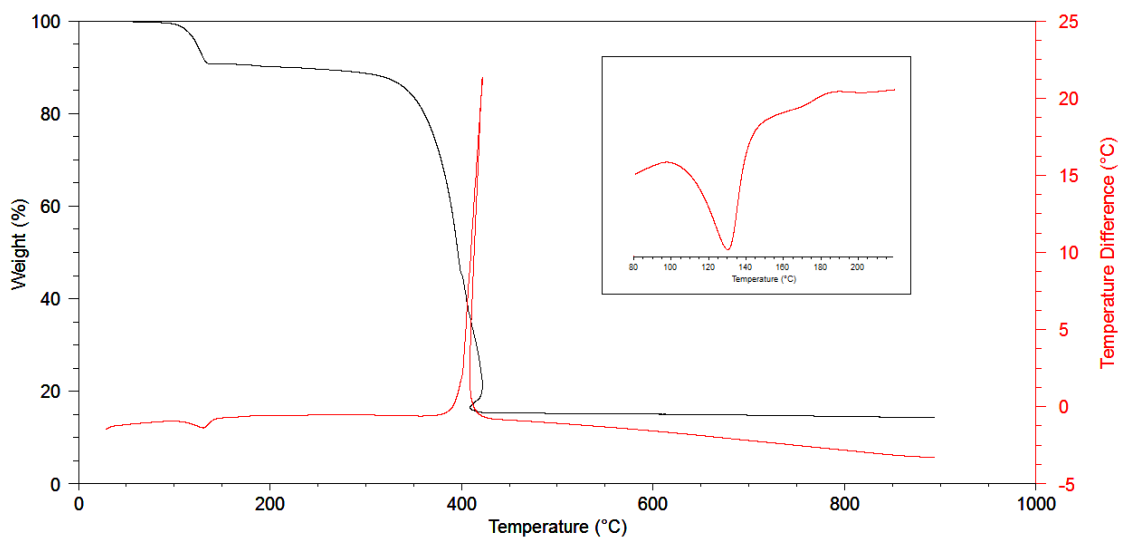


Figura 14 - Curva DTA do Ni com razão de 5°C/min em atmosfera dinâmica.

FONTE: Autoria própria.

Quando a razão de aquecimento sobe para 10°C/min a curva é representada na figura 15:

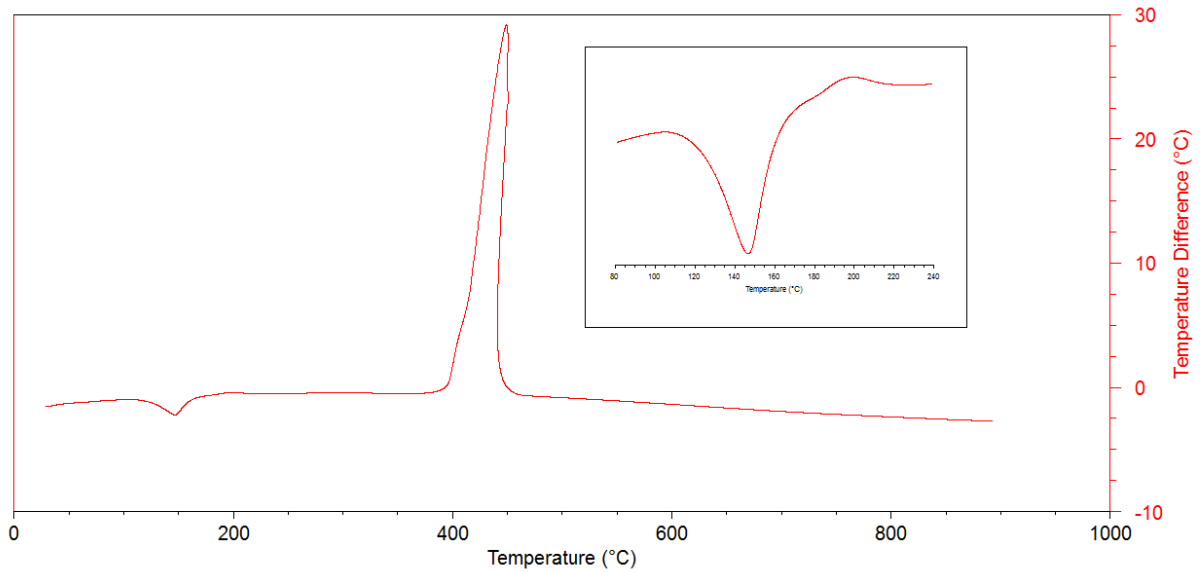


Figura 15 - Curva DTA do Ni com razão de 10°C/min em atmosfera dinâmica.

FONTE: Autoria própria.

E se a razão for de 20°C/min o pico fica unido ao pico de desidratação, devido a taxa de aquecimento ser maior, quando comparado com o gráfico com taxa de 5°C/min:

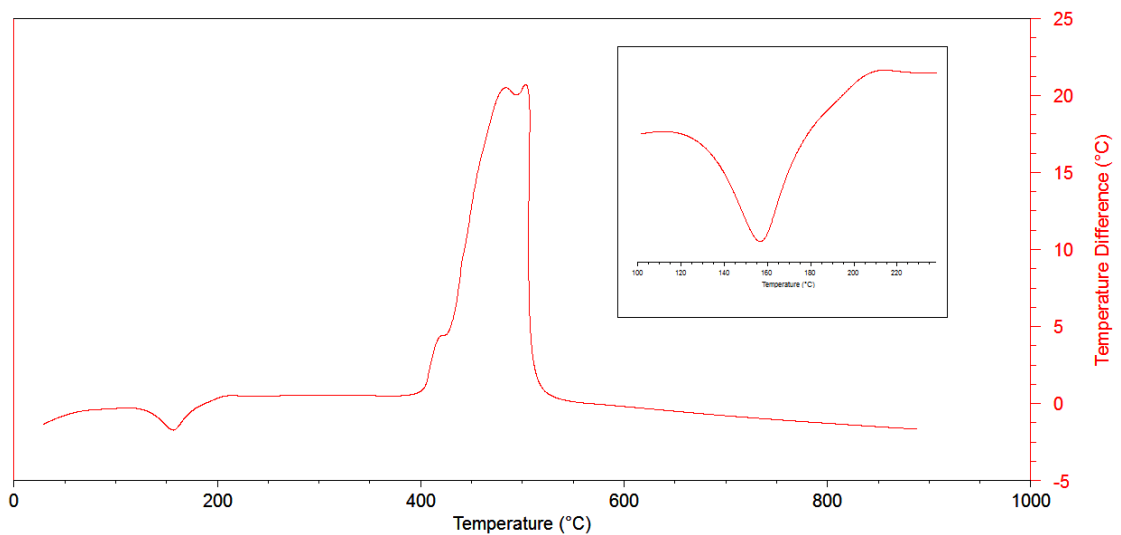


Figura 16 - Curva DTA do Ni com razão de 20°C/min em atmosfera dinâmica.

FONTE: Autoria própria.

É possível também montar uma tabela que relaciona as temperaturas iniciais e finais das etapas da TG e dos picos da DTA. Essa faixa de temperatura está representada por F.Temp.

Tabela 6 - Comparação entre etapas da curva TG e picos da curva DTA para o Níquel.

| | TG | | DTA | | |
|----------|-------------------|-----------------|-------------------|-------------|-----------------|
| | Etapa | F.Temp (°C) | Etapa | Pico | F.Temp (°C) |
| 5°C/min | Desidratação | 32,89 - 137,70 | Desidratação | Endotérmico | 98,65 - 164,69 |
| | Perda De Ligantes | 148,96 - 432,95 | Cristalização | Exotérmico | 169,29 - 198,97 |
| | Resíduo | 893,84 | Perda De Ligantes | Exotérmico | 373,10 - 444,03 |
| 10°C/min | Desidratação | 81,35 - 152,35 | Desidratação | Endotérmico | 107,50 - 177,77 |
| | Perda De Ligantes | 162,49 - 462,25 | Cristalização | Exotérmico | 182,29 - 216,44 |
| | Resíduo | 892,30 | Perda De Ligantes | Exotérmico | 378,39 - 472,61 |
| 20°C/min | Desidratação | 93,75 - 162,49 | Desidratação | Endotérmico | 115,24 - 190,54 |
| | Perda De Ligantes | 173,76 - 519,72 | Cristalização | Exotérmico | 194,47 - 227,62 |
| | Resíduo | 887,10 | Perda De Ligantes | Exotérmico | 388,98 - 566,83 |

FONTE: Autoria própria.

Analisando-se os dados, é possível perceber que a faixa de temperatura tanto pra a TG quanto para a DTA, quando é a mesma etapa, por exemplo, a desidratação, a faixa de temperatura deve ser semelhante. A curva DTA tem os picos mais estreitos, definindo melhor a faixa de temperatura.

Na análise de DTA do Níquel em atmosfera inerte, obtemos o seguinte gráfico:

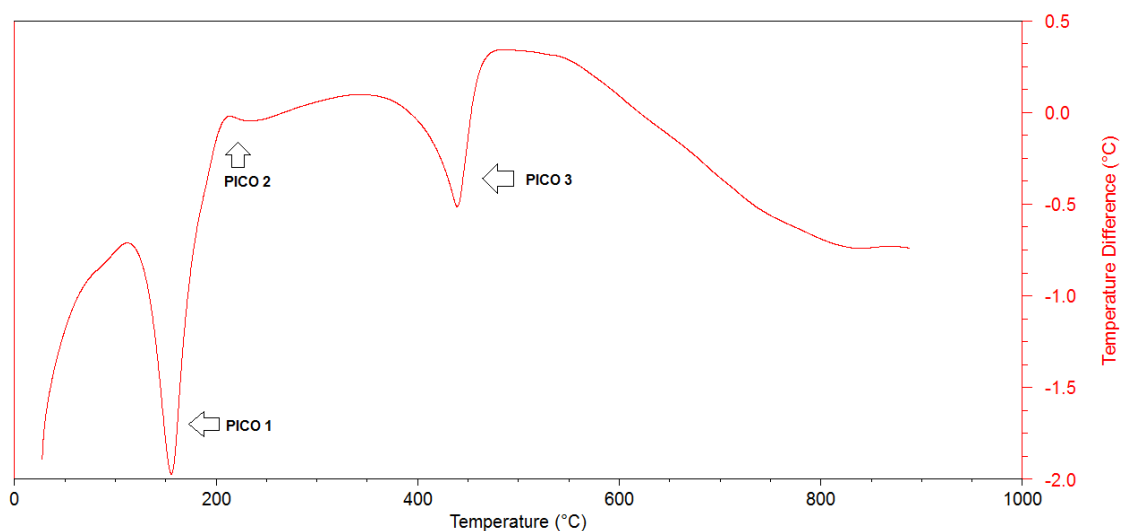


Figura 17 - Curva DTA do Ni com razão de 20°C/min em atmosfera inerte.

FONTE: Autoria própria.

Onde se tem:

- Pico 1 (114,78 – 187,79°C) indica a desidratação e corresponde a um pico endotérmico.
- Pico 2 (191,19 – 228,30°C) corresponde a cristalização e o pico é exotérmico.
- Pico 3 (351,59 – 480,60°C) e o comportamento é semelhante ao do cobalto, e como explica Ribeiro, Greenhalf e Zorel Jr. (1999), tem fortes chances de ser um pico endotérmico de fusão, por ser um pico agudo.

Assim como o Co, não apresenta um patamar do resíduo, possivelmente devido à ausência do oxigênio na atmosfera. Porém, se fosse dada continuidade na análise, haveria uma temperatura que este resíduo se estabilizaria.

4.3 MANGANÊS

Para o Mn não foi realizada a análise em atmosfera inerte. Assim, as análises foram feitas em atmosfera de ar sintético com razão de aquecimento de 5, 10 e 20°C/min. Abaixo segue a comparação das curvas nas três razões de aquecimento.

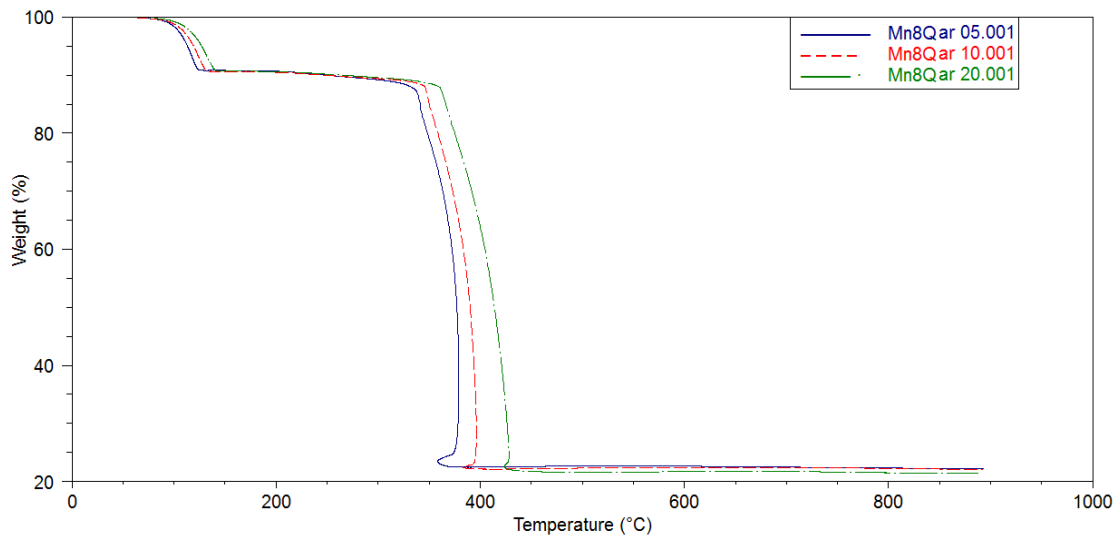


Figura 18 - Comparação das curvas TG do Mn em atmosfera dinâmica.

FONTE: Autoria própria.

Pode-se observar que as temperaturas iniciais e finais das etapas também aumentam conforme se aumenta a razão de aquecimento.

Podemos visualizar nas três curvas duas etapas bem definidas, e a estabilização do resíduo.

Massa inicial: 5°C/min = 5,635 mg

10°C/min = 4,521 mg

20°C/min = 4,027 mg

1º. Etapa: Desidratação

- 5°C/min (58,81 – 128,68°C) perde 9,149% de massa, correspondendo a 0,5155 mg.
- 10°C/min (61,06 – 135,44°C) perde 9,270% de massa, correspondendo a 0,4191 mg.

- 20°C/min (73,20 – 146,91°C) perde 9,248% de massa, correspondendo a 0,3723 mg.

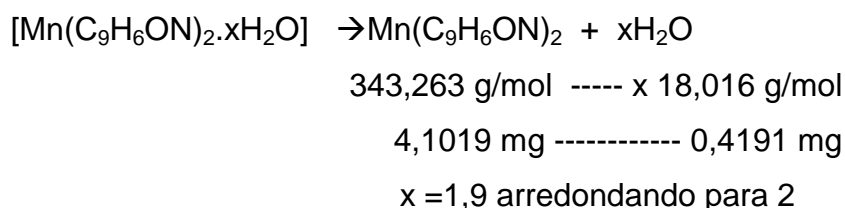
2º. Etapa: Perda de Ligante

- 5°C/min (190,66 – 392,38°C) perde 68,25% de massa, correspondendo a 3,845 mg.
- 10°C/min (206,44 – 407,03°C) perde 68,30% de massa, correspondendo a 3,088 mg.
- 20°C/min (218,84 – 459,48°C) perde 68,85% de massa, correspondendo a 2,772 mg.

3º. Resíduo

- 5°C/min (892,73°C) perde 1,255 mg de massa, correspondendo a 22,27%.
- 10°C/min (892,26°C) perde 0,9988 mg de massa, correspondendo a 22,00%.
- 20°C/min (887,32°C) perde 0,8649 mg de massa, correspondendo a 21,48%.

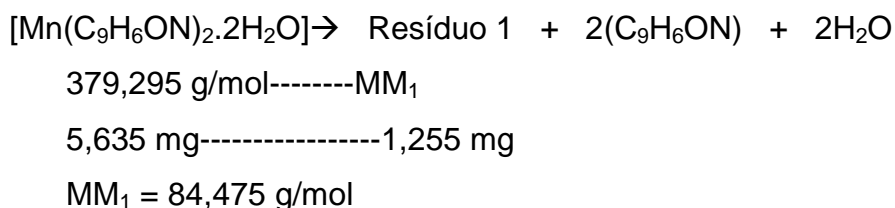
Assim como no Ni e Co, o número de oxidação do Mn é (+2), e se observarmos a curva referente à razão de 10°C/min podemos calcular o grau de hidratação.



Assim, se for feita para a curva de 5°C/min teremos 1,7 mol de H₂O, e para a curva de 20°C/min teremos 1,9 mol de água. Portanto pode-se afirmar que há duas moléculas de água ligadas ao íon do Mn⁺² além dos dois mol da 8-hidroxiquinolina

Logo, o complexo dihidratado fica com fórmula [Mn(C₉H₆ON)₂·2H₂O], com a massa do resíduo e a massa inicial da amostra, pode-se calcular a massa molar do resíduo (possíveis óxidos: MnO, MnO₂, Mn₂O₃ e Mn₃O₄).

Portanto, se utilizarmos 1 mol do $[\text{Mn}(\text{C}_9\text{H}_6\text{ON})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}]$ a massa molecular do resíduo será de 84,475 g/mol, diminuindo a massa molar do Mn restam 29,53 g/mol que divididos pela massa molecular do oxigênio (16 g/mol) encontramos 1,8 mol de oxigênio. Podemos considerar que o resíduo tem grande quantidade de MnO_2 .



Pois, se utilizarmos 2 mol do complexo o resíduo terá 168,95 g/mol, diminuindo os 2 mol do Mn, temos 59,07 g/mol que dividido pela massa molar do oxigênio tem-se 3,7 mol de oxigênio.

E se forem utilizados 3 mol do complexo a massa molar encontrada será de 253,42 g/mol, diminuindo os 3 mol do Mn restam 88,6116 g/mol, que divididos pela massa molar do oxigênio tem-se 5,5 mol de oxigênio.

Portanto, a 5°C/min o resíduo obtido tem grandes chances de ser o MnO_2 .

Se a análise for feita com razão de 10°C/min observa-se uma grande chance de ser o MnO_2 , assim como na razão de 5°C/min. Pois, ao reagirmos 1 mol do complexo restam 1,8 mol de oxigênio; com 2 mol reagindo restam 3,6 mol de oxigênio, e se forem 3 mol do complexo reagindo restam 5,1 mol de oxigênio.

Já quando a razão sobe para 20°C/min, quando é feito os cálculos observam-se uma mistura de óxidos, assim como no Co. Pois reagindo 1 mol do complexo restam 1,6 mol de oxigênio, com 2 mol do complexo são 3,3 mol de oxigênio, e finalmente, reagindo 3 mol do complexo restam 4,38 mol de oxigênio.

As análises de DTA apresentam um comportamento diferente, do Ni e do Co, pois o Mn não apresenta o pico exotérmico referente à cristalização. Assim, só se observa o pico endotérmico referente à desidratação e o pico exotérmico da perda dos ligantes. Podemos observar nas três razões de aquecimento conforme imagens abaixo.

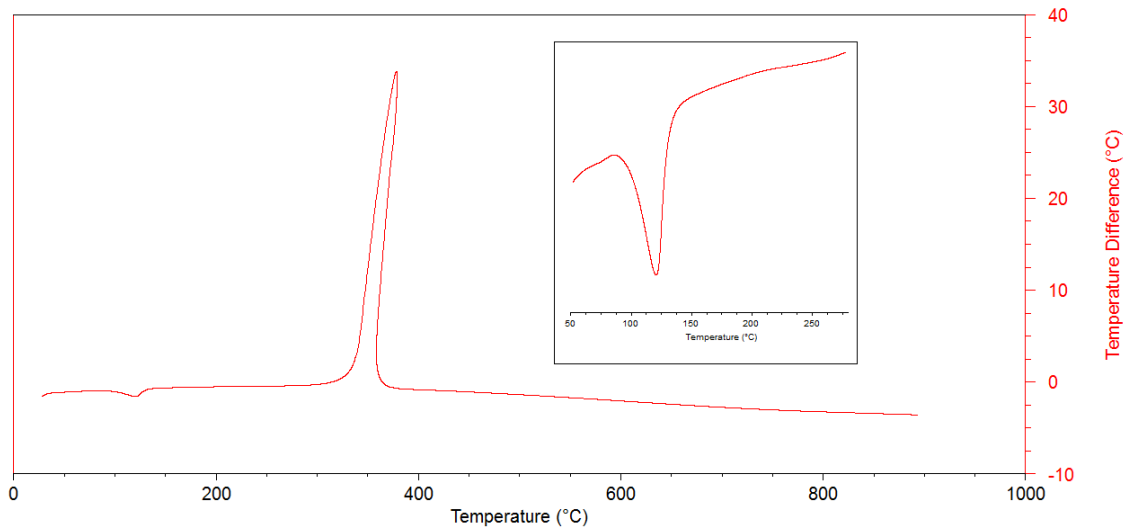


Figura 19 - Curva DTA do Mn com razão de 5°C/min em atmosfera dinâmica.

FONTE: Autoria própria.

Para a razão de aquecimento de 10°C/min, tem-se:

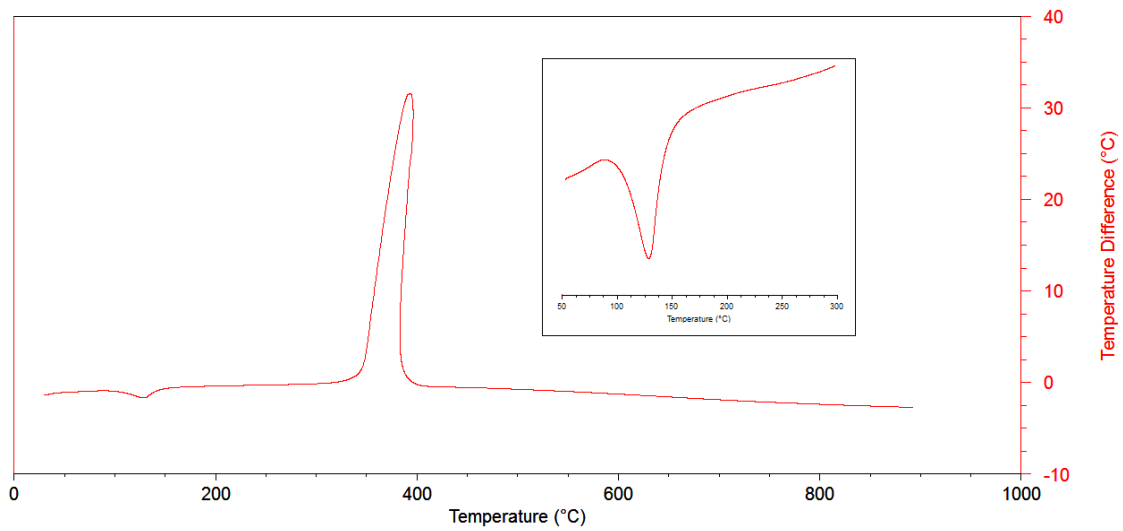


Figura 20- Curva DTA do Mn com razão de 10°C/min em atmosfera dinâmica.

FONTE: Autoria própria.

E para a razão de 20°C/min, tem-se:

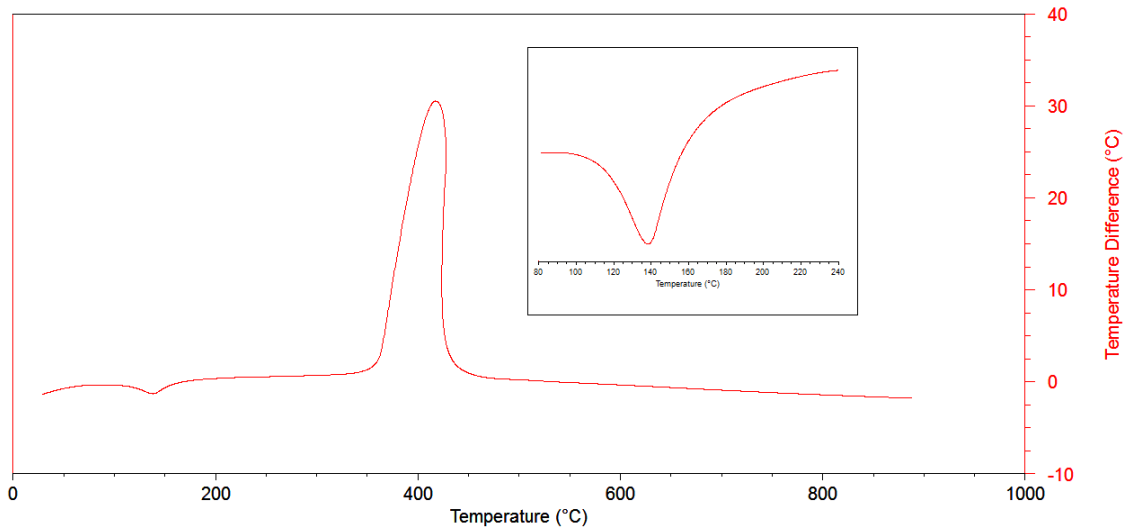


Figura 21 – Curva DTA do Mn a 20°C/min em atmosfera dinâmica.

FONTE: Autoria própria.

Assim, pode-se montar a seguinte tabela, que relaciona as temperaturas iniciais e finais (representado por F.Temp) das etapas da TG e as iniciais e finais dos picos da DTA. Que mostra que as curvas DTA são mais estreitas que as etapas da TG.

Tabela 7 - Comparação entre as etapas da curva TG e picos da curva DTA para o Manganês.

| | TG | | DTA | | |
|----------|--------------------------|-----------------|--------------------------|-------------|-----------------|
| | Etapa | F.Temp (°C) | Etapa | Pico | F.Temp (°C) |
| 5°C/min | <i>Desidratação</i> | 58,81 - 128,68 | <i>Desidratação</i> | Endotérmico | 88,05 - 138,24 |
| | <i>Perda De Ligantes</i> | 190,66 - 392,38 | <i>Perda De Ligantes</i> | Exotérmico | 292,76 - 399,32 |
| | <i>Resíduo</i> | 892,73 | | | |
| 10°C/min | <i>Desidratação</i> | 61,06 - 135,44 | <i>Desidratação</i> | Endotérmico | 94,97 - 158,38 |
| | <i>Perda De Ligantes</i> | 206,44 - 407,03 | <i>Perda De Ligantes</i> | Exotérmico | 307,70 - 409,49 |
| | <i>Resíduo</i> | 892,26 | | | |
| 20°C/min | <i>Desidratação</i> | 73,20 - 146,91 | <i>Desidratação</i> | Endotérmico | 104,21 - 239,64 |
| | <i>Perda De Ligantes</i> | 218,84 - 459,48 | <i>Perda De Ligantes</i> | Exotérmico | 331,81 - 475,78 |
| | <i>Resíduo</i> | 887,32 | | | |

FONTE: Autoria própria.

5 CONCLUSÃO

Após as análises térmicas diferenciais (DTA), dos complexos na forma de pó, é possível observar que os três compostos apresentam comportamento semelhante, levando em consideração a mesma taxa de aquecimento e a mesma atmosfera. Contudo nota-se que o complexo de manganês apresenta uma menor faixa de temperatura durante a sua desidratação, isto pode ser observado nas três taxas de aquecimento e quando a atmosfera é dinâmica.

Tanto na TG quanto na DTA é possível observar que, com o aumento da taxa de aquecimento, as temperaturas iniciais e finais tendem a aumentar, como se era esperado, pois Ionashiro (2005) cita que a “de modo geral, a diminuição da razão de aquecimento do forno provoca uma diminuição das temperaturas aparentes das reações de decomposição.”.

Após as decomposições térmicas, houve a formação de resíduos (apenas quando a atmosfera utilizada era de ar sintético), e em alguns casos houve uma mistura dos óxidos, que podem ser facilmente caracterizados, e quantificados através da difratometria de raios-X (DRX). No caso do níquel, que não houve a formação de um resíduo na forma de óxido, pode ser feita uma análise elementar que quantifica os átomos presentes e a porcentagem que se encontram.

A decomposição térmica dos quelatos possibilitou conhecer a estequiometria dos mesmos. Ou seja, para quelatos de cobalto, manganês e níquel, na forma de pó tem-se um íon do metal para duas moléculas de ligante, e duas moléculas de água.

Foi possível prever a organização espacial entre os ligantes e o íon metálico, assim, conclui-se que a geometria envolvida no complexo na forma de pó, é octaédrica, porém o objetivo não foi determinar se a estrutura é cis ou trans.

6 REFERÊNCIAS

ACD Labs. **ACD/3D Sketch v.12**. Advanced Chemistry Development, Inc. Toronto, 22 out. de 2008.

ALMEIDA, Eduardo Santos, EIRAS, Sebasião de Paula. **Avaliação do emprego de 8-hidroxiquinolino e mistura homogênea dos solventes água-etanol-clorofórmio para a determinação de íons Al^{3+}** . Disponível em <<http://www.seer.ufu.br/index.php/horizontecientifico/article/viewFile/4053/3017>>. Acesso 06 de Nov. 2011.

ATKINS, P. W.; SHRIVER, D. F. **Química Inorgânica**. 3. ed. Porto Alegre: Editora Bookman, 2003.

_____. **Química Inorgânica**. 4. ed. Porto Alegre: Editora Bookman. 2008.

COSTA, Maria do Rosário M.; FIGUEIREDO, Romulo Castro. **Balanço mineral brasileiro 2001**. Disponível em <<http://www.dnpm.gov.br/assets/galeriadocumento/balancomineral2001/manganes.pdf>>. Acesso 29 abr. 2011.

DANA, James Dwight. **Manual de Mineralogia**. 6. ed. Rio de Janeiro: Livros Técnicos e Científicos, 1978.

DUPONT, Jaírton. **Química Organometálica: Elementos do bloco d**. Porto Alegre: Editora Bookman, 2005.

HARRIS, Daniel C.. **Análise Química Quantitativa**. 5. ed. Rio de Janeiro: Editora LTC, 2001.

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

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

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

MAGALHÃES, Luiz Fernando. **Níquel: uma riqueza de Goiás**. Disponível em <<http://www.seplan.go.gov.br/sepin/pub/conj/conj5/03.htm>>. Acesso 29 abr. 2011.

MEDEIROS, Miguel A.. **Quip Tabela 4.01**. Universidade Federal de Minas Gerais. Software publicado em novembro de 2004. Disponível em <<http://www.baixaki.com.br/site/dwnld5105.htm>>. Acesso 23 mai. 2011.

MOTHÉ, Cheila Gonçalves, AZEVEDO, Aline Damico. **Análise Térmica de Materiais**. São Paulo: Editora Artliber, 2009.

PARKES, G. D. **Mellor's Modern Inorganic Chemistry**. Toronto, Longmans, Green and CO., 1945.

VOGEL, Arthur I.. **Análise Química Quantitativa**. 6. ed. Rio de Janeiro: Editora LTC, 2002.