



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



**TALITA BESSEGATTO**

**OBTENÇÃO DE  $\text{LaMnO}_3$  POR DECOMPOSIÇÃO TÉRMICA DE  
8-HIDROXIQUINOLINATOS**

Mestrado

**Pato Branco  
2020**

**TALITA BESSEGATTO**

**OBTENÇÃO DE  $\text{LaMnO}_3$  POR DECOMPOSIÇÃO TÉRMICA DE  
8-HIDROXIQUINOLINATOS**

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

Professor Orientador: Dr. Henrique Emilio Zorel Junior.

**Pato Branco**

**2020**

Folha destinada à inclusão da **Ficha Catalográfica** (elemento obrigatório somente para teses e dissertações) a ser solicitada ao Departamento de Biblioteca da UTFPR e posteriormente impressa no verso da Folha de Rosto (folha anterior).

B557o Bessegatto, Talita.  
Obtenção de LaMnO<sub>3</sub> por decomposição térmica de 8-hidroxiquinolinatos / Talita Bessegatto. -- 2020.  
80 f. : il.

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, 2020.  
Inclui bibliografia

1. Análise térmica. 2. Quelatos. 3. Análise espectral. 4. 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



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



### TERMO DE APROVAÇÃO DE DISSERTAÇÃO Nº 110

A Dissertação de Mestrado intitulada “**Obtenção de  $\text{LaMnO}_3$  via Decomposição Térmica de 8-hidroxiquinolinatos**”, defendida em sessão pública pela candidata **Talita Bessegatto**, no dia 29 de junho de 2020, foi julgada para a obtenção do título de Mestre em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos, área de concentração Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos, e aprovada em sua forma final, pelo Programa de Pós-Graduação em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos.

#### BANCA EXAMINADORA:

Prof. Dr. Henrique Emilio Zorel Junior – Presidente – UTFPR

Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Claudia Torres – UNIFAL-MG

Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Cristiane Regina Budziak Parabocz – UTFPR

A via original deste documento encontra-se arquivada na Secretaria do Programa, contendo a assinatura da Coordenação após a entrega da versão corrigida do trabalho.

Pato Branco, 03 de agosto de 2020.

Assinatura do Coordenador do Programa.

## **AGRADECIMENTOS**

Agradecer é reconhecer... reconhecer que nada somos sem aqueles que se prontificaram quando mais precisávamos...quando precisávamos de uma análise técnica, de construir um projeto... quando precisávamos de apoio, de um ombro, de paciência...

Por isso, todo meu louvor e gratidão a Deus por me guiar, iluminar e me dar tranquilidade para seguir em frente com os meus objetivos e não desanimar com as dificuldades.

Agradeço a minha irmã e principalmente aos meus pais, que sempre me motivaram, entenderam as minhas faltas e momentos de afastamento e reclusão e me mostraram o quanto era importante estudar, mesmo não tendo eles a mesma oportunidade no passado.

Agradeço ao meu namorado, Vanderlei, com quem eu sei que passarei por muitos e muitos momentos de felicidade e que é a pessoa que a vida escolheu para ser meu companheiro nas horas boas e ruins, que fica sentado comigo às noites me olhando trabalhar. Também te agradeço pela paciência, motivação, parceria, companheirismo, carinho, amizade e compreensão nos momentos em que mais precisei.

A todos os docentes do PPGTP, em especial, a professora Dra. Cristiane Regina Budziak Parabocz, e ao professor Dr. Rodrigo Brackmann, que sempre me ajudaram e contribuíram de forma significativa com meu trabalho.

Agradecer também, ao seu laboratório/grupo de pesquisa, que me receberam de forma tão gentil e acolhedora.

Ao meu orientador professor Dr. Henrique Emilio Zorel Junior, pessoa a qual tenho enorme admiração desde a graduação. Profissional, que me conduziu com muita sabedoria e dedicação durante esses dois anos de mestrado. Obrigado professor por ter depositado em mim sua confiança, tempo e até mesmo dinheiro. És um grande profissional e, certamente, é admirado e tido como exemplo para muitos discentes, inclusive eu. Mais uma vez muito obrigado.

A todos os colegas do PPGTP.

Aos colegas do grupo de pesquisa, em especial, ao Me. Alessandro Retizlaf, que me ajudou a interpretar/fazer os gráficos. E, ao Me. Tiago Favero, que me auxiliou em alguns cálculos e tabelas. Muito obrigada pelos seus direcionamentos.

Aos estagiários dos laboratórios de pesquisa da UTFPR. A Central de Análise (CA) - UTFPR, e ao Centro de Microscopia Eletrônica (CME) – UFPR, pelas análises feitas em seus laboratórios.

E por fim, mas não menos importante, os colegas, amigos que acreditaram em mim e me apoiaram durante esse período.

“O sucesso nasce do querer, da determinação e persistência em se chegar a um objetivo. Mesmo não atingindo o alvo, quem busca e vence obstáculos, no mínimo fará coisas admiráveis.”

(José de Alencar)

## RESUMO

BESSEGATTO, Talita. **Obtenção De  $\text{LaMnO}_3$  Por Decomposição Térmica De 8-Hidroxiquinolinatos**. Ano de 2020. 82 páginas. 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, 2020.

A síntese de manganitas tem sido motivo de estudo em função da variação das suas propriedades magnéticas, elétricas e catalíticas. A variação da metodologia, interfere nas características físicas e químicas do composto formado. Dentre as manganitas, pode-se destacar a manganita de lantânio ( $\text{LaMnO}_3$ ) que é uma perovskita e que têm diversas aplicações, como por exemplo, células a combustível de óxido sólido, catalisadores, entre outros. Existem várias metodologias disponíveis na literatura para sintetizar a  $\text{LaMnO}_3$  como, sol-gel, coprecipitação, síntese por decomposição térmica, mecanossíntese, entre outras. Diante disso, o presente estudo tem como objetivo propor uma nova metodologia de síntese para a  $\text{LaMnO}_3$  por meio da decomposição térmica de quelatos sólidos sintetizados simultaneamente com o quelante 8-hidroxiquinolina (8-HQ). Desta maneira, o trabalho pode ser dividido em três etapas, a primeira é a síntese do quelato, que foi realizada pela mistura dos nitratos metálicos com a 8-HQ em condições controladas de elevação do pH pela variação da velocidade de adição de hidróxido de amônio ( $\text{NH}_4\text{OH}$ ). Posteriormente, os precipitados foram filtrados, lavados, secos e em seguida caracterizados por DRX, FTIR, MEV e Absorção Atômica. A segunda etapa, refere-se ao estudo do comportamento térmico realizado por TGA, DTG e DTA. Na terceira etapa, fez-se a calcinação dos precipitados nas temperaturas de 400, 500, 600, 700, 800, 900 e 1000 °C, e a caracterização por DRX, MEV e EDS. Com base nas análises, foi possível verificar que ocorreu a formação dos quelatos sólidos Mn e La, que a velocidade de adição de  $\text{NH}_4\text{OH}$  interfere na morfologia dos quelatos, as condições de termo decomposição em ar sintético não interferem significativamente na formação do produto final e análises composicionais e cristalográficas confirmaram a formação majoritariamente do óxido proposto. Finalmente, a metodologia destacou-



se como uma alternativa muito promissora na obtenção de pós de  $\text{LaMnO}_3$  em função da simplicidade do método e dos resultados obtidos.

**Palavras-chave:** Manganita de lantânio. 8-Hidroxiquinolina. Decomposição Térmica. Caracterização. Síntese.

## ABSTRACT

BESSEGATTO, Talita. **Obtaining of lanthanum manganite by Thermal Decomposition of 8-Hydroxyquinolates**. Year of 2020. 82 pages. Dissertation (Master of Science in Chemical Processes and Biochemistry, Knowledge Area: Chemistry of Materials). Postgraduate Program in Chemical Technology and Biochemistry. Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Pato Branco, 2020.

The synthesis of manganites has been the subject of study due to the variation of its magnetic, electrical and catalytic properties. The variation in methodology, interferes in the physical and chemical properties of the formed compound. Among the manganites, we can highlight the lanthanum manganite ( $\text{LaMnO}_3$ ), which is a perovskite and that has several applications, such as solid oxide fuel cells, catalysts, among others. There are several methodologies available in the literature to synthesize  $\text{LaMnO}_3$  such as, sol-gel, coprecipitation, synthesis by thermal decomposition, mechanochemistry, among others. Therefore, the present study aims to propose a new methodology of synthesis for  $\text{LaMnO}_3$  by the thermodecomposition of solid chelates synthesized simultaneously with 8-Hydroxyquinoline (8-HQ) chelating. In this way, the work can be divided into three stages, the first is the synthesis of the chelate, which was performed by mixing metallic nitrates with 8-HQ under controlled conditions of elevation of the pH by varying the speed of addition of ammonium hydroxide ( $\text{NH}_4\text{OH}$ ). Subsequently, the precipitates were filtered, washed, dried and then characterized by XRD, FTIR, SEM and Atomic Absorption. The second stage, refers to the study of thermal behavior performed by TGA, DTG and DTA. In the third stage, the precipitates were calcined at temperatures of 400, 500, 600, 700, 800, 900 and 1000 °C, and characterized by XRD, SEM and EDS. Based on the analyzes, it was possible to verify that the formation of the solid chelates Mn and La occurred, that the speed of addition of  $\text{NH}_4\text{OH}$  interferes in the morphology of the chelates, the conditions of thermal decomposition in synthetic air don't significantly interfere in the formation of the final product and compositional analyzes and crystallographic studies confirmed the formation of the proposed oxide. Finally, the methodology stood out as a very promising alternative in obtaining  $\text{LaMnO}_3$  powders due to the simplicity of the method and the results obtained.

**Keywords:** Lanthanum Manganite. 8-Hydroxyquinoline. Thermal Decomposition. Characterization. Synthesis.

## LISTA DE ACRÔNIMOS

8-HQ	8-Hidroxiquinolina
TGA	Análise Termogravimétrica
DTG	Termogravimetria Derivada
DTA	Análise Térmica Diferencial
DSC	Calorimetria Exploratória Diferencial
DRX	Difratometria de raios X
FTIR	Espectroscopia de absorção na região do infravermelho com transformada de Fourier
AAS	Espectroscopia de Absorção Atômica
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
EDS	Espectroscopia de Energia Dispersiva

## LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 – Célula unitária de uma perovskita cúbica perfeita.....	22
Figura 2 – Fórmula estrutural da 8-HQ.....	25
Figura 3 – Fluxograma das atividades desenvolvidas.....	40
Figura 4 – FTIR da 8-HQ.....	41
Figura 5 – Espectro de absorção na região do infravermelho da 8-HQ, do quelato de Mn, do quelato de La e quelatos de Mn e La obtidos a 10 e 50 got/min. ....	42
Figura 6 – Difractogramas de raio-X da 8-HQ, do quelato de manganês, do quelato de lantânio e quelatos de Mn e La obtidos a 10 got/min e 50 got/min.....	45
Figura 7 – MEV dos quelatos de Mn e La a 10 got/min.....	48
Figure 8 – MEV dos quelatos de Mn e La a 50 got/min.....	48
Figura 9 – MEV do quelato de lantânio - 30 kx.....	49
Figura 10 – MEV do quelato de manganês - 30 kx. ....	50
Figura 11 – Curvas TGA, DTG e DTA à 5 °C min <sup>-1</sup> em ar da amostra 10 got/min. ...	52
Figura 12 – Curvas TGA, DTG e DTA à 10 °C min <sup>-1</sup> em ar da amostra 10 got/min...52	
Figura 13 – Curvas TGA, DTG e DTA à 20 °C min <sup>-1</sup> em ar da amostra 10 got/min...53	
Figura 14 – Curvas TGA, DTG e DTA à 5 °C min <sup>-1</sup> em ar da amostra 50 got/min.....54	
Figura 15 – Curvas TGA, DTG e DTA à 10 °C min <sup>-1</sup> em ar da amostra 50 got/min...54	
Figura 16 – Curvas TGA, DTG e DTA à 20 °C min <sup>-1</sup> em ar da amostra 50 got/min...55	
Figura 17 – Curvas TGA, DTG e DTA à 10 °C min <sup>-1</sup> em N <sub>2</sub> da amostra 10 got/min..56	
Figura 18 – Curvas TGA, DTG e DTA à 10 °C min <sup>-1</sup> em N <sub>2</sub> da amostra 50 got/min..56	
Figura 19 – Curvas TGA a 5, 10 e 20 °C min <sup>-1</sup> (10 got/min).....	57
Figura 20 – Curvas TGA á 5, 10 e 20 °C min <sup>-1</sup> (50 got/min).....	58
Figura 21 – Curvas TGA a 5, 10 e 20 °C min <sup>-1</sup> (10 e 50 got/min).....	59
Figura 22 – Difractogramas de raios X das amostras sintetizadas a 10 got/min.....	60
Figura 23 – Difractogramas de raios X das amostras sintetizadas a 50 got/min.....	61
Figure 24 – Difractogramas de raios X das amostras sintetizadas a 10 e 50 got/min a 600 °C. ....	63
Figura 25 – Difractogramas de raios X das amostras sintetizadas a 10 e 50 got/min a 700 °C. ....	64
Figura 26 – Difractogramas de raios X das amostras sintetizadas a 10 e 50 got/min a 800 °C.....	65

Figura 27 – Difractogramas de raios X das amostras sintetizadas a 10 e 50 got/min a 900 °C.....	66
Figura 28 – Difractogramas de raios X das amostras sintetizadas a 10 e 50 got/min a 1000 °C.....	67
Figura 29 – Tamanho do cristalito em função da temperatura.....	69
Figura 30 – Imagens de MEV para as amostras sintetizadas a 10 got/min (10kx) 400 °C, 500 °C, 600 °C, 700 °C, 800 °C, 900 °C, 1000 °C, respectivamente. ....	71
Figura 31 – Imagens de MEV para as amostras sintetizadas a 10 got/min (50kx) a 400 °C, 500 °C, 600 °C, 700 °C, 800 °C, 900 °C, 1000 °C, respectivamente.....	72
Figura 32 – Imagens de MEV para as amostras sintetizadas a 50 got/min (10kx) a 400 °C, 500 °C, 600 °C, 700 °C, 800 °C, 900 °C, 1000 °C, respectivamente. ....	73
Figura 33 – Imagens de MEV para as amostras sintetizadas a 50 got/min (50kx) 400 °C, 500 °C, 600 °C, 700 °C, 800 °C, 900 °C, 1000 °C, respectivamente. ....	74

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Reagentes utilizados na síntese, sua respectiva marca e pureza.....	31
Tabela 2 – Técnicas de caracterização dos complexos e suas finalidades. ....	32
Tabela 3 – Técnicas de caracterização do óxido e suas finalidades.....	39
Tabela 4 – Bandas de absorção do FTIR ( $\text{cm}^{-1}$ ) .....	44
Tabela 5 – Posições e intensidades dos picos de DRX dos quelatos de Mn e La obtidos a 50 got/min e a 10 got/min e do quelato individual de manganês. ....	46
Tabela 6 – Dados experimentais da Análise de Espectroscopia de Absorção Atômica para Manganês nos complexos sintetizados a 10 e 50 gotas por minuto. ....	50
Tabela 7 – Dados experimentais da Análise de Espectroscopia de Absorção Atômica para Lantânio nos complexos sintetizados a 10 e 50 gotas por minuto. ....	50
Tabela 8 – Tamanho do cristalito em função do aumento de temperatura.....	68
Tabela 9 – Porcentagem dos elementos nas amostras 10 e 50 gotas por minuto ....	70

## LISTA DE SIGLAS

CME	Centro de Microscopia Eletrônica
CA	Central de Análises
UFPR	Universidade Federal do Paraná
UTFPR	Universidade Tecnológica Federal do Paraná
PPGTP	Programa de Pós Graduação em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos
DAQUI	Departamento Acadêmico de Química



## SUMÁRIO

<b>1 INTRODUÇÃO</b> .....	<b>19</b>
<b>2 OBJETIVOS</b> .....	<b>20</b>
2.1 OBJETIVO GERAL .....	20
2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS .....	20
<b>3 REFERENCIAL TEÓRICO</b> .....	<b>21</b>
3.1 MATERIAIS CERÂMICOS .....	21
3.1.1 Cerâmicas .....	21
3.2 ESTRUTURA PEROVSKITA.....	21
3.3 PRODUÇÃO DE ÓXIDOS PELO MÉTODO DE PRECIPITAÇÃO QUÍMICA.....	23
3.4 PROPRIEDADES DA 8-HIDROXIQUINOLINA (8-HQ) .....	24
3.5 MÉTODOS UTILIZADAS PARA SÍNTESE DA MANGANITA DE LANTÂNIO.....	27
<b>4 MATERIAIS E MÉTODOS</b> .....	<b>31</b>
4.1 SÍNTESE DO COPRECIPITADO COM 8-HIDROXIQUINOLINA.....	31
4.2 CARACTERIZAÇÃO DOS COMPLEXOS .....	32
4.3 TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO .....	33
4.3.1 Difractometria de Raios X (DRX) .....	33
4.3.2 Espectroscopia Vibracional na Região do Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR).....	33
4.3.3 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) .....	34
4.4 ESTUDO DO COMPORTAMENTO TÉRMICO .....	36
4.4.1 Termogravimetria (TGA).....	37
4.4.2 Termogravimetria Derivada (DTG) .....	38
4.4.3 Análise Térmica Diferencial (DTA) .....	38
4.5 OBTENÇÃO DA MANGANITA DE LANTÂNIO .....	39
4.6 CARACTERIZAÇÃO DA MANGANITA DE LANTÂNIO .....	39
4.7 FLUXOGRAMA DAS ATIVIDADES DESENVOLVIDAS.....	40
<b>5 RESULTADOS E DISCUSSÃO</b> .....	<b>41</b>
5.1 CARACTERIZAÇÃO DOS QUELATOS .....	41
5.1.1 Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier .....	41
5.1.2 Difractometria de Raios X .....	45
5.1.3 Microscopia Eletrônica De Varredura (MEV).....	47
5.1.4 Espectrometria De Absorção Atômica (AAS) .....	50

5.2 ESTUDO DO COMPORTAMENTO TÉRMICO .....	51
5.2.1 Análise Térmica.....	51
5.3 CARACTERIZAÇÃO DO ÓXIDO EM DIFERENTES TEMPERATURAS .....	59
5.3.1 Difractometria de Raios X .....	59
5.3.2 Espectroscopia De Energia Dispersiva (EDS).....	70
5.3.3 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) .....	71
<b>6 CONCLUSÃO .....</b>	<b>76</b>
<b>7 REFERÊNCIAS.....</b>	<b>77</b>

## 1 INTRODUÇÃO

Os óxidos mistos do tipo perovskita mostram resultados promissores na área de materiais com muitas aplicações práticas devido às suas interessantes propriedades, das quais podem ser destacadas: comportamento condutor, capacidade de adsorção de moléculas e capacidade redox. As perovskitas, especialmente a  $\text{LaMnO}_3$ , têm sido usadas como catalisadores de oxidação por terem uma boa estabilidade térmica que fazem delas alternativas potenciais para substituir metais nobres em aplicações ambientais de combustão catalítica para geração de energia.

Os materiais baseados em  $\text{LaMnO}_3$  podem fornecer novas propriedades como magnetização aprimorada, efeitos quânticos ou propriedades mecânicas aprimoradas. Dependendo do tamanho da partícula, é possível otimizar as propriedades óticas, mecânicas, térmicas e elétricas desejadas desses materiais (SFIRLOAGA et al, 2017).

Os principais e mais utilizados métodos de sínteses para esse material são: método sol-gel, combustão, reação de estado sólido, citrato, deposição de solução química (CSD), mecanossíntese e o processo de precipitação química utilizado nesse trabalho que parte da síntese de um precursor para posterior decomposição térmica (RAOUFI, 2013).

Nesse sentido, o presente trabalho tem como objetivo obter a manganita de lantânio a partir da decomposição térmica de 8-hidroxiquinolinatos de manganês e de lantânio.

O diferencial desse trabalho está no emprego da 8-hidroxiquinolina (8-HQ) como agente quelante e no estudo das condições de obtenção dos quelatos, variando a velocidade de adição de  $\text{NH}_4\text{OH}$  na elevação do pH.

## 2 OBJETIVOS

### 2.1 OBJETIVO GERAL

Obter Manganita de Lantânio pelo processo de decomposição térmica de 8-hidroxiquinolinatos.

### 2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Sintetizar os quelatos com a 8-hidroxiquinolina por meio de precipitação química empregando diferentes velocidades de elevação do pH;
- Caracterizar os quelatos quanto a cristalinidade, morfologia, coordenação metal-ligante e composição;
- Estudar o comportamento térmico dos quelatos em diferentes razões de aquecimento e atmosfera;
- Caracterizar os óxidos obtidos por decomposição térmica em relação a estrutura, cristalinidade e morfologia.
- Comparar os resultados obtidos pelo método utilizado com outros métodos existentes na literatura.

### 3 REFERENCIAL TEÓRICO

#### 3.1 MATERIAIS CERÂMICOS

##### 3.1.1 Cerâmicas

As cerâmicas são compostos formados entre elementos metálicos e elementos não metálicos; na maioria das vezes, elas são compostas por óxidos, nitretos e carbetos. A grande variedade de materiais que se enquadra nessa classificação inclui cimento e vidro que são isolantes à passagem de eletricidade e calor e mais resistentes a altas temperaturas e ambientes severos do que metais e os polímeros. Em relação ao seu comportamento mecânico, as cerâmicas são duras, porém frágeis (ausência de ductibilidade) e altamente suscetíveis à fratura (CALLISTER, 2006). Em relação às suas características ópticas, as cerâmicas podem ser transparentes, translúcidas ou opacas, e algumas à base de óxidos exibem comportamento magnético (CALLISTER, 2008).

Uma vez que as cerâmicas são compostas por pelo menos dois elementos, e frequentemente mais do que isso, as suas estruturas cristalinas são, em geral, mais complexas do que aquelas para os metais. A ligação atômica nesses materiais varia desde altamente iônica (como, por exemplo o  $\text{CaF}_2$  e o  $\text{MgO}$ ) até altamente covalente (como, por exemplo o  $\text{SiC}$  e o  $\text{Si}_3\text{N}_4$ ); muitas cerâmicas exibem uma combinação desses dois tipos de ligação como a  $\text{SiO}_2$  (onde possui 51% de caráter iônico e 49% de caráter covalente), sendo o nível de caráter iônico dependente das eletronegatividades dos átomos (CALLISTER, 2008).

#### 3.2 ESTRUTURA PEROVSKITA

A estrutura perovskita é uma das mais interessantes que existem, pertence a família ternária das estruturas cristalinas e tem fórmula  $\text{ABX}_3$ . Possui um empacotamento denso de ânions X (preferencialmente oxigênio), com dois tipos de sítios, um com coordenação seis e o outro com coordenação oito ou doze. Os sítios octaédricos podem conter pequenos cátions com estado de valência de oxidação

um, dois, três, quatro, cinco ou seis, enquanto nos sítios de coordenação oito ou doze, podem se localizar grandes cátions mono, di e trivalentes. Os componentes resultantes possuem uma ampla variedade de fórmulas químicas, propriedades e aplicações. Cada cátion A é cercado por doze ânions X numa coordenação dodecaédrica cúbica, e cada cátion B é cercado por seis ânions X, numa coordenação octaédrica. Cada ânion X é cercado por dois cátions do sítio B e quatro do sítio A (MINEIRO, et. al, 2016).

Considerando a fórmula geral  $ABO_3$ , sendo tipicamente o sítio A ocupado por íons bivalentes e/ou trivalentes. Os íons bivalentes são os alcalino-terrosos como  $Ca^{2+}$ ,  $Sr^{2+}$  e  $Ba^{2+}$  e os íons trivalentes são terras-raras, como  $La^{3+}$  e  $Pr^{3+}$ . O sítio B é ocupado por íons de manganês. O protótipo de estrutura cristalina das manganitas é a estrutura cúbica da perovskita ideal, com os íons de manganês (sítio B) ocupando o centro do cubo e os íons correspondentes ao sítio A ocupando os vértices. Em torno de cada íon de manganês forma-se um octaedro de íons de oxigênio, aumentando a energia de coesão através de ligações covalentes Mn–O (Figura 1). Os íons de oxigênio são compartilhados entre octaedros vizinhos, razão pela qual deformações ou rotações desta subestrutura não ocorrem de forma isolada (RABELO, 2009).

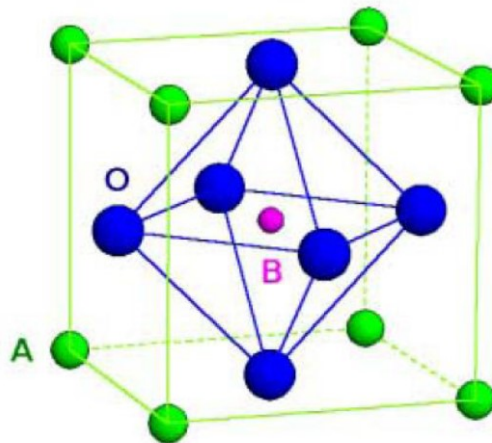


Figura 1 – Célula unitária de uma perovskita cúbica perfeita.  
Fonte: <http://ferroeletricos.com/perovskita.html>.

É possível que os compostos cerâmicos possuam mais do que um tipo de cátion; no caso de dois tipos de cátions (representados por A e B), suas fórmulas químicas podem ser designadas como  $A_mB_nO_p$ . A manganita de lantânio ( $LaMnO_3$ ), que possui os cátions  $La^{3+}$  e  $Mn^{2+}$ , se enquadra nessa representação. Esse material possui uma estrutura cristalina tipo perovskita (CALLISTER, 2006).

As perovskitas podem cristalizar em todas as simetrias possíveis, desde cúbica (alta simetria) até triclínica (muito baixa simetria). O estudo de manganitas com estrutura perovskita que exibem efeito de magnetorresistência colossal (propriedade de alguns materiais, principalmente óxidos com estrutura perovskita baseados em manganês, que lhes permite mudar consideravelmente a sua resistência elétrica em presença de um campo magnético), tem sido objeto de estudo nas últimas décadas, justificado pelas promissoras aplicações científicas e tecnológicas que esses materiais podem oferecer (MINEIRO, et. al, 2016).

Para obtenção de  $\text{LaMnO}_3$  puro cristalino, existem diferentes técnicas de síntese, como: a reação convencional de estado sólido, sol-gel, reação de sal fundido e síntese hidrotérmica, combustão espontânea induzida por micro-ondas, o método do ácido cítrico, o sonoquímico e o método de precipitação química e de coprecipitação (SFIRLOAGA, et. al, 2017).

### 3.3 PRODUÇÃO DE ÓXIDOS PELO MÉTODO DE PRECIPITAÇÃO QUÍMICA

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.

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 obtenção do óxido ocorre fundamentalmente em 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 é realizada em forno de mufla em atmosfera de ar, em temperatura conforme o tipo de precipitado e óxido que se pretende obter. Levando em conta a variação da

velocidade de adição do agente alcalinizante, condições de obtenção, pH e taxa de aquecimento, os 8-hidroxiquinolinatos podem apresentar diferentes temperaturas finais de decomposição, como exemplo podemos citar os 8-hidroxiquinolinatos obtidos nos trabalhos de Bedin (2014) e Cavasotto (2015), que apresentaram temperaturas finais de decomposição: 455 a 652 °C e 500 a 676 °C, respectivamente.

Considerando a precipitação química como 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.

Levando em consideração a variação da velocidade de adição do agente alcalinizante 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.

### 3.4 PROPRIEDADES DA 8-HIDROXIQUINOLINA (8-HQ)

A fórmula molecular da 8-hidroxiquinolina é  $C_9H_7NO$  (VOGEL, 1981), é uma quinolina que provém da planta *Sebastiania Comiculata* (NEGRINI, et al., 2015).



Segundo Morita (2007), a 8-hidroxiquinolina (8-HQ) é um reagente sólido com alta solubilidade em água 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. Ela é um agente quelante bidentado muito estável que reage com a maioria dos metais para a formação de complexos, mesmo em concentrações do metal em níveis muito pequenos, sendo assim empregada em diversos estudos que demonstram sua aplicação na determinação de metais por diferentes métodos (REINERI, EKAWA, ZOREL, 2015).

A 8-HQ é material cristalino orgânico composto basicamente de dois anéis, sendo eles, um anel de fenol ligado a um anel de piridina, sua fórmula estrutural está representada na figura 2 (SKOOG, 2016).

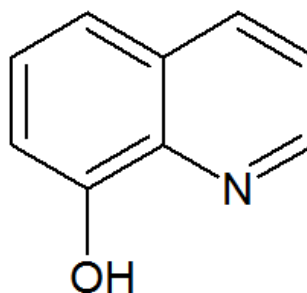


Figura 2 – Fórmula estrutural da 8-HQ.  
Fonte: Autoria própria (2019).

A 8-HQ e seus derivados formam uma subclasse de quinolinas com uma vasta variedade de funções biológicas, onde estes se ligam com íons metálicos por meio de átomos de nitrogênio e oxigênio. Com o passar dos anos, a 8-HQ tem sido muito utilizada como fungicida em indústrias agrícolas e como conservante em indústrias têxteis, de papel e madeira, e ainda tem apresentado uma propriedade interessante como agente anti-proliferativo (OLIVERI, VECCHIO, 2016).

A 8-HQ tem encontrado uma ampla faixa de aplicação que se estende desde agentes farmacêuticos e farmacológicos, quimiossensores fluorescentes para íons metálicos, inseticidas, antibacterianos até neuroprotetores. De forma direta a 8-HQ, pode ser utilizada para fins analíticos, pois é um excelente reagente para análise gravimétrica (AL-BUSAFI, SULIMAN, AL-ALAW, 2014).

A utilização da 8-HQ para fim analítico se deve ao fato, de que esse composto forma quelatos, sendo assim, é possível ser amplamente empregado na extração e na determinação de íons metálicos (LIU, et al., 2009).

O interesse no estudo de 8-hidroxiquinolinatos vem crescendo amplamente nas últimas décadas, observando-se a necessidade de um metal estar ligado para apresentar atividade antibacteriana e antiproliferativa. Recentemente, foi sugerida a combinação de 8-HQ com os medicamentos utilizados no combate ao câncer, dado que à combinação destes produz um efeito terapêutico mais eficiente se comparado com o efeito destes separados (OLIVERI, 2016).

Os complexos formados com 8-HQ podem ser representados, em geral pela fórmula molecular  $M(C_9H_6ON)_n$ , onde geralmente  $n$  é equivalente a carga do íon  $M^{n+}$ . Por exemplo, íons metálicos que tem número de coordenação 4 (magnésio, zinco, cobre, cádmio, chumbo, e índio, por exemplo) tem fórmula geral  $M(C_9H_6ON)_2$  (VOGEL, 1981).

A afinidade da 8-HQ é maior com íons metálicos de transição bivalentes, e seguem uma ordem clássica de estabilidade:  $Mn^{2+} < Co^{2+} < Ni^{2+} < Cu^{2+} > Zn^{2+}$ . Visto que a coordenação do metal atrai o nitrogênio da piridina e o oxigênio do fenol (OLIVERI, 2016).

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  $Mg^{2+}$ , também podem ser precipitados pela 8-HQ o  $Al^{3+}$  e  $Zn^{2+}$ . 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.

O agente quelante 8-HQ é bem conhecido em Química pela sua utilização em reações de precipitação na análise de metais através de determinação

gravimétrica, e desta forma gerando sólidos bem estabilizados com uma estequiometria definida (ZOREL Jr, et al., 2000).

### 3.5 MÉTODOS UTILIZADOS PARA SÍNTESE DA MANGANITA DE LANTÂNIO

Vários métodos de preparação, como reação em estado sólido, técnica sol-gel, síntese hidrotérmica, secagem por aspersão, co-precipitação e combustão, têm sido usados para a síntese de perovskita (CONCEIÇÃO et al., 2008).

O método de combustão é particularmente útil na produção de pós cerâmicos ultrafinos com um tamanho médio de partícula pequena. Este é um método simples com a vantagem de usar precursores baratos e de produzir nanopartículas, homogêneos e pós altamente reativos (CONCEIÇÃO et al., 2008).

Os compostos químicos mais utilizados como combustíveis para a síntese da manganita de lantânio dopada com estrôncio são a glicina e a ureia. No entanto, ácido cítrico, oxalil-hidrazina e sacarose também foram recentemente empregados como agentes complexantes e combustíveis na síntese de combustão. A técnica de síntese por combustão consiste em levar uma solução aquosa saturada dos sais metálicos desejados e um combustível orgânico adequado a ferver, até que a mistura se incendeie e uma reação de combustão auto-sustentável e rápida decole, resultando em um pó seco, geralmente cristalino de um óxido fino e seco. As grandes quantidades de gases formadas podem resultar no aparecimento de uma chama, que pode atingir temperaturas acima de 1000 °C (CONCEIÇÃO et al., 2008).

Segundo os autores o método por combustão foi fortemente dependente da natureza do combustível (ureia ou glicina) e da relação propulsor / nitrato. E, também que os tamanhos de cristalito, entre 15 e 20 nm, aumentaram ligeiramente com o aumento na quantidade de combustível, que está relacionado a temperaturas de combustão mais altas. Assim, sendo um método promissor e eficiente, permitindo sua aplicação para células a combustível de óxido sólido (SOFCs) e estimulando pesquisas para desenvolvimento de pós cerâmicos (CONCEIÇÃO et al., 2008).

Outro método utilizado é a reação em estado sólido que é uma técnica convencional de processamento cerâmico, que geralmente envolve altas temperaturas e leva a grandes tamanhos de partículas e homogeneidade química

limitada (CONCEIÇÃO et al., 2009). Segundo os autores, o método de estado sólido apresenta menor área superficial e maior tamanho de partícula quando comparado com métodos químicos em solução.

ROY et al., (2001) relatou a síntese e o estudo da manganita de lantânio obtida através do método convencional de reação em estado sólido. A metodologia empregada consiste em pós de  $\text{La}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  e  $\text{MnO}_2$  foram misturadas e calcinadas durante 12 horas a  $1000\text{ }^\circ\text{C}$ . O pó obtido foi retificado, prensado e sinterizado a  $1160\text{ }^\circ\text{C}$  durante 20h. O complexo foi avaliado por Difração de Raio-X (DRX), espectroscopia de absorção atômica, magnetização e medições de transporte elétrico da manganita de lantânio dopada com sódio. A partir dos estudos, foi observado que o volume da célula unitária diminui com o aumento do teor de sódio. Como resultado, a diferença entre as ligações (La, Na) –O e Mn – O diminuiu e a estrutura tornou-se mais cúbica. Isso aumenta a interação de saltos e, assim, observou-se um aumento na condutividade. As curvas de resistividade mostram transição metal-isolante na faixa de composição de  $0,07 \leq x \leq 0,30$ .

Em outros trabalhos onde foram utilizados o método do estado sólido autores afirmam que essa reação para a preparação do material  $\text{LaMnO}_3$  requer alto tratamento térmico, o que gera agregação e sinterização nas partículas (SFIRLOAGA et al., 2017).

Outra possibilidade é o método do citrato (processo de Pechini), que é uma técnica complexa polimerizável, que envolve a formação de complexos de quelato-metal estáveis e reações de poliesterificação, e é adequado para a preparação de óxidos multicomponentes de alta pureza a baixas temperaturas (CONCEIÇÃO et al., 2009).

Segundo os autores, o método citrato mostrou uma grande perda de massa nas amostras utilizadas devido à decomposição da rede polimérica formada entre o ácido cítrico e o etileno glicol. Os resultados também mostraram que todos os pós exibiram formação de uma única fase, com tamanhos de cristalito de 12 a 21 nm. A estrutura das amostras de pó reveladas por análise de MEV consistiu em aglomerados formados por partículas finas de diferentes formas. Esse método também apresentou alta porosidade nas amostras, sendo que estes altos valores de porosidade são apropriados para aplicação como material catódico em células a combustível de óxido sólido (SOFCs) (CONCEIÇÃO et al., 2009).

RAJYAGURU et al, (2018) relata a utilização do método de deposição de solução química (CSD) de baixo custo para obter a heteroestrutura baseada na manganita de lantânio que é fácil, simples, livre de vácuo, econômico e ambientalmente amigável. Concluiu-se que foi possível a obtenção da manganita de lantânio com sucesso através das análises de DRX que denotaram a natureza de fase única das duas camadas com orientações cristalinas paralelas e também mostram na análise de MEV um contraste justo entre as camadas com as espessuras estimadas ~ 50 e 100nm.

Dentre os vários métodos utilizados para obtenção da manganita de lantânio o método sol-gel é um dos mais utilizados pois trata-se de um processo que oferece várias vantagens como: fácil controle da microestrutura e da composição do depósito, baixas temperaturas de deposição e forte adesão ao substrato. (CONCEIÇÃO, et al., 2013).

Os autores relataram a síntese de óxidos do tipo perovskita de  $\text{LaMnO}_3$  que foram obtidos pelo método sol-gel, na presença de ácido cítrico como agente gelificante. Os precursores utilizados foram  $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{La}_2\text{O}_3$  e  $\text{NaOH}$ , misturados na relação estequiométrica para obtenção de materiais do tipo perovskita. O gel obtido foi tratado termicamente a 400, 600 e 800 °C, respectivamente, durante 6 h. Difractometria de raios X e espectroscopia de FT-IR foram usados para analisar a transformação de fase em função da temperatura, e o refinamento de Rietveld foi usado para caracterizar os materiais obtidos estruturalmente. O tamanho médio de cristalito dos produtos foi calculado a partir de dados de DRX e o tamanho médio de partícula foi medido a partir do MEV. A 600 °C, o composto sintetizado é bem cristalizado, exibiu uma estrutura de perovskita e exibiu partículas hexagonais uniformes e homogêneas, com tamanhos na faixa de 20 e 50 nm. (SFIRLOAGA et al, 2017).

Em outro estudo utilizando-se o método sol-gel seguido de tratamento térmico a baixas temperaturas e difração de raios X, na área de superfície e também em microscopia eletrônica de transmissão para fins de caracterização morfoestrutural. Os resultados indicaram que as amostras dos cristais de perovskita  $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$  obtidos eram de fase pura com simetria cúbica, com partículas de cerca de 40 nm e os resultados das isotermas de adsorção-dessorção revelaram que os materiais são mesoporosos com diâmetros de poros entre 2-50 nm. A condutividade elétrica foi

determinada em temperaturas entre 30 °C e 120 °C e os resultados mostraram que ela obedece a lei universal de Jonscher (SFIRLOAGA et al, 2018).

BOLARIN et al., (2006) relatou a utilização da mecanossíntese para obtenção da manganita de lantânio. A metodologia empregada consiste em misturar os pós de  $Mn_2O_3$  e  $La_2O_3$  de acordo com a reação:  $0,5Mn_2O_3 + 0,5La_2O_3 \rightarrow LaMnO_3$ . 5g da mistura foi colocada em um frasco com esferas de aço. Utilizou-se um misturador / moinho SPEX 8000 D equipado com frascos de aço cilíndrico (60 cm<sup>3</sup>). A razão da massa do pó para a esfera foi de 1:10. Ciclos de 90 min de moagem seguido por 30 min de descanso. O tempo total de moagem foi de até 20 h. A síntese da manganita de lantânio foi avaliada por DRX e MEV. Concluiu-se que a rede de material em pó obtido foi ortorrômbica. Um tempo de moagem prolongado (> 20 h) induz uma alta contaminação da mistura em pó, devido à difusão metálica do frasco e das bolas. Os átomos de ferro substituíram locais de manganês em perovskita ortorrômbica de  $LaMnO_3$  que afetaram suas propriedades elétricas e magnéticas. O pó de manganita de lantânio consiste em agregados, consistindo em partículas de tamanho nanométrico com estrutura nano cristalina. Se a formação de agregados for evitada, este método seria uma maneira favorável de preparar manganita de lantânio nanométrica.

GHOSH et al., (2005) relatou a síntese de obtenção de  $La_{0.85}Sr_{0.15}MnO_3$  utilizando o método de coprecipitação química. A metodologia empregada consiste em dissolver separadamente o óxido de lantânio, o carbonato de manganês e o carbonato de estrôncio em ácido nítrico. Quantidades apropriadas de cada solução foram então misturadas para a preparação do  $La_{0.85}Sr_{0.15}MnO_3$ . A solução mista foi adicionada gota a gota a um banho de precipitação contendo uma mistura de carbonato de amônio e hidróxido de amônio. O pH do banho de precipitação foi mantido em torno de 8,0. O precipitado foi facilmente filtrado e foi lavado várias vezes com água amoniacal. O precipitado lavado foi seco durante a noite a 110 ° C e depois moído. O pó moído foi utilizado para estudos por análise térmica diferencial (DTA) e análise termogravimétrica (TGA). Com base nos estudos DTA e TGA, foi possível determinar uma faixa de temperatura para a calcinação do pó. Com a utilização do método de co-precipitação química foi possível obter um material com boas características (condutividade elétrica, expansão térmica e desenvolvimento microestrutural) para a produção de material catódico para células a combustível de óxido sólido (SOFC).

## 4 MATERIAIS E MÉTODOS

Os materiais precursores utilizados foram os nitratos de manganês e de lantânio, como agente quelante a 8-hidroxiquinolina e a solução aquosa de amônia. As atividades foram divididas em síntese do complexo com 8-hidroxiquinolina, caracterização do complexo, estudo do comportamento térmico, obtenção do óxido e, por fim a caracterização do óxido.

### 4.1 SÍNTESE DO COPRECIPITADO COM 8-HIDROXIQUINOLINA

Com o objetivo de estudar a influência da velocidade de elevação do pH na obtenção do óxido, os precipitados foram sintetizados em duas velocidades, 10 gotas por minuto e 50 gotas por minuto. A metodologia descrita a seguir refere-se ao precipitado a 10 gotas por minuto, no entanto, é a mesma para o precipitado a 50 gotas por minuto.

Tabela 1 – Reagentes utilizados na síntese, sua respectiva marca e pureza.

<b>Reagente</b>	<b>Pureza</b>	<b>Marca</b>	<b>Massa molar (g/mol)</b>
8-HQ	99,0%	VETEC	145,16
$Mn(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$	98,8%	NEON	251,01
$La(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$	99,0%	VETEC	433,01
$CH_3COOH$	99,7%	ALPHATEC	60,05
$NH_4OH$	28-30%	ALPHATEC	35,04

Fonte: Autoria própria (2019).

Na síntese do coprecipitado, foram preparadas três soluções em diferentes béqueres. Para solução I, foi medido 9,7 g (0,067 mol) de 8-HQ, em um béquer de 600 mL e diluído com 200 mL (3,497 mol) de ácido acético ( $CH_3COOH$ ). Para a solução II, em um béquer de 100 mL foi pesado 4,2 g (0,016 mol) de nitrato de manganês tetrahidratado ( $Mn(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$ ), e dissolvido com 20 mL de água. Para a solução III, em um béquer de 100 mL foi pesado 7,2 g (0,016 mol) de nitrato de lantânio hexahidratado ( $La(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ ), e dissolvido com 20 mL (1,110 mol) de água destilada.

A solução I foi colocada sob agitação mecânica e adicionada a ela a solução II e III. Em seguida, foi feita a leitura do pH do sistema. Posteriormente, adicionou-se 10 gotas de  $\text{NH}_4\text{OH}$  por minuto até atingir o pH 8.

Ao atingir o pH 8, a solução ficou sob agitação mecânica durante 30 minutos. Após esse período, deixou-se o sistema em repouso durante 30 minutos para que ocorresse a digestão do quelato a temperatura ambiente.

Na sequência, o precipitado foi filtrado e secado em estufa à temperatura de  $50^\circ\text{C}$  durante 24 horas. Após todo o processo o quelato foi armazenado no dessecador para fazer as análises de caracterização.

Por fim, o quelato foi calcinado em diferentes temperaturas finais  $400^\circ\text{C}$ ,  $500^\circ\text{C}$ ,  $600^\circ\text{C}$ ,  $700^\circ\text{C}$ ,  $800^\circ\text{C}$ ,  $900^\circ\text{C}$ ,  $1000^\circ\text{C}$  (definidas com base nos dados obtidos nas análises termogravimétricas). Após esta etapa foi realizada a caracterização dos óxidos obtidos. O processo descrito se repetiu para a obtenção do quelato e dos óxidos com adição de 50 gotas de  $\text{NH}_4\text{OH}$  P.A. por minuto.

#### 4.2 CARACTERIZAÇÃO DOS COMPLEXOS

O coprecipitado foi caracterizado por Difractometria de Raios X (DRX), Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR), Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Espectroscopia de Absorção Atômica (AAS). Na Tabela 2 está indicado o tipo de análise que foi realizada e sua finalidade.

Tabela 2 – Técnicas de caracterização dos complexos e suas finalidades.

<b>Técnica</b>	<b>Finalidade</b>
DRX	Examinar a cristalinidade do complexo obtido.
FTIR	Determinar os sítios de coordenação do manganês e do lantânio com a 8-hidroxiquinolina.
MEV	Avaliar a morfologia do complexo formado.
AAS	Quantificar metais na amostra.

Fonte: Autoria própria (2019).



### 4.3 TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO

#### 4.3.1 Difratometria de Raios X (DRX)

A técnica de Difratometria de Raios X (DRX) é amplamente utilizada para análises químicas qualitativas e quantitativas e é a mais recomendada para determinar a estrutura das fases cristalinas presentes na amostra. Isto é possível porque na grande parte dos sólidos (cristais), os átomos se organizam em planos cristalinos separados entre si por distâncias de mesma ordem de grandeza dos comprimentos de onda dos Raios X. Como consequência no momento em que se incide a radiação no cristal, ela interage com os átomos presentes na amostra, originando desta maneira o fenômeno de difração, que é regida pela Lei de Bragg (Equação 1), a qual estabelece a relação entre o ângulo de difração e as distâncias entre os planos cristalográficos que originaram (ALBERS, et al., 2002).

$$n \lambda = 2 d \sin \theta \quad (1)$$

Onde:  $n$  é um número inteiro,  $\lambda$  é o comprimento de onda dos raios X incidentes,  $d$  é a distância interplanar e  $\theta$  é o ângulo de difração.

Evidencia-se a simplicidade e a rapidez do método, a confiabilidade dos resultados obtidos, a possibilidade de realizar análises em amostras constituídas de várias fases cristalinas e análise quantitativa das fases, estão dentre as vantagens dessa técnica.

Tanto os precipitados quanto os óxidos foram analisados pelo equipamento, de marca Rigaku® e modelo Miniflex 600, a fonte de radiação utilizada foi  $\text{CuK}\alpha$  ( $\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$ ), a corrente era de 15 mA e a tensão de 40 kV. Com relação às condições de análise, manteve-se a velocidade de varredura de  $2^\circ \text{ min}^{-1}$  ( $2\theta$ ) e passo de  $0,02^\circ$ . Esta análise foi realizada no laboratório da Central de Análises (CA) da Universidade Tecnológica Federal do Paraná (UTFPR) – Câmpus Pato Branco.

#### 4.3.2 Espectroscopia Vibracional na Região do Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)

A Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR, do inglês, Fourier Transform Infrared) é uma técnica vibracional bem estabelecida usada para a caracterização química do material no nível molecular. Nas transições ativas de infravermelho, os momentos de dipolo elétrico dos grupos funcionais vibratórios passam por mudanças à medida que interagem com (absorvem) a luz infravermelha recebida. As absorções de radiação infra vermelha por diferentes grupos funcionais dentro da amostra são plotadas em função do comprimento de onda, tipicamente apresentadas em unidades de números de onda ou  $\text{cm}^{-1}$  (PETIT, PUSKAR, 2018).

As análises foram feitas com o equipamento, o FT- IR Spectrometer Frontier, de marca Perkin Elmer®, utilizando pastilhas de KBr, no intervalo de 4000 a 400  $\text{cm}^{-1}$  com 2  $\text{cm}^{-1}$  de resolução e 16 números de acumulações. Esta análise foi realizada no laboratório da Central de Análises (CA) da Universidade Tecnológica Federal do Paraná (UTFPR) – Campus Pato Branco.

#### 4.3.3 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

O microscópio eletrônico de varredura (MEV) é uma ferramenta de caracterização versátil que permite a observação e análise de materiais orgânicos e inorgânicos heterogêneos em escala micro a nanométrica. O MEV é capaz de obter imagens tridimensionais de superfícies de grande variedade de materiais. Embora o MEV seja usado principalmente para geração de imagens, ele tem uma ampla variedade de aplicações em outras microanálises. No MEV, a área a ser micro analisada é irradiada com um feixe de elétrons finamente focado, que pode ser varrido em uma varredura através da superfície ou estática. Devido à interação do elétron com a superfície da amostra, vários tipos de sinais podem sair da superfície, como o elétron secundário, o elétron de retroespalhamento, as características dos raios X e outros fótons de energia variada (MAZUMDER et al, 2018).

A morfologia dos materiais foi investigada por MEV. Para proceder a análise, previamente as amostras na forma de pó foram depositadas sobre uma fita de cobre e, em seguida, metalizadas com ouro durante 3 minutos. Posteriormente, procedeu-se a análise utilizando o microscópio TESCAN VEGA3 LMU, o qual estava operando entre 10-15 kv e com distância de trabalho de 7-8 mm, as ampliações foram da

ordem de 4, 12 e 30 kx para os quelatos e de 10 e 50 kx para os óxidos. Esta análise foi realizada no Centro de Microscopia Eletrônica (CME) da Universidade Federal do Paraná (Campus Curitiba).

#### 4.3.4 Espectroscopia de Absorção Atômica (AAS)

Os métodos espectroscópicos atômicos são empregados na determinação qualitativa e quantitativa de mais de 70 elementos. Tipicamente, esses métodos podem detectar quantidades de partes por milhão a partes por bilhão e, em alguns casos, concentrações ainda menores. Os métodos espectroscópicos são, além disso, rápidos, convenientes e geralmente de alta seletividade (SKOOG, et. al, 2011).

A determinação de espécies atômicas somente é feita em meio gasoso no qual os átomos individuais ou íons elementares, se encontram muito bem separados um dos outros. A primeira etapa de todos os procedimentos de espectroscopia atômica é a atomização, um processo onde a amostra é volatilizada e decomposta de forma que produza uma forma gasosa de átomos e íons. A eficiência reprodutibilidade da etapa de atomização pode ter uma grande influência na sensibilidade, precisão e exatidão do método (SKOOG, et. al, 2011).

O objetivo dessa análise é quantificar os metais presentes no coprecipitado. Esta análise foi realizada no laboratório da Central de Análises (CA) da Universidade Tecnológica Federal do Paraná (UTFPR) – Campus Pato Branco.

#### 4.3.5 Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS)

A espectroscopia de energia dispersiva (EDS, do inglês Energy Dispersive Spectroscopy) é uma técnica de caracterização de materiais que possibilita a determinação da composição qualitativa e semi-quantitativa a partir da emissão de raios-X característicos. Esta análise pode ser conduzida através de um dispositivo acoplado ao microscópio eletrônico de varredura. Dentre as vantagens do sistema

EDS destaca-se a possibilidade de obtenção dos perfis e mapas elementares que possibilitam a determinação da distribuição dos elementos químicos na superfície da amostra sob análise (HENSON e JERGOVICH, 2001).

Quando o feixe incide na amostra, os elétrons penetram no material dissipando sua energia ao colidir com espécies da amostra. Algumas dessas colisões resultam na ejeção de elétrons dos átomos, produzindo espécies em estados excitados. Como os estados excitados são pouco estáveis, os átomos retornam ao seu estado estável liberando fótons, neste caso raios-X, com energia proporcional à diferença energética entre os dois níveis. Estas radiações possuem comprimento de onda e energia características para cada elemento, sendo possível a análise qualitativa dos elementos químicos presentes. Quando se considera a intensidade relativa destas radiações, uma análise semi-quantitativa também é possível (HENSON e JERGOVICH, 2001).

Normalmente a espectroscopia por energia dispersiva pode detectar raios-X de todos os elementos da tabela periódica com número atômico,  $Z$ , acima de 10 (MICHLER, 2008). Porém, os equipamentos de EDS mais modernos detectam elementos acima do berílio ( $Z = 4$ ). O limite mínimo de detecção, para o EDS em um microscópio eletrônico, é cerca de 0,1 % em peso.

A determinação da composição dos materiais foi investigada por EDS. Para proceder a análise, previamente as amostras na forma de pó foram depositadas sobre uma fita de cobre e, em seguida, metalizadas com ouro durante 3 minutos. Posteriormente, procedeu-se a análise utilizando o equipamento TESCAN VEGA3 LMU. Esta análise foi realizada no Centro de Microscopia Eletrônica (CME) da Universidade Federal do Paraná.

#### 4.4 ESTUDO DO COMPORTAMENTO TÉRMICO

Após a síntese do coprecipitado, foi realizado um estudo do comportamento térmico das amostras. Este estudo definiu as condições de trabalho na mufla, as razões de aquecimento, o tipo de atmosfera e forneceu informações essenciais, como: perda de massa, grau de hidratação, tipos de eventos (endotérmicos ou exotérmicos), estabilidade térmica.

O estudo térmico foi realizado por meio de um conjunto técnicas, sendo elas: Análise Termogravimétrica (TGA), Termogravimetria Derivada (DTG) e Análise Térmica Diferencial (DTA).

Todas as análises foram realizadas no equipamento da TA Instruments, SDT-Q-600, sob as razões de aquecimento 5, 10 e 20 °C min<sup>-1</sup> em ar sintético e 10 °C min<sup>-1</sup> em atmosfera de nitrogênio e o porta-amostra foi de  $\alpha$ -alumina.

#### 4.4.1 Termogravimetria (TGA)

Dentre as técnicas termoanalíticas, a termogravimetria acompanha a variação da massa em função do tempo (com temperatura constante), ou em função da temperatura. O tipo mais comum de aplicação desta técnica é a “Termogravimetria Dinâmica” em que a amostra é submetida a uma variação constante de temperatura (controlada) em um forno enquanto uma termobalança mede a massa da amostra. Para que a análise exiba resultado, faz-se necessário que a amostra origine produtos voláteis da decomposição térmica, ou que ocorra a incorporação de átomos ou moléculas, provenientes da atmosfera do forno (CAVALHEIRO, et al., 1995).

A faixa exata de temperatura de cada reação depende das condições experimentais, condições essas que podem influenciar de forma significativa o resultado da análise, pois geram fatores que afetam a curva TGA. Os fatores produzidos pelas diferentes condições de trabalho podem ser classificados de duas maneiras: fatores instrumentais (velocidade de aquecimento, atmosfera do forno, geometria do cadinho) e fatores característicos de cada amostra (massa, tamanho, modo de preparação, quantidade de amostra, adensamento) (VOGEL, et al., 1992). Por isso, é muito importante conhecer a amostra e saber quais as condições de análise para minimizar prováveis erros e, por consequência, gerar divergências nos valores obtidos.

No estudo do comportamento térmico dos precipitados, as curvas TGA foram utilizadas para identificar de maneira quantitativa a perda ou ganho de massa, o grau de hidratação dos precipitados e as temperaturas finais para a obtenção da manganita de lantânio.

#### 4.4.2 Termogravimetria Derivada (DTG)

Para uma melhor avaliação e visualização das curvas de TGA, foram desenvolvidos instrumentos capazes de registrarem, automaticamente, a derivada das curvas de TGA, curvas essas que auxiliam a visualizar e esclarecer as etapas das curvas TGA (MOTHÉ e AZEVEDO, 2002).

O método de DTG pode ser usado para investigar materiais que por alguma razão não podem ser analisados por DTA, por exemplo, compostos orgânicos que fundem durante o aquecimento. Para esses casos a DTG substitui (MOTHÉ e AZEVEDO, 2002).

No estudo do comportamento térmico, as curvas DTG foram utilizadas para determinar com precisão as temperaturas iniciais e finais das variações das massas e identificar possíveis perdas ou ganhos de massas que não fiquem evidentes nas curvas TGA.

#### 4.4.3 Análise Térmica Diferencial (DTA)

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

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

#### 4.5 OBTENÇÃO DA MANGANITA DE LANTÂNIO

A obtenção do óxido ocorreu por reação no estado sólido através da calcinação em mufla em diferentes temperaturas.

Com o intuito de estudar a influência da temperatura na obtenção do óxido, foi medido em média 3,0 g dos precipitados (10 gotas por minutos e 50 gotas por minuto) os quais foram calcinados em sete temperaturas diferentes: 400 °C, 500 °C, 600 °C, 700 °C, 800 °C, 900 °C e 1000 °C.

Desta maneira foram obtidas 7 amostras para o precipitado sintetizado simultaneamente à 10 gotas por minuto, mais 7 amostras nas mesmas temperaturas para o precipitado obtido à 50 gotas por minuto, totalizando 14 amostras. Ao término de cada calcinação, os óxidos foram identificados, armazenados em dessecador e posteriormente enviados para a análise de caracterização. Após o processo de calcinação as amostras foram enviadas para as análises de caracterização.

#### 4.6 CARACTERIZAÇÃO DA MANGANITA DE LANTÂNIO

O produto obtido pela decomposição térmica na mufla foi analisado por diferentes técnicas: Difração de Raios X (DRX), Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS). Na tabela 3 é possível visualizar as referidas análises e sua finalidade.

Tabela 3 - Técnicas de caracterização do óxido e suas finalidades.

<b>Análise</b>	<b>Finalidade</b>
<i>DRX</i>	<i>Avaliar a cristalinidade e as fases do óxido formado</i>
<i>MEV</i>	<i>Avaliar a morfologia do óxido formado</i>
<i>EDS</i>	<i>Avaliar a porcentagem dos elementos na amostra</i>

Fonte: Autoria própria (2019).

#### 4.7 FLUXOGRAMA DAS ATIVIDADES DESENVOLVIDAS

Na Figura 3 é apresentado o fluxograma da síntese, caracterização dos quelatos, estudo do comportamento térmico, temperaturas de calcinações e a caracterização dos óxidos obtidos em diferentes temperaturas.

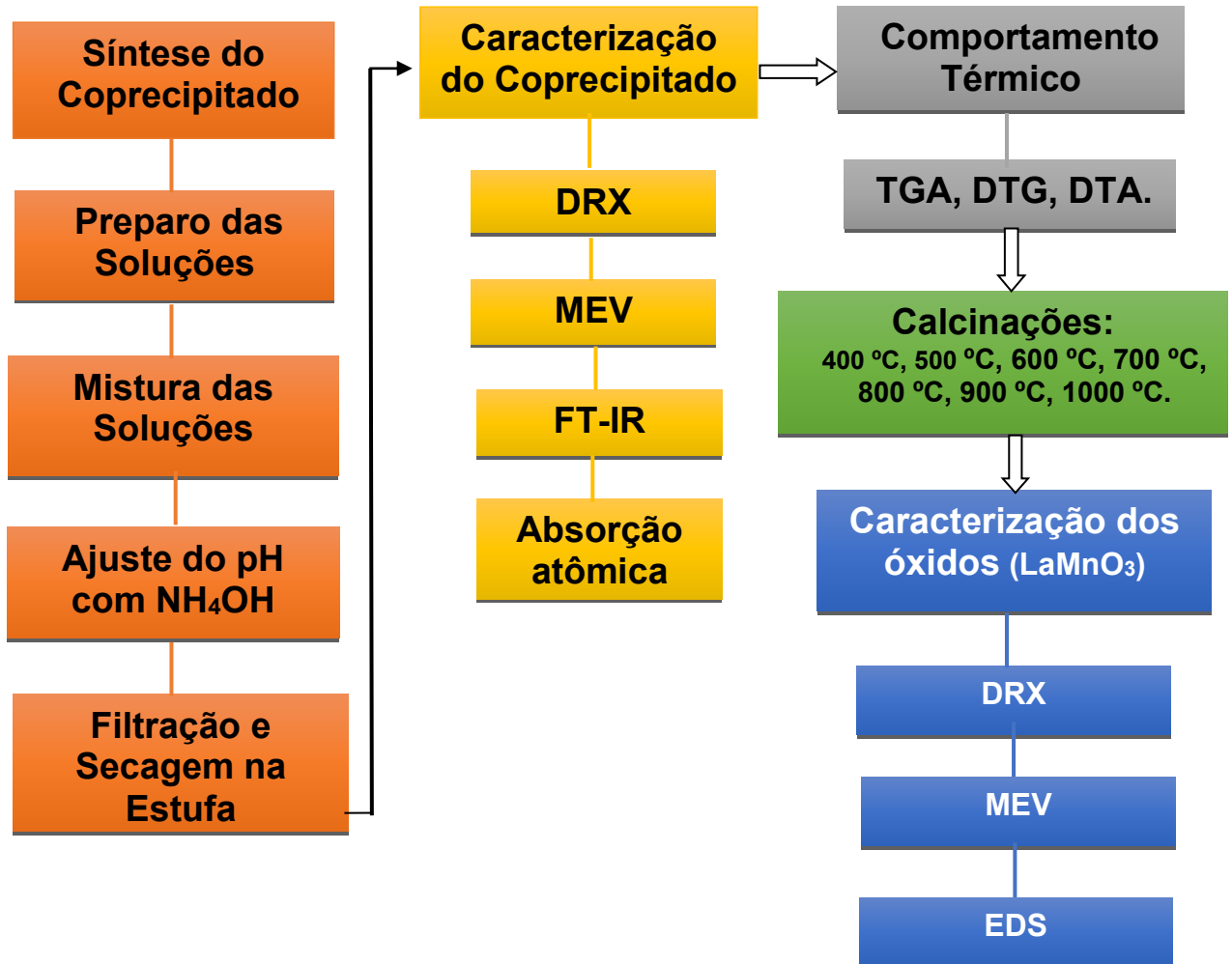


Figura 3 - Fluxograma das atividades desenvolvidas.  
Fonte: Autoria própria (2019).



## 5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 5.1 CARACTERIZAÇÃO DOS QUELATOS

#### 5.1.1 Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier

O espectro na região do infravermelho médio ( $4000-400\text{ cm}^{-1}$ ) para a 8-HQ é apresentado na Figura 4. Pode-se separar o espectro da 8-HQ em cinco regiões A, B, C, D, e E.

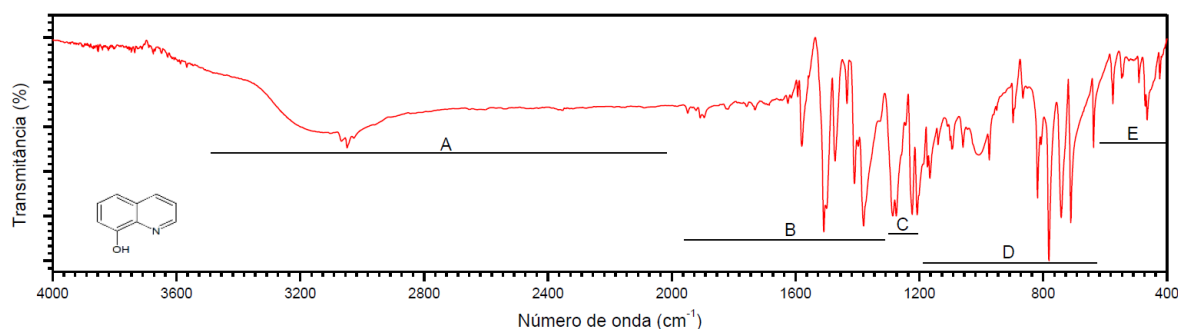


Figura 4 – FTIR da 8-HQ  
Fonte: Alessandro Retizlaf (2019).

A região A entre  $3500$  a  $2000\text{ cm}^{-1}$  é evidenciada pela deformação axial da ligação O-H ( $3500\text{ cm}^{-1}$ ) e pela deformação axial da ligação C-H no anel aromático. A região B está no intervalo de  $2000-1280\text{ cm}^{-1}$  e é devido a vibração C=N, a ligação C=C, C-H do anel aromático. Para região C entre  $1280-1180\text{ cm}^{-1}$  está associado a vibração C-O e C-N. Para quarta região, compreendida entre  $1180-600\text{ cm}^{-1}$  pode associar-se a vibração das ligações C-H, O-H, C-C. E a última região, compreendida entre  $600-400\text{ cm}^{-1}$  está associada a vibração do oxigênio e nitrogênio com o metal, quando a 8-HQ estiver sendo utilizado como agente quelante (FONSECA, et al., 1996).

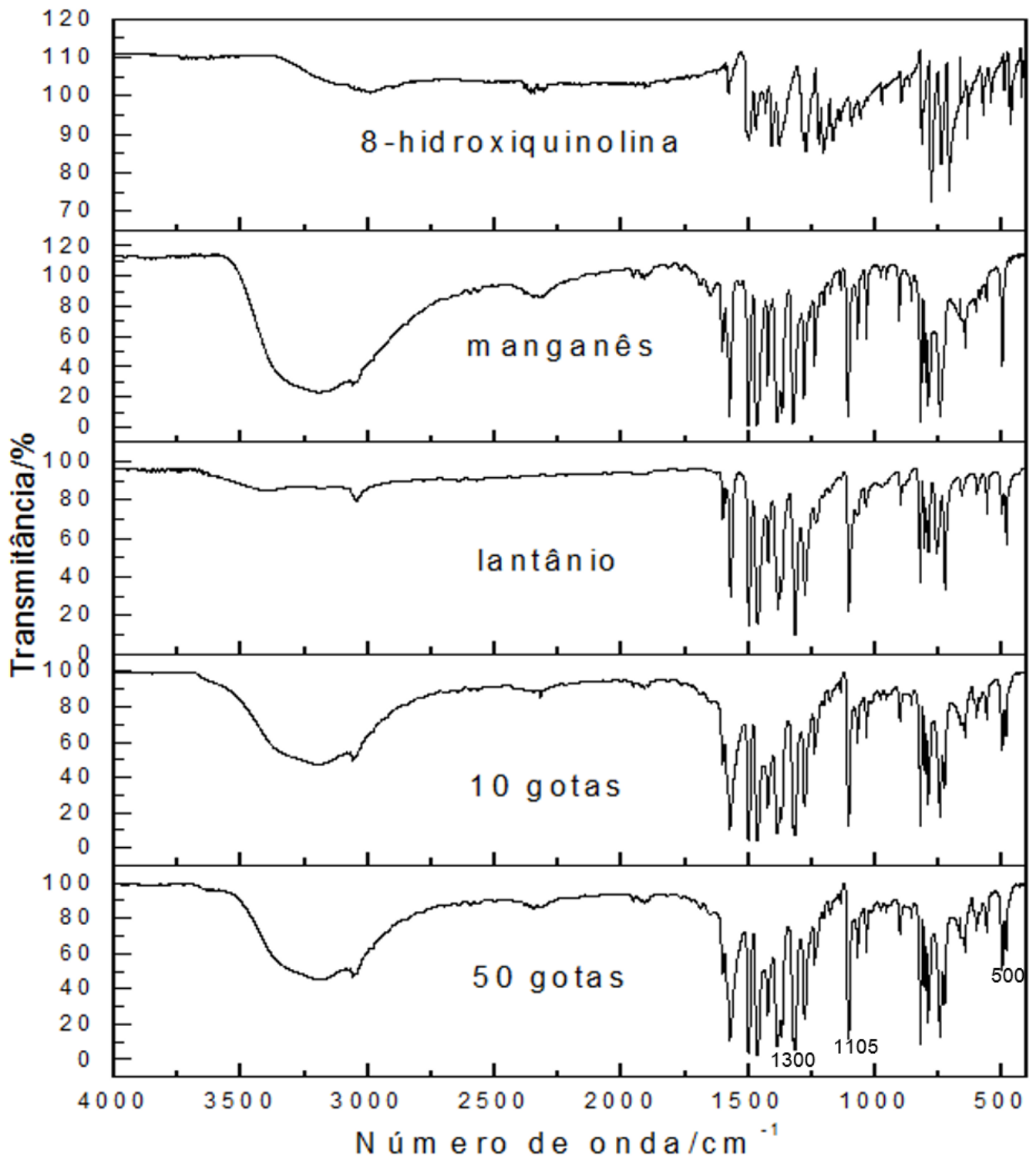


Figura 5 – Espectro de absorção na região do infravermelho da 8-HQ, do quelato de Mn, do quelato de La e quelatos de Mn e La obtidos a 10 e 50 got/min.

Fonte: Breno Messias da Silva (TCC) (2019).  
Paula Gonçalves Patto dos Santos (ICA) (2019).

A análise inicial dos espectros obtidos permite identificar uma grande semelhança nos resultados de FTIR para as duas misturas de quelatos, em que as diferenças perceptíveis são observadas apenas em algumas das bandas de

absorção. Para melhor visualização, a Figura 5 mostra a região compreendida entre 1700 e 400  $\text{cm}^{-1}$ , onde nesse intervalo se encontra a maioria das bandas relacionadas às ligações presentes nas amostras e que serão analisadas.

Pode-se observar que existem diferenças significativas quando se compara os espectros da 8-HQ com os espectros dos quelatos metálicos (MAGEE e GORDON, 1963). Essas diferenças são atribuídas a geração de compostos estáveis por meio da interação do oxigênio desprotonado e do nitrogênio (WAGNER, et al., 2007) provenientes da 8-HQ. Essas alterações, provocam modificações nos espectros de infravermelho, por isso, comparar os espectros dos quelatos com a da 8-HQ é frequente. Isto possibilita determinar se ocorreu a quelação.

Ao comparar o espectro da 8-HQ com os espectros dos quelatos de lantânio e manganês, observa-se o surgimento e o desaparecimento de algumas bandas, indicando a formação dos produtos propostos.

Dentre as principais bandas observadas nos espectros de FTIR de ambas as amostras dos quelatos, pode-se destacar a banda intensa em 1105  $\text{cm}^{-1}$ , que, segundo Charles et al. (1956), pode ser atribuída à ligação C-O de complexos de 8-hidroxiquinolina observável em 1105  $\text{cm}^{-1}$ , mas que pode variar de posição em virtude do metal ligado ao complexo ou devido à mudança de distribuição eletrônica em torno da ligação C-O, devido à ligação metal-O-C, segundo Crespi et al. (1999). Também pode-se observar uma banda intensa em 1300  $\text{cm}^{-1}$  associada à deformação axial na ligação C-N do anel, que é ausente no espectro de 8-hidroxiquinolina livre (Crespi et al., 1999), podendo assim indicar complexação dos metais. As demais bandas observáveis na região destacada da figura 5 podem então ser facilmente atribuídas às demais ligações presentes na estrutura da 8-hidroxiquinolina segundo a literatura (SILVERSTEIN, R. M., 2000), sendo:

- 1602 e 1569  $\text{cm}^{-1}$ : Ligação C=C de aromáticos, em que a banda na região de 1569  $\text{cm}^{-1}$  é intensa quando o grupamento fenila é conjugado com insaturações, ou mesmo ligado a átomos com pares de elétrons livres (N ligado ao anel do quelante);
- 1422  $\text{cm}^{-1}$ : Banda associada à ligação C-O de ácidos carboxílicos, e devido à baixa intensidade, pode estar relacionada à presença de ácido acético residual utilizado na síntese;
- 1464  $\text{cm}^{-1}$ : Banda intensa que pode ser associada à ligação C-N do anel e/ou ao estiramento da ligação C-C;

- Bandas localizadas entre 820 e 720  $\text{cm}^{-1}$ : Podem ser associadas às diferentes vibrações das ligações C=C e C-C presentes no anel aromático do quelante.
- 500  $\text{cm}^{-1}$ : Banda associada à ligação de metal-oxigênio.

Tabela 4 - Bandas de absorção do FTIR ( $\text{cm}^{-1}$ )

8-HQ	Quelatos (10g/min)	Quelatos (50g/min)	Ligações
1624	-	-	C-N
1595	1603	1599	C-C
1580	1572	1573	O-H
1509	1496	1498	C-H
1475	1465	1465	C-O
1435	1423	1423	O-H
1412	1384	1384	O-H
1379	1366	1366	O-H
1327	1314	1314	C-H
1285	-	-	C-C
1273	1275	1275	C-H
1245	1239	1239	-
1223	-	-	C-C
1204	1202	1202	C-C
1174	1177	1175	C-H
1138	1136	1136	C-H
1102	1104	1104	C-H
1093	-	-	C-H
1059	1067	1067	C-H
-	1033	1033	C-H
972	977	974	C-N
949	954	951	C-C
896	899	899	O-H
864	856	856	C-H
817	821	821	C-O
806	802	802	O-H
780	791	791	O-H
740	744	742	O-H
709	726	726	C-H
638	644	644	C-C
-	599	599	-
573	583	583	-
545	558	558	-
505	499	499	Metal-O
490	483	483	-
462	-	-	-
423	435	435	-

Fonte: Autoria própria

Com relação a velocidade de adição (10 gotas/min e a 50 gotas/min) do agente alcalinizante ( $\text{NH}_4\text{OH}$ ), se utilizar os espectros de IR como base, não é possível observar diferenças significativas entre os espectros de absorção, pois os espectros para essas amostras são bem semelhantes e apresentam valores bem próximos. Ou seja, o fato de não haver diferença significativa entre os espectros é a confirmação de que a forma de quelação é semelhante independente dos metais.

### 5.1.2 Difractometria de Raios X

Na Figura 6 são apresentados os difratogramas de raios X da 8-HQ, do lantânio, do manganês e dos quelatos de manganês e de lantânio com velocidades de adição 10 got/min e 50 got/min.

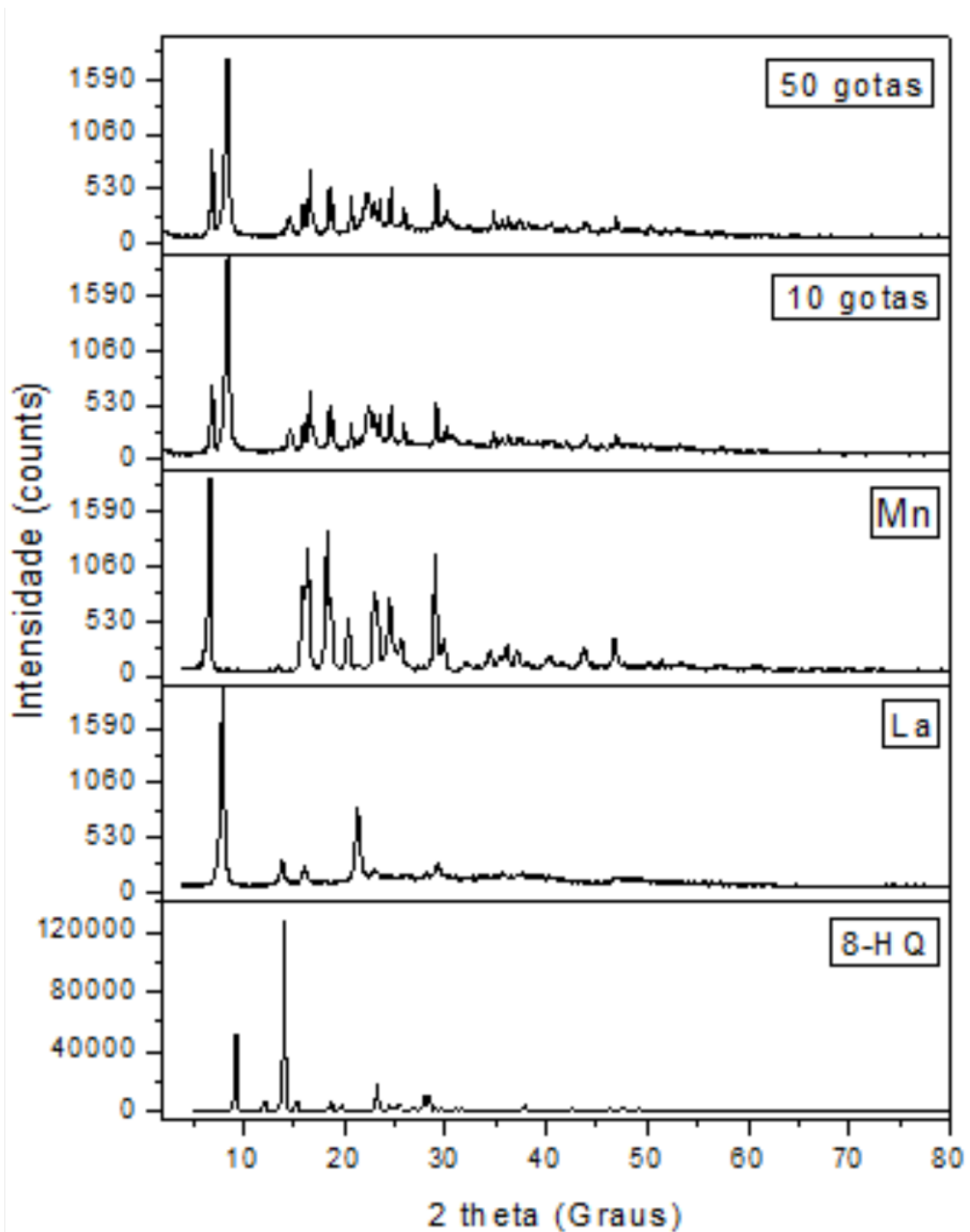


Figura 6 – Difractogramas de raio-X da 8-HQ, do quelato de manganês, do quelato de lantânio e quelatos de Mn e La obtidos a 10 got/min e 50 got/min.

Fonte: Breno Messias da Silva (TCC) (2019).  
Paula Gonçalves Patto dos Santos (ICA) (2019).

A partir da análise da Figura 6, observa-se que as amostras dos quelatos de Mn e La com diferentes velocidades de adição possuem muita semelhança entre si, ambas possuem dois picos bem intensos, um em torno de  $6^\circ$  e outro em  $8^\circ$  de  $2\theta$ . De modo geral, os picos presentes entre  $15^\circ$  e  $30^\circ$  de  $2\theta$ , em ambos difratogramas dos complexos são muito semelhantes, e está presente nos difratogramas dos quelatos e ausente no difratograma da 8-hidroquinolina, indicando que estes picos são característicos de complexos.

Nos bancos de dados de quelatos metálicos com a 8-HQ não existem cartas cristalográficas, por esse motivo não é possível indexá-las a uma carta. No entanto, pode-se comparar os difratogramas dos quelatos com a da 8-HQ para verificar se ocorreu a quelação. Geralmente, quando se faz tal comparação é possível perceber o desaparecimento de alguns picos e o surgimento de novos, especialmente em ângulos menores que  $9,32^\circ$  ( $2\theta$ ) que é o primeiro pico no difratograma da 8-HQ, onde a essa mudança na localização do primeiro pico é característico dos complexos metálicos da 8-HQ. Os picos de difração mais intensos para as amostras dos quelatos localizaram respectivamente em  $2\theta = 6,9^\circ$  e  $8,46^\circ$ , conforme figura 6. Entre  $9^\circ$  e  $14,5^\circ$ , os difratogramas dos complexos não apresentaram picos de difração, mesma região na qual compreende os dois picos mais intensos da 8-HQ em  $9,32^\circ$  e  $14,09^\circ$ , indicativo da ocorrência da reação de complexação.

Na tabela 5 estão dispostos os dados dos picos com as respectivas intensidades relativas identificadas nas amostras.

Tabela 5 – Posições e intensidades dos picos de DRX dos quelatos de Mn e La obtidos a 50 got/min e a 10 got/min e do quelato individual de manganês.

2-theta (deg)	Alturas a 50 got/min	Intensidade (%)	2-theta (deg)	Alturas a 10 got/min	Intensidade (%)	2-theta (deg)	Alturas Mn	Intensidade (%)
6.927	544	49,82	6.945	393	32,97	6.681	1246	100
8.420	1092	100	8.459	1192	100	15.912	511	41,01
14.55	121	11,08	14.610	140	11,75	16.406	541	43,41
15.929	196	17,95	15.985	180	15,1	18.307	881	70,71
16.579	392	35,9	16.611	346	29,03	18.681	425	34,11
18.536	277	25,37	18.540	257	21,56	20.368	314	25,20
18.879	170	15,57	18.910	158	13,26	22.929	464	37,24
20.734	204	18,68	20.71	138	11,58	23.337	307	24,64
22.36	189	17,31	22.445	232	19,46	24.492	418	33,55
23.074	130	11,91	23.068	137	11,49	25.737	159	12,76
23.551	147	13,46	23.539	185	15,52	28.948	714	57,30
24.623	274	25,09	24.647	258	21,64	29.843	182	14,61
25.919	144	13,19	25.920	121	10,15	32.13	39	3,02
29.149	312	28,57	29.128	304	25,5	34.41	93	7,46
30.09	91	8,33	30.027	99	8,31	36.19	105	8,43
34.807	111	10,17	43.917	53	4,45	37.06	89	7,14

35.62	53	4,85	38.02	31	2,49
36.28	82	7,51	40.24	56	4,49
37.226	46	4,21	41.66	20	1,61
40.28	28	2,56	43.77	106	8,51
43.879	62	5,68	46.79	172	13,80
46.936	113	10,35	60.72	17	1,36

Fonte: Paula Gonçalves Patto dos Santos (ICA) (2019).

Para as amostras com velocidade de adição de 10 got/min e 50 got/min não ocorreu grandes modificações na posição dos primeiros picos (mais intensos). Comparando a figura 6 e a tabela 5 é possível identificar que o pico de ambos quelatos observado em 6,9 ( $2\theta$ ) está associado ao quelato de manganês e o pico em 8,4 ( $2\theta$ ) está associado ao quelato de lantânio.

Com relação as diferentes velocidades de adição (10 got/min e 50 got/min) do agente alcalinizante ( $\text{NH}_4\text{OH}$ ) quando comparado no difratograma da Figuras 6 não é possível identificar diferenças significativas entre eles. Indicando que em velocidades diferentes de adição foi possível obter um composto com características estruturais bem semelhantes.

### 5.1.3 Microscopia Eletrônica De Varredura (MEV)

A morfologia dos quelatos metálicos foi investigada por Microscopia Eletrônica de Varredura. A Figura 7, apresenta as imagens obtidas por MEV para a amostra dos quelatos a 10 gotas por minuto e Figura 8, a 50 gotas por minuto, ambas com ampliações de 30kx.

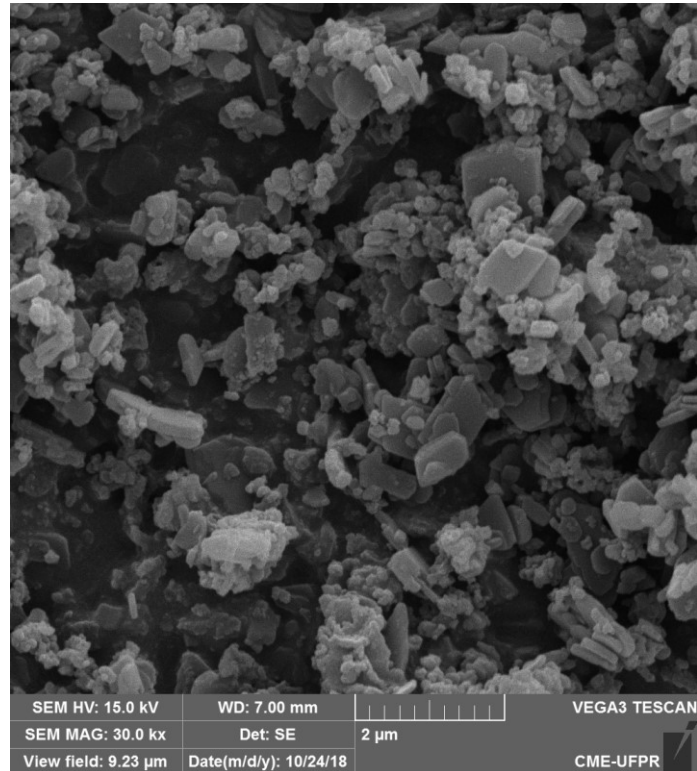


Figura 7 – MEV dos quelatos de Mn e La a 10 got/min.  
Fonte: Aatoria própria (2019).

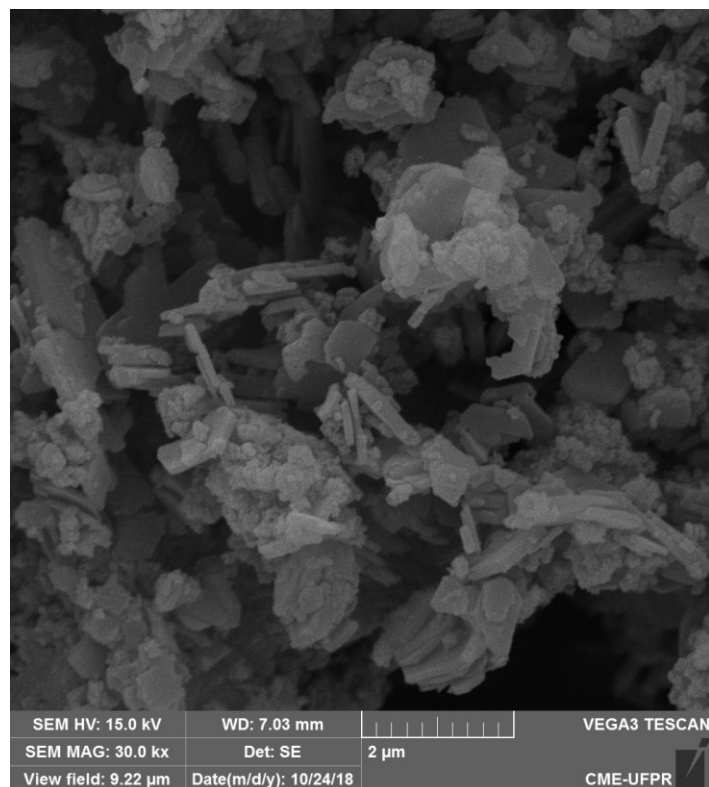


Figura 8 – MEV dos quelatos de Mn e La a 50 got/min.  
Fonte: Aatoria própria (2019).

As Figuras 7 e 8 mostram as micrografias típicas de amostras de quelatos de manganês e lantânio preparadas pelo método de coprecipitação. Verificou-se por



MEV que houve formação de aglomerados e partículas de formas distintas. Isso se deve ao fato de termos dois metais diferentes na formação do coprecipitado. Relacionando a Figura 7 e 8, é possível afirmar a partir das micrografias que a velocidade de adição do agente alcalinizante ( $\text{NH}_4\text{OH}$ ) não apresentou diferenças significativas na forma dos quelatos de manganês e lantânio.

Se compararmos com as figuras isoladas (Mn e La) pode-se constatar que o quelato de lantânio (Figura 9) possui uma forma mais arredondada na forma de bastões e com partículas dispersas. Em contrapartida, analisando-se o quelato de manganês isoladamente (Figura 10) observa-se que o mesmo possui um formato que pode ser comparado a uma flor onde observa-se uma morfologia similar a folhas retangulares, finas e partículas aglomeradas.

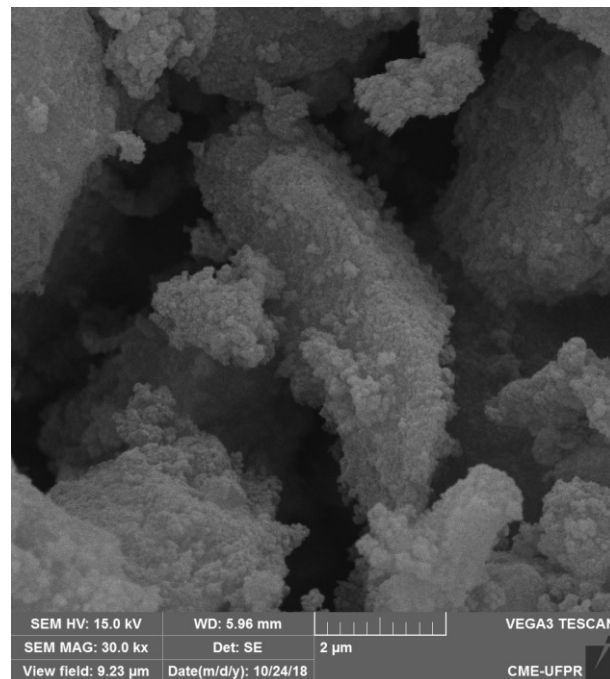


Figura 9 – MEV do quelato de lantânio - 30 kx.  
Fonte: Breno Messias da Silva (TCC) (2019).

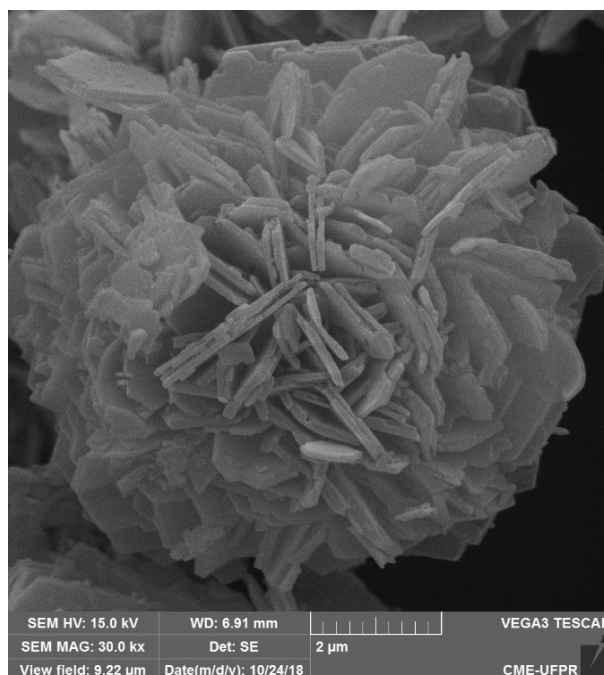


Figura 10 – MEV do quelato de manganês - 30 kx.  
Fonte: Paula Gonçalves Patto dos Santos (ICA) (2019).

#### 5.1.4 Espectrometria De Absorção Atômica (AAS)

A Tabela 6 contém valores experimentais em mg/L de manganês (realizado pela técnica de chama) presentes nas amostras dos complexos sintetizados a 10 gotas por minuto e a 50 gotas por minuto e a Tabela 7 contém valores experimentais em µg/L de lantânio (realizada análise em forno de grafite), ambos obtidos em equipamento de absorção atômica.

Tabela 6 - Dados experimentais da Análise de Espectroscopia de Absorção Atômica para Manganês nos complexos sintetizados a 10 e 50 gotas por minuto.

Amostra	% Mn (teórico)	m Complexo (mg)	AAS (mg/L)	% Mn
10 got/min	6,01	22	5,273	5,99
50 got/min	6,01	21,4	5,153	6,01

Fonte: Autoria própria.

Tabela 7 - Dados experimentais da Análise de Espectroscopia de Absorção Atômica para Lantânio nos complexos sintetizados a 10 e 50 gotas por minuto.

Amostra	% La (teórico)	m Complexo (mg)	AAS (mg/L)	% La
10 got/min	15,19	22	16,08	18,27
50 got/min	15,19	21,4	9,293	10,86

Fonte: Autoria própria.

A constituição esperada para os complexos é  $\text{LaMn}(\text{8HQ})_5 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ , com ambos os metais em proporção de 1:1, sendo assim o percentual teórico de Mn é 6,01% e

de lantânio é 15,19%. Portanto, por meio da análise de absorção atômica para o percentual de Mn, observou-se que as amostras a 10 gotas e a 50 gotas se aproximaram do valor teórico esperado. Em contrapartida, para a análise de La, observou-se que a amostra 10 gotas por minuto teve um percentual acima do esperado (18,27%), o que indica que nesta velocidade de adição houve precipitação preferencial de complexos contendo La e a 50 gotas por minuto teve um percentual abaixo do esperado (10,86%), o que indica que nesta velocidade de adição houve uma precipitação de complexo contendo Mn.

## 5.2 ESTUDO DO COMPORTAMENTO TÉRMICO

### 5.2.1 Análise Térmica

A partir dos quelatos produzidos foi desenvolvido o estudo do comportamento térmico em atmosfera oxidante em razões de aquecimento de 5, 10 e 20 °C min<sup>-1</sup> e em atmosfera de nitrogênio com razão de aquecimento de 10 °C min<sup>-1</sup>.

A Figura 11, apresenta as curvas TGA, DTG e DTA com razão de aquecimento de 5 °C min<sup>-1</sup> e atmosfera de ar sintético para amostra do quelato a 10 gotas por minutos.

Observa-se uma etapa de perda de massa no intervalo de 91,72 a 132,67 °C atribuída à desidratação, representando uma perda de massa de 0,3273 mg ou 4,418%. Esse fenômeno é endotérmico com pico na curva DTA em 116,32 °C. Entre 313,35 e 378,32 °C observa-se perda de massa de 4,504 mg ou 60,79% e pode ser atribuído à decomposição oxidativa do composto desidratado, com um pico exotérmico na curva DTA em 370,55 °C.

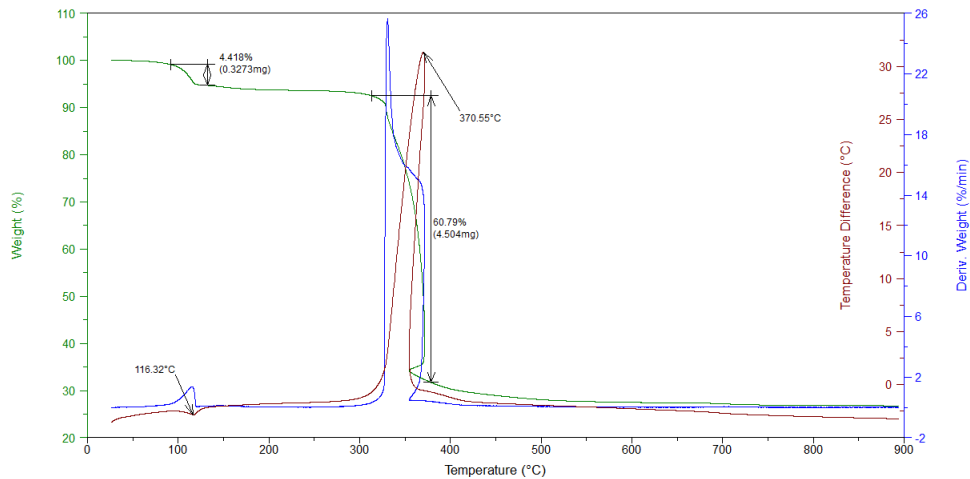


Figura 11 – Curvas TGA, DTG e DTA à 5 °C min<sup>-1</sup> em ar da amostra 10 got/min.  
Fonte: Autoria própria (2019).

A Figura 12, apresenta as curvas TGA, DTG e DTA para amostra sintetizada 10 gotas por minutos e analisada com razão de aquecimento de 10 °C min<sup>-1</sup> em atmosfera de ar sintético.

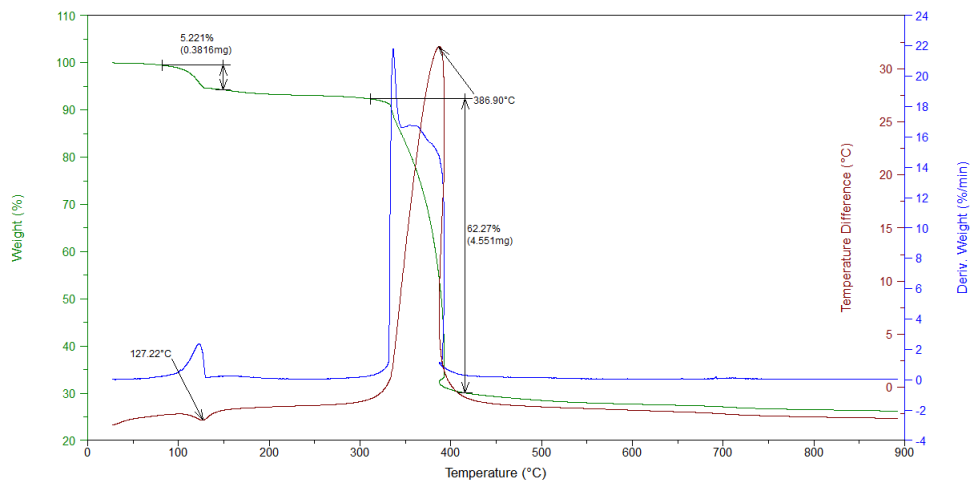


Figura 12 – Curvas TGA, DTG e DTA à 10 °C min<sup>-1</sup> em ar da amostra 10 got/min.  
Fonte: Autoria própria (2019).

A primeira etapa com perda de 0,3816 mg ou 5,221% e registrada entre 80,91 e 149,92 °C e é atribuída à desidratação do quelato, com pico endotérmico na curva DTA em 127,22 °C. A segunda etapa de perda significativa ocorre entre 310,63 a 416,86 °C. Observando-se a curva DTG é possível identificar que ocorreu uma perda de massa de 4,551 mg ou 62,27 % e com os picos exotérmicos na DTA em 127,22 e 386,90 °C. Essa perda de massa pode-se atribuir à decomposição oxidativa do composto anidro.

A Figura 13, apresenta as curvas TGA, DTG e DTA para amostra a 10 gotas por minuto e submetida a análise térmica com razão de aquecimento de  $20\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$  e atmosfera de ar sintético.

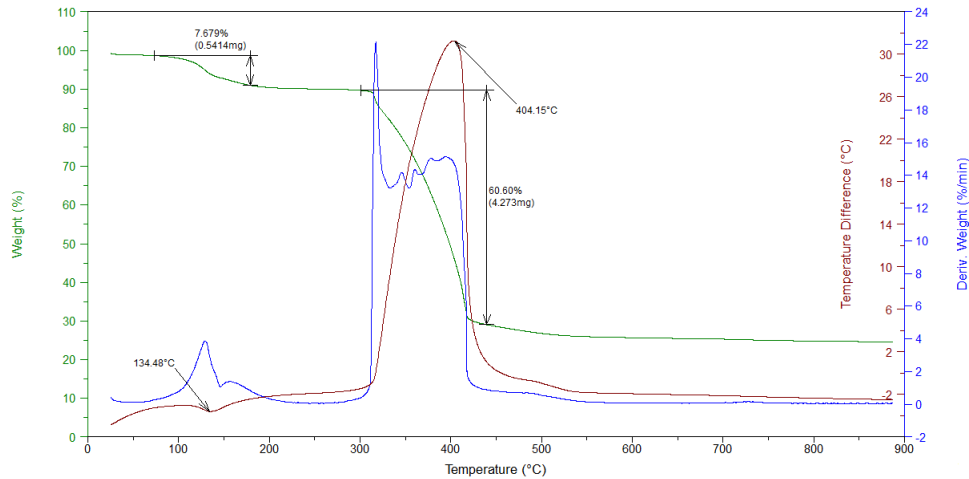


Figura 13 – Curvas TGA, DTG e DTA à  $20\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$  em ar da amostra 10 got/min  
Fonte: Autoria própria (2019).

Na faixa de  $73,65$  a  $180,79\text{ }^{\circ}\text{C}$  teve uma perda de massa de  $0,5414\text{mg}$  ou  $7,679\%$ . Pode-se relacionar essa variação na massa com a desidratação do quelato, uma vez que o fenômeno ocorreu absorvendo energia, o que é evidenciado na curva DTA com um pico endotérmico em  $134,48\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Uma segunda etapa é observada em torno de  $300,64$  a  $440,67\text{ }^{\circ}\text{C}$ . A variação de massa foi de  $4,273\text{ mg}$  ou  $60,60\%$  com um pico exotérmico na curva DTA em  $404,15\text{ }^{\circ}\text{C}$  que é atribuído a decomposição oxidativa do composto livre de água.

A Figura 14, apresenta as curvas TGA, DTG e DTA para amostra do quelato a 50 gotas por minuto e submetida a análise térmica na razão de aquecimento de  $5\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$  e em atmosfera de ar.

Observa-se que na faixa de  $80,91$  a  $132,06\text{ }^{\circ}\text{C}$  uma perda de massa de  $0,3114\text{ mg}$  ou  $4,578\%$  que é referente a perda de água que é evidenciada pelo pico endotérmico na DTA em  $114,51\text{ }^{\circ}\text{C}$ . A segunda etapa ocorre entre  $277,03$  a  $488,40\text{ }^{\circ}\text{C}$  com perda de  $4,438\text{ mg}$  ou  $65,25\%$  com pico exotérmico na curva DTA  $358,75\text{ }^{\circ}\text{C}$  que é referente a decomposição oxidativa do composto anidro.

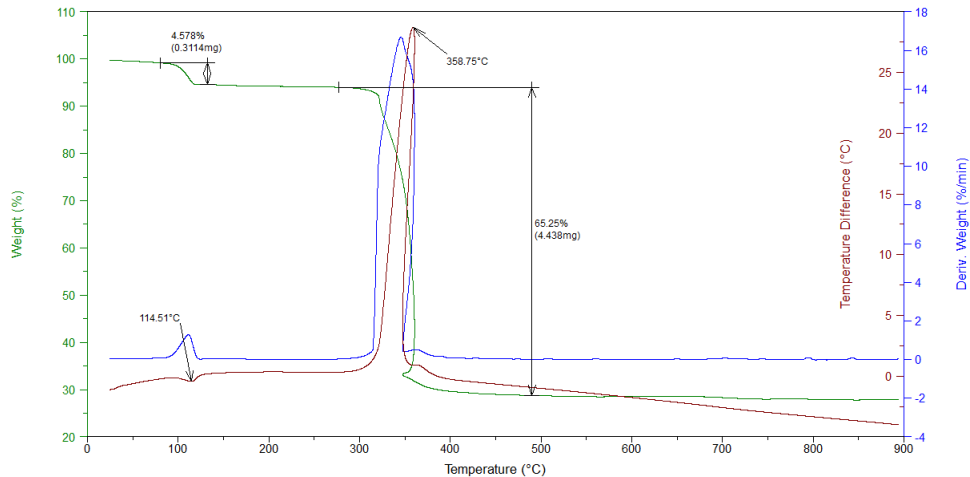


Figura 14 – Curvas TGA, DTG e DTA à 5 °C min<sup>-1</sup> em ar da amostra 50 got/min.  
Fonte: Autoria própria (2019).

A Figura 15, apresenta as curvas TGA e DTA para amostra a 50 gotas por minuto e submetida a análise térmica na razão de aquecimento de 10 °C min<sup>-1</sup> em atmosfera de ar sintético.

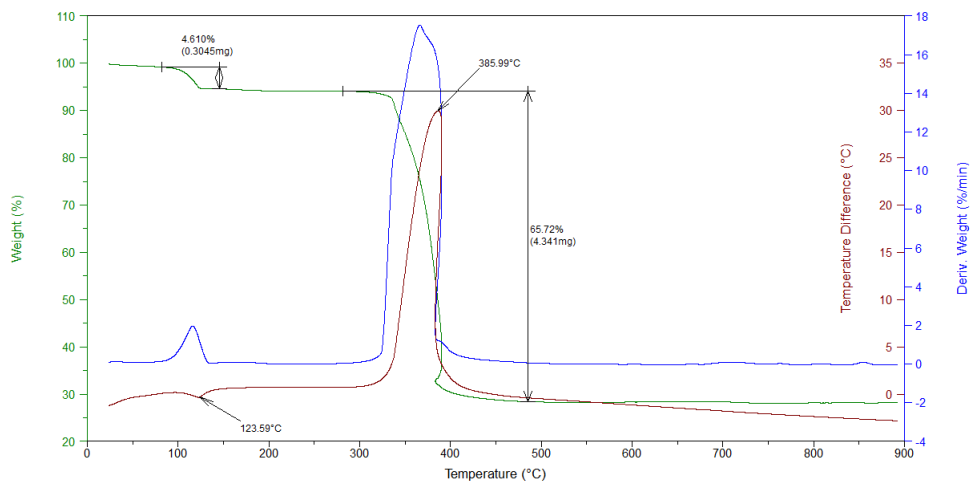


Figura 15 – Curvas TGA, DTG e DTA à 10 °C min<sup>-1</sup> em ar da amostra 50 got/min.  
Fonte: Autoria própria (2019).

Observa-se uma perda de massa de 0,3045 mg ou 4,610% na faixa de 83,64 a 145,38 °C que é atribuída a perda de água com pico endotérmico na curva DTA em 123,59 °C. A segunda etapa ocorre entre 282,48 a 485,86 °C com uma perda de 4,341 mg ou 65,72%. Observa-se na curva DTA um pico exotérmico em 385,99 °C que se refere a decomposição oxidativa do composto anidro.

A Figura 16, apresenta as curvas TGA e DTA para amostra a 50 gotas por minuto e submetida a análise térmica na razão de aquecimento de  $20\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$  em atmosfera de ar sintético.

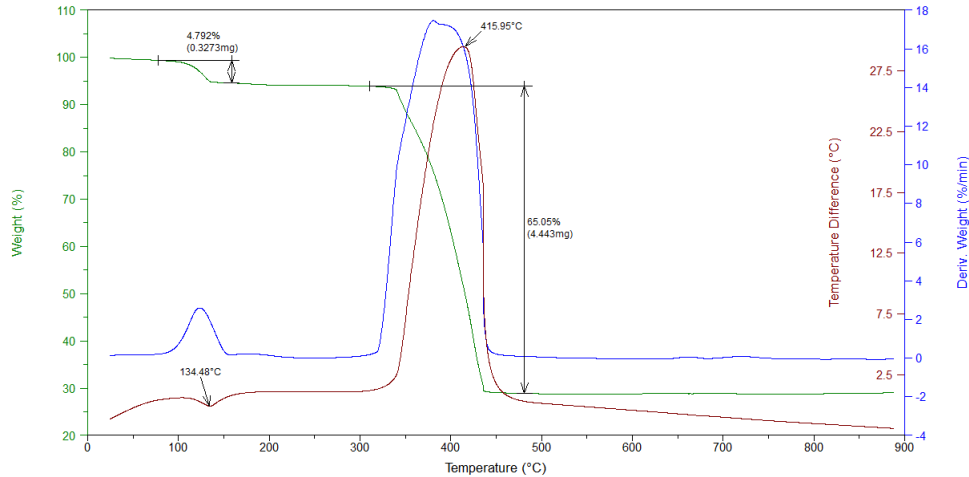


Figura 16 – Curvas TGA, DTG e DTA à  $20\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$  em ar da amostra 50 got/min.  
Fonte: Autoria própria (2019).

Observa-se uma perda de massa de 0,3273 mg ou 4,792% na faixa de 89,37 à 160,42  $^{\circ}\text{C}$  com pico exotérmico na curva DTA 134,48  $^{\circ}\text{C}$  que é referente a perda de água. A segunda etapa entre 310,52 a 490,77  $^{\circ}\text{C}$  com perda de 4,443 mg ou 65,05% com pico exotérmico na DTA em 415,95  $^{\circ}\text{C}$ .

Pela análise das curvas é possível verificar que ocorrem duas etapas de perda de massa com picos na DTA. O primeiro pico da curva DTA, foi associado a saída de água, em todas as amostras, conforme se aumenta a taxa de aquecimento, observa-se que ocorre um deslocamento do pico para temperaturas maiores.

As Figuras 17 e 18, apresentam as curvas TGA e DTA para as amostras sintetizada a 10 gotas por minuto e a 50 gotas por minuto quando submetidas a análise térmica na razão de aquecimento de  $10\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$  e sob atmosfera de nitrogênio.

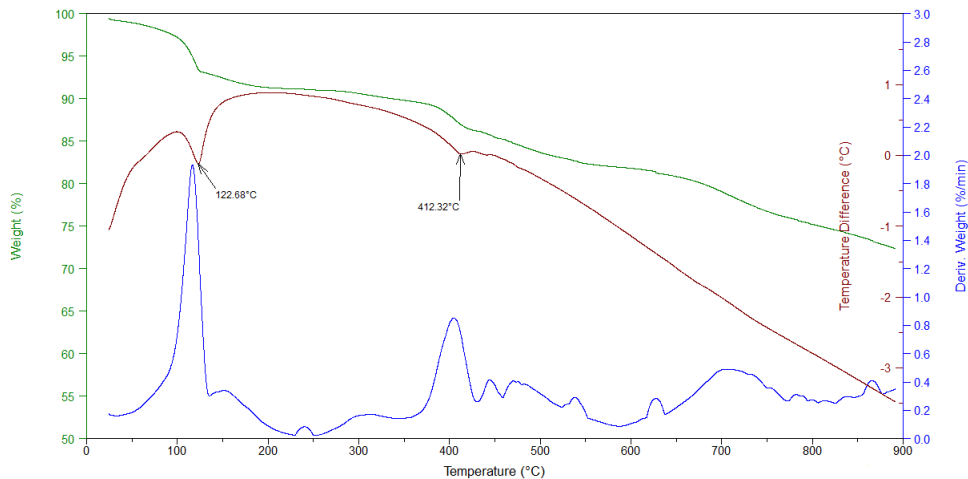


Figura 17 - Curvas TGA, DTG e DTA à  $10\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$  em  $\text{N}_2$  da amostra 10 got/min.  
Fonte: Autoria própria (2019).

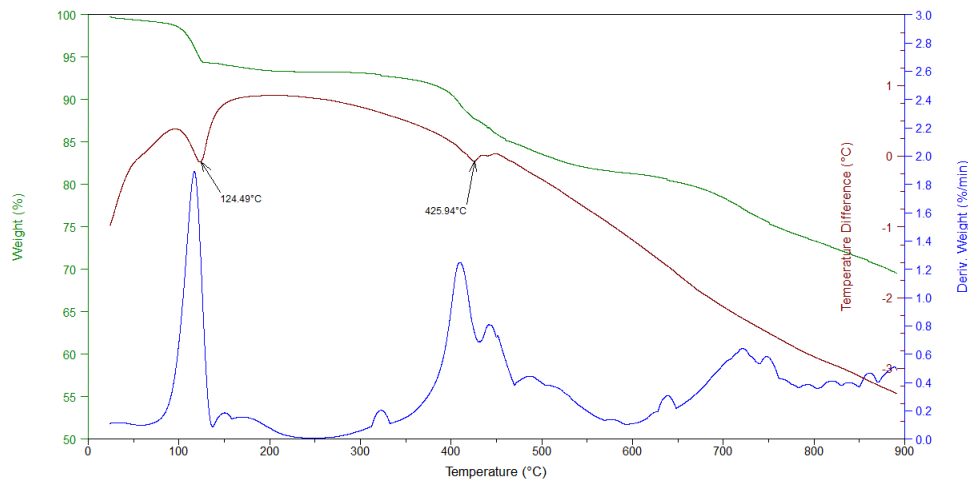


Figura 18 – Curvas TGA, DTG e DTA à  $10\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$  em  $\text{N}_2$  da amostra 50 got/min.  
Fonte: Autoria própria (2019).

A decomposição em atmosfera de nitrogênio é diferente da decomposição em ar sintético, observa-se que em atmosfera de nitrogênio a decomposição não foi completa até a temperatura estudada. Na curva DTA observa-se um pico exotérmico em  $122,68\text{ }^{\circ}\text{C}$  para a amostra a 10 gotas por minuto e  $124,49\text{ }^{\circ}\text{C}$  para a amostra a 50 gotas por minuto. Esse pico foi relacionado a perda de água. E um pico exotérmico a  $412,32\text{ }^{\circ}\text{C}$  para a amostra 10 gotas por minuto e um  $425,94\text{ }^{\circ}\text{C}$  para a amostra a 50 gotas por minuto onde ambos estão relacionados a decomposição do composto anidro.



A Figura 19, apresenta as curvas TGA com razão de aquecimento de 5, 10 e 20 °C min<sup>-1</sup> em atmosfera de ar sintético para amostra do quelato a 10 gotas por minutos.

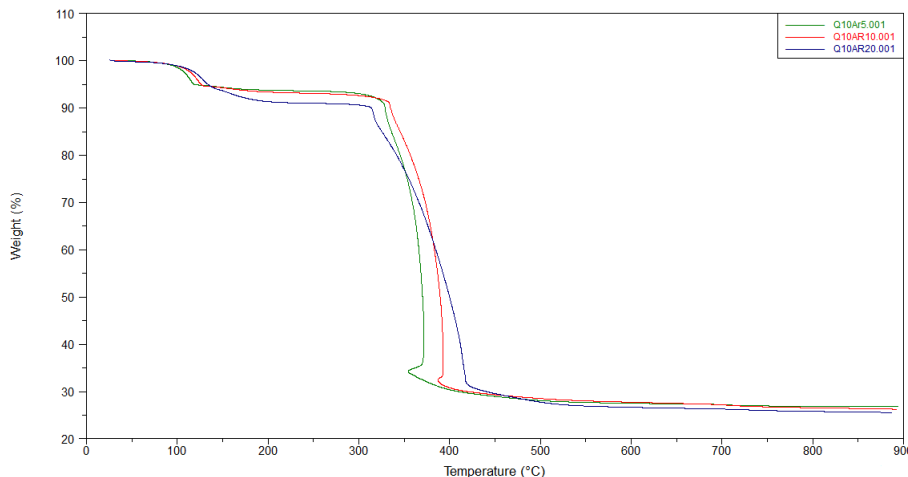


Figura 19 – Curvas TGA a 5, 10 e 20 °C min<sup>-1</sup> (10 got/min).  
Fonte: Autoria própria (2019).

De acordo com a Figura 19, pode-se perceber que, ao fim do aquecimento, restam aproximadamente 30% da massa inicial utilizada. Isso significa que 70% da massa do sólido obtido antes da calcinação trata-se de matéria orgânica e água oriundas das etapas de síntese que, após todas as etapas de decomposição, foram desprendidas do material. Para cada razão de aquecimento, notam-se perfis de decomposição semelhantes.

A primeira etapa de decomposição, que tem início em torno de 100 °C, está diretamente relacionada com a dessorção de água do material, resultando na liberação de monóxido de carbono e água. A segunda etapa, em torno de 320 °C a 450 °C está associada à decomposição oxidativa do composto anidro.

A Figura 20, apresenta as curvas TGA com razão de aquecimento de 5, 10 e 20 °C min<sup>-1</sup> e atmosfera de ar sintético para amostra do quelato a 50 gotas por minutos.

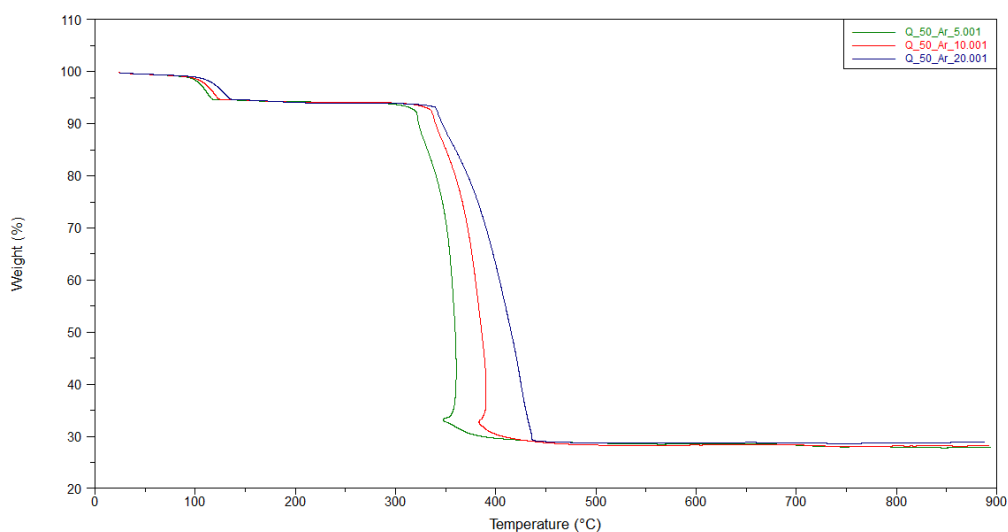


Figura 20 – Curvas TGA á 5, 10 e 20 °C min<sup>-1</sup> (50 got/min).  
Fonte: Autoria própria (2019).

Com base na figura 20, observa-se que ao fim do aquecimento, restam apenas 30% da massa inicial utilizada. Sendo que, 70% da massa do sólido obtido antes da calcinação trata-se de matéria orgânica e água provenientes da síntese e que, foram desprendidas do material, a decomposição. Razão de aquecimento, provavelmente, não altera o mecanismo de decomposição térmica como observado no comportamento térmico das curvas TGA.

A primeira etapa de decomposição, que tem início em torno de 100 °C, está diretamente relacionada com a dessorção de água do material, seguido pela oxidação de espécies citrato livres, resultando na liberação de monóxido de carbono e água. A segunda etapa, em torno de 320 °C a 450 °C está associada a decomposição oxidativa do anidro.

Na Figura 21 são apresentadas as curvas TGA das amostras a 10 e a 50 gotas por minuto sob atmosfera de ar sintético e em diferentes razões de aquecimento.

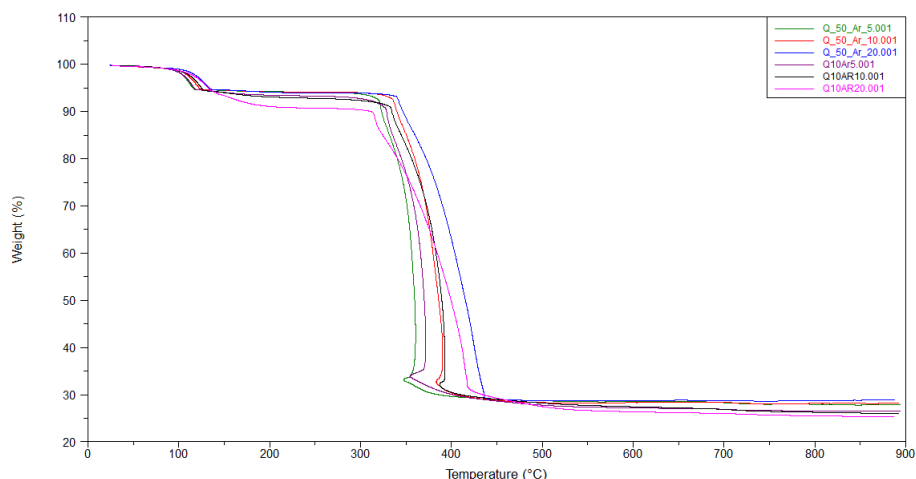


Figura 21 – Curvas TGA 5, 10 e 20 °C min<sup>-1</sup> (10 e 50 got/min).  
Fonte: Autoria própria (2019).

Com base na Figura 21, é possível perceber que em todas as razões de aquecimento a decomposição foi completa e que a velocidade de adição, não alterou a formação de produtos distintos. Observa-se ainda, que os quelatos sintetizados a 10 gotas por minutos são tão instáveis na perda de massa quanto aqueles sintetizados em 50 gotas por minuto. Além disso, é possível observar que em ambos quelatos ocorreram pequenas variações de massa após a decomposição final do quelato.

### 5.3 CARACTERIZAÇÃO DO ÓXIDO EM DIFERENTES TEMPERATURAS

#### 5.3.1 Difratometria de Raios X

Após a calcinação os óxidos obtidos foram analisados por difratometria de raios X. As figuras 22 e 23, referem-se aos difratogramas obtidos para as amostras a 10 gotas por minuto e a 50 gotas por minuto em temperaturas de 400 °C, 500 °C, 600 °C, 700 °C, 800 °C, 900 °C e 1000 °C.

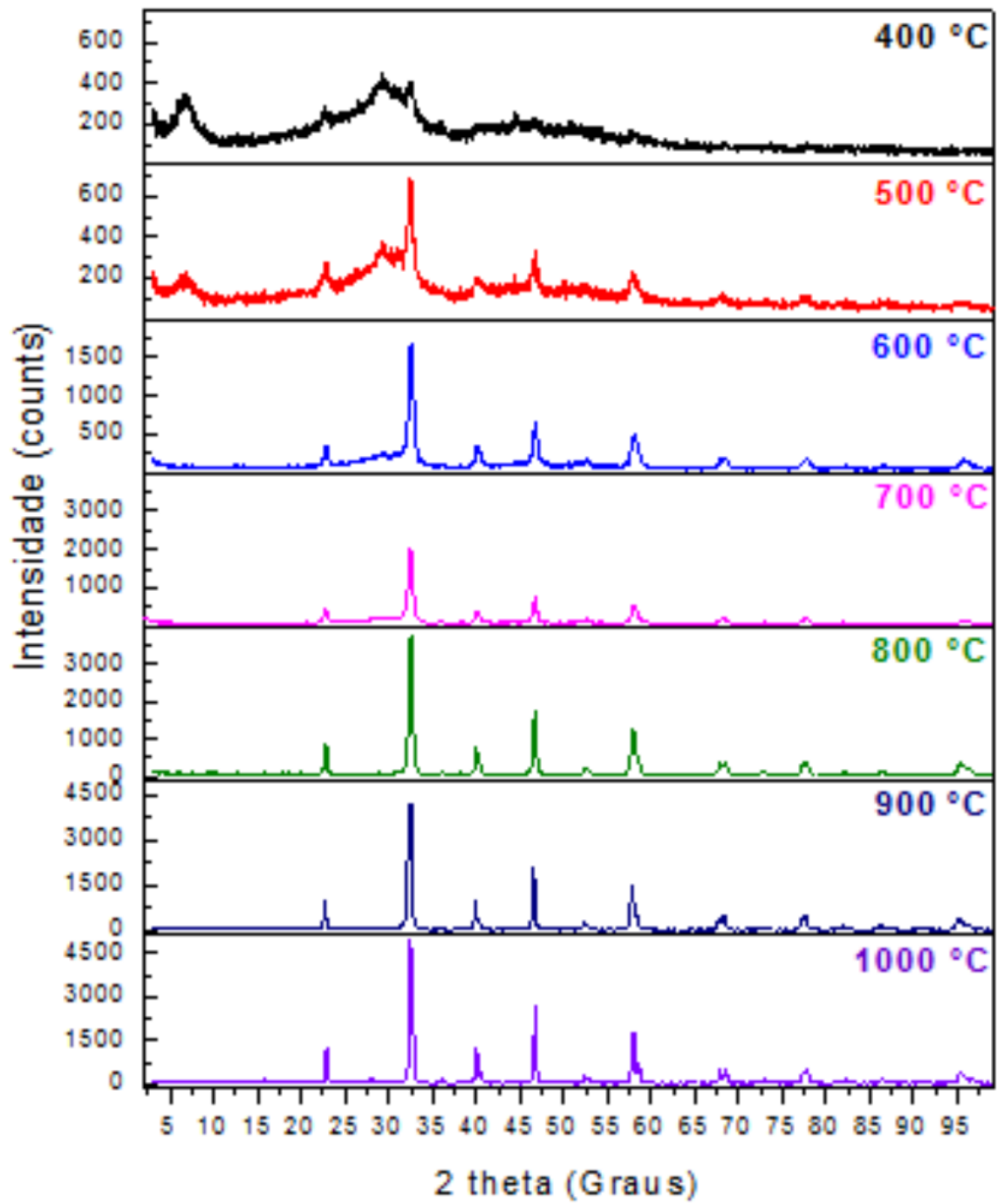


Figura 22 – Difratogramas de raios X das amostras sintetizadas a 10 got/min.  
Fonte: Autoria própria (2019).

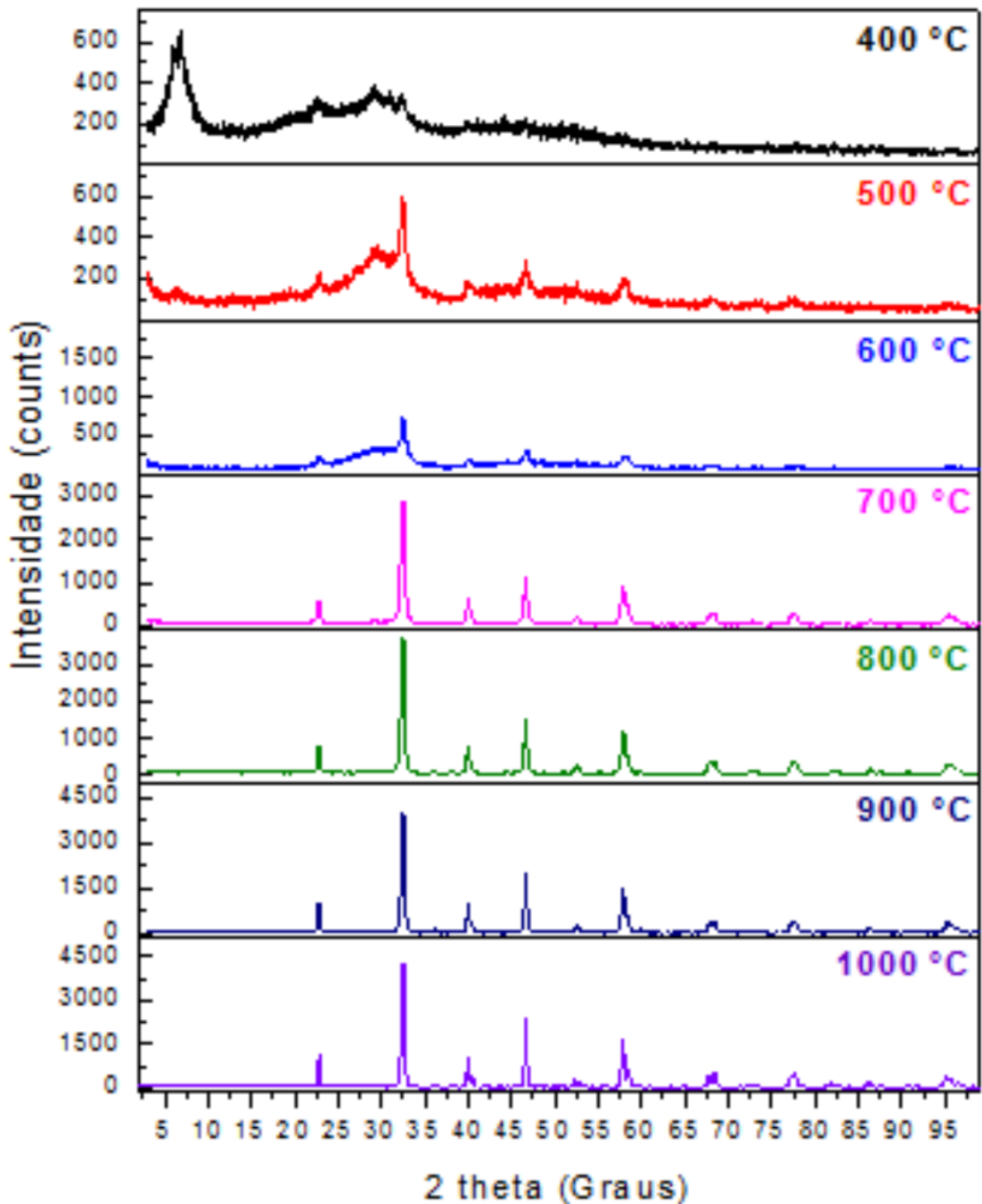


Figura 23 – Difratogramas de raios X das amostras sintetizadas a 50 got/min.  
Fonte: Autoria própria (2019).

Observando as Figuras 22 e 23 fica nítido que com o aumento da temperatura forma-se a  $\text{LaMnO}_3$ . No entanto, ao passo que ocorre uma elevação da temperatura são observados picos mais nítidos e característicos.

Todas as amostras calcinadas apresentaram picos de difração característicos da  $\text{LaMnO}_3$  cuja estrutura cristalina é do tipo perovskita. A proporção de Mn/La na manganita é de 1:1 e se considerou essa estequiometria nos cálculos para a síntese, em todos os difratogramas formou-se a manganita de lantânio.

A partir da análise da figura 24, e por meio das indexações realizadas com a carta cristalográfica ICSD (01-089-2470) para a amostra sintetizada a 10 gotas por minuto e a carta cristalográfica ICSD (00-054-1275) para amostra a 50 gotas, é possível identificar a maioria dos picos característicos da  $\text{LaMnO}_3$  em ambas amostras, porém com maior intensidade em  $2\theta = 32^\circ$  que indica um pico característico da fase perovskita.

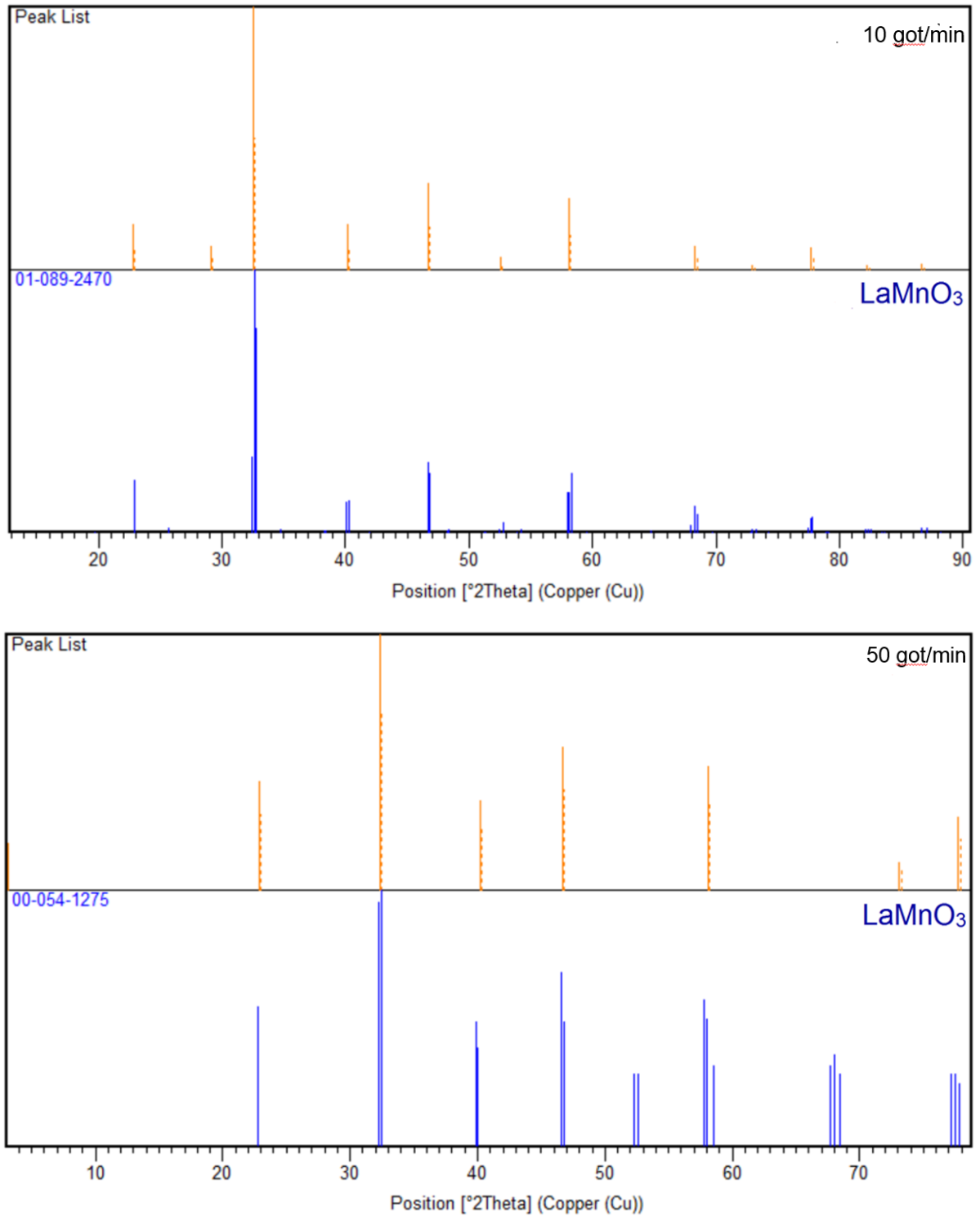


Figura 24 – Difractogramas de raios X das amostras sintetizadas a 10 e 50 got/min a 600 °C.

Fonte: Hauback, B.C. (1996)

Slobodin, B. (2001)

A partir da análise da figura 25, e por meio das indexações realizadas com a carta cristalográfica ICSD (01-086-1225) para a amostra sintetizada a 10 gotas por minuto e a carta cristalográfica ICSD (00-051-1514) para amostra a 50 gotas, é possível identificar a maioria dos picos característicos da  $\text{LaMnO}_3$  em ambas amostras, porém com maior intensidade em  $2\Theta = 32^\circ$  que indica um pico característico do óxido.

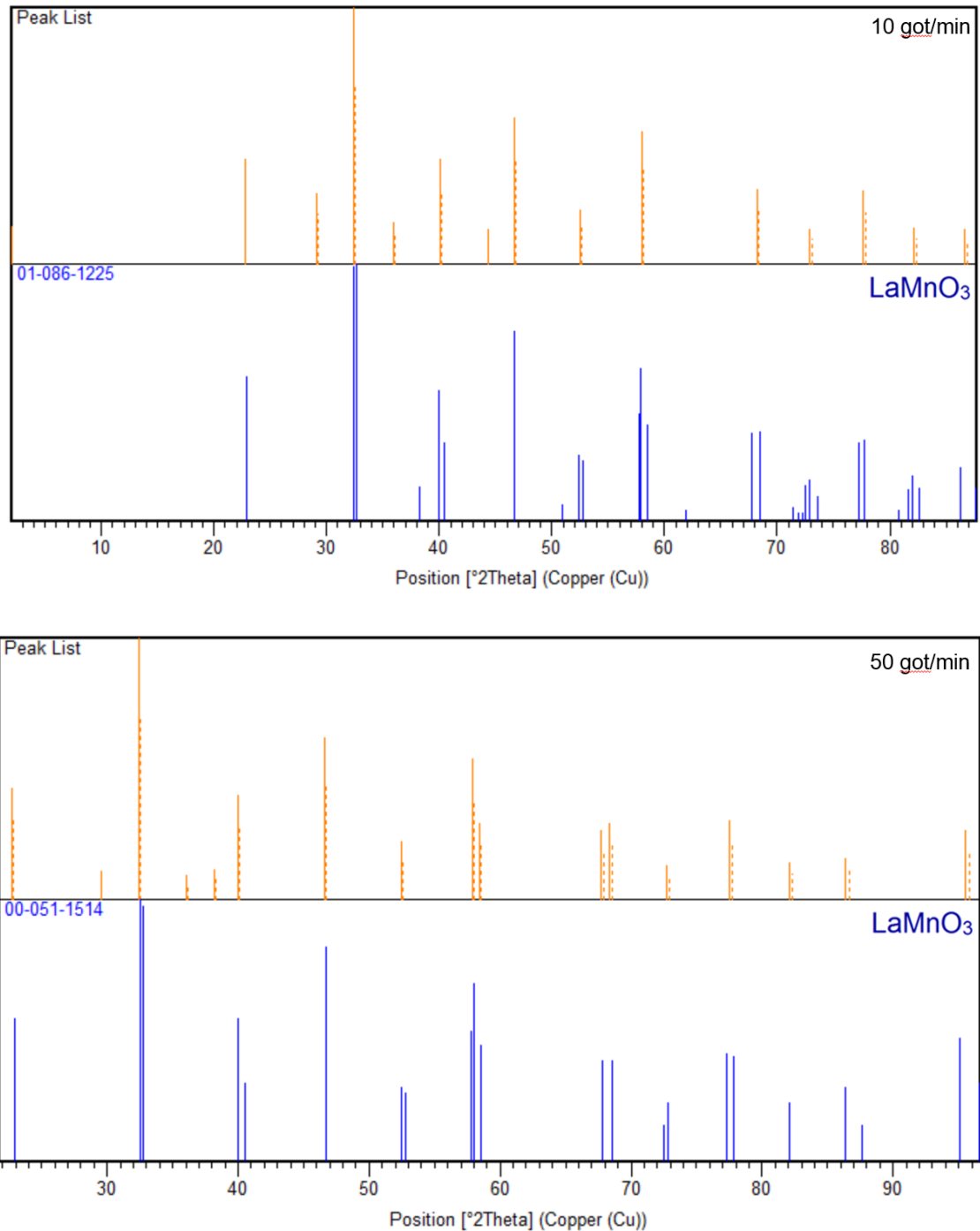


Figura 25 – Difratoogramas de raios X das amostras sintetizadas a 10 e 50 got/min a  $700^\circ\text{C}$ .  
Fonte: Cheetham, A.K. (1996).  
Kuz'micheva, G. (1999).



A partir da análise da figura 26, e por meio das indexações realizadas com a carta cristalográfica ICDD (00-050-0297) para a amostra sintetizada a 10 gotas por minuto e a carta cristalográfica ICDD (00-051-1514) para amostra a 50 gotas, é possível identificar muitos picos característicos da  $\text{LaMnO}_3$ , em ambas amostras, indicando a formação do óxido.

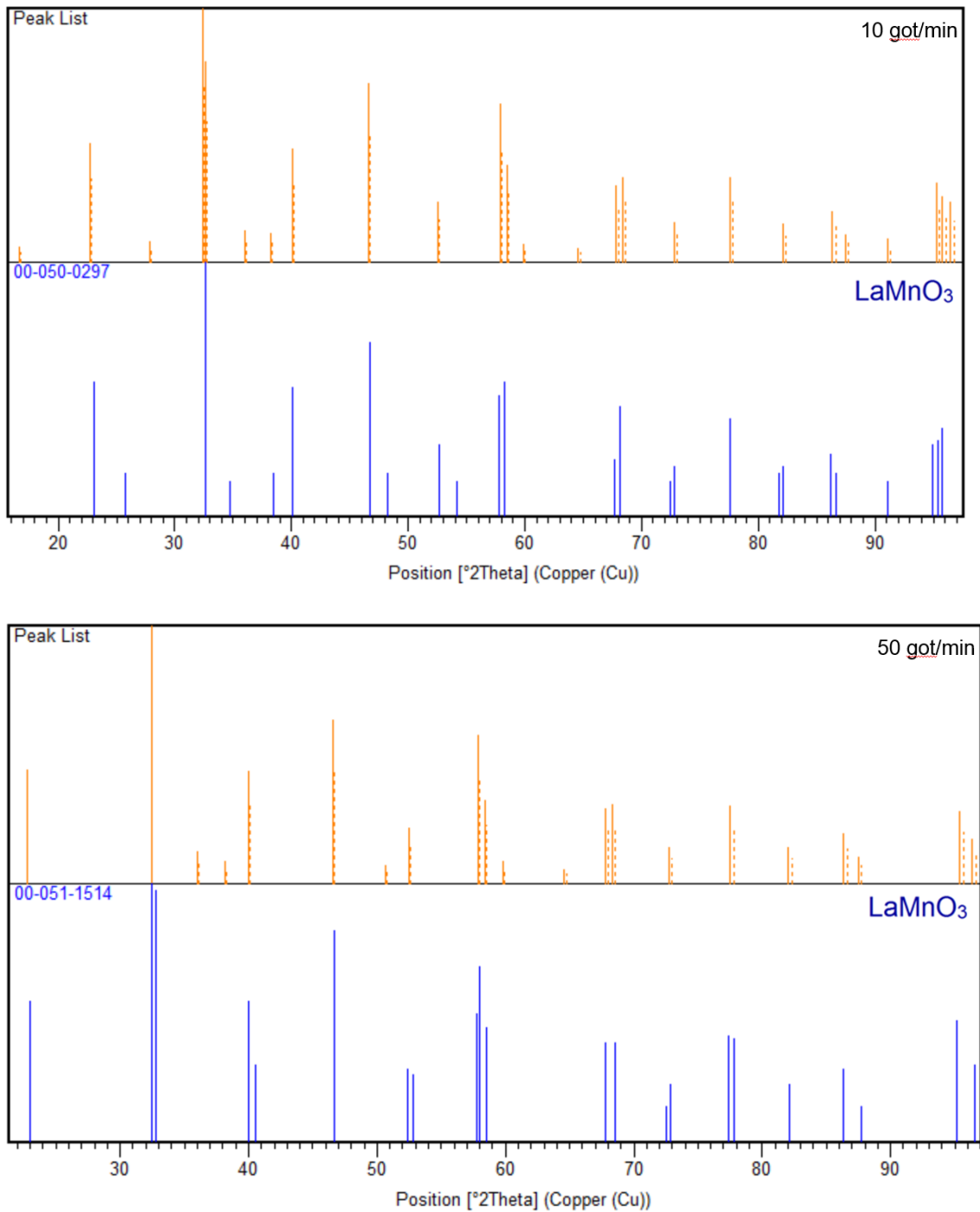


Figura 26 – Difractogramas de raios X das amostras sintetizadas a 10 e 50 got/min a 800 °C.  
Fonte: Alonso, J. (1998).  
Kuz'micheva, G. (1999).

A partir da análise da figura 27, e por meio das indexações realizadas com a carta cristalográfica ICDD (01-089-2470) para a amostra sintetizada a 10 gotas por minuto e a carta cristalográfica ICDD (00-050-0299) para amostra a 50 gotas, é possível identificar, em ambas as amostras, que a maioria dos os picos característicos da  $\text{LaMnO}_3$  estão presentes, indicando a formação do óxido.

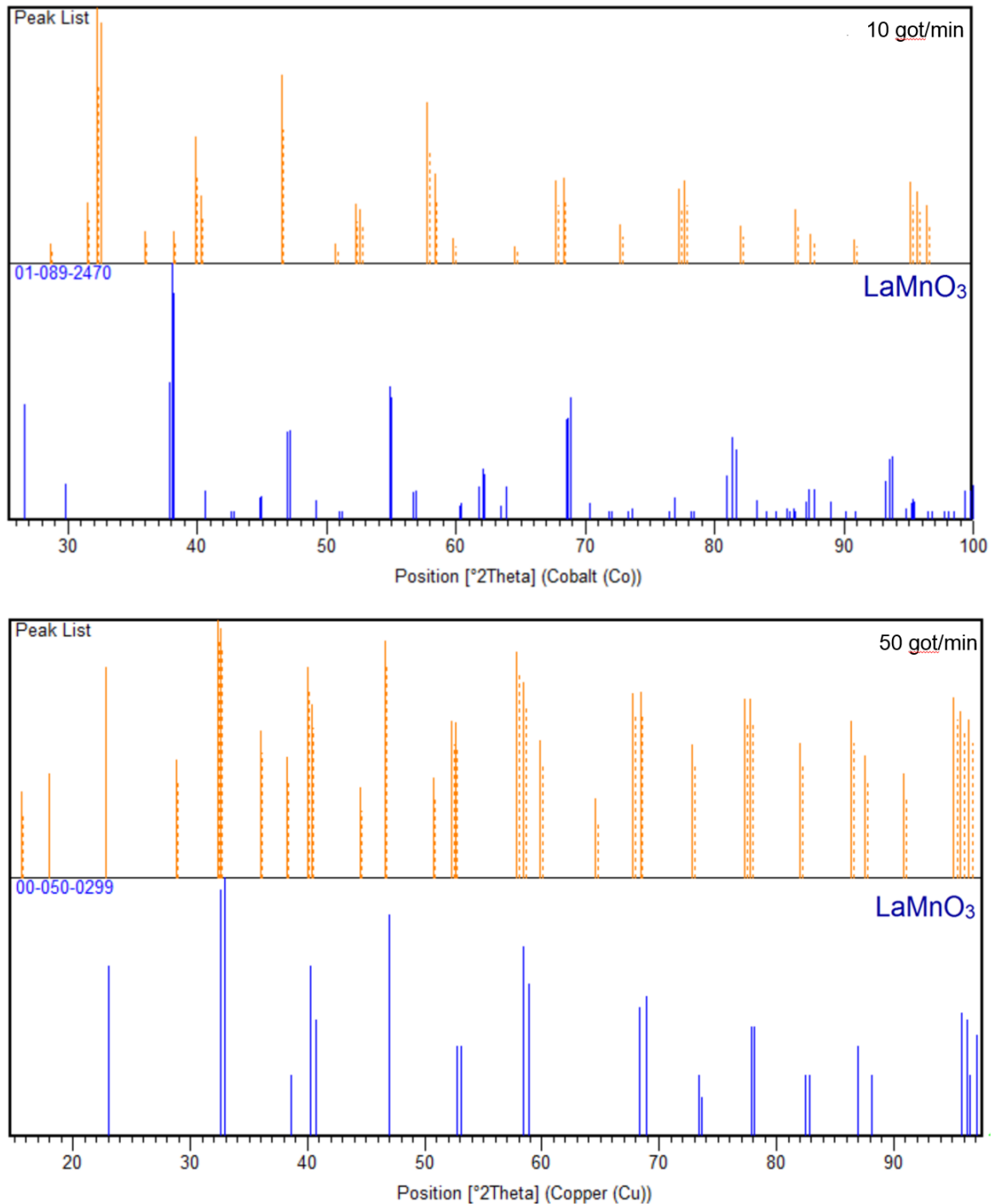


Figura 27 – Difractogramas de raios X das amostras sintetizadas a 10 e 50 got/min a 900 °C.

Fonte: Hauback, B.C. (1996).

Alonso, J. (1998).

A partir da análise da figura 28, e por meio das indexações realizadas com a carta cristalográfica ICDD (00-050-0299) para ambas amostras, é possível identificar, que nos dois difratogramas os picos mais intensos e característicos da  $\text{LaMnO}_3$  estão presentes, indicando a formação do óxido.

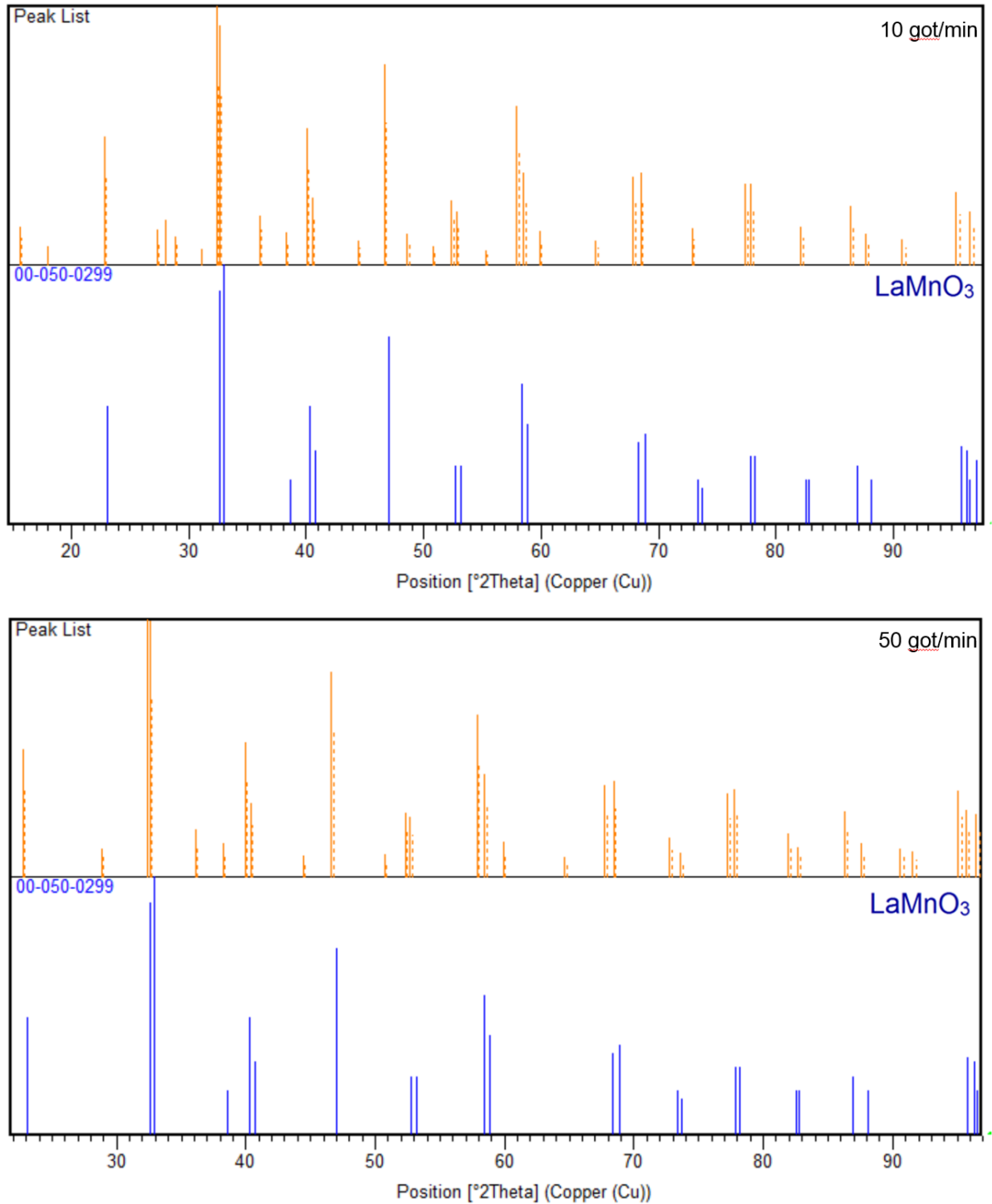


Figura 28 – Difratogramas de raios X das amostras sintetizadas a 10 e 50 got/min a 1000 °C.  
Fonte: Alonso, J (1998).

A partir da análise das Figuras 24 a 28, é possível identificar em todos os difratogramas um pico em  $2\theta = 32^\circ$  que indica um pico característico da fase perovskita.

É possível observar nos difratogramas que quanto maior a temperatura de calcinação, maior é a quantidade de picos característicos da  $\text{LaMnO}_3$ , na temperatura de  $600^\circ\text{C}$  é possível identificar apenas um pico intenso em  $2\theta = 32^\circ$  e a ausência dos outros picos característicos da  $\text{LaMnO}_3$ . Entretanto, acima de  $700^\circ\text{C}$  é possível observar um maior número de picos intensos e característicos da  $\text{LaMnO}_3$ . Se compararmos os difratogramas com as Figuras 22 e 23, verifica-se que com o aumento da temperatura, aumentou a cristalinidade do material, pois os picos ficaram mais nítidos e com intensidade maior.

Com isso, foram realizadas estimativas do tamanho do cristalito das amostras sintetizadas nas variadas temperaturas de obtenção, por intermédio da fórmula de Scherrer que está representada pela Equação 2.

$$d = \frac{0,94 \lambda}{\text{FWHM} \cos \theta} \quad (10)$$

Onde:  $d$  representa o tamanho do cristalito;  $\lambda$  o comprimento de onda incidente; FWHM a largura em meia altura do pico mais intenso e  $\theta$  o Ângulo de Bragg ( $16^\circ$ );

A Tabela 8 apresenta os valores estimados do tamanho dos cristalitos das amostras sintetizadas a 10 e a 50 gotas por minuto em suas respectivas temperaturas de obtenção.

Tabela 6 – Tamanho do cristalito em função do aumento de temperatura.

Temperatura ( $^\circ\text{C}$ )	Tamanho do cristalito (nm)	
	10 got/min	50 got/min
700	14,2	14,9
800	20,4	16,9
900	27,9	26,3
1000	41,6	39,0

Com o aumento da temperatura percebeu-se aumento da cristalinidade, pois os picos ficaram mais nítidos, estreitos e com intensidade maior. Na Figura 29 é comparado o tamanho dos cristalitos em função do aumento da temperatura e a velocidade de adição do agente alcalinizante ( $\text{NH}_4\text{OH}$ ).

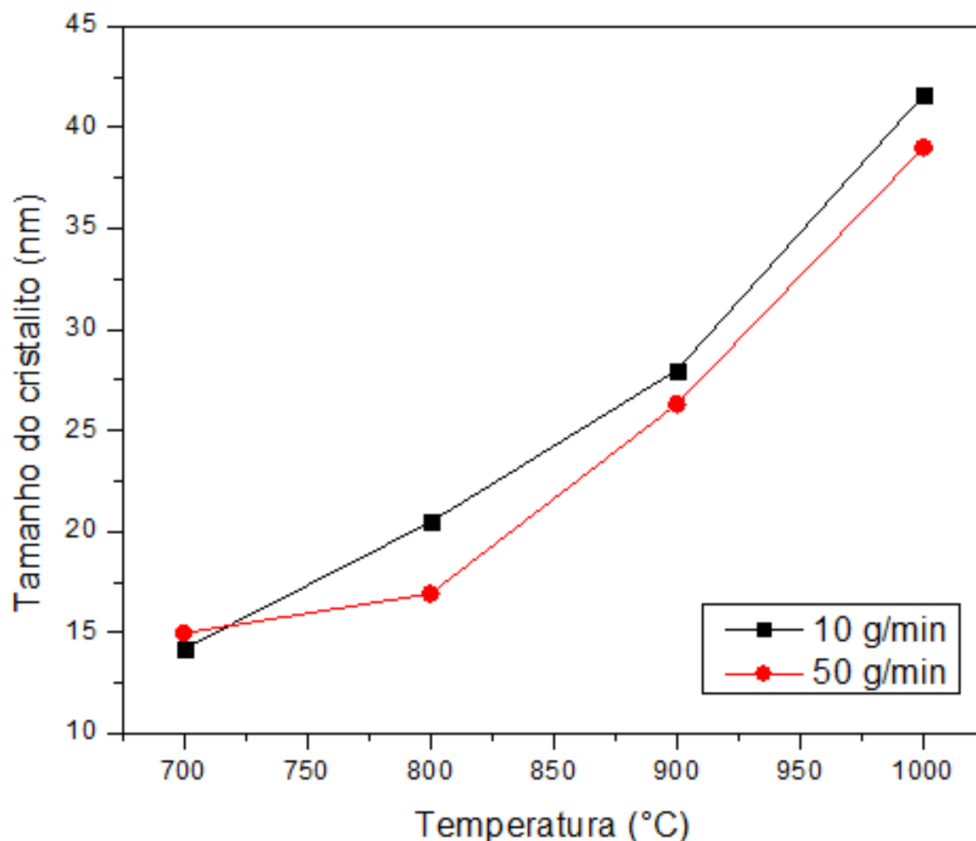


Figura 29 – Tamanho do cristalito em função da temperatura.  
Fonte: Autoria própria (2019).

Com base na Figura 29, percebe-se que o aumento da temperatura proporciona um acréscimo no tamanho dos cristalitos e em relação a velocidade de adição de  $\text{NH}_4\text{OH}$  observa-se que os compostos sintetizados em diferentes velocidades (10 gotas/min e 50 gotas/min) tem praticamente o mesmo tamanho de cristalito.

Conclui-se que a formação da  $\text{LaMnO}_3$  por meio da decomposição térmica de quelatos é possível, no entanto, para obtenção do composto puro depende da temperatura final de calcinação. Além do mais, o método mostrou-se ser capaz de produzir partículas relativamente pequenas mesmo em temperaturas elevadas, como por exemplo, na temperatura de 1000 °C o tamanho do cristalito foi de 41,6 nm e 39,0 nm para as amostras 10g/min e 50 g/min respectivamente, sendo que em outras metodologias como método polimérico obtiveram partículas com tamanho próximo de 110 nm no trabalho de Gharagozlou, et al., (2009) quando calcinado em 700 °C, 80 nm no trabalho de Swatsitang, et al., (2016) quando calcinado em 800 °C e pelo método de co-precipitação próximo de 120 nm no trabalho de Hosni, et., (2017).

### 5.3.2 Espectroscopia De Energia Dispersiva (EDS)

A tabela 9 mostra as análises composicionais realizadas por EDS nas amostras de 10 gotas por minuto e 50 gotas por minuto termicamente tratadas a 400 °C, 500 °C, 600 °C, 700 °C, 800 °C, 900 °C e 1000 °C. Os elementos La, Mn e O detectados são provenientes do pó das amostras de manganita de lantânio. A estequiometria utilizada na preparação das soluções precursoras segue a razão La: Mn tal que 1:1. No entanto, as porcentagens dos elementos não obedecem rigorosamente a estequiometria da solução de partida, ou seja, é possível observar que há uma pequena deficiência de lantânio nas amostras e excesso de manganês de aproximadamente 1 a 2%. Exceto para as amostras sintetizadas a 10 gotas por minuto e obtidas em 900 °C e 1000 °C, essas duas amostras apresentam-se com um excesso de lantânio e deficiência de manganês em apenas 0,32 % e 0,75 %.

Tabela 7 – Porcentagem dos elementos nas amostras 10 e 50 gotas por minuto.

Temperatura	O (%)		Mn (%)		La (%)	
	10 got/min	50 got/min	10 got/min	50 got/min	10 got/min	50 got/min
400 °C	77,5	76,11	12,25	12,88	10,25	11,01
500 °C	75,64	76,21	12,8	12,19	11,56	11,6
600 °C	71,72	74,73	14,52	13,55	13,76	11,72
700 °C	72,92	71,96	14,03	14,42	13,05	13,62
800 °C	77,33	74,15	11,64	13,93	11,03	11,91
900 °C	69,8	68,67	14,94	16,32	15,26	15,01
1000 °C	70,06	69,41	14,59	15,77	15,34	14,82

Fonte: Autoria própria (2020).

A porcentagem dos elementos em cada uma das amostras pode ser explicada por Rabelo (2009) onde é citado que a manganita de lantânio preparada com um pequeno excesso de La nos sítios A provoca instabilidade no material durante a sua armazenagem à temperatura ambiente, visto que o  $\text{La}_2\text{O}_3$  é higroscópico, levando à formação de hidróxido de lantânio, o qual reage facilmente com o  $\text{CO}_2$  da atmosfera formando carbonato de lantânio. No entanto, à medida que a deficiência de La aumenta nos sítios A, a atividade do Mn aumenta nos sítios B. Porém, essa precipitação do  $\text{MnO}_x$  é possível se a deficiência nos sítios A for maior que 10%.

### 5.3.3 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A morfologia dos compostos formados foi investigada por MEV. Na Figura 30 é apresentado as imagens das amostras produzidas a 10 gotas por minuto e obtidas 400 °C, 500 °C, 600 °C, 700 °C, 800 °C, 900 °C, 1000 °C e com ampliação de 10 kx.

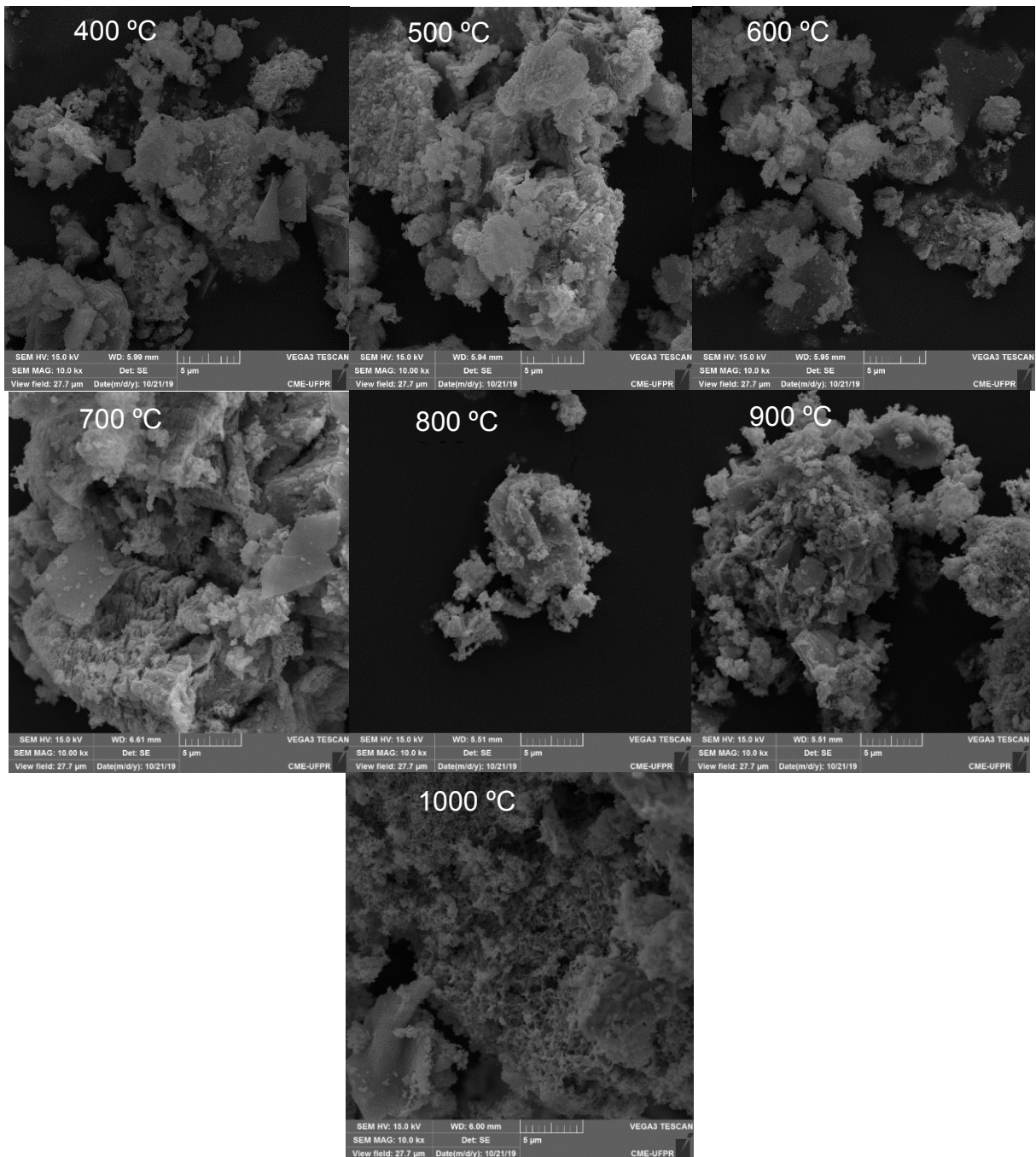


Figura 30 – Imagens de MEV para as amostras sintetizadas a 10 got/min (10kx) 400 °C, 500 °C, 600 °C, 700 °C, 800 °C, 900 °C, 1000 °C, respectivamente.

Fonte: Autoria própria (2019).

Na Figura 31 é apresentado as imagens das amostras produzidas a 10 gotas por minuto e obtidas 400 °C, 500 °C, 600 °C, 700 °C, 800 °C, 900 °C, 1000 °C e com ampliação de 50 kx.

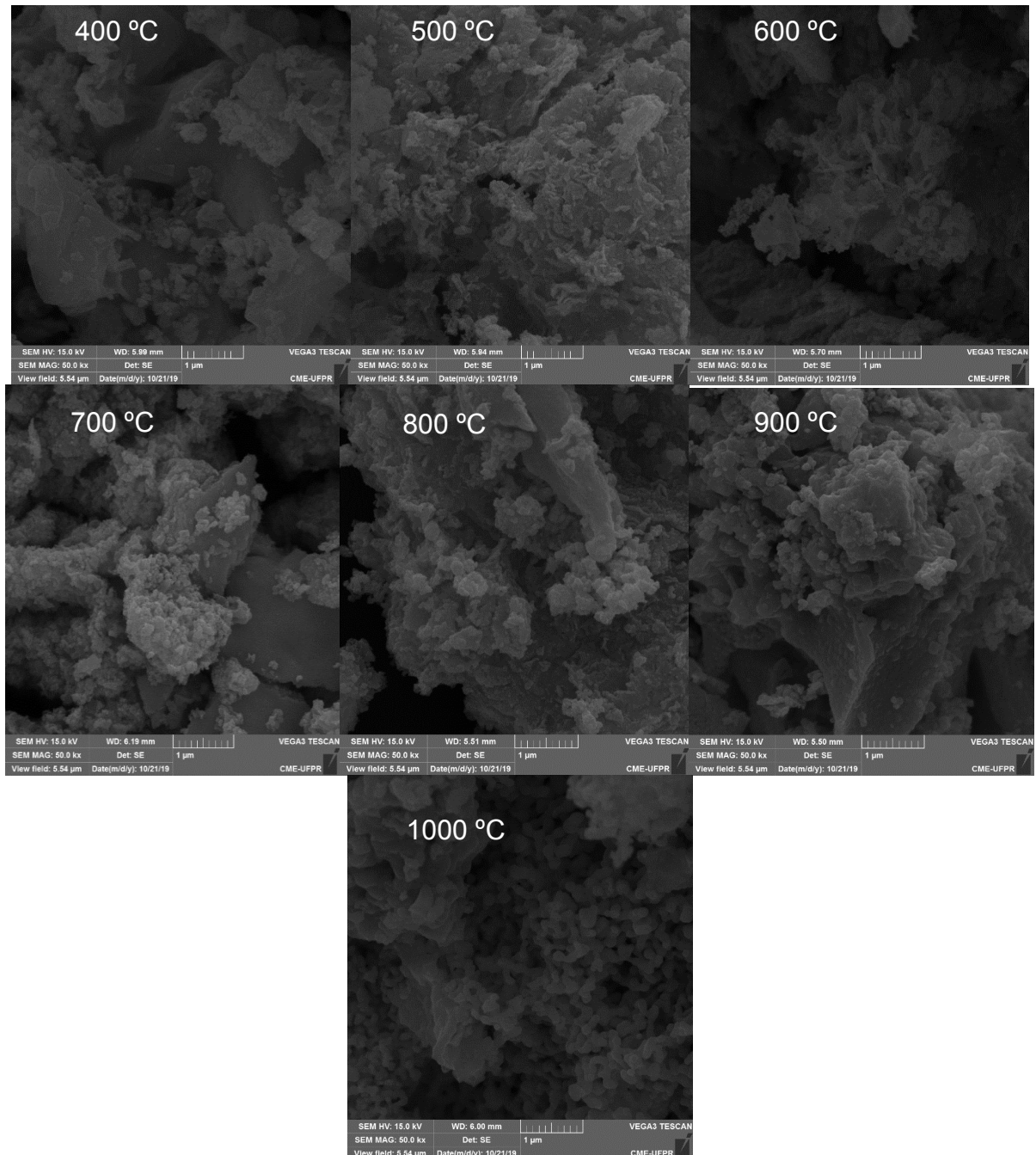


Figura 31 – Imagens de MEV para as amostras sintetizadas a 10 got/min (50kx) a 400 °C, 500 °C, 600 °C, 700 °C, 800 °C, 900 °C, 1000 °C, respectivamente.  
Fonte: Autoria própria (2019).



Na Figura 32 é apresentado as imagens das amostras produzidas a 50 gotas por minuto e obtidas 400 °C, 500 °C, 600 °C, 700 °C, 800 °C, 900 °C, 1000 °C e com ampliação de 10 kx.

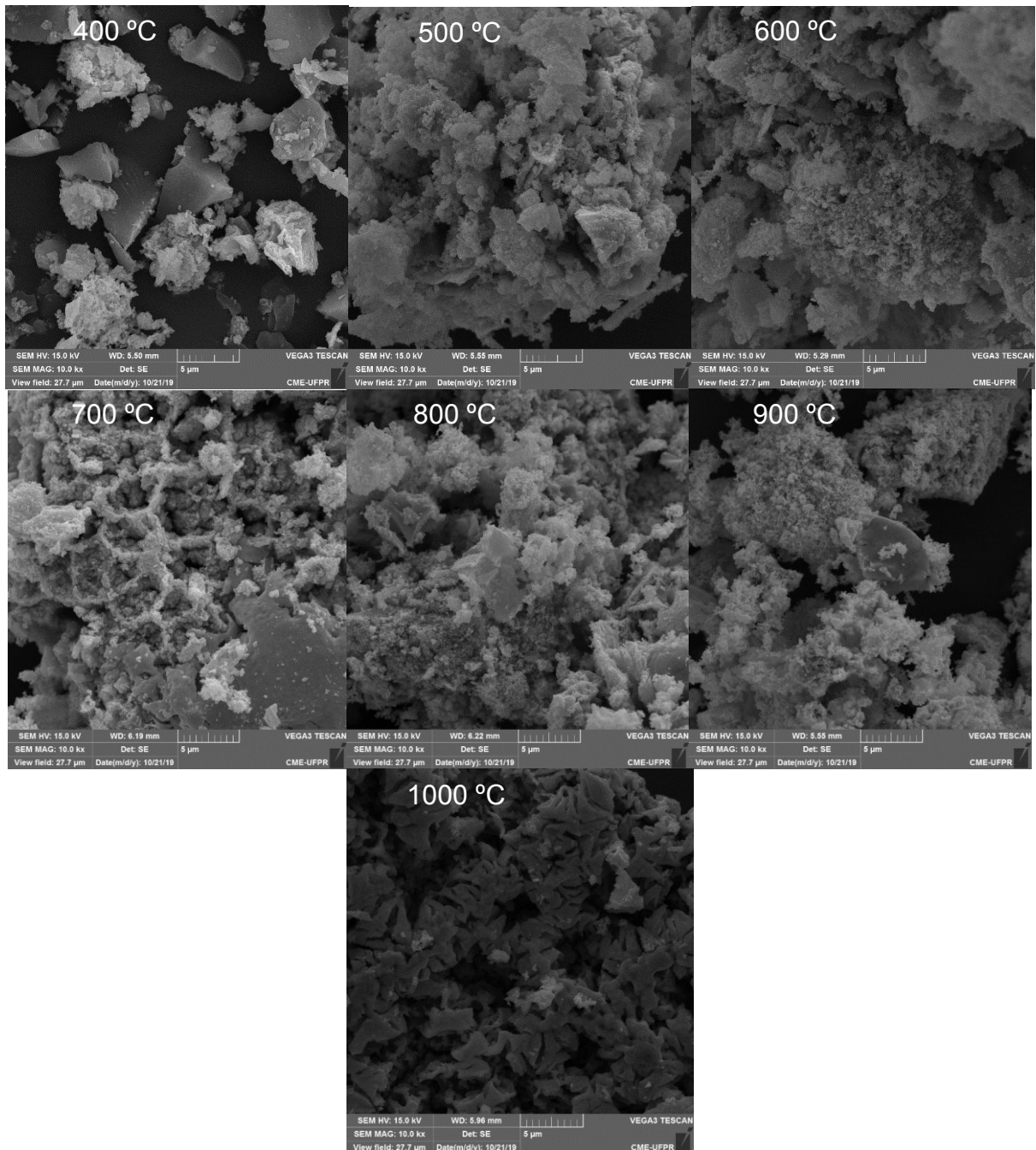


Figura 32 – Imagens de MEV para as amostras sintetizadas a 50 got/min (10kx) a 400 °C, 500 °C, 600 °C, 700 °C, 800 °C, 900 °C, 1000 °C, respectivamente.  
Fonte: Autoria própria (2019).

Na Figura 33 é apresentada as imagens das amostras produzidas a 50 gotas por minuto e obtidas 400 °C, 500 °C, 600 °C, 700 °C, 800 °C, 900 °C, 1000 °C e com ampliação de 50 kx.

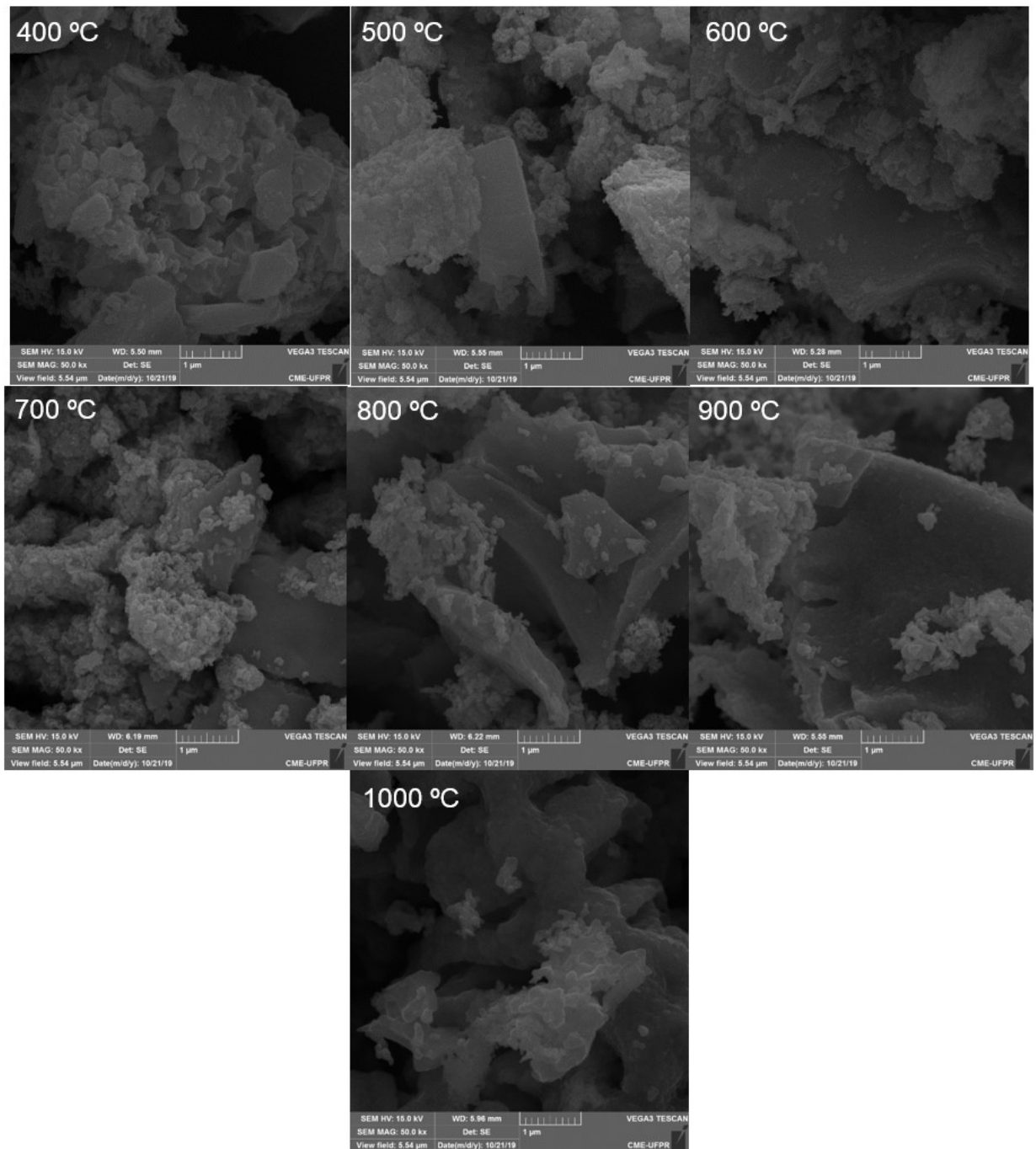


Figura 33 – Imagens de MEV para as amostras sintetizadas a 50 got/min (50kx) 400 °C, 500 °C, 600 °C, 700 °C, 800 °C, 900 °C, 1000 °C, respectivamente.

Fonte: Autoria própria (2019).

As imagens de MEV descrevem a formação de várias fases distintas. Em ambas as amostras observa-se que uma parte das partículas tem o aspecto de esferas com uma distribuição uniforme além de estarem bem próximas umas das outras. A outra parte das partículas formam uma espécie de aglomerados. Esse agrupamento pode ser em consequência do preparo da amostra ou da formação do óxido.

As micrografias, apresentaram aglomerados e partículas com morfologia muito semelhantes. No entanto, as micrografias a 10 gotas por minuto apresentaram estruturas similares a poros, fator que pode indicar que o processo de calcinação favoreceu a sinterização das partículas. As imagens de MEV obtidas a 50 gotas por minuto, apresentaram partículas com formas mais definidas. No entanto, ainda é possível ver estruturas que remetem a uma possível sinterização.

As amostras, de forma geral, apresentaram partículas agregadas e regiões similares a poros, indicando que, possivelmente, houve o fenômeno de sinterização. A sinterização ocorre pela coalescência de partículas, resultando na formação de uma massa de maior densidade (CALLISTER Jr., 2008). No processo de sinterização, ocorre o estrangulamento, em regiões de contato entre as partículas (CALLISTER Jr., 2008). Desta forma, formam-se poros, a partir dos interstícios entre partículas e, com o avanço da sinterização, estes se tornam cada vez menores, adquirindo formas mais esféricas (CALLISTER Jr., 2008).

O processo de sinterização ocorre em temperaturas elevadas e, as amostras de óxido, foram obtidas em temperatura final de 1000 °C. De acordo com o estudo térmico realizado e discutido no item “5.2”, a manganita de lantânio pode ser obtida a partir de 450 °C e, desta forma, as temperaturas utilizadas para a calcinação pode ter desencadeado este processo.

## 6 CONCLUSÃO

Conclui-se que o processo de síntese em ambas velocidades de adição ocorreu com êxito, pois verificou-se por FTIR, DRX, EDS e MEV a precipitação tanto do quelato de manganês quanto de lantânio com características morfológicas e constitucionais individuais, não constituindo, por exemplo, polímeros com os metais intercalados.

No estudo do comportamento térmico constatou-se que é possível obter a manganita de lantânio por meio da decomposição térmica de quelatos metálicos da 8-HQ, em qualquer razão de aquecimento estudada, no entanto a temperatura final é alterada pela razão de aquecimento.

Observou-se também que o tamanho do cristalito é fortemente dependente da temperatura final de calcinação, no entanto em temperaturas altas (a partir de 700 °C) ocorre o processo de sinterização das partículas. O método proposto visa a produção de partículas relativamente pequenas se comparar com outras metodologias.

Com relação a interferência da velocidade de adição de  $\text{NH}_4\text{OH}$  na formação dos óxidos, percebe-se que as diferentes velocidades de adição (10 e 50) não alteraram a estequiometria da reação, pois se obteve manganita de lantânio nas temperaturas acima de 400 °C em ambas as velocidades de adição, sendo um indicativo de que a estequiometria da reação foi conservada.

Por fim, a rota de síntese proposta no trabalho destacou-se como sendo uma alternativa bastante promissora na obtenção na forma de pó da manganita de lantânio, pois apresentou-se como um processo de síntese relativamente simples, sendo confirmado pelas diferentes técnicas de caracterização DRX, EDS, MEV e a produção da perovskita.

Em função dos resultados obtidos, sugere-se como trabalhos futuros o estudo da otimização do processo de síntese da  $\text{LaMnO}_3$ , a investigação das suas propriedades e aplicação da  $\text{LaMnO}_3$  como catalisador nas diferentes áreas do conhecimento.

## 7 REFERÊNCIAS

- AL-BUSAF, Saleh N.; SULIMAN, Fakhr Eldin O.; AL-ALAW, Zaid; **8-Hydroxyquinoline And Its Derivatives: Synthesis and Applications. Research And Reviews: Journal of Chemistry**, V 3, p. 1-10, 2014.
- ALBERS, A. P. F.; MELCHIADES, F. G.; MACHADO, R.; BALDO J. B., BOSCH, A. O.; **Um Método Simples de Caracterização de Argilominerais Por Difração de Raios X**. Rev. Cerâmica, 2002.
- ALONSO, J., MARTINEZ-LOPE, M., CASAIS, M., MUNOZ, A., **Magnetic Structures of  $\text{LaMnO}_{3+\delta}$  Perovskites, ( $\delta=0.11, 0.15, 0.26$ )**. *Solid State Commun.*, 102, 7, (1997).
- 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.
- CALLISTER, JR. William D.; **Fundamentos da Ciência e Engenharia de Materiais: Uma Abordagem Integrada**. 2. ed. Rio de Janeiro, RJ: LTC, 2006.
- CALLISTER, JR. William D.; **Ciência e Engenharia de Materiais: Uma introdução**. 7. ed. Rio de Janeiro, RJ: LTC, 2008.
- CAVALHEIRO, E. T. G.; IONASHIRO, M.; BREVIGLIERI, S. T.; MARINO, G.; CHIERICE, G. O.; **A Influência dos Fatores Experimentais Nos Resultados de Análises Termogravimétricas**. Química Nova, 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.
- CHEETHAM, A.K., C.N.R. RAO AND T. VOGT. **Magnetic Structure and Giant Magnetoresistance of Ferromagnetic  $\text{La}_{1-\delta}\text{Mn}_{1-\delta}\text{O}_3$  - An Example of Double-Exchange Striction?** J. Solid State Chem., Vol. 126, pg. 337 (1996).
- CONCEIÇÃO, Leandro et al.  **$\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ -coated SS444 alloy by dip-coating process for metallic interconnect supported Solid Oxide Fuel Cells**. Journal of Power Sources, 2013.
- CONCEIÇÃO, Leandro et al. **Effect of propellant on the combustion synthesized Sr-doped  $\text{LaMnO}_3$  powders**. Ceramics International, 2008.

CONCEIÇÃO, Leandro et al. **Influence of the synthesis method on the porosity, microstructure and electrical properties of  $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$  cathode materials.** *Materials Characterization*, 2009.

FONSECA, D.; COUTO, R. O. P.; MENZEL, A. R. **Desenvolvimento De Métodos Analíticos Para Derivados Da Quinolina.** In: JORNADA DE INICIAÇÃO CIENTÍFICA, 4. Rio de Janeiro. Anais. Rio de Janeiro: CETEM/CNPq, 1996.

GHOSH, A., SAHU, A., GULNAR, A., & SURI, A. **Synthesis and characterization of lanthanum strontium manganite.** *Scripta Materialia*, 52(12), 1305-1309, 2005.

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

HAUBACK, B.C., FJELLVAG, H., SAKAI, N., *J. Effect of Non-stoichiometry on the Properties of  $\text{La}_{1-t}\text{MnO}_{3+\delta}$ . Part III. Magnetic Order Studied by Powder Neutron Diffraction.* *Solid State Chem.*, 124, 43, (1996).

HENSON, M. L.; JERGOVICH, T. **Scanning electron microscopy and energy dispersive Xray spectrometry (SEM/EDS) for the forensic examination of paints and coatings.** In: Caddy, B. *Forensic Examination of Glass and Paint Analysis and Interpretation.* Boca Raton: CRC Press, 2001.

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

KUZ'MICHEVA, G., **Synthesis, Measurement and Interpretation Complex Oxides Patterns.** M.V. Lomonosov Academy of Fine Chemical Technology, Dept. of Solid State Physics and Chemistry, Moscow, Russia., *ICDD Grant-in-Aid*, (1999).

LI, H.; LI Y. **Synthesis of Highly Luminescent Cobalt (II)-Bis(8-Hydroxyquinoline) Nanosheets As Isomeric Aromatic Amine Probes†.** *Nanoscale*, 1, 128–132, This journal is The Royal Society of Chemistry 2009.

LIU, Guifeng et al. **Terahertz Absorption Spectra Of 8-Hydroxyquinoline And Its Some Metal Complexes.** *Journal of Molecular Structure*, p, 56-59, 2009.

MAGEE, R. J.; GORDON, LOUIS. **The Infrared Spectra of Chelate Compounds-I A Tudy Of Some Metal Chelate Compounds Of 8-Hydroxyquinoline In the Region 625 To 5000  $\text{Cm}^{-1}$ .** *Talanta*, Vol. 10. pp. 851 to 859. Pergamon Press Ltd. Printed in Northern Ireland, 1963.

MAZUMDER, M. et al. **SEM and ESEM techniques used for analysis of asphalt binder and mixture: A state of the art review.** *Rev. Construction and building Materials*, 2018.

MICHLER G. H., **Electron Microscopy of Polymers.** Berlin: Springer-Verlag, 2008.

MINEIRO, Sérgio et al. **Análise Da Formação Da Fase Perovskita Em Manganita De Lantânio Dopada Com Óxido De Cálcio Obtida Por Reação No Estado Sólido.** In: 60° Congresso Brasileiro de Cerâmica, 2016, Águas de Lindóia, SP.

MOTHÉ, C. H.; AZEVEDO, A. D.; **Análise Térmica de Materiais**. 1ª ed. São Paulo: iEditora, 2002.

NAKAGAWA, K., ANZAI, K., MATSUI, N., et al. “**Effect of support on the conversion of methane to synthesis gas over supported iridium catalysts**”, *Catalysis Letters*, v. 51, pp. 163–167, 1998.

NEGRINI, Thais de Cássia et al. **Avaliação do Efeito Antimicrobiano da 8-hidroxiquinolina em Bactérias de Interesse Odontológico – Estudo in Vitro**. *Rev. Saúde e Ciência*, 2015.

PETIT, T.; PUSKAR L. **FTIR spectroscopy of nanodiamonds: Methods and interpretation**. *Revista Diamond and Related Materials*, 2018.

RABELO, Sarah dos Santos; **Filmes de manganita de lantânio dopados com estrôncio para utilização como catodo em pilhas a combustível do tipo pacostti**. Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro, 2009.

RAJASEKARAN, M.; ANBUSRINIVASAN, P.; MOJUMDAR, S. C.; **Growth, Spectral and Thermal Characterization Of 8-Hydroxyquinoline**. *J Therm Anal Calorim*, 100:827–830, 2010.

RAJYAGURU B. et al. **Fabrication and Characterization of Manganite Based p–n Junction**. *Materialstoday: proceedings*, 2018.

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

REINERI, D.; EKAWA, B.; ZOREL, H. E. J. **Síntese e comportamento térmico dos coprecipitados de cálcio e alumínio com 8-hidroxiquinolina**. In: VII SiAT – Simpósio de Análise Térmica, 2015, Bauru – SP. Disponível em: [http://www.bjta.iiatbr.org/ojs-2.4.3/index.php/bjta/article/view/VII SiAT\\_48/140](http://www.bjta.iiatbr.org/ojs-2.4.3/index.php/bjta/article/view/VII SiAT_48/140). Acesso em: 6 de agosto de 2018.

ROCHA, F.R.P.; TEIXEIRA L.S.G.; **Estratégias Para Aumento De Sensibilidade Em Espectrofotometria UV-VIS**. *Química Nova*, 2004.

ROY, S. et al. **Interplay of structure and transport properties of sodium-doped lanthanum manganite**. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 2001.

RUCKENSTEIN, E., WANG, H.Y.; **Effect of Support on Partial Oxidation of Methane to Synthesis Gas over Supported Rhodium Catalysts**. *Journal of Catalysis*, v. 187, n. 1 (Oct), pp. 151–159, 1999.

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

SFIRLOAGA, Paula et al. **Electrical conductivity of Ca-substituted lanthanum manganites**. *Ceramics International*, 2018.

SFIRLOAGA, Paula et al. **Perovskite type lanthanum manganite: Morpho-structural analysis and electrical investigations.** Journal of Rare Earths, 2017.

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

SKOOG, Douglas A., et al. **Fundamentos de Química Analítica.** São Paulo: Thomson Learning, 2006.

SKOOG, Douglas A., et al. **Fundamentos de Química Analítica.** São Paulo: Cengage Learning, 2011.

SLOBODIN, B., VLADIMIROVA, E., SURAT, L., **Synthesis and structure of bilayered manganites based on  $\text{Ca}_3\text{Mn}_2\text{O}_7$  with the simultaneous substitution of calcium by lanthanum and strontium.** *Russ. J. Inorg. Chem.*, 46, 1083, (2001).

SHRIVER, D.F.; ATKINS, PW. **Química Inorgânica.** 4ª Ed. Porto Alegre: Bookman, 2008.

VOGEL, Arthur Israel; **Química Analítica Quantitativa**, 5ª Ed, São Paulo, 1981.

VOGEL, Arthur I.; JEFFERY, G. H.; BASSET, J.; MENDHAM, J.; DENNEY, R. C.; **Análise Química Quantitativa.** 6 Ed. Rio de Janeiro, 1992.

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.

WAGNER, C. C.; CALVO, S; TORRE, M. H.; BARAN, E. J.; **Vibrational spectra of clioquinol and its Cu (II) complex.** *Journal of Raman Spectroscopy J. Raman Spectrosc*; 38: 373–376, 2007.

WAGNER, C. C.; GONZÁLEZ-BARÓ, A. C.; BARAN, E. J.; **Vibrational spectra of the Ga (III) complexes with oxine and clioquinol.** *Spectrochimica Acta Part A* 79 1762-765, 2011.

ZOREL, Jr. H.E et al. **SrTiO<sub>3</sub> Preparation Through Coprecipitation Methods.** *Materials Letters*, 2000.