

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

THIAGO CAVASOTTO

**OBTENÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE ÓXIDO DE CÉRIO, OBTIDO A
PARTIR DA DECOMPOSIÇÃO TÉRMICA DO TRIS(8-
HIDROXIQUINOLINATO)CÉRIO(III)**

DISSERTAÇÃO

Pato Branco
2015

THIAGO CAVASOTTO

OBTENÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE ÓXIDO DE CÉRIO, OBTIDO A PARTIR DA DECOMPOSIÇÃO TÉRMICA DO TRIS(8-HIDROXIQUINOLINATO)CÉRIO(III)

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

Professor Orientador: Dr. Henrique Emilio Zorel Junior.

Pato Branco
2015

C377o Cavasotto, Thiago.
Obtenção e caracterização de óxido de cério, obtido a partir da decomposição térmica do tris(8-hidroxiquinolinato)cério(III) / Thiago Cavasotto . -- 2015.
115 f. : il. ; 30 cm.

Orientador: Prof. Dr. Henrique Emílio Zorel Junior
Dissertação (Mestrado) - Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Programa de Pós-Graduação em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos. Pato Branco, PR, 2015.
Bibliografia: f. 111 – 115.

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

CDD (22. ed.) 660.281

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



TERMO DE APROVAÇÃO Nº 25

Título da Dissertação

**"OBTENÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE ÓXIDO DE CÉRIO, OBTIDO A PARTIR DA
DECOMPOSIÇÃO TÉRMICA DO TRIS(8-HIDROXIQUINOLINATO)CÉRIO(III)"**

Autor

Thiago Cavasotto

Esta dissertação foi apresentada às 14 horas do dia 24 de abril de 2015, como requisito parcial para a obtenção do título de MESTRE EM TECNOLOGIA DE PROCESSOS QUÍMICOS E BIOQUÍMICOS – Linha de pesquisa em Química de Materiais – no Programa de Pós-Graduação em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos. O autor foi arguido pela Banca Examinadora abaixo assinada, a qual, após deliberação, considerou o trabalho aprovado.

Prof. Dr. Henrique Emilio Zorel Junior - UTFPR
Presidente

Profa. Dra. Mariana de Souza Sikora - UTFPR
Examinador

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

Visto da Coordenação

Raquel Dalla Costa da Rocha

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

AGRADECIMENTOS

À Deus por ter me dado saúde e força para superar as dificuldades.

À esta universidade, seu corpo docente, direção e principalmente ao PPGTP, pela oportunidade.

Ao meu orientador Henrique Emilio Zorel Junior, pelo suporte, contribuições, correções e incentivo.

À Central de Análises e às técnicas Daniele Reineri e Mariéli Karling, pelo apoio e auxílio nas análises.

Ao Laboratório de Química da UTFPR, campus Pato Branco e à Edenis Loss, pela disposição do local.

Aos meus familiares e amigos, pelo incentivo e apoio incondicional.

E à todos que direta ou indiretamente fizeram parte da minha formação, o meu muito obrigado.

RESUMO

CAVASOTTO, Thiago. Obtenção e Caracterização de Óxido de Cério, Obtido A Partir da Decomposição Térmica do tris(8-hidroxiquinolinato)cério(III). 2015. 115f. Dissertação – Programa de Pós-Graduação em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos, Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Pato Branco, 2015.

No presente trabalho foi estudado a influência do *pH final de precipitação*, *tempo e modo de agitação*, onde foi avaliado o modo de agitação mecânico e por ultrassom na obtenção do dióxido de cério. Para a otimização do processo, fez-se o uso de uma ferramenta chamada Planejamento Fatorial, na qual, a partir dos dados experimentais fornece uma estimativa para melhores condições levando em consideração uma variável resposta. As variáveis resposta adotadas no trabalho foram *Temperatura Final de Decomposição* e *Tamanho médio de Partícula*. O dióxido de cério foi obtido a partir da decomposição térmica do complexo tris(8-hidroxiquinolinato)cério(III), que foi sintetizado por meio da técnica de precipitação química, empregando o quelante 8-hidroxiquinolina e caracterizado por meio de espectroscopia na região do infravermelho (FTIR) e microscopia eletrônica de varredura (MEV), foi também realizado o estudo do comportamento térmico do complexo, com auxílio da termogravimetria (TG), termogravimetria derivada (DTG) e análise térmica diferencial (DTA); o dióxido de cério foi caracterizado por meio de FTIR e difratometria de raios X (DRX), a partir dos dados de DRX foi calculado o tamanho médio de partículas com o auxílio da fórmula de Scherrer. O Planejamento Fatorial indicou para variável resposta Temperatura Final de Decomposição, que para ambos modos de agitação as melhores condições de síntese são para maiores valores de pH's finais de precipitação, o tempo de agitação não teve influência significativa a 95% de significância, dentro da faixa estudada. Para variável resposta Tamanho Médio de Partícula, o teste mostrou para os dois modos de agitação, que nenhuma das variáveis teve influência significativa a 95% de significância, dentro da faixa estudada, atribuindo então o tamanho médio de partículas somente ao método de síntese. Não houve diferença significativa entre os modos de agitação também.

Palavras-Chave: Precipitação Química, 8-Hidroxiquinolina, Análise Térmica e Dióxido de Cério.

ABSTRACT

CAVASOTTO, Thiago. Preparation and characterization of cerium oxide obtained by thermal decomposition of tris(8-hydroxyquinoline)cerium(III). 2015. 115f. Post Graduate Program on Technology of Chemical and Biochemical Processes. Federal Technological University of Paraná. Pato Branco, 2015.

In the present work, it was investigated the influence of the final pH of precipitation, agitation time and mode of agitation, which assessed the mechanical agitation mode and ultrasound to obtain the cerium dioxide. For process optimization, it was used a tool called Planning Factor, which provides an estimative of better conditions, considering a response variable from the experimental data. The responsible variable adopted in this work was Decomposition Final Temperature and Particle Average Size. The cerium dioxide was obtained from the thermal decomposition of the complex tris (8-hydroxyquinolate) cerium (III), synthesized by chemical precipitation using 8-hydroxyquinolinechelator and characterized by infrared spectroscopy (FTIR) and scanning electronic microscopy (SEM). In addition, it was performed the study of the complex thermal behavior with assistance of thermogravimetry (TG), derivative thermogravimetry (DTG) and differential thermal analysis (DTA); The cerium dioxide was characterized by FTIR and X-ray diffraction (XRD), in which it was based to the determination of the particle average size using Scherrer's formula. The Factorial design pointed out to response variable Decomposition Final temperature that, for both modes of agitation, the best synthesis conditions are for higher values of final pH's precipitation. Also, the stirring time had no significant influence when used the 95% significance studied range. For response variable Average Size, the test pointed out to both ways of stirring, when none of the variables had significant influence at 95% significance within the studied range, assigning the average particle size only to the method of synthesis. Thereby, there was no significant difference between the stirring modes.

Keywords: Chemical Precipitation, 8-Hydroxyquinoline, Thermal Analysis and Cerium dioxide.

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Planejamento Fatorial 2^2 para as condições de síntese do complexo de tris(8-hidroxiquinolinato)cério(III), usando a agitação mecânica (agitação magnética).	31
Tabela 2 - Planejamento Fatorial 2^2 para as condições de síntese do complexo de tris(8-hidroxiquinolinato)cério(III), usando a agitação por ultrassom.	31
Tabela 3 - Descrição dos principais grupos vibracionais na região do infravermelho, do complexo de tris(8-hidroxiquinolinato)cério(III).	42
Tabela 4 - Descrição dos principais grupos vibracionais na região do infravermelho, do óxido de cério.	45
Tabela 5 - Massa inicial da amostra, intervalo de temperatura (θ), perda de massa (Δm), picos observados e massa do resíduo final. Em cada etapa das curvas TG/DTG/DTA dos complexos de tris(8-hidroxiquinolinato)cério(III). Experimentos 1 a 8.	70
Tabela 6 - Temperaturas finais de decomposição dos experimentos 1 a 8.	71
Tabela 7 - Efeitos, coeficientes de regressão linear e interações para a variável Temperatura Final de Decomposição.	72
Tabela 8 - Dados Termoanalíticos dos Complexos. Experimentos 1 a 8.	74
Tabela 9 - Tamanho médio das partículas, experimentos 1 a 8.	75
Tabela 10 - Efeitos, coeficientes de regressão linear e interações para a variável Temperatura Final de Decomposição.	76
Tabela 11 - Intervalo de temperatura (θ), perda de massa (Δm) e picos observados. Em cada etapa das curvas TG/DTG/DTA dos complexos de tris(8-hidroxiquinolinato)cério(III). Experimentos 9 a 16.	101
Tabela 12 - Temperaturas finais de decomposição dos experimentos 9 a 16.	102
Tabela 13 - Efeitos, coeficientes de regressão linear e interações para a variável Temperatura Final de Decomposição.	103
Tabela 14 - Dados Termoanalíticos dos Complexos. Experimentos 9 a 16.	105
Tabela 15 - Tamanho médio das partículas, experimentos 9 a 16.	106
Tabela 16 - Efeitos, coeficientes de regressão linear e interações para a variável Temperatura Final de Decomposição.	107

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Fórmula estrutural da 8-Hidroxiquinolina	25
Figura 2 - íon 8-Hidroxiquinolinato	25
Figura 3 - A equação de Bragg é derivada tratando-se camadas de átomos como planos de reflexão; os raios X interferem construtivamente quando o comprimento do caminho adicional $2d \sin \theta$ for igual ao comprimento de onda λ	35
Figura 4 - Espectros de FTIR dos complexos de tris(8-hidroxiquinolinato)cério(III) dos experimentos 1 a 4.....	40
Figura 5 - Espectros de FTIR dos complexos de tris(8-hidroxiquinolinato)cério(III) dos experimentos 5 a 8.....	40
Figura 6 - Espectros de FTIR dos complexos de tris(8-hidroxiquinolinato)cério(III) dos experimentos 9 a 12.....	41
Figura 7 - Espectros de FTIR dos complexos de tris(8-hidroxiquinolinato)cério(III) dos experimentos 13 a 16.....	41
Figura 8 - Espectros de FTIR dos óxidos de cério dos experimentos 1 a 4.	43
Figura 9 - Espectros de FTIR dos óxidos de cério dos experimentos 5 a 8.	43
Figura 10 - Espectros de FTIR dos óxidos de cério dos experimentos 9 a 12	44
Figura 11 - Espectros de FTIR dos óxidos de cério dos experimentos 13 a 16.	44
Figura 12 - Imagem de MEV do complexo do experimento 1, ampliação 4.000x.....	46
Figura 13 - Curvas Termogravimétricas do complexo de tris(8-hidroxiquinolinato)cério(III), experimento 1.	47
Figura 14 - Difratoograma de raios X do resíduo proveniente da decomposição térmica do complexo obtido no experimento 1.....	48
Figura 15 - Imagem de MEV do complexo do experimento 2, ampliação 4.000x.....	49
Figura 16 - Curvas Termogravimétricas do complexo de tris(8-hidroxiquinolinato)cério(III), experimento 2.	50
Figura 17 - Difratoograma de raios X do resíduo proveniente da decomposição térmica do complexo obtido no experimento 2.....	51
Figura 18 - Imagem de MEV do complexo do experimento 3, ampliação 4.000x.....	52
Figura 19 - Curvas Termogravimétricas do complexo de tris(8-hidroxiquinolinato)cério(III), experimento 3.	53
Figura 20 - Difratoograma de raios X do resíduo proveniente da decomposição térmica do complexo obtido no experimento 3.....	54
Figura 21 - Imagem de MEV do complexo do experimento 4, ampliação 4.000x.....	55
Figura 22 - Curvas Termogravimétricas do complexo de tris(8-hidroxiquinolinato)cério(III), experimento 4.	56
Figura 23 - Difratoograma de raios X do resíduo proveniente da decomposição térmica do complexo obtido no experimento 4.....	57
Figura 24 - Imagem de MEV do complexo do experimento 5, ampliação de 4.000x.....	58
Figura 25 - Curvas Termogravimétricas do complexo de tris(8-hidroxiquinolinato)cério(III), experimento 5.	59
Figura 26 - Difratoograma de raios X do resíduo proveniente da decomposição térmica do complexo obtido no experimento 5.....	60
Figura 27 - Imagem de MEV do complexo do experimento 6, ampliação de 4.000x.....	61

Figura 28 - Curvas Termogravimétricas do complexo de tris(8-hidroxiquinolinato)cério(III), experimento 6.	62
Figura 29 - Difratoograma de raios X do resíduo proveniente da decomposição térmica do complexo obtido no experimento 6.	63
Figura 30 - Imagem de MEV do complexo do experimento 7, ampliação de 4.000x.	64
Figura 31 - Curvas Termogravimétricas do complexo de tris(8-hidroxiquinolinato)cério(III), experimento 7.	65
Figura 32 - Difratoograma de raios X do resíduo proveniente da decomposição térmica do complexo obtido no experimento 7.	66
Figura 33 - Imagem de MEV do complexo do experimento 8, ampliação de 4.000x.	67
Figura 34 - Curvas Termogravimétricas do complexo de tris(8-hidroxiquinolinato)cério(III), experimento 8.	68
Figura 35 - Difratoograma de raios X do resíduo proveniente da decomposição térmica do complexo obtido no do experimento 8.	69
Figura 36 - Superfície de resposta para a equação 3, em função das variáveis independentes pH final de precipitação e tempo de agitação.	73
Figura 37 - Curvas de contorno para a equação 3, em função das variáveis independentes pH final de precipitação e tempo de agitação.	73
Figura 38 - Imagem de MEV do complexo do experimento 9, ampliação de 4.000x.	77
Figura 39 - Curvas Termogravimétricas do complexo de tris(8-hidroxiquinolinato)cério(III), experimento 9.	78
Figura 40 - Difratoograma de raios X do resíduo proveniente da decomposição térmica do complexo obtido no experimento 9.	79
Figura 41 - Imagem de MEV do complexo do experimento 10, ampliação de 4.000x.	80
Figura 42 - Curvas Termogravimétricas do complexo de tris(8-hidroxiquinolinato)cério(III), experimento 10.	81
Figura 43 - Difratoograma de raios X do resíduo proveniente da decomposição térmica do complexo obtido no experimento 10.	82
Figura 44 - Imagem de MEV do complexo do experimento 11, ampliação de 4.000x.	83
Figura 45 - Curvas Termogravimétricas do complexo de tris(8-hidroxiquinolinato)cério(III), experimento 11.	84
Figura 46 - Difratoograma de raios X do resíduo proveniente da decomposição térmica do complexo obtido no experimento 11.	85
Figura 47 - Imagem de MEV do complexo do experimento 12, ampliação de 4.000x.	86
Figura 48 - Curvas Termogravimétricas do complexo de tris(8-hidroxiquinolinato)cério(III), experimento 12.	87
Figura 49 - Difratoograma de raios X do resíduo proveniente da decomposição térmica do complexo obtido no experimento 12.	88
Figura 50 - Imagem de MEV do complexo do experimento 13, ampliação de 4.000x.	89
Figura 51 - Curvas Termogravimétricas do complexo de tris(8-hidroxiquinolinato)cério(III), experimento 13.	90
Figura 52 - Difratoograma de raios X do resíduo proveniente da decomposição térmica do complexo obtido no experimento 13.	91
Figura 53 - Imagem de MEV do complexo do experimento 14, ampliação de 4.000x.	92

Figura 54 - Curvas Termogravimétricas do complexo de tris(8-hidroxiquinolinato)cério(III), experimento 14.	93
Figura 55 - Difratoograma de raios X do resíduo proveniente da decomposição térmica do complexo obtido no experimento 14.	94
Figura 56 - Imagem de MEV do complexo do experimento 15, ampliação de 4.000x.	95
Figura 57 - Curvas Termogravimétricas do complexo de tris(8-hidroxiquinolinato)cério(III), experimento 15.	96
Figura 58 - Difratoograma de raios X do resíduo proveniente da decomposição térmica do complexo obtido no experimento 15.	97
Figura 59 - Imagem de MEV do complexo do experimento 16, ampliação de 4.000x.	98
Figura 60 - Curvas Termogravimétricas do complexo de tris(8-hidroxiquinolinato)cério(III), experimento 16.	99
Figura 61 - Difratoograma de raios X do resíduo proveniente da decomposição térmica do complexo obtido no experimento 16.	100
Figura 62 - Superfície de resposta para a equação 4, em função das variáveis independentes pH final de precipitação e tempo de agitação.	104
Figura 63 - Curvas de contorno para a equação 4, em função das variáveis independentes pH final de precipitação e tempo de agitação.	104
Figura 64 - Imagem de MEV do Experimento 1. pH final de precipitação igual a 5,0 e modo de agitação mecânica.	108
Figura 65 - Imagem de MEV do Experimento 9. pH final de precipitação igual a 5,0 e modo de agitação por ultrassom.	108
Figura 66 - Imagem de MEV do Experimento 5. pH final de precipitação igual a 7,0 e modo de agitação mecânica.	108
Figura 67 - Imagem de MEV do Experimento 13. pH final de precipitação igual a 7,0 e modo de agitação por ultrassom.	108
Figura 68 - Imagem de MEV do Experimento 2. pH final de precipitação igual a 9,0 e modo de agitação mecânica.	109
Figura 69 - Imagem de MEV do Experimento 10. pH final de precipitação igual a 9,0 e modo de agitação por ultrassom.	109
Figura 70 - Difratoograma de raios X do Experimento 1. pH final de precipitação igual a 5,0 e modo de agitação mecânica.	110
Figura 71 - Difratoograma de raios X do Experimento 9. pH final de precipitação igual a 5,0 e modo de agitação por ultrassom.	110
Figura 72 - Difratoograma de raios X do Experimento 5. pH final de precipitação igual a 7,0 e modo de agitação mecânica.	110
Figura 73 - Difratoograma de raios X do Experimento 13. pH final de precipitação igual a 7,0 e modo de agitação por ultrassom.	110
Figura 74 - Difratoograma de raios X do Experimento 2. pH final de precipitação igual a 9,0 e modo de agitação mecânica.	111
Figura 75 - Difratoograma de raios X do Experimento 10. pH final de precipitação igual a 9,0 e modo de agitação por ultrassom.	111

LISTA DE ABREVIATURAS

CCF – Craqueamento Catalítico Fluído

CTV – Catalisador Tipo Três Vias

DRX – Difractometria de Raios X

DTA – Análise Térmica Diferencial

DTG – Termogravimetria Derivada

FTIR – Infravermelho Com Transformada de Fourier

MET – Microscopia Eletrônica de Transmissão

MEV – Microscopia Eletrônica de Varredura

PVP – Polivinilpirrolidona

STI-CMP – Shallow Trench Isolation Chemical Mechanical Polishing

TG – Análise Termogravimétrica

UV – Ultravioleta

LISTA DE SÍMBOLOS

Ce – Elemento Químico Cério

La – Elemento Químico Lantânio

Lu – Elemento Químico Lutécio

Se – Elemento Químico Selênio

T_f – Temperatura Final de Decomposição

T_i – Temperatura Inicial de Decomposição

Xe – Elemento Químico Xenônio

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	16
2. OBJETIVOS	17
2.1. Objetivo Geral	17
2.2. Objetivos Específicos	17
3. REFERENCIAL TEÓRICO	18
3.1. Cério	18
3.2. Óxido de cério	19
3.3. 8-Hidroxiquinolina	24
3.4. Formação de Complexos	26
3.5. Aplicações do óxido de cério	27
4. MÉTODOS	29
4.1. Síntese do Complexo de tris(8-hidroxiquinolinato)cério(III)	29
4.2. Obtenção do Óxido de Cério	32
4.3. Estudo do Comportamento Térmico do Complexo de tris(8-hidroxiquinolinato)cério(III)	32
4.3.1. Termogravimetria (TG)	32
4.3.2. Termogravimetria Derivada (DTG)	33
4.3.3. Análise Térmica Diferencial (DTA)	33
4.4. Caracterização dos Materiais	34
4.4.1. Difractometria de raios X	34
4.4.2. Espectroscopia de Absorção na Região do Infravermelho	37
4.4.3. Microscopia Eletrônica de Varredura	37
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO	38
5.1. Caracterização dos Experimentos Sintetizados A Partir do Modo de Agitação Mecânica	45
5.1.1. Experimento 1	45
5.1.2. Experimento 2	49
5.1.3. Experimento 3	51
5.1.4. Experimento 4	54
5.1.5. Experimento 5	57
5.1.6. Experimento 6	60

5.1.7. Experimento 7	63
5.1.8. Experimento 8	66
5.1.9. Observações Gerais em Relação aos Experimentos 1 a 8	69
5.2. Caracterização dos Experimentos Sintetizados A Partir do Modo de Agitação Por Ultrassom.....	76
5.2.1. Experimento 9	76
5.2.2. Experimento 10	79
5.2.3. Experimento 11	82
5.2.4. Experimento 12	85
5.2.5. Experimento 13	88
5.2.6. Experimento 14	91
5.2.7. Experimento 15	94
5.2.8. Experimento 16	97
5.2.9. Observações Gerais em Relação aos Experimentos 9 a 16	100
5.3. Comparação Entre o Modo de Agitação Mecânica e Agitação por Ultrassom	107
6. CONSIDERAÇÕES FINAIS	111
7. REFERÊNCIAS.....	113

1. INTRODUÇÃO

Nas últimas décadas metais de terras raras e seus compostos (principalmente os óxidos) têm sido largamente estudados, principalmente devido às suas aplicações tecnológicas. Os metais compreendidos como terras raras, são os lantanídeos (Lantânio (La) ao Lutécio (Lu)) juntamente com o Escândio (Sc) e o Ítrio (Y) (MARTINS; ISOLANI, 2005).

O dióxido de cério tem propriedades importantes para aplicações tecnológicas, tais como, tem alto ponto de fusão (~2400 °C), alta estabilidade química e térmica, elevado coeficiente de expansão térmico ($11,8 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$) (HUANG et al., 2012). Estas e outras características conferem-lhe uma vasta gama de aplicações, dentre estas aplicações, está compreendida em processos metalúrgicos, onde é adicionado ao aço para eliminar impurezas (MARTINS; HEWER; FREIRE, 2007), polimento abrasivo (HE et al., 2012), está se tornando um importante material constituinte em vários campos da tecnologia, tal como microeletrônica, optoeletrônica e dispositivos eletroquímicos (YADAV; SRIVASTAVA, 2012), catalisador de craqueamento de petróleo (PUROHIT et al., 2001) e catalisador de exaustão automotiva (MATOVIC et al., 2009), é amplamente utilizado como filtros de bloqueio UV em materiais aeroespaciais, de vidro, janelas e materiais médicos devido a sua forte absorção na região do ultravioleta (BALAKRISHNAN et al., 2013), entre outras aplicações.

Existem vários métodos para a obtenção do dióxido de cério dentre eles estão, precipitação química (ZOREL Jr; CRESPI; RIBEIRO, 2004), sol-gel (HE et al., 2012), moagem de alta energia (YADAV; SRIVASTAVA, 2012), complexação (ROMA; MORCELLET; SARRAF, 2005), fusão alcalina (JIM et al., 2010), método assistido por surfactante (DARROUDI et al., 2013), entre outros métodos.

O foco deste estudo centralizou-se na metodologia de obtenção do dióxido de cério. Na qual, foi obtido a partir da decomposição térmica do complexo tris(8-hidroxiquinolinato)cério(III). A síntese do tris(8-hidroxiquinolinato)cério(III) foi realizada, utilizando-se como agente quelante, a 8-hidroxiquinolina, pelo método de precipitação química, baseado em H.E.Zorel Jr (2004) e colaboradores, com

algumas alterações. A 8-hidroxiquinolina, também chamada de 8-quinolinol ou oxina, reage com metais e em pH bem definido forma precipitados (SKOOG et al., 2006).

Foram estudados alguns parâmetros que tem interferência na metodologia de obtenção do dióxido de cério, esses parâmetros foram pH final de precipitação, tempo de agitação e modo de agitação, empregando o quelante 8-hidroxiquinolina. A síntese foi realizada em temperatura ambiente. O estudo teve por finalidade conseguir uma metodologia que possibilite a obtenção de um material de qualidade, ao mesmo tempo reduzindo custos, como o gasto de energia no processo, obtendo o complexo em temperatura ambiente e do óxido em temperaturas mais baixas.

2. OBJETIVOS

2.1. Objetivo Geral

O objetivo do trabalho foi estudar a influência de alguns parâmetros no processo de obtenção do dióxido de cério, obtido a partir da decomposição térmica do tris(8-hidroxiquinolinato)cério(III), obtido sob diferentes condições.

2.2. Objetivos Específicos

- Estudar a influência do pH final de precipitação, do tempo de agitação e o modo de agitação mecânica (agitação magnética) e o por ultrassom, no processo de síntese do complexo de tris(8-hidroxiquinolinato)cério(III);
- Avaliar o comportamento térmico dos complexos;
- Obter e caracterizar o dióxido de cério;

3. REFERENCIAL TEÓRICO

3.1. Cério

O elemento químico Cério, tem número atômico 58, configuração eletrônica $[\text{Xe}]4f^15d^16s^2$, é pouco eletronegativo e suas ligações são predominantemente iônicas em função ao seu baixo potencial de ionização ($3,49 \text{ kJ mol}^{-1}$) para remoção dos três primeiros elétrons (MARTINS; HEWER; FREIRE, 2007).

O cério foi o primeiro elemento dos terras raras descoberto, fato ocorrido em 1751, pelo mineralogista suíço A. F. Cronstedt, quanto obteve a cerita. Tal fato contestado, que atribui a Carl Axel Arrhenius em 1787 como início dos terras raras, quando encontrou um mineral escuro, a iterbirita (conhecida como gadolinita) (MARTINS; ISOLANI, 2005).

Os lantanídeos se caracterizam na química dos elementos no estado de oxidação (+III). Em compostos com esses íons trivalentes os orbitais 4f estão localizados na parte interna do átomo e são protegidos pelos elétrons dos orbitais 5s e 5p, têm extensão radial limitada e não participam das ligações, ocasionando somente uma interação muito pequena com os orbitais dos ligantes. Logo os íons lantanídeos formam complexos com alto caráter iônico (MARTINS; ISOLANI, 2005).

Em geral, os sais de cério, mais estáveis, são os de Ce^{4+} , são pouco hidrolisáveis e largamente utilizados como precursores de diversos compostos de cério. Distintamente dos outros lantanídeos, o estado de oxidação (+IV) também é estável, principalmente em consideração a sua configuração eletrônica que se assemelha a um gás nobre ($[\text{Xe}]4f^0$). É o único lantanídeo que no estado tetravalente, é estável em solução aquosa, entretanto, a influência da carga maior e tamanho iônico menor faz com que os sais de íon Ce^{4+} sejam hidrolisados em solução aquosas mais facilmente, que o íon Ce^{3+} , em função disso, estas soluções são fortemente ácidas (MARTINS; HEWER; FREIRE, 2007).

Os compostos de Cério (IV) representam os mais notáveis oxidantes dos reagentes lantanídeos (CARRIJO; ROMERO, 2000).

Os únicos compostos binários de Cério (IV) são o dióxido, CeO_2 , o óxido hidroso, $\text{CeO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ e o tetrafluoreto, CeF_4 . O Cério (IV) é utilizado como excelente oxidante, em química analítica e também em química orgânica, onde é dissolvido em ácido acético (ABRÃO, 1994).

3.2. Óxido de cério

O óxido mais estável de cério é o dióxido de cério (CeO_2), também chamado de céria. Quando sais de cério são calcinados em ar, ou contendo oxigênio, o óxido do Ce(IV) tetravalente, é formado. O sesquióxido, Ce_2O_3 , com o cério trivalente, pode ser preparado sob condições de redução fortes, mas é altamente instável em água e ar e pode ser facilmente convertido a dióxido (KILBOURN, 1993).

O cério tem uma das mais altas energias livre de formação de óxido, em comparação aos lantanídeos (KILBOURN, 1993). O óxido de cério é relativamente inerte, não sendo atacado por ácidos ou bases fortes. Pode ser dissolvido por ácidos na presença de redutores, como peróxido de hidrogênio, resultando em soluções de Ce (III) (ABRÃO, 1994).

O óxido pode apresentar grandes desvios da estequiometria, CeO_{2-x} , (x pode ser até 0,3) com pressões parciais de oxigênio baixas (KILBOURN, 1993).

De acordo com Muccilo (2005) e colaboradores, usando como agente precipitante o hidróxido de amônio e ácido oxálico, analisando os difratogramas de Raios X dos pós calcinados (400 °C por 1 h) de óxido de cério, percebe-se que, todos os picos de difração de raios X podem ser identificados como característicos da estrutura cúbica tipo fluorita de céria. O tamanho dos cristalitos foi determinado pelo método de Scherrer para reflexão (111), os resultados obtidos afirmaram que independentemente do agente precipitante utilizado, os pós de óxido de cério obtidos são de tamanho nanométrico. Já levando em consideração a micrografia obtida em microscópio eletrônico de varredura do óxido de cério obtido a partir da decomposição térmica do oxalato de cério, exibiu partículas em forma de lâminas, com uma distribuição relativamente estreita de tamanho; com o óxido de cério obtido a partir da decomposição térmica do hidróxido de cério, observou-se que apresentou

partículas esferoidais e aglomeradas. Concluindo que os diferentes formatos do óxido de cério são fundamentalmente dependentes do método de síntese. Em função aos espectros de absorção na região do infravermelho com transformada de Fourier, notou-se que os pós de cério apresentaram as mesmas bandas de absorção nos dois casos, com exceção na região de 3500 cm^{-1} ; banda alargada nessa região está associada com a presença de grupos OH.

Brigante e Schulz (2012) em seu trabalho, sintetizaram, caracterizaram e estudaram as propriedades de adsorção do óxido de cério (IV). As amostras foram sintetizadas em meio ácido ou alcalino. Foi possível observar que o óxido de cério sintetizado em meio alcalino apresentou aglomerados de formas irregulares de tamanhos variáveis, que são formados por nanopartículas que apresentam formato esférico com diâmetro médio de 9 nm. Já o óxido sintetizado em meio ácido, também mostra aglomerados de formas irregulares, entretanto os aglomerados apresentam estrutura mesoporosa, formada pela acumulação de nanopartículas com diâmetro entre 10 e 13 nm. Os difratogramas de raios X das amostras foram coerentes com o padrão de CeO_2 . Os autores atribuíram às diferenças de morfologias, não somente ao pH, mas também à interação entre o surfactante e as partículas de céria durante a síntese. Em pH alcalino, a interação entre o surfactante utilizado e CeO_2 tende a formar nanopartículas mais dispersas, ao contrario que em pH ácido, que a interação entre o surfactante e CeO_2 é baixa, tende a formar uma estrutura mesoporosa pela aglomeração das nanopartículas, fato observado nas micrografias eletrônicas de varredura. Os autores concluíram então que a área superficial, volume do poro, tamanho e morfologia das partículas, são fortemente dependente do pH de síntese (BRIGANTE; SCHULZ, 2012).

Mei (2009) e colaboradores avaliaram o efeito da concentração do precursor no tamanho das partículas e concluíram que, quando a concentração do reagente é baixa, a supersaturação também é baixa, havendo poucos núcleos no precipitado, porém o restante iônico (Ce^{3+} e $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$) melhora o tamanho dos núcleos, em consequência o tamanho das partículas é maior. Nas concentrações mais elevadas observaram uma aglomeração mais grave. Observaram que o tamanho médio das partículas diminuiu e então aumentou quando a velocidade de agitação variou de 200 a 500 rpm. A velocidade de agitação teve dois efeitos no processo de precipitação, um é o aumento da capacidade de difusão iônica, o outro é o que faz com que a força de cisalhamento, quebre as partículas instáveis. Então durante o

processo de precipitação, quando a força do aglomerado formado não é suficiente para resistir contra a intensidade da força de cisalhamento, o aglomerado será dividido em duas ou mais partículas menores.

Mei (2009) e colaboradores também afirmaram que a velocidade de alimentação é um fator muito importante na precipitação contínua. Onde o tamanho médio das partículas diminuiu com o aumento da velocidade de alimentação de 10 para 40 mL·min⁻¹. Fenômeno causado pelo curto tempo de permanência, resultado pela maior velocidade de alimentação. Embora a supersaturação torna-se maior com o aumento da velocidade de alimentação, as partículas e aglomerados não tem tempo para crescer, de modo que o tamanho torna-se cada vez menor.

A temperatura de reação também é um importante parâmetro no comportamento de transição de fases, tais como, cristalização, nucleação e crescimento, que estão envolvidos à taxa de precipitação de oxalato de cério. A fim de estudar o efeito, a temperatura de reação variou entre 20 e 80 °C. Observou-se que o tamanho médio das partículas aumentou com a temperatura de reação. O efeito da temperatura de reação na distribuição e morfologia dos precipitados pode ser atribuído à temperatura de reação na cinética de precipitação incluindo taxa de nucleação e crescimento. Ambas as taxas de nucleação e crescimento são baixas em baixas temperaturas, mas a taxa de nucleação é maior que a taxa de crescimento, facilitando a formação de partículas menores. Entretanto a taxa de crescimento é maior que a taxa de nucleação em altas temperaturas, assim formando partículas maiores (MEI et al., 2009).

Conforme afirma Ying (2010) e colaboradores há uma relação entre o tempo de maturação e o tamanho das partículas, segundo seus dados experimentais quanto maior o tempo de maturação maior o tamanho da partícula. Que se dá principalmente devido a que, a solubilidade das partículas pequenas ser maior do que a das partículas de grandes dimensões, nas mesmas condições. Então há um equilíbrio entre as partículas grandes e pequenas durante o tempo de maturação, onde as partículas pequenas dissolvem continuamente e as grandes crescem incessantemente, por isso é útil prolongar o tempo de maturação para o crescimento e a uniformidade das partículas; no trabalho o tempo de maturação usado foi de 2; 3 e 4 horas.

Nachimuthu (2000) e colaboradores, em seu trabalho afirmaram que o alargamento no pico de DRX implica num tamanho de partícula pequeno. Com isso,

o alargamento do pico de DRX diminui gradativamente com o aumento da temperatura de calcinação até 600 °C. Aumentando temperatura de calcinação para 800 °C, todas as reflexões de óxido de cério (IV) correspondem à estrutura tipo fluorita cúbica com grupo espacial Fm3m e constante de rede $a = 54 \text{ \AA}$. O padrão de DRX revela que o óxido de cério preparado por precipitação seguida do processo de maturação retém a fase nanocristalina, mesmo quando as amostras foram calcinadas a 600 °C.

T.P. Yadav e O.N. Srivastava (2012) em seu trabalho sintetizaram óxido de cério em tamanho nanométrico pelo método de moagem de alta energia. A síntese se deu a partir dos precursores CeCl_3 , NaOH e do diluente NaCl, que foram adicionados em um moinho de bolas, velocidade de moagem de 400 rpm e o tempo de moagem foi de até 50 horas e subsequente calcinação foi avaliada. A partir dos difratogramas de raios X, os autores observaram que independentemente do tempo de moagem utilizado, os picos foram indexados com estrutura cúbica (tipo fluorita) de CeO_2 , afirmaram também que o tempo de moagem não afetou a estrutura, porém diminuiu o grau de cristalinidade das amostras processadas por mais de 30 h. Com as imagens de MET pode-se observar a formação da nano-fase e o efeito da moagem; no pó moído por 10 horas, o tamanho dos grãos encontrados variam de ~ 150 a 200 nm, quando o pó foi moído por 30 horas o tamanho médio das partículas foi estimado em ~ 11 nm. Com a imagem de microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução, observa-se claramente uma microestrutura granular, normalmente, os grãos são arredondados, com tamanhos entre 8 e 12 nm, e sem variações significativas na espessura. A partir dos dados, os autores escolheram como condição satisfatória quando os pós moídos por 30 horas, em que o tamanho médio das partículas ficaram em ~10 nm.

Liu (2013) e colaboradores, sintetizaram nanopartículas de CeO_2 pelo método de precipitação, onde utilizaram como material precursor o nitrato de cério (III) e com hidróxido de amônio, precipitaram na forma de hidróxido de cério. Foi observado que o uso do hidróxido de amônio resultou num precipitado levemente amarelado, a partir da solução de nitrato de cério. Então o Ce^{3+} foi oxidado à Ce^{4+} numa solução com alto valor de pH, $\text{Ce}^{3+} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Ce}(\text{OH})_3 + \text{H}^+ + \text{e}^-$, com subsequente hidrólise para $\text{Ce}(\text{OH})_4$ e precipitação. Entretanto a oxidação do $\text{Ce}(\text{OH})_3$ pode ocorrer facilmente em ar à temperatura ambiente formando o $\text{Ce}(\text{OH})_4$. As amostras foram submetidas a diferentes tratamentos térmicos, que variaram de 550 °C a 1050 °C

por duas horas, os resultados das análises de raios X mostraram que independente da temperatura que foi usada no tratamento térmico, todos os picos foram indexados com o JCPDS cartão no. 81-0792, os padrões de DRX foram feitos em 2θ de 25° a 65° , exibindo cinco picos principais. Foi observado que todos os tratamentos térmicos resultaram em um material de boa cristalinidade, com o aumento da temperatura de calcinação, aumentou a cristalinidade do material.

A partir dos resultados do infravermelho, pode-se perceber que as bandas de absorção na região de 3430 cm^{-1} correspondem à hidratação e à água adsorvida fisicamente na amostra, tal banda gradualmente se deteriora e, eventualmente desaparece quando é aumentada a temperatura de calcinação de $500\text{ }^\circ\text{C}$ até $750\text{ }^\circ\text{C}$; o que sugere que uma grande proporção de Ce–OH é eliminado após tratamento térmico de $750\text{ }^\circ\text{C}$. Com as imagens da microscopia eletrônica de transmissão, foi possível concluir que com o aumento da temperatura de calcinação, aumentou também o tamanho das partículas que passaram de 4 nm para a amostra de dióxido de cério não calcinado, para 75 nm para a amostra do dióxido de cério calcinado à $1050\text{ }^\circ\text{C}$ durante duas horas, observou-se também que as partículas mudaram de formato com o tratamento térmico, quando não calcinado, apresentava formato esférico, já com os tratamentos térmicos, as partículas foram passando de formato esférico, para cúbico (LIU; HON; TEOH, 2013).

I-Tsan Liu (2013) e colaboradores observaram também que todas as amostras tiveram uma forte banda de absorção na região do UV; e que havia um deslocamento para a região do vermelho quando se aumentava a temperatura de calcinação. A partir do UV foi possível determinar a energia de bandgap e foi possível observar que com o aumento da temperatura de calcinação, diminuiu o valor do bandgap que passou de $3,65\text{ eV}$ para amostra não calcinada, para $3,21\text{ eV}$ para a amostra calcinada em $1050\text{ }^\circ\text{C}$ durante duas horas. O aumento no bandgap quando o tamanho da partícula diminui, significa que as partículas de tamanho menor apresentam uma melhor absorção na região do UV.

Hong-Wei He e colaboradores (2012) estudaram a influência do dispersante polivinilpirrolidona (PVP) na síntese do dióxido de cério nanoestruturado, com foco na aplicação para polimento abrasivo para STI-CMP (Shallow Trench Isolation Chemical Mechanical Polishing). Então com seus resultados puderam observar que alguns fatores como temperatura de síntese, concentração do sal precursor e tempo de reação afetavam diretamente no produto final obtido. A temperatura de síntese

usada foi 25 °C e 65 °C, a partir das micrografias obtidas eles observaram que no material obtido na temperatura de 65 °C as partículas se encontravam mais dispersas e com uma aglomeração muito mais branda que no obtido a 25 °C, então afirmaram que o efeito do dispersante PVP depende da temperatura de síntese, tendo um ótimo que não foi determinado pelos autores, mas afirmaram que no caso do estudo com essas duas temperaturas, a mais elevada teve um resultado mais satisfatório. A concentração do sal precursor também foi analisada, as imagens de MET mostram as partículas de CeO₂ obtidas a partir de soluções com concentração de 0,05 mol.L⁻¹ e 0,1 mol.L⁻¹ de nitrato de cério (III), foi observado que a concentração do sal precursor refletiu na dispersão das partículas no produto final, que na concentração mais baixa o dispersante teve um efeito mais satisfatório. Por ultimo foi analisado o efeito do tempo de reação, nas micrografias vê-se os materiais obtidos com tempo de reação de 8, 24 e 72 horas, os autores afirmaram que o tempo de reação foi impactante na cristalinidade dos materiais, quanto maior o tempo de reação, mais cristalino foi a céria obtida. Em todos os casos foram obtidas partículas com tamanho na ordem de 10 nm.

3.3. 8-Hidroxiquinolina

A 8-Hidroxiquinolina também chamada de 8-Quinolinol é um composto orgânico, quando puro possui coloração amarela, cuja sua fórmula molecular é C₉H₇NO. Sua estrutura é caracterizada por conter um benzeno e uma piridina que são ligados por dois átomos de carbono adjacentes, apresentando também uma hidroxila no carbono 8, como mostra a Figura 1 (VOGEL et al, 2002).

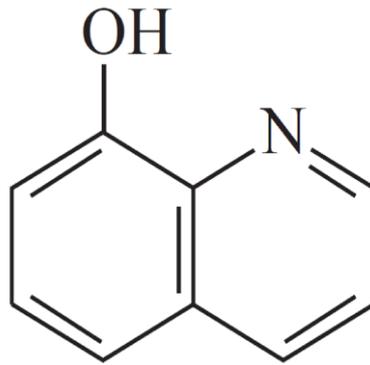


Figura 1 - Fórmula estrutural da 8-Hidroxiquinolina
Fonte: SKOOG, 2006.

A 8-Hidroxiquinolina pode agir como agente quelante por ser um composto bidentado, o hidrogênio (da hidroxila) se desprende, deixando uma carga negativa no oxigênio, formando então o íon 8-hidroxiquinolinato, em função de o nitrogênio apresentar um par de elétrons livres, as ligações ocorrem no oxigênio e no nitrogênio como ilustra a Figura 2 (LEE, 2008).

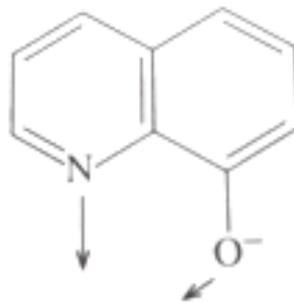


Figura 2 - íon 8-Hidroxiquinolinato
Fonte: LEE, 2008

Devido suas características de ser um agente quelante, vários metais reagem com a 8-hidroxiquinolina e em pH bem definido formam precipitados, os cristais formados em geral tem fórmula de $M(C_9H_6ON)_n$, onde n é o número de oxidação do metal (M) (VOGEL et al, 2002).

A solubilidade dos 8-hidroxiquinolinatos metálicos varia largamente de cátion para cátion e depende do pH pois a 8-hidroxiquinolina sempre está desprotonada durante as reações de quelação. Logo, podemos conseguir um elevado grau de

seletividade no uso da 8-hidroxiquinolina por meio do controle do pH (SKOOG et al., 2006).

Xiao-Dong Yang (2014) e colaboradores sintetizaram o bis(8-hidroxiquinolinato)manganês(II) por síntese sonoquímica. Em seus dados, foi possível observar no espectro de infravermelho com transformada de Fourier as bandas de absorção, na região entre 1600-744 cm^{-1} são atribuídas às ligações C=C. CC/CN, CH, CH, CCN, CN/CO, grupos funcionais do grupo quinolina. E os picos em 643, 599, 559 e 498 cm^{-1} são correspondentes à Mn-O e Mn-N. Os resultados do TGA realizado de temperatura ambiente a 800 °C a uma razão de aquecimento de 10 °C·min⁻¹ sob atmosfera de ar sintético, mostraram que a massa remanescente foi de aproximadamente 23%, ocorre uma grande e única etapa de decomposição em uma temperatura abaixo de 400 °C. A morfologia e tamanho das amostras de bis(8-hidroxiquinolinato)manganês(II) foram observadas por MEV, onde se vê que as nanofitas possuem 500 nm de largura e 2 a 4 μm de comprimento. Observaram também que a concentração dos reagentes afetou na morfologia final do complexo (YANG et al., 2014).

3.4. Formação de Complexos

De acordo com Shriver e Atkins 2008, em química de coordenação dos metais, o termo complexo significa um átomo metálico central ou íon rodeado por uma série de ligantes, de modo que um ligante é um íon ou uma molécula que pode ter existência independente. Onde o complexo é formado pela combinação de um ácido de Lewis (o átomo metálico central), com um número de bases de Lewis (os ligantes).

Nos complexos, os ligantes estão ligados diretamente ao íon ou átomo central. O número destes ligantes é chamado de número de coordenação, quando o ligante se liga por mais de um ponto (ligantes polidentados) o número de coordenação é determinado, pela multiplicação do número de ligantes pelo número de pontos que o ligante se liga ao átomo central.

Existem três fatores que determinam o número de coordenação de um complexo. O primeiro é sobre a influência do tamanho do átomo ou íon central, em que o aumento do raio do átomo central favorece a números de coordenação mais altos. O segundo fator trata sobre as interações espaciais entre os ligantes, em que os ligantes volumosos, normalmente resultam em baixos números de coordenação, principalmente se os ligantes são carregados. O terceiro e último fator, trata sobre as interações eletrônicas entre o átomo ou íon central e os ligantes, afirmando que números de coordenação maiores, são encontrados com os elementos da esquerda da tabela periódica, pois estes elementos apresentam raio atômico maior e poucos elétrons de valência, significando que o íon metálico pode receber mais elétrons das bases de Lewis (SHRIVER, 2008).

Ligantes polidentados podem resultar em um quelato (do grego que significa “garra”), que nada mais é que um complexo no qual o ligante forma um anel com o átomo metálico (SHRIVER, 2008). Podemos citar como exemplo de um ligante bidentado, o íon 8-hidroxiquinolinato, que forma um anel com cinco membros quando os átomos de N e O se ligam ao mesmo átomo metálico.

Durante a formação do complexo, existem alguns fatores que podem interferir no complexo final como o estéreioimpedimento do centro reacional produzido por grupos volumosos que podem bloquear a aproximação dos nucleófilos, inibindo as reações associativas (SHRIVER, 2008).

3.5. Aplicações do óxido de cério

O dióxido de cério, devido às suas características, tais como: alto índice de refração, alta constante dielétrica, alto ponto de fusão, alta transparência na região do visível e alta estabilidade química e térmica entre outras, lhe conferem uma vasta gama de aplicações nos mais distintos campos. Ele é largamente usado como filtro de bloqueio UV, em materiais médicos e janelas aeroespaciais devido à sua forte absorção na região do ultravioleta (BALAKRISHNAN, et al., 2013).

De acordo com Kilbourn, 1993, o óxido é ingrediente essencial nos catalisadores utilizados para controlar as emissões de escape dos veículos, esses

conversores catalíticos contêm em média cerca de 50 a 75 gramas de óxido de cério. A sua função é descrita como “componente de armazenamento de um átomo de oxigênio”, que melhora o desempenho quando os gases de escape são ricos em combustível / pobre de ar.

Conforme afirma Martins e colaboradores 2007, os catalisadores de gases automotivos mais empregados, são conhecidos como catalisadores tipo três vias (CTV), os quais são constituídos por vários componentes, entre eles se destacam metais nobres como (Pt, Pd, e Rh) que em função a sua alta área superficial atua como um excelente suporte; óxidos metálicos (exemplo: óxido de cério, lantânio, níquel, zircônio, e bário) que possuem função de promotores ou estabilizadores. Duas das principais funções dos CTV são oxidar hidrocarbonetos e CO a CO₂ e reduzir os NO_x a N₂. Nestes processos, o dióxido de cério atua como armazenador de oxigênio e como estabilizador térmico/estrutural.

O dióxido de cério também é aplicado com funções catalíticas nas emissões gasosas de unidades de Craqueamento Catalítico Fluido (CCF), no qual os compostos a base de cério têm sido utilizados para a remoção do SO_x nesta etapa do refino (PUROHIT et al., 2001).

O dióxido de cério também pode ser utilizado na Fotocatálise Heterogênea, segundo Martins (2007) e colaboradores, os elementos dos lantanídeos apresentam facilidade a complexação com bases de Lewis. Desse modo, a dopagem de fotocatalisadores com cério aumenta a capacidade de adsorção dos poluentes, sobre a superfície do fotocatalisador, favorecendo o processo de fotodegradação dos poluentes.

Compostos a base de óxido cério podem ser utilizados em processos metalúrgicos, onde são adicionados ao aço com o intuito de eliminar impurezas, principalmente oxigênio e enxofre, devido a sua alta afinidade em formar ligações com esses elementos, contribuindo com a melhora da qualidade do aço, por exemplo, aumentando a resistência e a ductilidade (MARTINS; HEWER; FREIRE, 2007).

Huang e colaboradores 2012, afirmam que, devido às propriedades do dióxido de cério, tais como alto ponto de fusão (~2400 °C), alta estabilidade térmica e alto coeficiente de expansão térmica ($11.8 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$), tem sido usado como revestimento protetivo em ligas de níquel e alumínio. Filmes de dióxido de cério com estrutura tipo

fluorita exibem alto índice de refração e alta constante dielétrica, portanto são adequados para vários dispositivos ópticos, eletro-ópticos, optoeletrônicos.

O dióxido de cério pode ser utilizado também em polimento abrasivo para STI-CMP (Shallow Trench Isolation Chemical Mechanical Polishing), onde tem recebido atenção nos últimos anos, devido à sua excelente seletividade e eficiência (HE et al., 2012).

Asati e colaboradores 2010 mostraram que, nanopartículas de dióxido de cério tem um grande potencial como antioxidante e radioprotetoras para aplicações na terapia de câncer.

4. MÉTODOS

Os reagentes utilizados foram todos de grau analítico. Utilizou-se os seguintes reagentes, nitrato de Cério (III) ($\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), 8-hidroxiquinolina, hidróxido de amônio e ácido acético, todos da marca Vetec Química Fina, dentro do prazo de validade.

O trabalho foi dividido em síntese do complexo de tris(8-hidroxiquinolinato)cério(III), caracterização do complexo, estudo do comportamento térmico do complexo, obtenção do óxido cério e por último, a caracterização do óxido de cério.

4.1. Síntese do Complexo de tris(8-hidroxiquinolinato)cério(III)

O método de síntese do complexo foi baseado no método usado por H.E. Zorel Jr (2004) e colaboradores, com algumas modificações, tal método consiste no princípio de precipitação química, foram realizados planejamentos fatoriais variando o pH final de precipitação, tempo de agitação e o modo de agitação também foi analisado, usando agitação mecânica (agitação magnética) e por ultrassom.

A síntese deu-se da seguinte maneira. Em um béquer foram adicionados 70 mL de solução de 8-hidroxiquinolina $0,15 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ (em que a massa foi dissolvida em 50 mL de ácido acético glacial, para 500 mL de solução aquosa) e com o auxílio de uma bureta, 70 mL de uma solução de nitrato de Cério (III) ($\text{Ce}(\text{NO}_3)_3\cdot 6\text{H}_2\text{O}$) $0,05 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, com velocidade de adição de 6 a $8 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$. Logo foi verificado o valor do pH e ajustado até valor desejado. Esse ajuste foi realizado utilizando solução de hidróxido de amônio 10%. A solução foi mantida sob agitação desde o início do procedimento. Após o ajuste do pH, a solução permaneceu agitando por mais um tempo pré-determinado, como mostrado na Tabela 1 e 2. Logo que a agitação foi cessada, a solução ficou em repouso por um período de 2 horas.

Foram realizados dois planejamentos fatoriais distintos, o primeiro usando a agitação mecânica (agitação magnética) e as variáveis pH final de precipitação e tempo de agitação, como mostra a Tabela 1. O segundo utilizando a agitação por ultrassom, e as variáveis também são pH final de precipitação e tempo de agitação, como mostra a Tabela 2. Tal planejamento fatorial é delineado por BOX, HUNTER e HUNTER (1978) ambos planejamentos geraram quatro experimentos e foram realizados quatro pontos centrais, o ponto central é o único experimento feito em replicata, pois para via de cálculos, neste planejamento fatorial os erros serão extraídos dos pontos centrais.

Tabela 1 - Planejamento Fatorial 2² para as condições de síntese do complexo de tris(8-hidroxiquinolinato)cério(III), usando a agitação mecânica (agitação magnética).

Variável	Nível (-)	Nível (0)	Nível (+)
pH final de precipitação (pH)	5,0	7,0	9,0
Tempo de agitação em minutos (t)	30	60	90

Experimento	Variáveis			
	Variáveis codificadas		Variáveis reais	
	pH	t	pH	t(mim)
1	-	-	5,0	30
2	+	-	9,0	30
3	-	+	5,0	90
4	+	+	9,0	90
5	0	0	7,0	60
6	0	0	7,0	60
7	0	0	7,0	60
8	0	0	7,0	60

Tabela 2 - Planejamento Fatorial 2² para as condições de síntese do complexo de tris(8-hidroxiquinolinato)cério(III), usando a agitação por ultrassom.

Variável	Nível (-)	Nível (0)	Nível (+)
pH final de precipitação (pH)	5,0	7,0	9,0
Tempo de agitação em minutos (t)	30	60	90

Experimento	Variáveis			
	Variáveis codificadas		Variáveis reais	
	pH	t	pH	t(mim)
9	-	-	5,0	30
10	+	-	9,0	30
11	-	+	5,0	90
12	+	+	9,0	90
13	0	0	7,0	60
14	0	0	7,0	60
15	0	0	7,0	60
16	0	0	7,0	60

Em seguida a solução foi filtrada e o precipitado obtido é lavado com água destilada a 50 °C e, seco em estufa com circulação de ar, a 60 °C durante 24 horas.

4.2. Obtenção do Óxido de Cério

Para a obtenção do óxido de cério, uma determinada quantidade do complexo de tris(8-hidroxiquinolinato)cério(III), obtido usando o planejamento fatorial acima mencionado, foi submetida a um tratamento térmico, formando então o produto desejado.

O tratamento térmico foi realizado em forno, sem entrada de gases, com razão de aquecimento de 10 °C·min⁻¹, de temperatura ambiente até 550 °C, permanecendo nessa temperatura por duas horas, a razão de resfriamento não foi controlada.

4.3. Estudo do Comportamento Térmico do Complexo de tris(8-hidroxiquinolinato)cério(III)

O estudo do comportamento térmico do complexo foi realizado em um equipamento TA Instruments modelo SDTQ600, usando as técnicas de Análise Termogravimétrica (TG), Termogravimetria Derivada (DTG) e Análise Térmica Diferencial (DTA).

4.3.1. Termogravimetria (TG)

A termogravimetria atribui ao analista à possibilidade de proceder a determinações quantitativas empregando reações térmicas que são acompanhadas de variações de massa. O princípio básico da TG consiste em uma balança de precisão acoplada a um forno que permite programar aumento de temperatura de

forma linear com o tempo. Os resultados são expressos na forma de curva termogravimétrica, na qual a variação de massa é registrada em função da temperatura ou tempo (CIENFUEGOS; VAITSMAM, 2000).

O intervalo de reação, que é a diferença entre a temperatura final e a temperatura inicial de decomposição, pode ser relacionado com a estabilidade térmica do material, pois quanto menor for esse intervalo, maior será a estabilidade do material à decomposição térmica. Estabilidade térmica é a capacidade que a substância tem, em manter as suas propriedades mais próximas possíveis de suas características iniciais, quando submetida a um processamento térmico (MOTHÉ; AZEVEDO, 2002).

4.3.2. Termogravimetria Derivada (DTG)

Para facilitar a visualização e avaliação das curvas TG, desenvolveu-se instrumentos capazes de registrar, automaticamente a derivada das curvas TG em função do tempo ou temperatura, essas curvas auxiliam a visualizar e esclarecer os passos das curvas TG. As curvas DTG são visualmente mais acessíveis, permitem uma rápida determinação da temperatura máxima em que a velocidade de perda de massa apresenta um máximo, na qual se pode determinar a temperatura inicial (T_i) e temperatura final (T_f) de cada evento ocorrido na amostra durante a análise e a área da curva DTG é diretamente proporcional à perda de massa (MOTHÉ; AZEVEDO, 2002).

4.3.3. Análise Térmica Diferencial (DTA)

A análise térmica diferencial é uma técnica térmica que consiste na medição contínua das temperaturas da amostra e de um material de referência termicamente inerte, enquanto ambos os materiais, ao mesmo tempo vão sendo aquecidos ou resfriados em um forno a uma velocidade programada. Essas medições de

temperatura são diferenciais, por que registra a diferença entre a temperatura da referência T_r e a temperatura da amostra T_a , ou seja ($T_r - T_a = dT$), em função da temperatura ou do tempo, o aquecimento ou resfriamento são feitos sempre em um ritmo linear ($\frac{dT}{dt} = Cte$) (IONSHIRO, 2005).

Mudanças da temperatura da amostra são causadas pelas transições de fase, fusão inversão da estrutura cristalina, sublimação, vaporização, reações de desidratação, reação de dissociação ou decomposição, oxidação, reação de redução entre outras reações químicas. Normalmente, transição de fase, desidratação, redução e algumas reações de decomposição produzem efeitos endotérmicos, em contra partida reações de oxidação, cristalização, e outras reações de decomposição resultam em efeitos exotérmicos (MOTHÉ; AZEVEDO, 2002).

Essas três técnicas foram utilizadas para realizar o estudo do comportamento térmico dos complexos obtidos, tais técnicas permitem notar as perdas de massas e variação de energia em função à variação de temperatura. A análise térmica foi realizada em razão de aquecimento de $10 \text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ em atmosfera de ar sintético, com fluxo de gás de $50 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$.

4.4. Caracterização dos Materiais

A caracterização do complexo foi realizada por meio das seguintes análises: Espectroscopia de Absorção na Região do Infravermelho com Transformada de Fourier, Análise Térmica e Microscopia Eletrônica de Varredura.

A caracterização do óxido de cério foi realizada por meio das seguintes análises: Difratomia de raios X e Espectroscopia de Absorção na Região do Infravermelho com Transformada de Fourier.

4.4.1. Difratomia de raios X

4.4.1.1. Difração de raios X

De acordo com Shriver e Atkins (2008) difração é a interferência entre ondas, o que ocorre como resultado da presença de um objeto no caminho destas. Os raios X são espalhados pelos elétrons dos átomos e a difração pode ocorrer para um arranjo periódico de centros espalhadores separados por distâncias semelhantes à do comprimento de onda da radiação.

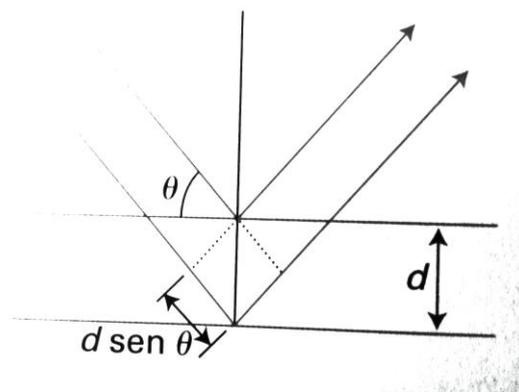


Figura 3 - A equação de Bragg é derivada tratando-se camadas de átomos como planos de reflexão; os raios X interferem construtivamente quando o comprimento do caminho adicional $2d \sin \theta$ for igual ao comprimento de onda λ .

Fonte: Shriver; Atkins, 2008

Pensando no espalhamento como equivalente à reflexão por dois planos paralelos adjacentes, separados por uma distância d (Figura 3), o ângulo para o qual uma interferência construtiva pode ocorrer entre ondas de comprimento de onda é dado pela equação de Bragg, Equação 1:

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

4.4.1.2. Difração de raios X do pó

A Técnica de Difractometria de raios X do pó consiste em que a amostra é preparada em forma de um pó fino contendo um grande número de cristalitos pequenos, normalmente com dimensões entre 01 a 10 μm . Então um feixe de raios X incide sobre a amostra policristalina, logo é espalhado em todas as direções. Cada plano de átomos separados por espaçamentos de rede diferentes no cristal dá origem a um cone de intensidade de difração. O cone consiste em um conjunto de pontos distintos, cada um deles representa a difração de um único cristalito dentro da amostra em pó. Para obter os dados de difração de raios X em pó em uma forma que seja útil para análise, as posições dos vários cones de difração devem ser determinadas. Isto pode ser feito com o uso de um filme fotográfico ou um detector sensível à radiação de raios X. Em ambos os casos, o princípio é determinar o ângulo de difração, θ , dos vários cones de difração. Um difratômetro de pó usa um detector de raios X para determinar as posições dos feixes difratados, onde o detector se movimenta ao redor da amostra segundo um círculo, a sua trajetória corta os cones de difração em vários máximos de difração, as intensidades dos raios X são detectadas e seus máximos são registrados em função do ângulo do detector (SHRIVER, 2008).

Patterson (1939) e Balakrishnan (2013) e colaboradores determinaram o tamanho do cristalito, a partir dos dados de DRX utilizando a fórmula de Scherrer Equação 2:

$$D = \frac{k \cdot \lambda}{\beta \cdot \cos\theta} \quad (2)$$

Onde k é a constante de Scherrer (0,93), λ é o comprimento de onda da fonte de radiação $\text{Cu } \alpha$, D é o tamanho do cristalito, β é a largura do pico à meia altura e θ é o ângulo de difração.

O emprego desta técnica auxiliará na caracterização dos óxidos obtidos, permitindo a observação das fases formadas, determinar a cristalinidade e o tamanho médio de partículas a partir da fórmula de Scherrer.

As condições da análise foram tomadas de acordo com Liu (2013) e colaboradores, Brigante e Schulz (2012), Baalousha (2012) e colaboradores, Queiroz (2001) e colaboradores e Nachimuthu (2000) e colaboradores.

As medidas de difração de raios X (DRX) das amostras foram obtidas depositando-se os materiais em porta-amostra de vidro plano, utilizando-se um difratômetro Shimadzu modelo XRD-6000. Utilizou-se uma fonte de radiação da lâmpada de cobre $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$), corrente de 30 mA e tensão de 40 kV e uma velocidade de $2^\circ 2\theta \cdot \text{min}^{-1}$ e passo de 0,01 graus, com uma varredura de 25 a $65^\circ 2\theta$.

4.4.2. Espectroscopia de Absorção na Região do Infravermelho

A radiação infravermelha comumente não é suficientemente energética para produzir transições eletrônicas, porém pode induzir transições nos estados vibracionais e rotacionais associados com o estado eletrônico fundamental da molécula. Para que ocorra a absorção, a fonte tem que emitir radiação nas frequências correspondentes (SKOOG et al., 2006).

De acordo com Ewing, 1972 a absorção da radiação infravermelha depende do aumento da energia de vibração ou de rotação associado com uma ligação covalente, desde que esse aumento resulte numa variação de momento dipolar da molécula.

Foi realizado a análise com varredura de 4000 a 400 cm^{-1} , com pastilha de KBr, em um equipamento Perkin Elmer, modelo FT-IR Spectrometer Frontier esta técnica nos possibilitará perceber as bandas de absorção na região do infravermelho, tais bandas serão importantes para caracterização do complexo e do óxido.

4.4.3. Microscopia Eletrônica de Varredura

De acordo com Maliska, o Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV) é um equipamento muito versátil que é usado rotineiramente para análise microestrutural de materiais sólidos. O MEV consiste basicamente em uma coluna ótico-eletrônica, de uma unidade de varredura, da câmara de amostra, do sistema de detectores e do sistema de visualização da imagem. A versatilidade da microscopia eletrônica de varredura e da microanálise se encontra na possibilidade de se poder captar e medir as diversas radiações provenientes das interações elétron-amostra. Tais interações podem revelar informações da natureza da amostra incluindo composição, topografia, potencial eletrostático, campo magnético local e outras propriedades na amostra.

Neste tipo de microscópio, os elétrons são acelerados por meio de duas ou três lentes eletromagnéticas por tensões que variam de 1 a 40 kV, lentes essas que obrigam um feixe de elétrons, bastante colimado (50 a 200 Å de diâmetro) a atingir a superfície da amostra. Bobinas de varredura obrigam o feixe a varrer a superfície da amostra. A corrente que passa pela bobina de varredura, sincronizada com as correspondentes bobinas de deflexão de um tubo de raios catódicos, produz uma imagem similar, mas aumentada. O limite de resolução de um MEV é de quase duas ordens de grandeza melhor do que o microscópio óptico (RIOS; PADILHA, 2007).

O equipamento utilizado foi um Hitachi modelo TM 3000. A microscopia eletrônica de varredura possibilitou analisar estruturalmente o material, podendo entender as correlações microestruturais, defeitos e propriedades do complexo e do óxido.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Para caracterização dos complexos de tris(8-hidroxiquinolato)cério(III), sintetizados sob diferentes condições de síntese, foram realizadas as análises de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR), Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), foi também realizado o estudo do comportamento térmico dos complexos, através da Termogravimetria (TG), Termogravimetria Derivada (DTG) e Análise Térmica Diferencial (DTA).

Para caracterização do óxido de cério foram utilizadas as técnicas de FTIR e difratometria de raios X (DRX) pelo método do pó.

A análise de FTIR foi realizada em um equipamento Perkin Elmer, modelo FT-IR Spectrometer Frontier; com varredura na faixa de 4000 a 400 cm^{-1} , a qual possibilitou analisar as bandas de absorção úteis para caracterização do complexo e do óxido.

Como pode ser observado nos espectros de FTIR dos complexos dos experimentos 1 a 16, mostrados nas Figuras 4 a 7, os 16 experimentos apresentaram espectros semelhantes, com as mesmas bandas de absorção.

Absorção na região entre 1600 e 744 cm^{-1} são atribuídas para C=C, CC/CN, CH, CH/CCN, CN/CO, grupos funcionais do grupo quinolina (YANG et al., 2014). Deformações axial de O-H, em ligação de hidrogênio intermolecular, ocorrem na região de 3430 cm^{-1} ; absorção fraca na região de 3050 cm^{-1} , é referente à deformação axial de C-H em anéis aromáticos; na região entre 1600 e 1430 cm^{-1} , ocorrem deformação axial de C=C e C=N do anel; na região de 1200 cm^{-1} , deformação axial assimétrica de O-C=C; vibrações de dobramento de C-H fora do plano, aparecem entre 900 e 690 cm^{-1} ; região de 650 cm^{-1} ocorre deformação angular fora do plano de O-H (SILVERSTEIN; WEBSTER; KIEMLE, 2007) e (PAIVA et al., 2010). Absorções na região entre 400 e 450 cm^{-1} , são correspondentes às vibrações de estiramento de CeO_2 (LIU et al., 2013) e (BRIGANTE; SCHULZ, 2012). São mostrados resumidamente na Tabela 3 as principais regiões de absorção na região do infravermelho, do tris(8-hidroxiquinolato)cério(III).

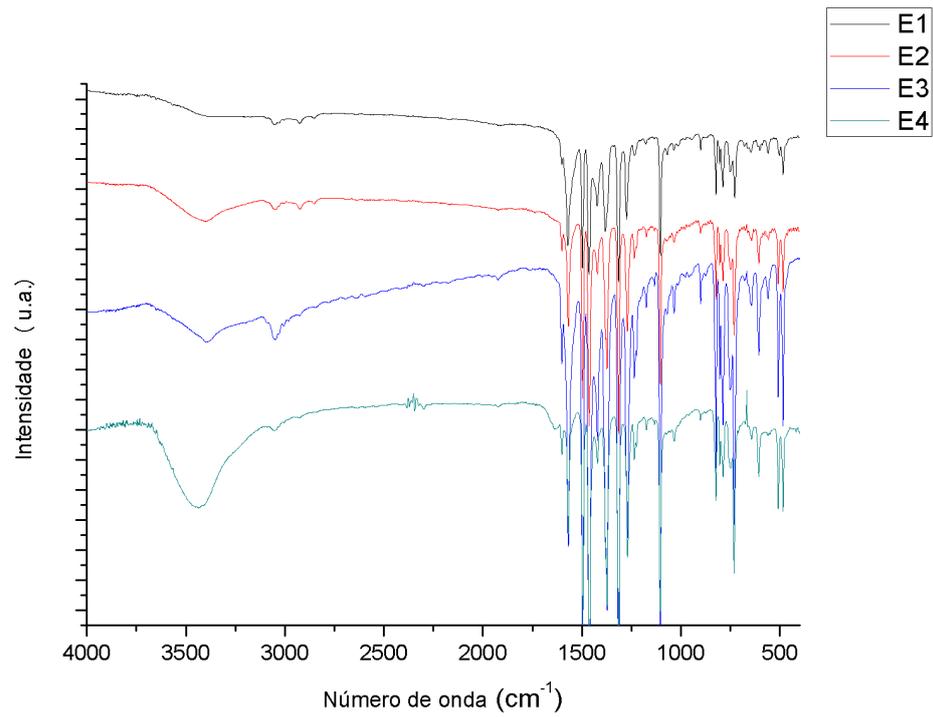


Figura 4 - Espectros de FTIR dos complexos de tris(8-hidroxiquinolato)cério(III) dos experimentos 1 a 4.

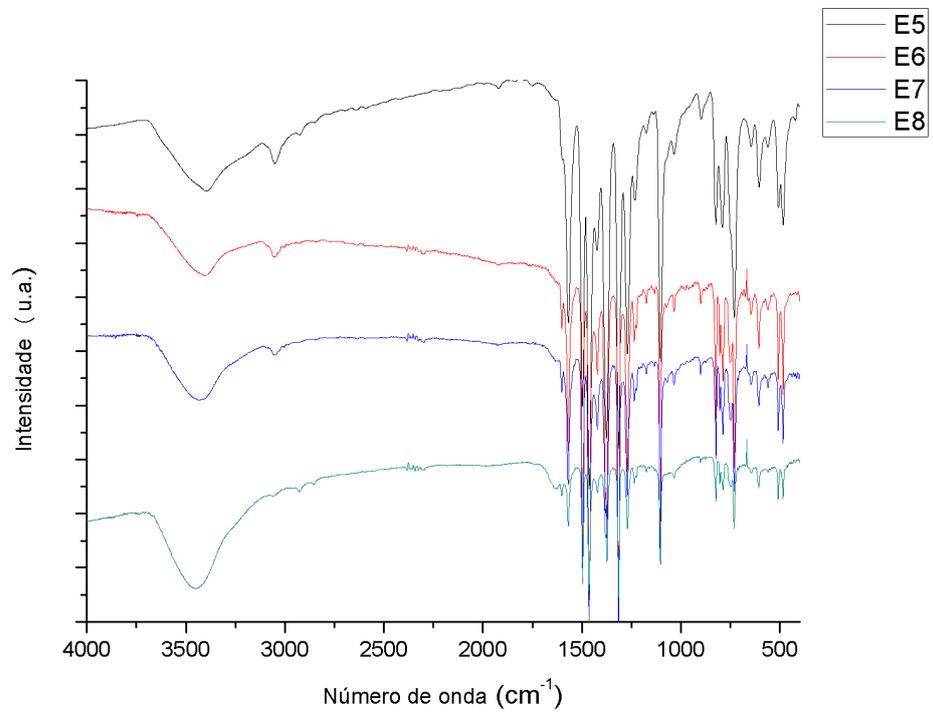


Figura 5 - Espectros de FTIR dos complexos de tris(8-hidroxiquinolato)cério(III) dos experimentos 5 a 8.

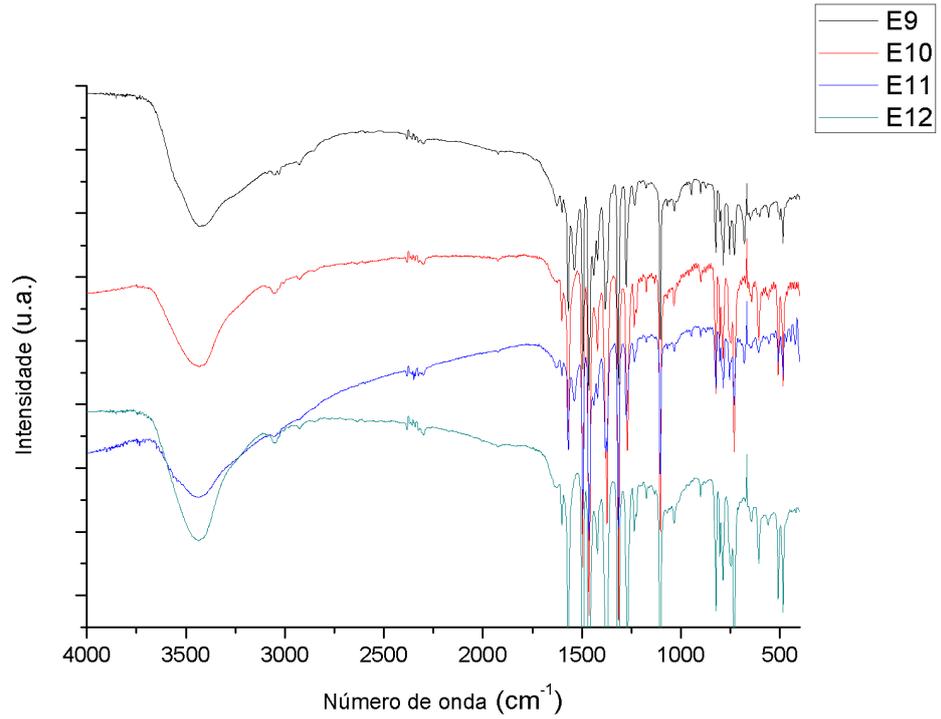


Figura 6 - Espectros de FTIR dos complexos de tris(8-hidroxiquinolato)cério(III) dos experimentos 9 a 12.

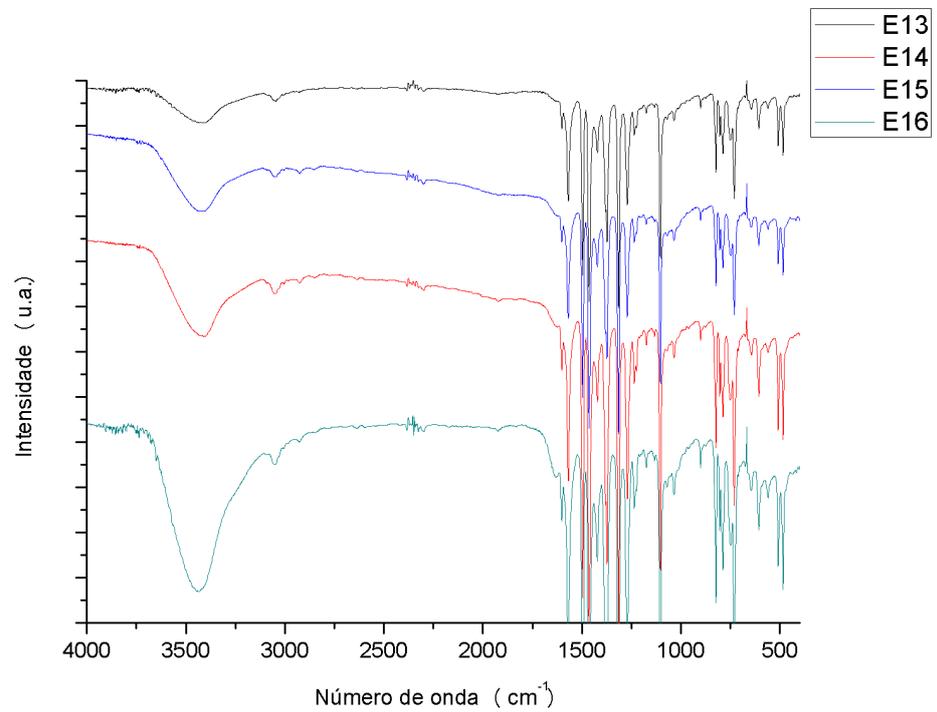


Figura 7 - Espectros de FTIR dos complexos de tris(8-hidroxiquinolato)cério(III) dos experimentos 13 a 16.

Tabela 3 - Descrição dos principais grupos vibracionais na região do infravermelho, do complexo de tris(8-hidroxiquinolato)cério(III).

Número de onda (cm^{-1})	Deformação correspondente
3430	Estiramento O-H com ligação de hidrogênio.
3050	Estiramento C-H sp^2 em anéis aromáticos.
1600, 1497 e 1466	Deformação axial C=C do anel aromático.
1420	Deformação axial C=N.
1235, 1175 e 1003	Deformação axial C-O.
900 a 690	Dobramento fora do plano de C-H em anéis aromáticos.
450 a 400	Vibrações de estiramento de Ce-O

Estão apresentados nas Figuras 8 a 11, os espectros de FTIR dos óxidos de cério dos experimentos 1 a 16. Observa-se que os espectros são semelhantes entre si em todos os experimentos, apresentando as mesmas bandas de absorção, foram semelhantes também ao obtido por Brigante e Schulz (2012).

A grande absorção na região de 3430 cm^{-1} corresponde à hidratação e a água adsorvida na amostra. As absorções entre 450 e 400 cm^{-1} são correspondentes a vibrações de estiramento de CeO_2 (LIU et al., 2013). A absorção na região de 1640 cm^{-1} está associada a vibrações de flexão da água (BRIGANTE; SCHULZ, 2012). A banda na região de 1390 cm^{-1} pode ser devida a alguns traços de nitratos remanescentes (DASARI et al., 2014). Estão apresentadas resumidamente na Tabela 4, as principais bandas de absorção na região do infravermelho dos óxidos de cério.

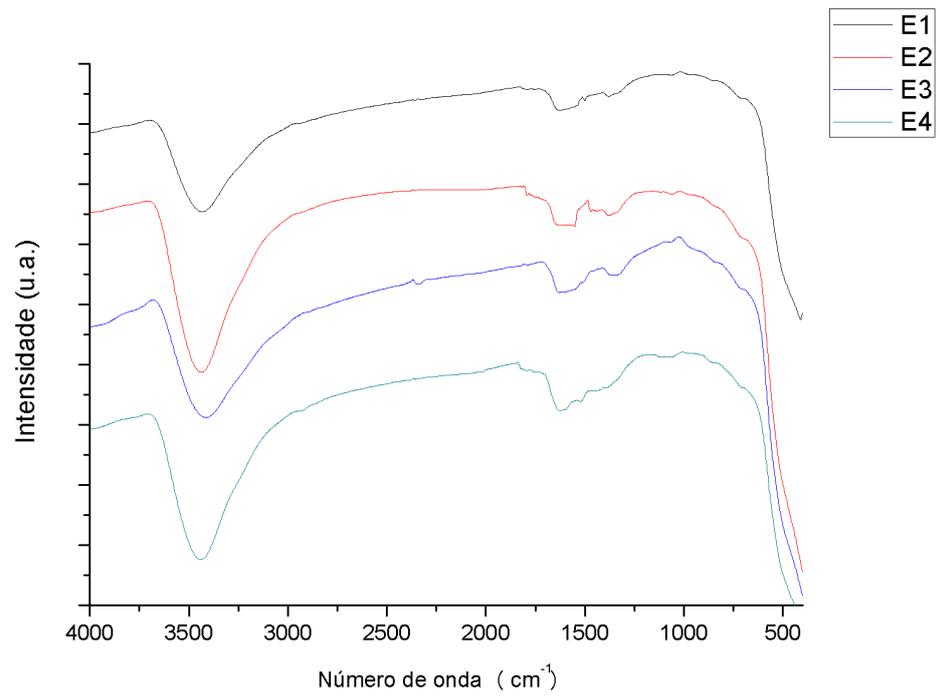


Figura 8 - Espectros de FTIR dos óxidos de cério dos experimentos 1 a 4.

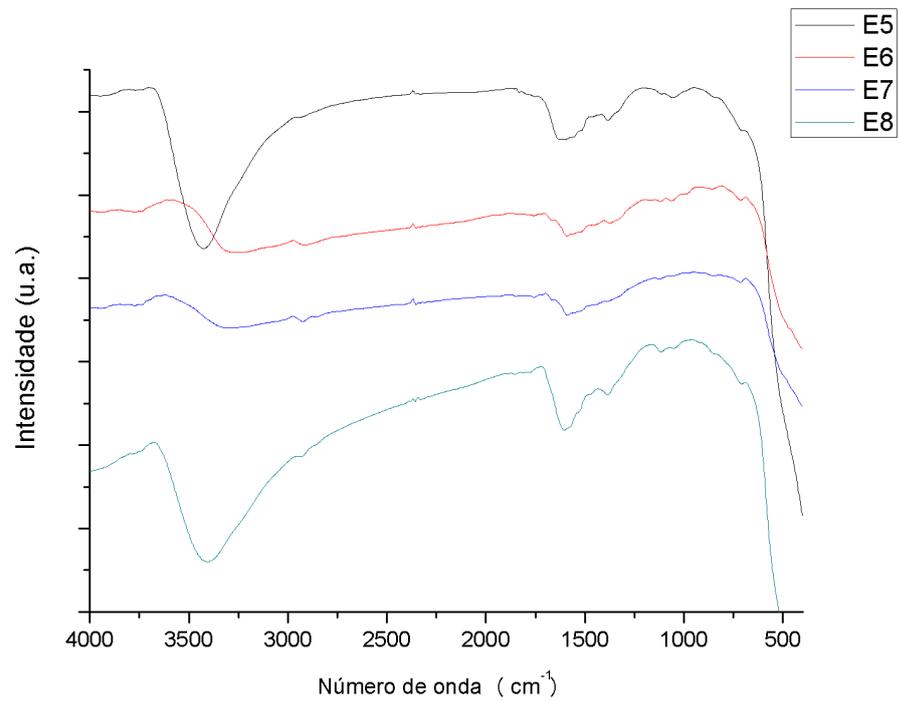


Figura 9 - Espectros de FTIR dos óxidos de cério dos experimentos 5 a 8.

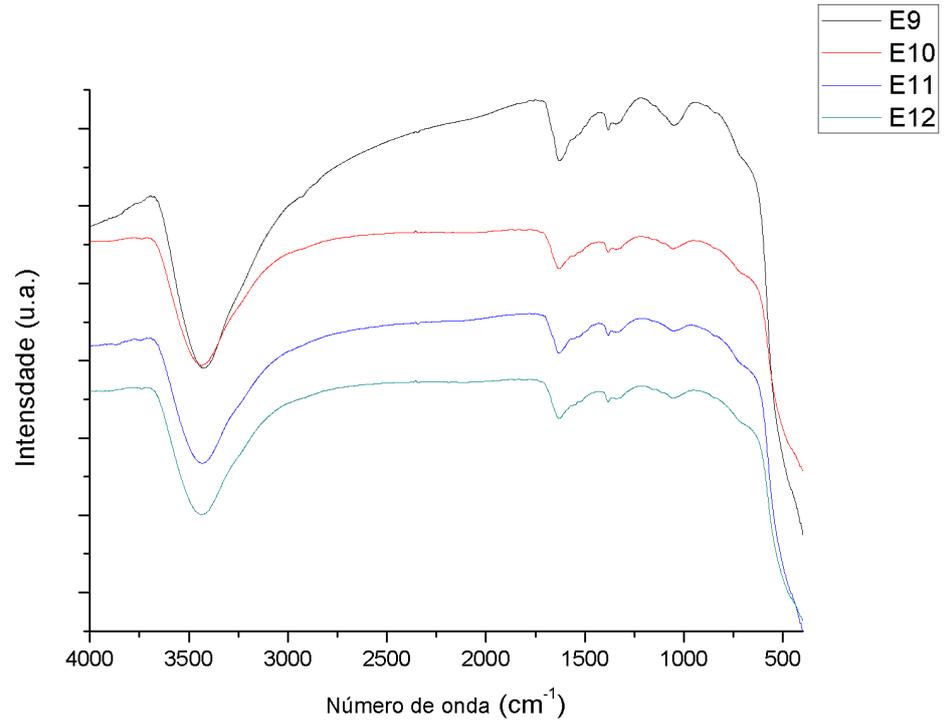


Figura 10 - Espectros de FTIR dos óxidos de cério dos experimentos 9 a 12

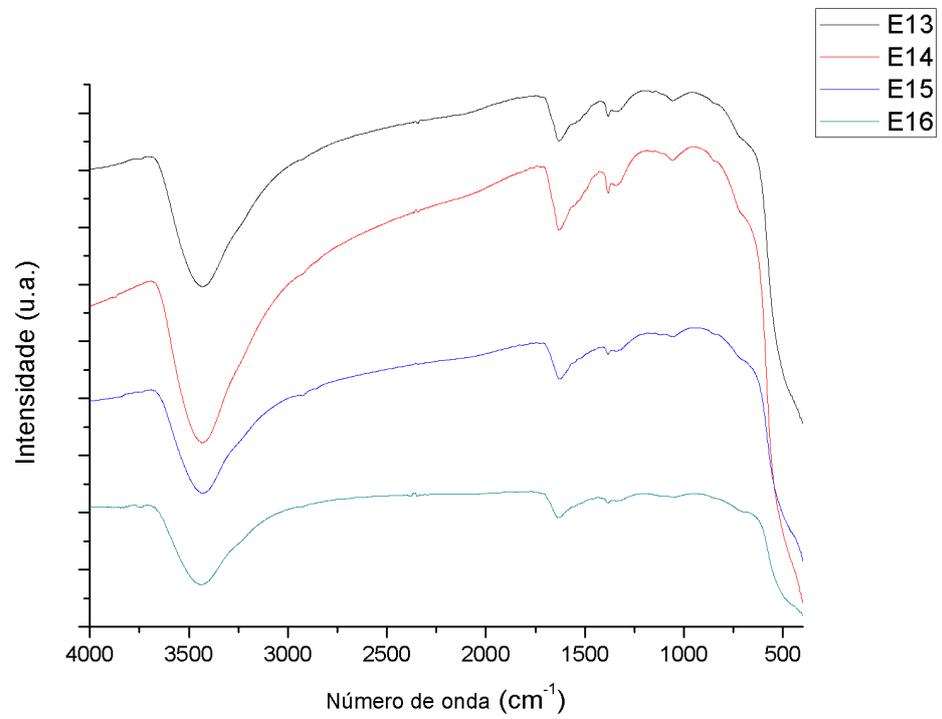


Figura 11 - Espectros de FTIR dos óxidos de cério dos experimentos 13 a 16.

Tabela 4 - Descrição dos principais grupos vibracionais na região do infravermelho, do óxido de cério.

Número de onda (cm^{-1})	Deformação correspondente
3430	Estiramento O-H com ligação de hidrogênio.
1640	Vibrações de H_2O
450 a 400	Vibrações de estiramento de Ce-O

5.1. Caracterização dos Experimentos Sintetizados A Partir do Modo de Agitação Mecânica

5.1.1. Experimento 1

As condições de síntese do experimento 1, foram: pH final de precipitação 5,0 e tempo de agitação 30 min. O complexo obtido nessas condições de síntese exibiu aglomerados em formato de agulhas, de diferentes intensidades de aglomeração, o tamanho médio dos aglomerados ficou compreendido entre 2 a 4 μm , como pode ser visto na imagem de MEV com ampliação de 4.000x (Figura 12).

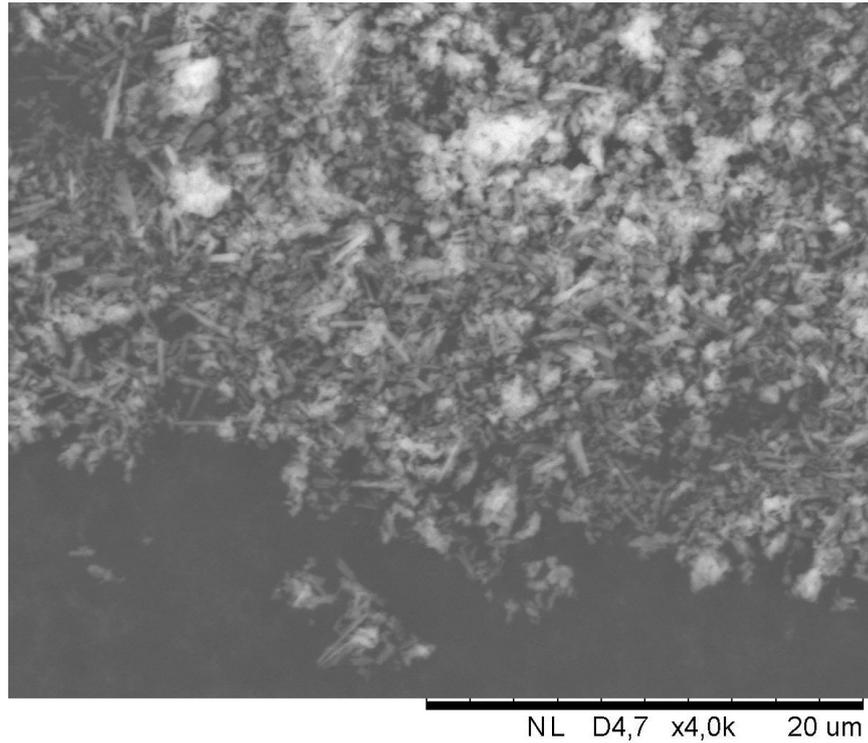


Figura 12 - Imagem de MEV do complexo do experimento 1, ampliação 4.000x.

No espectro de FTIR (Figura 4 - E1), foi possível observar uma fraca banda de absorção na região de 3430 cm^{-1} , referente à água adsorvida ao complexo, essa absorção foi de fraca intensidade devido à pequena quantidade de água presente no complexo, fato que pode ser comprovado com a curva TG da Figura 13, na qual podemos observar uma pequena perda de massa em temperatura inferior a $111\text{ }^{\circ}\text{C}$.

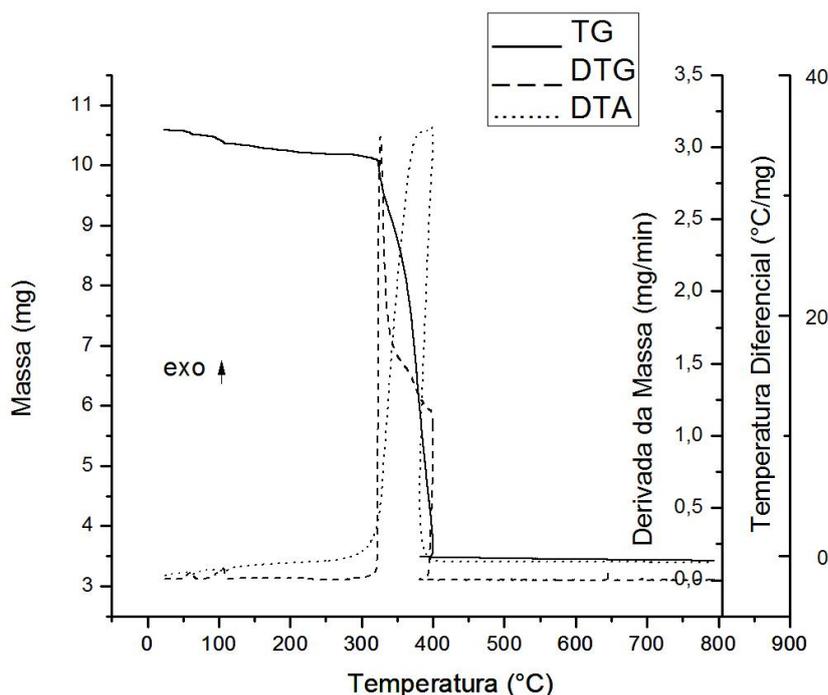


Figura 13 - Curvas Termogravimétricas do complexo de tris(8-hidroxiquinolato)cério(III), experimento 1.

Na Figura 13, temos as curvas TG/DTG/DTA do experimento 1. Nelas é possível observar três etapas de perdas de massa.

A primeira e a segunda etapa de perda de massa ocorreram em temperaturas inferiores a 111 °C, são devidas à perda de água adsorvida no complexo, podemos observar na curva DTA, que esses dois eventos ocorridos são de natureza endotérmica.

A terceira etapa de perda de massa, ocorrida entre 306 e 401 °C, é atribuída à decomposição oxidativa do complexo anidro. Essa etapa é constituída de várias etapas simultâneas e/ou consecutivas da decomposição térmica do complexo, isso pode ser comprovado observando a curva DTG, na qual ocorrem várias alterações na inclinação da reta na curva, fato indicativo de que há mais de uma etapa de decomposição nesta faixa de temperatura. A temperatura final de decomposição (T_f) do complexo foi de aproximadamente 401°C. Com a curva DTA, é possível observar que este evento ocorrido é de natureza exotérmica.

Após a última perda de massa, o resíduo formado (dióxido de cério) manteve-se estável termicamente até 800 °C, atribuindo a ele então, uma alta estabilidade térmica.

O complexo de tris(8-hidroxiquinolato)cério(III) foi submetido a um tratamento térmico em forno, com temperatura de 550 °C por duas horas, com razão de aquecimento de 10 °C·min⁻¹, formando então o óxido de cério.

Na Figura 14 observa-se o difratograma de raios X do óxido de cério obtido no experimento 1.

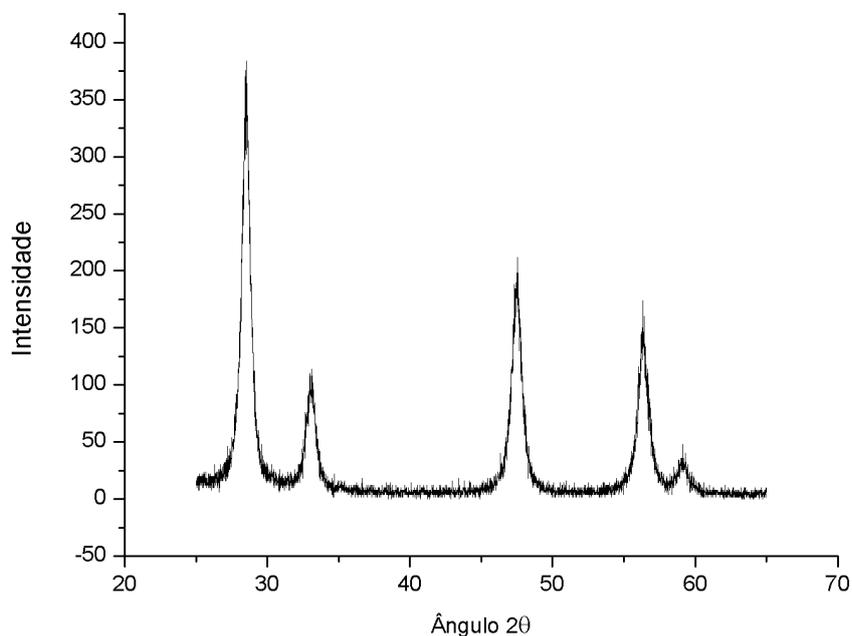


Figura 14 - Difratograma de raios X do resíduo proveniente da decomposição térmica do complexo obtido no experimento 1.

Com o difratograma da Figura 14, é possível afirmar que o óxido obtido é dióxido de cério, todos os picos foram indexados na ficha código n.º 75-0120, apresenta estrutura cúbica e grupo espacial Fm-3m. O tamanho médio das partículas foi de 0,212 nm, calculado a partir da fórmula de Scherrer. Observa-se que o material obtido é de boa cristalinidade, pois apresentou picos estreitos e de alta intensidade. O óxido foi obtido na forma pura de dióxido de cério, não apresentando mistura de fases.

5.1.2. Experimento 2

O Experimento 2 foi sintetizado sob as seguintes condições: pH final de precipitação 9,0 e tempo de agitação 30 min. Este complexo exibiu aglomerados em formatos de esferas irregulares, de diferentes intensidades de aglomeração, comprovado pela imagem de MEV na Figura 15, com aumento de 4.000x.

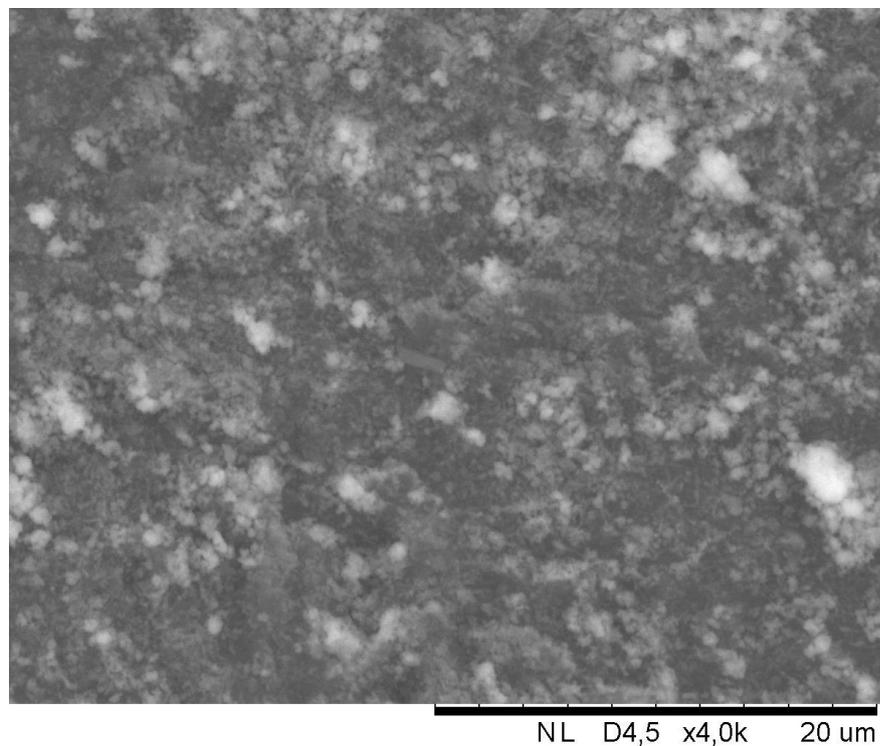


Figura 15 - Imagem de MEV do complexo do experimento 2, ampliação 4.000x.

No espectro de FTIR (Figura 4 – E2), apresentou uma banda larga na região de 3430 cm^{-1} , que é atribuída à deformação axial de O-H, referente à água adsorvida e ligada ao complexo, que pode ser observado também na curva TG da Figura 16, uma perda de massa em temperatura inferior a $300\text{ }^{\circ}\text{C}$.

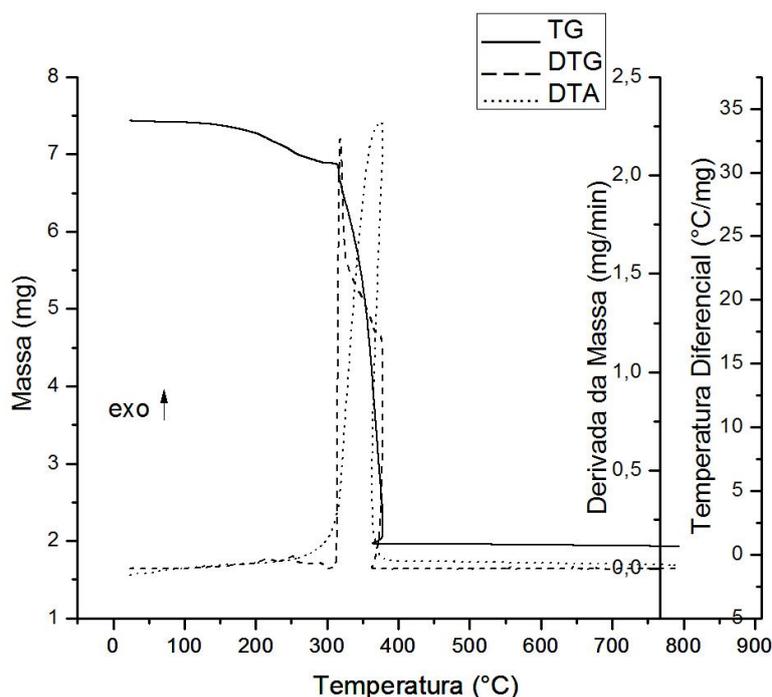


Figura 16 - Curvas Termogravimétricas do complexo de tris(8-hidroxiquinolino)cério(III), experimento 2.

Na Figura 16, temos as curvas TG/DTG/DTA do experimento 2. Nelas é possível observar duas etapas de perda de massa mais expressivas.

A primeira etapa de perda de massa ocorrida em temperaturas inferiores a 300 °C é referente à perda de água adsorvida e água ligada ao complexo. A segunda etapa de perda de massa, ocorrida entre 303 e 380 °C é atribuída às etapas de decomposição oxidativa do complexo anidro. Tal etapa é constituída de várias etapas simultâneas e/ou consecutivas da decomposição do ligante, comprovada pelos desvios na curva DTG. Com a curva DTA, é possível observar que o evento ocorrido é de natureza exotérmica.

Observa-se que é formado o óxido, após a segunda etapa de perda de massa, ele permanece estável termicamente até 800 °C, atribuindo a ele então, uma alta estabilidade térmica.

Segue na Figura 17 o difratograma de raios X do óxido de cério obtido no experimento 2.

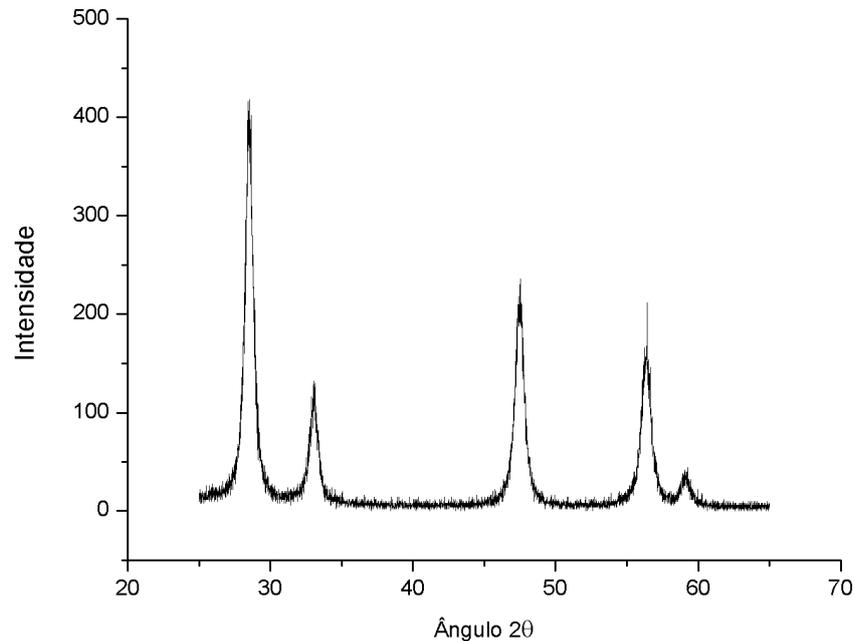


Figura 17 - Difratoograma de raios X do resíduo proveniente da decomposição térmica do complexo obtido no experimento 2.

Com o difratograma da Figura 17, é possível afirmar que o óxido obtido é dióxido de cério, todos os picos foram indexados na ficha código n.º 75-0120, apresenta estrutura cúbica e grupo espacial Fm-3m. O tamanho médio das partículas foi de 0,197 nm, calculado a partir da fórmula de Scherrer. Observa-se que o material obtido é de boa cristalinidade, pois apresentou picos estreitos e de alta intensidade. O óxido foi obtido na forma pura de dióxido de cério, não apresentando mistura de fases.

5.1.3. Experimento 3

O experimento 3, foi sintetizado em pH final de precipitação 5,0 e tempo de agitação 90 min. Com o auxílio da imagem de MEV (Figura 18) é possível observar que o complexo exibiu aglomerados em formato de agulhas e bastões, com diferentes intensidades de aglomeração e tamanho.

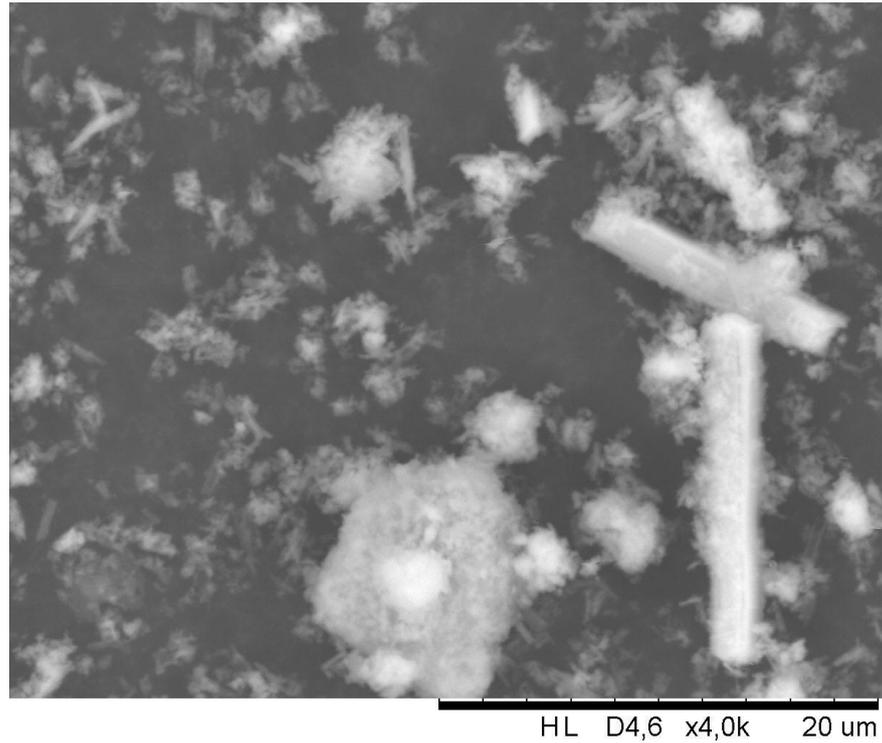


Figura 18 - Imagem de MEV do complexo do experimento 3, ampliação 4.000x.

No espectro de FTIR (Figura 4 – E3), apresentou uma banda larga na região de 3430 cm^{-1} , que é atribuída à deformação axial de O-H, referente à água adsorvida e ligada ao complexo, que pode ser observado também na curva TG da Figura 19, em uma perda de massa em temperatura inferior a $280\text{ }^{\circ}\text{C}$.

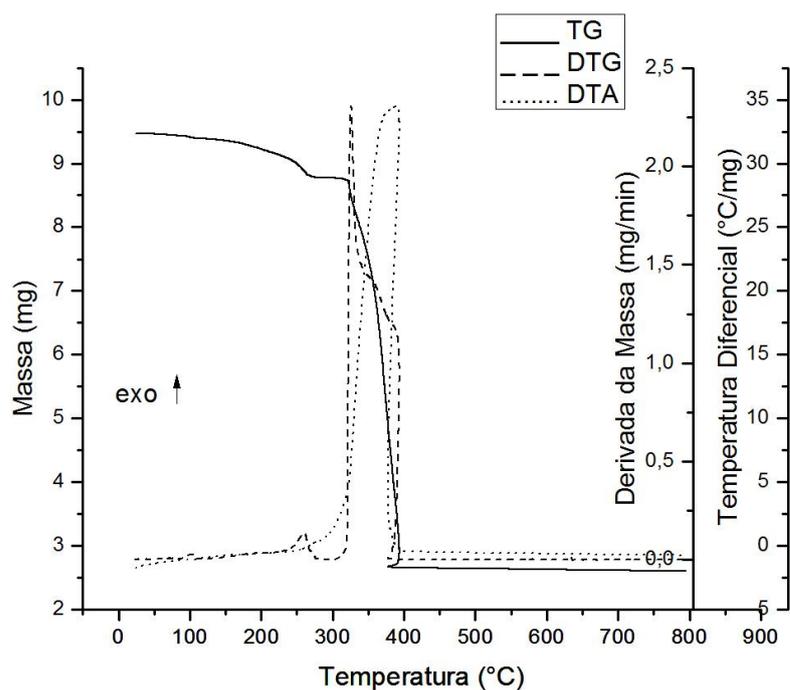


Figura 19 - Curvas Termogravimétricas do complexo de tris(8-hidroxiquinolato)cério(III), experimento 3.

Na Figura 19, temos as curvas TG/DTG/DTA do experimento 3. Nelas observam-se três etapas de perda de massa.

A primeira etapa de perda de massa ocorrida em temperatura inferior 110 °C é referente à perda de água adsorvida no complexo, com o auxílio da DTA, podemos notar que este evento é de natureza endotérmica. A segunda etapa de perda de massa ocorrida entre 118 – 278 °C é atribuída à perda da água ligada ao complexo. A terceira e última etapa de perda de massa, ocorrida entre 298 e 394 °C é atribuída às etapas de decomposição oxidativa do complexo. É possível observar que esta etapa é constituída várias etapas consecutivas e/ou simultâneas de decomposição, fato comprovado com os desvios na curva DTG. Com auxílio da DTA, é possível notar que este evento é de natureza exotérmica.

O resíduo formado, após a terceira etapa de perda de massa permanece estável termicamente até 800 °C, apresentando então, uma alta estabilidade térmica.

Segue na Figura 20 o difratograma de raios X do óxido de cério obtido no experimento 3.

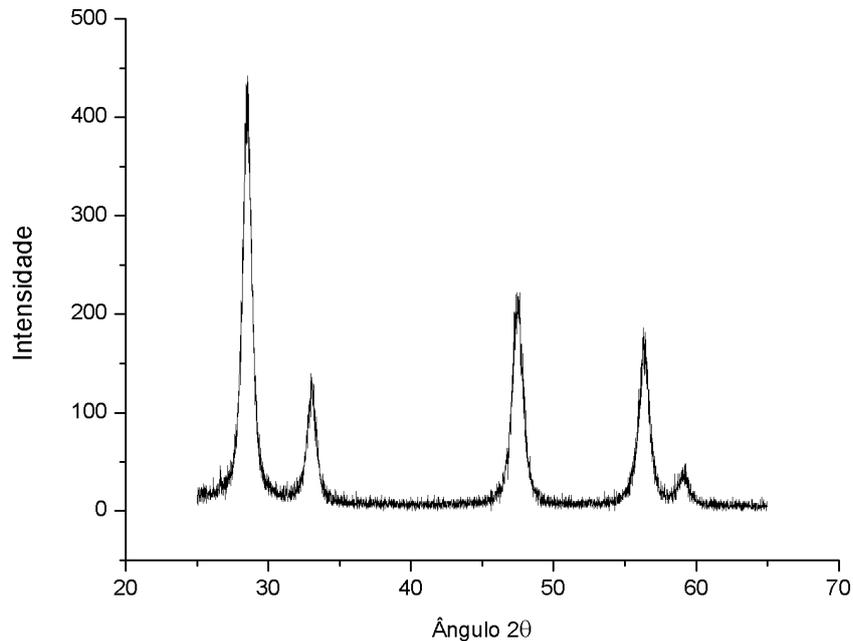


Figura 20 - Difratoograma de raios X do resíduo proveniente da decomposição térmica do complexo obtido no experimento 3.

Com o difratograma da Figura 20, é possível afirmar que o óxido obtido é dióxido de cério, todos os picos foram indexados na ficha código n.º 75-0120, apresenta estrutura cúbica e grupo espacial Fm-3m. O tamanho médio das partículas foi de 0,196 nm, calculado a partir da fórmula de Scherrer. Observa-se que o material obtido é de boa cristalinidade, pois apresentou picos estreitos e de alta intensidade. O óxido foi obtido na forma pura de dióxido de cério, não apresentando mistura de fases.

5.1.4. Experimento 4

Este experimento foi sintetizado sob as seguintes condições: pH final de precipitação 9,0 e tempo de agitação 90 min.

É possível observar na imagem de MEV (Figura 21) que o complexo exibiu aglomerados em diferentes intensidades e formatos, de tamanho menor que 3 μm .

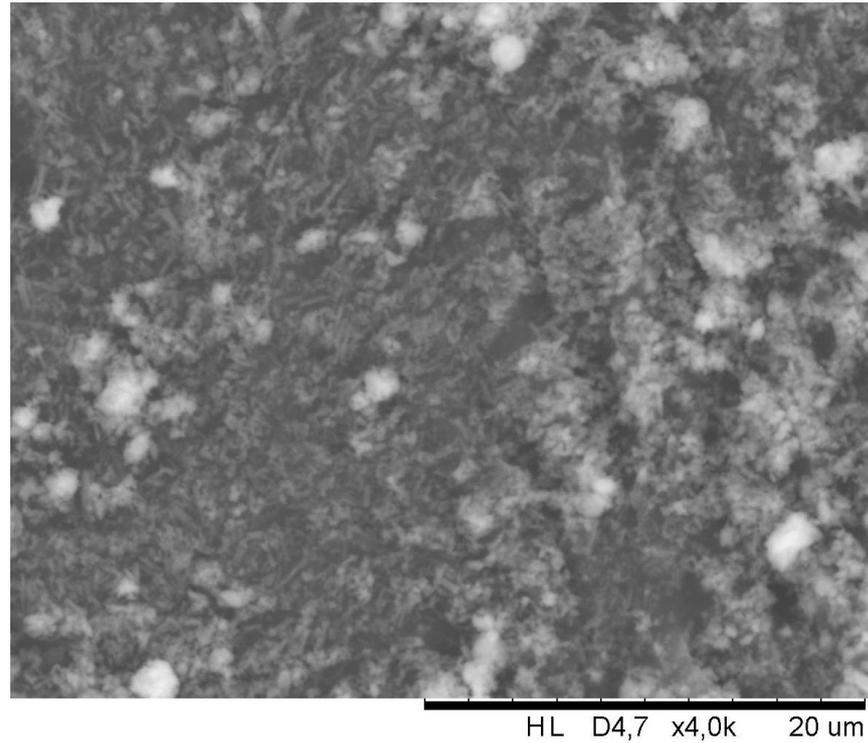


Figura 21 - Imagem de MEV do complexo do experimento 4, ampliação 4.000x.

No espectro de FTIR (Figura 4 – E4), apresentou uma banda larga na região de 3430 cm^{-1} , atribuída à deformação axial de O-H, referente à água adsorvida e ligada ao complexo, que pode ser observado também na curva TG da Figura 22, em uma perda de massa em temperatura inferior a $304\text{ }^{\circ}\text{C}$.

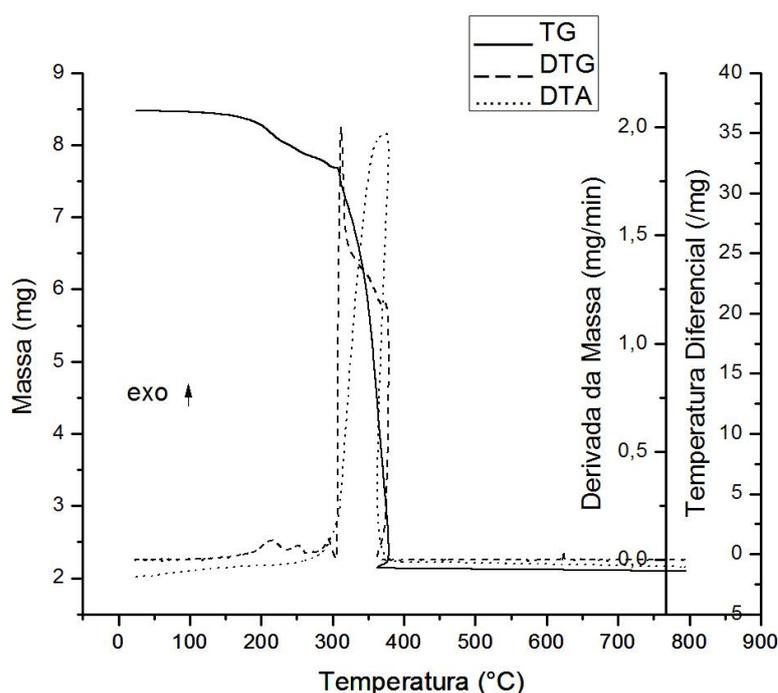


Figura 22 - Curvas Termogravimétricas do complexo de tris(8-hidroxiquinolato)cério(III), experimento 4.

É apresentado na Figura 22 as curvas TG/DTG/DTA do experimento 4. Nelas é possível observar duas etapas de perdas de massa expressivas.

A primeira etapa de perda de massa ocorrida em temperatura inferior a 304 °C é referente à perda de água adsorvida e água ligada ao complexo, a segunda etapa de perda de massa, ocorrida entre 304 e 380 °C é atribuída às etapas de decomposição oxidativa do complexo, tal etapa ocorre em várias etapas simultâneas e/ou consecutivas de decomposição dos ligantes, que pode ser confirmada, analisando as diferentes inclinações da reta na curva DTG, nesta faixa de temperatura. Com auxílio da DTA, é possível notar que a segunda etapa de perda de massa é de natureza exotérmica.

O resíduo formado, após a segunda etapa de perda de massa, permanece estável termicamente até 800 °C, atribuindo então uma alta estabilidade térmica a esse resíduo.

Segue na Figura 23 o difratograma de raios X do óxido de cério obtido no experimento 4.

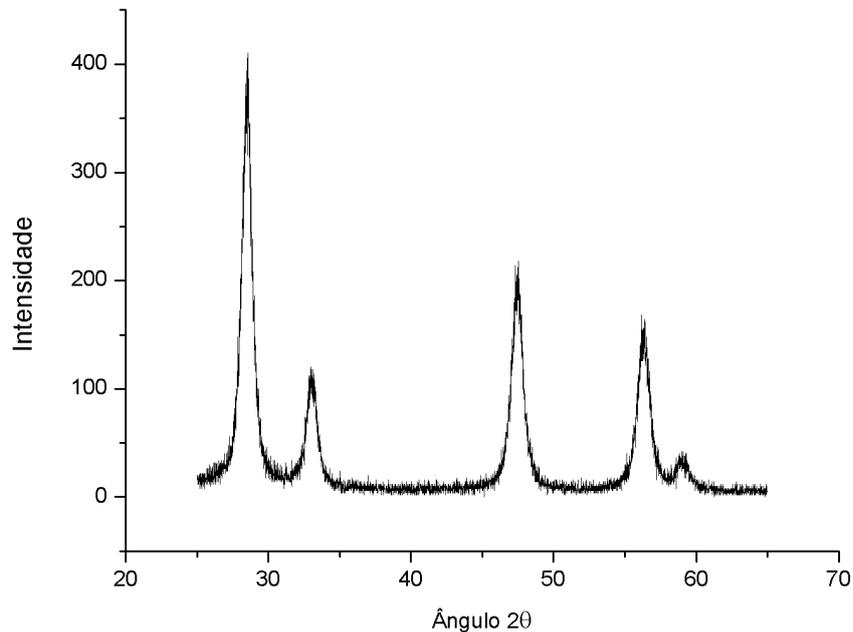


Figura 23 - Difratoograma de raios X do resíduo proveniente da decomposição térmica do complexo obtido no experimento 4.

Com o difratograma da Figura 23, é possível afirmar que o óxido obtido é dióxido de cério, todos os picos foram indexados na ficha código n.º 75-0120, apresenta estrutura cúbica e grupo espacial Fm-3m. O tamanho médio das partículas foi de 0,168 nm, calculado a partir da fórmula de Scherrer. Observa-se que o material obtido é de boa cristalinidade, pois apresentou picos estreitos e de alta intensidade. O óxido foi obtido na forma pura de dióxido de cério, não apresentando mistura de fases.

5.1.5. Experimento 5

O experimento 5 foi sintetizado sob as seguintes condições: pH final de precipitação 7,0 e tempo de agitação 60. Como pode ser observado na imagem de MEV com ampliação de 4.000x (Figura 24) o complexo exibiu aglomerados em

formatos de esferas irregulares, de diferentes intensidades de aglomeração e tamanhos.

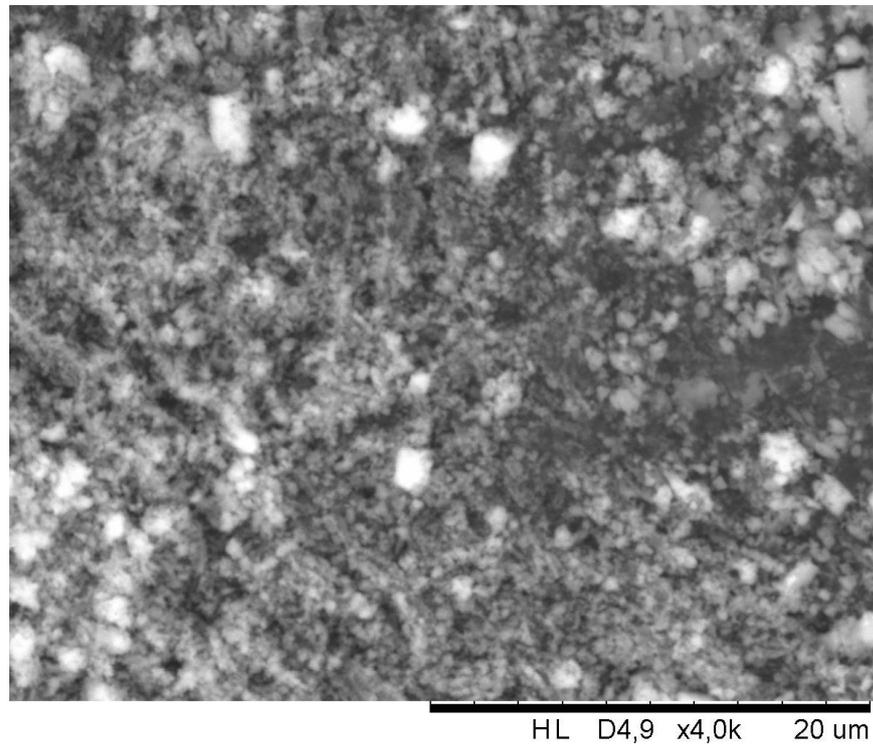


Figura 24 - Imagem de MEV do complexo do experimento 5, ampliação de 4.000x.

No espectro de FTIR (Figura 5 – E5), apresentou uma banda larga na região de 3430 cm^{-1} , atribuída à deformação axial de O-H, referente à água adsorvida e ligada ao complexo, que pode ser observado também na curva TG da Figura 25, em uma perda de massa em temperatura inferior a 273 °C .

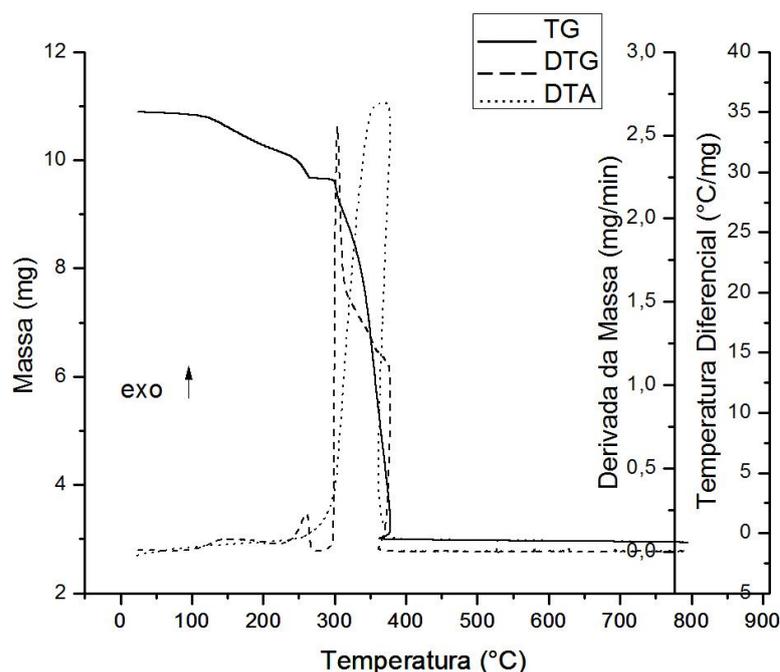


Figura 25 - Curvas Termogravimétricas do complexo de tris(8-hidroxiquinolato)cério(III), experimento 5.

É apresentado na Figura 25 as curvas TG/DTG/DTA do experimento 5. Nelas é possível observar duas etapas de perda de massa.

A primeira etapa de perda de massa ocorrida entre 82 e 273 °C é referente à perda de água adsorvida e água ligada no complexo, a segunda etapa de perda de massa, ocorrida entre 277 e 379 °C é atribuída às etapas de decomposição oxidativa do complexo, tal etapa é constituída de várias etapas consecutivas e/ou simultâneas de decomposição, confirmada pelos desvios apresentados na curva DTG. Com auxílio da DTA, podemos notar que o evento ocorrido na segunda etapa de perda de massa, é de natureza exotérmica.

Pode-se observar que o resíduo formado, após a segunda etapa de perda de massa ele permanece estável termicamente até 800 °C, atribuindo então uma alta estabilidade térmica a esse resíduo.

Segue na Figura 26 o difratograma de raios X do óxido de cério obtido no experimento 5.

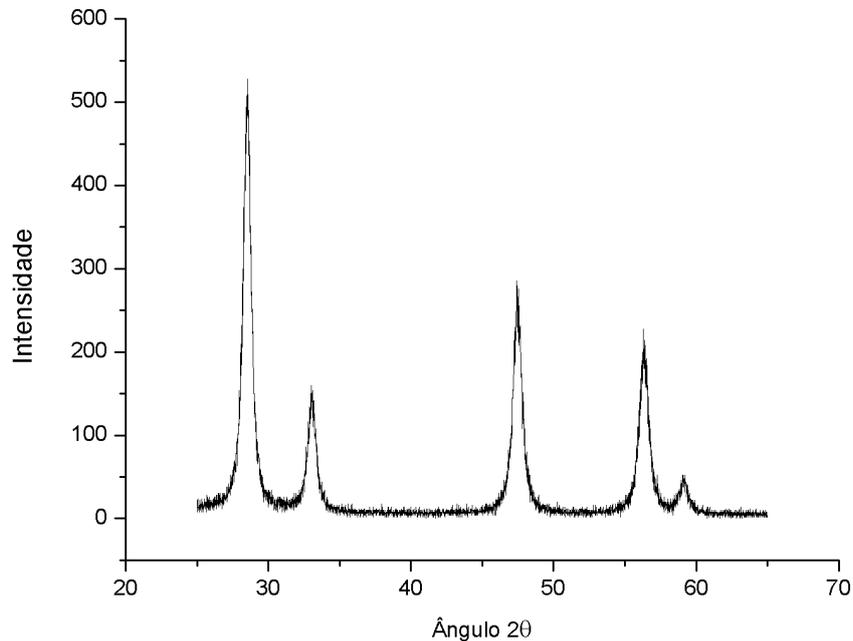


Figura 26 - Difratoograma de raios X do resíduo proveniente da decomposição térmica do complexo obtido no experimento 5.

Com o difratograma da Figura 26, é possível afirmar que o óxido obtido é dióxido de cério, todos os picos foram indexados na ficha código n.º 75-0120, apresenta estrutura cúbica e grupo espacial Fm-3m. O tamanho médio das partículas foi de 0,225 nm, calculado a partir da fórmula de Scherrer. Observa-se que o material obtido é de boa cristalinidade, pois apresentou picos estreitos e de alta intensidade. O óxido foi obtido na forma pura de dióxido de cério, não apresentando mistura de fases.

5.1.6. Experimento 6

As condições de síntese do experimento 6 foram: pH final de precipitação 7,0 e tempo de agitação 60 min. É possível observar na imagem de MEV (Figura 27) que o complexo exibiu aglomerados em formato de bastões e de esferas irregulares, de diferentes intensidades de aglomerações.

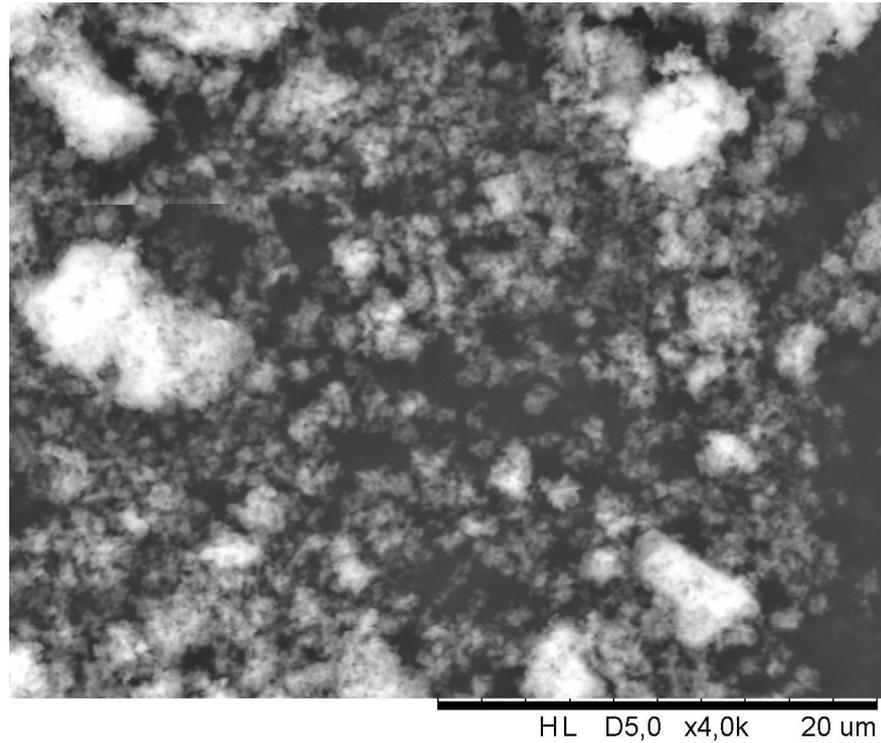


Figura 27 - Imagem de MEV do complexo do experimento 6, ampliação de 4.000x.

No espectro de FTIR (Figura 5 – E6), apresentou uma banda larga na região de 3430 cm^{-1} , atribuída à deformação axial de O-H, referente à água adsorvida e ligada ao complexo, que pode ser observado também na curva TG da Figura 28 em uma perda de massa em temperatura inferior a $274\text{ }^{\circ}\text{C}$.

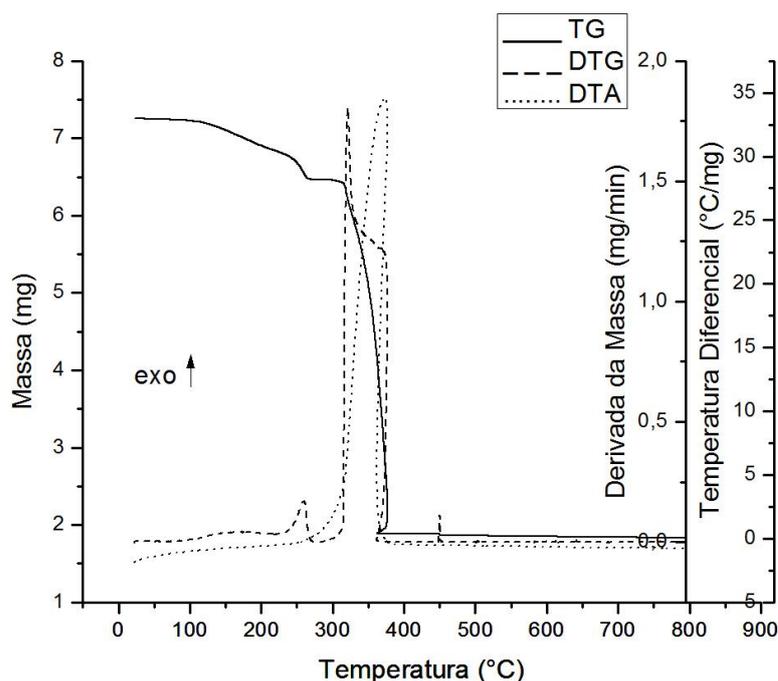


Figura 28 - Curvas Termogravimétricas do complexo de tris(8-hidroxiquinolato)cério(III), experimento 6.

É apresentado na Figura 28 as curvas TG/DTG/DTA do experimento 6. Nelas observa-se duas etapas de perda de massa mais expressivas.

A primeira etapa de perda de massa ocorrida entre 73 e 274 °C é referente à perda de água adsorvida e água ligada no complexo, a segunda etapa de perda de massa, ocorrida entre 284 e 378 °C é atribuída às etapas de decomposição oxidativa do complexo, é possível observar que nesta etapa não ocorre uma etapa única de decomposição dos ligantes e sim em várias etapas consecutivas e/ou simultâneas de decomposição, tal fato pode ser confirmado pelos desvios na curva DTG. Com auxílio da DTA, podemos notar que a segunda etapa de perda de massa é de natureza exotérmica.

Pode-se observar que o resíduo formado, após a segunda etapa de perda de massa permanece estável termicamente até 800 °C, atribuindo a ele então, uma alta estabilidade térmica.

Segue na Figura 29 o difratograma de raios X do óxido de cério obtido no experimento 6.

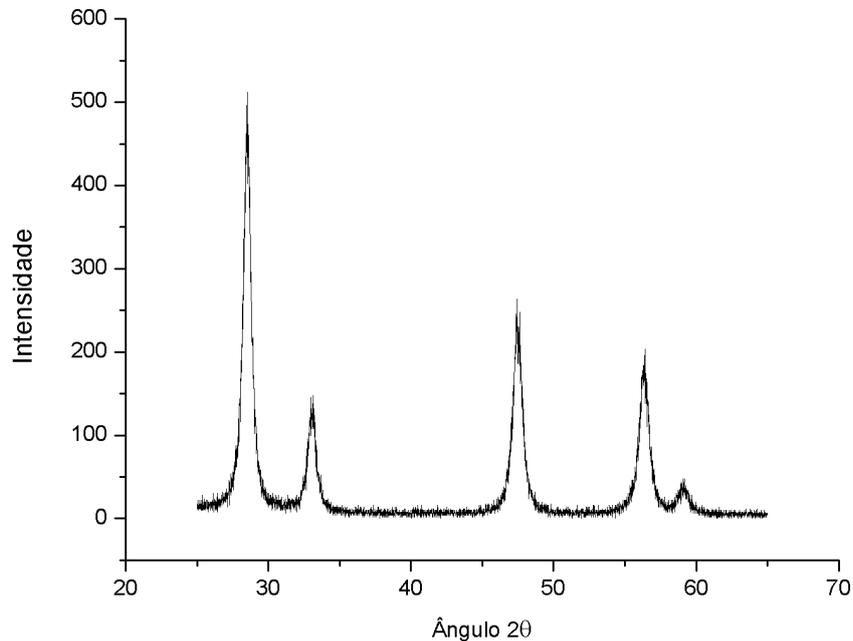


Figura 29 - Difratoograma de raios X do resíduo proveniente da decomposição térmica do complexo obtido no experimento 6.

Com o difratograma da Figura 29, é possível afirmar que o óxido obtido é dióxido de cério, todos os picos foram indexados na ficha código n.º 75-0120, apresenta estrutura cúbica e grupo espacial Fm-3m. O tamanho médio das partículas foi de 0,225 nm, calculado a partir da fórmula de Scherrer. Observa-se que o material obtido é de boa cristalinidade, pois apresentou picos estreitos e de alta intensidade. O óxido foi obtido na forma pura de dióxido de cério, não apresentando mistura de fases.

5.1.7. Experimento 7

As condições de síntese do experimento 7 foram: pH final de precipitação 7,0 e tempo de agitação 60 min. É possível observar na imagem de MEV (Figura 30) que o complexo apresentou aglomerados em formato esférico, de tamanhos variáveis com aglomerações em diferentes intensidades.

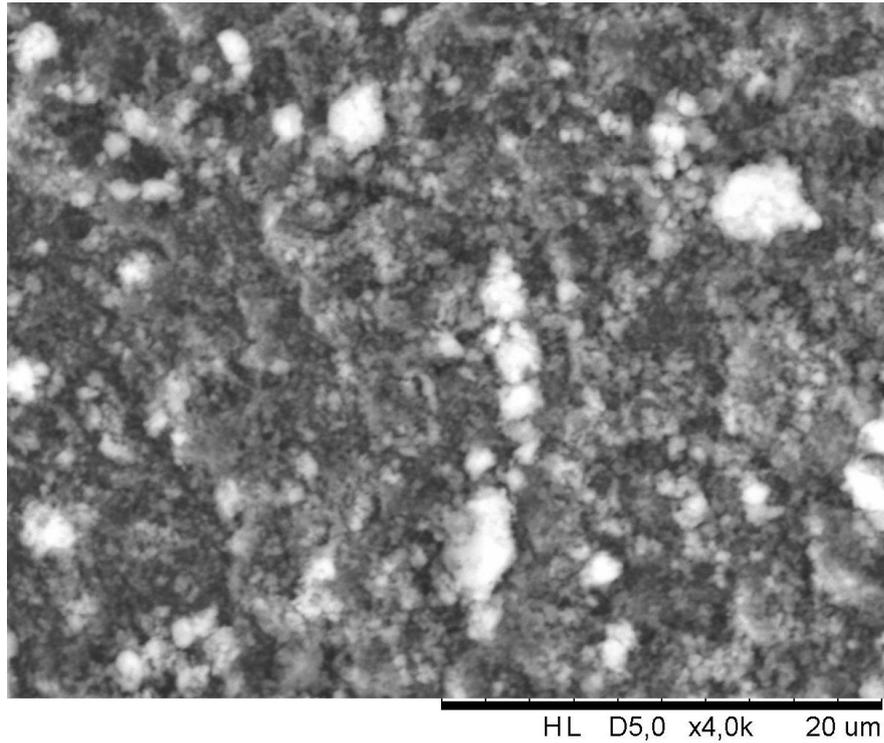


Figura 30 - Imagem de MEV do complexo do experimento 7, ampliação de 4.000x.

No espectro de FTIR (Figura 5 – E7), apresentou uma banda larga na região de 3430 cm^{-1} , atribuída à deformação axial de O-H, referente à água adsorvida e ligada ao complexo, que pode ser observado também na curva TG da Figura 31, em uma perda de massa em temperatura inferior a $276\text{ }^{\circ}\text{C}$.

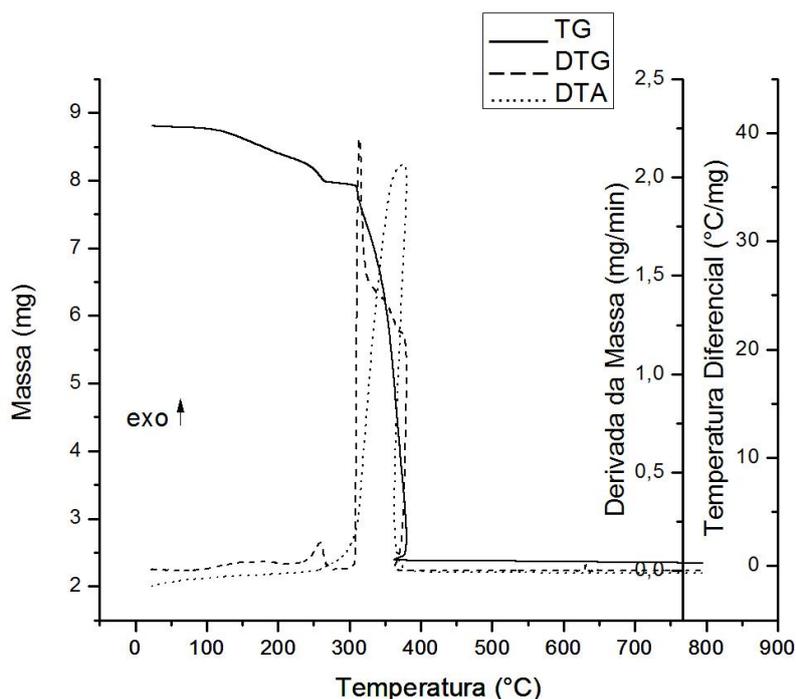


Figura 31 - Curvas Termogravimétricas do complexo de tris(8-hidroxiquinolato)cério(III), experimento 7.

É apresentado na Figura 31 as curvas TG/DTG/DTA do experimento 7. Nelas é possível observar duas etapas de perda de massa mais expressivas.

A primeira etapa de perda de massa ocorrida entre 74 e 276 °C é referente à perda de água adsorvida e água ligada no complexo, a segunda etapa de perda de massa, ocorrida entre 293 e 380 °C é atribuída às etapas de decomposição oxidativa do complexo. Pode-se observar que nesta faixa de temperatura, não ocorre uma etapa única de decomposição dos ligantes e sim em várias etapas consecutivas e/ou simultâneas de decomposição, fato comprovado observando os desvios na curva DTG. Com auxílio da DTA, podemos notar que a segunda etapa de perda de massa é de natureza exotérmica.

Pode-se observar que o resíduo formado, após a segunda etapa de perda de massa ele permanece estável termicamente até 800 °C, atribuindo então uma alta estabilidade térmica a esse resíduo.

Segue na Figura 32 o difratograma de raios X do óxido de cério obtido no experimento 7.

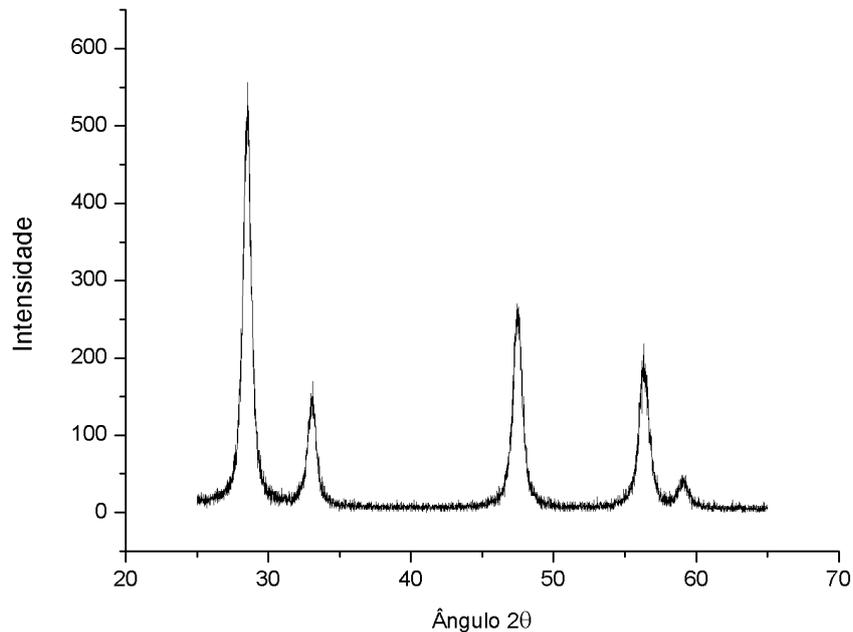


Figura 32 - Difratoograma de raios X do resíduo proveniente da decomposição térmica do complexo obtido no experimento 7.

Com o difratograma da Figura 32, é possível afirmar que o óxido obtido é dióxido de cério, todos os picos foram indexados na ficha código n.º 75-0120, apresenta estrutura cúbica e grupo espacial Fm-3m. O tamanho médio das partículas foi de 0,222 nm, calculado a partir da fórmula de Scherrer. Observa-se que o material obtido é de boa cristalinidade, pois apresentou picos estreitos e de alta intensidade. O óxido foi obtido na forma pura de dióxido de cério, não apresentando mistura de fases.

5.1.8. Experimento 8

As condições de síntese do experimento 8 foram: pH final de precipitação 7,0 e tempo de agitação 60 min. É possível observar na imagem de MEV (Figura 33) que o complexo apresentou aglomerados em formatos esféricos, de tamanhos variáveis e diferentes intensidades de aglomeração.

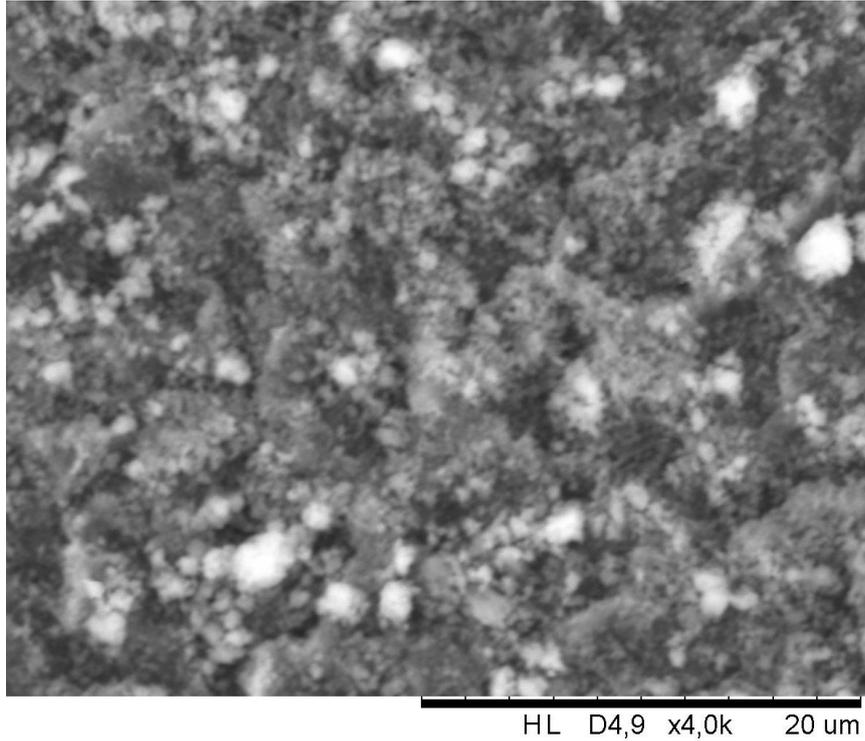


Figura 33 - Imagem de MEV do complexo do experimento 8, ampliação de 4.000x.

No espectro de FTIR (Figura 5 – E8), apresentou uma banda larga na região de 3430 cm^{-1} , atribuída à deformação axial de O-H, referente à água adsorvida e ligada ao complexo, que pode ser observado também na curva TG da Figura 34 em uma perda de massa em temperatura inferior a $301\text{ }^{\circ}\text{C}$.

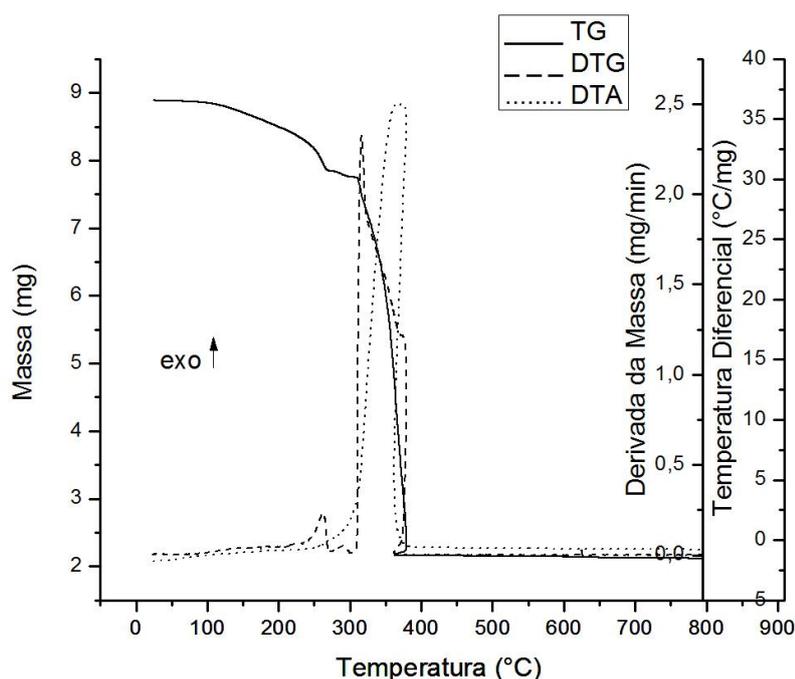


Figura 34 - Curvas Termogravimétricas do complexo de tris(8-hidroxiquinolato)cério(III), experimento 8.

É apresentado na Figura 34 as curvas TG/DTG/DTA do experimento 8. Observa-se nelas duas etapas de perda de massa.

A primeira etapa de perda de massa ocorrida entre 85 e 301°C é referente à perda de água adsorvida e água ligada no complexo, a segunda etapa de perda de massa, ocorrida entre 301 e 381 °C é atribuída às etapas de decomposição oxidativa do complexo. Pode-se observar q nesta faixa de temperatura, não ocorre uma etapa única de decomposição dos ligantes e sim em várias etapas consecutivas e/ou simultâneas de decomposição, que pode ser comprovado com o auxílio da curva DTG, qual apresenta vários desvios, indicando etapas consecutivas, simultâneas ou sobrepostas. Com auxílio da DTA, podemos notar que a segunda etapa de perda de massa é de natureza exotérmica.

Segue na Figura 35 o difratograma de raios X do óxido de cério obtido no experimento 8.

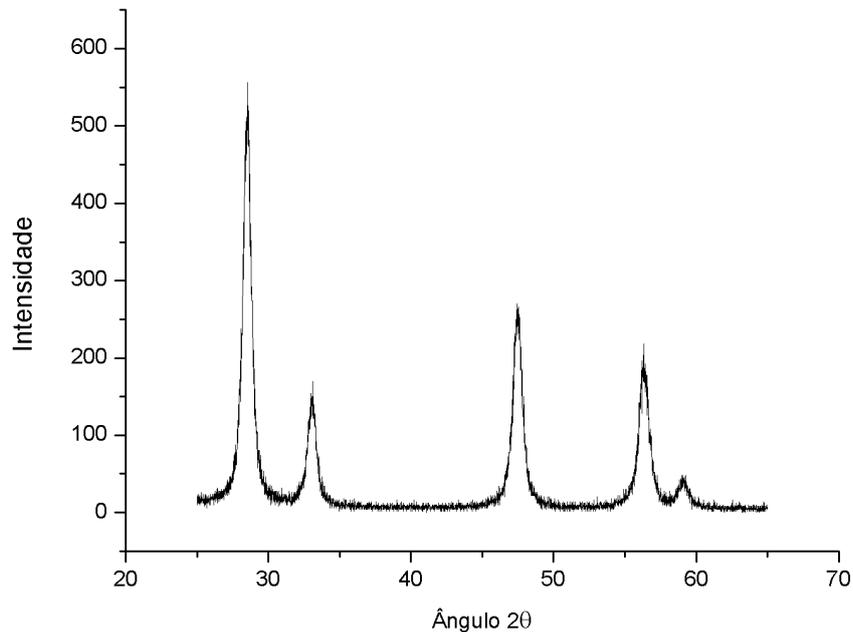


Figura 35 - Difratoograma de raios X do resíduo proveniente da decomposição térmica do complexo obtido no do experimento 8.

Com o difratograma da Figura 35, é possível afirmar que o óxido obtido é dióxido de cério, todos os picos foram indexados na ficha código n.º 75-0120, apresenta estrutura cúbica e grupo espacial Fm-3m. O tamanho médio das partículas foi de 0,198 nm, calculado a partir da fórmula de Scherrer. Observa-se que o material obtido é de boa cristalinidade, pois apresentou picos estreitos e de alta intensidade. O óxido foi obtido na forma pura de dióxido de cério, não apresentando mistura de fases.

5.1.9. Observações Gerais em Relação aos Experimentos 1 a 8

São apresentados na Tabela 5, os dados termogravimétricos dos experimentos 1 a 8. Está nela, a massa inicial de cada amostra, o intervalo de temperatura em que o evento ocorreu (θ), a perda de massa em cada etapa (Δm), o pico juntamente com a natureza do evento observado e a massa do resíduo final

expressa em miligramas e em porcentagem. Com estes dados é possível observar que os complexos sintetizados em mesmos pH's finais de precipitação, apresentaram comportamento térmico semelhantes. A porcentagem teórica do resíduo final, levando em consideração os resultados de DRX, sendo CeO_2 a única fase presente, é 30,07%, essa porcentagem foi calculada a partir da massa do complexo anidro e não a massa inicial.

Tabela 5 - Massa inicial da amostra, intervalo de temperatura (θ), perda de massa (Δm), picos observados e massa do resíduo final. Em cada etapa das curvas TG/DTG/DTA dos complexos de tris(8-hidroxiquinolato)cério(III). Experimentos 1 a 8.

Experimento	Massa inicial (mg)		1° etapa	2° etapa	3° etapa	Massa do resíduo (mg)	Massa do resíduo (%)
1	10,604	θ (°C)	50 – 66	78 – 111	306 - 401	3,476	34,35
		Δm (mg)	0,0680	0,1330	6,6240		
		Pico (°C)	64 endo	108 endo	398 exo		
2	7,436	θ (°C)	97 – 301	303 – 379	-	1,962	28,50
		Δm (mg)	0,5306	4,9240	-		
		Pico (°C)	-	375 exo	-		
3	9,483	θ (°C)	51 – 110	118 – 278	298 -394	2,652	30,25
		Δm (mg)	0,0691	0,6074	6,1210		
		Pico (°C)	90 endo	-	390 exo		
4	8,477	θ (°C)	129 – 304	304 – 380	-	2,138	27,80
		Δm (mg)	0,7629	5,5470	-		
		Pico (°C)	-	375 exo	-		
5	10,911	θ (°C)	82 – 273	277 – 379	-	2,990	30,97
		Δm (mg)	1,1980	6,6740	-		
		Pico (°C)	-	370 exo	-		
6	7,265	θ (°C)	73 – 274	284 – 378	-	1,885	29,18
		Δm (mg)	0,7676	4,5830	-		
		Pico (°C)	-	374 exo	-		
7	8,811	θ (°C)	74 – 276	293 – 380	-	2,384	29,99
		Δm (mg)	0,8149	5,5550	-		
		Pico (°C)	-	376 exo	-		
8	8,897	θ (°C)	85 – 301	301 -381	-	2,163	27,90
		Δm (mg)	1,1080	5,5940	-		
		Pico (°C)	-	376 exo	-		

Com as imagens de MEV dos complexos dos experimentos 1 a 8, é possível observar que o formato dos aglomerados exibido pelos complexos foi claramente dependente do pH final de precipitação. Em pH's finais de precipitação igual a 5,0 os aglomerados exibiram formatos de bastões e em pH's 7,0 e 9,0 os aglomerados

tiveram um formato mais esférico, apresentando diferentes intensidades de aglomeração.

Observa-se na Tabela 6, que a temperatura final de decomposição (T_f), variou de 379 a 401 °C, para os experimentos 1 a 8. Podemos correlacionar microscopicamente essa diferença com a morfologia e tamanho dos agregados. Quando as amostras exibiram aglomerados esféricos e menores, a T_f foi menor do que nas amostras que obtiveram aglomerados com formatos de bastões e maiores.

Tabela 6 - Temperaturas finais de decomposição dos experimentos 1 a 8.

Experimento	Temperatura Final de Decomposição (T_f) em (°C)
1	401
2	379
3	394
4	380
5	379
6	378
7	380
8	381

M. Ionashiro (2005), em seu livro, Fundamentos da Termogravimetria e Análise Térmica Diferencial/Calorimetria Exploratória Diferencial, aborda sobre a correlação entre tamanho de partícula e temperatura inicial e final de decomposição, afirma que quanto menor o tamanho de partícula, menor as temperaturas inicial e final de decomposição.

Fato observado no trabalho em relação ao tamanho e morfologia dos aglomerados, em que seguiu a mesma ideologia, quanto maior o aglomerado, maior a temperatura final de decomposição. E aglomerados com formato definido e com orientação preferencial, também apresentaram maiores valores de T_f , em relação aos aglomerados em formatos esféricos ou amorfos. É possível afirmar que aglomerados maiores ou de formatos que obedeçam a uma ordem preferencial de crescimento, necessitam um desprendimento maior de energia, para que se dê a decomposição por completo, logo apresentando maiores valores de T_f .

Foi realizado um planejamento fatorial, utilizando como fator resposta a temperatura final de decomposição, é possível observar na Tabela 7 os valores dos efeitos estimados, coeficientes de regressão, interações com parâmetros significativos e não significativos, além do erro associado aos efeitos e aos coeficientes e o valor de p, para variável dependente, Temperatura final de decomposição. Na análise das estimativas dos efeitos foram considerados os fatores significativos para o intervalo de confiança de 95% ($p < 0,05$). Os fatores em que exerceram influência significativa estão destacados em negrito.

Tabela 7 - Efeitos, coeficientes de regressão linear e interações para a variável Temperatura Final de Decomposição.

Fatores	Efeitos	Erro	T_{calc}	p-valor	Coeficientes	Erro
		Efeitos				Coeficientes
Média*	384,000	2,2844	168,0924	0,0000	384,000	2,2845
Tempo de agitação (t)	-3,000	6,4614	-0,4643	0,6666	-1,500	3,2307
pH Final de Precipitação (pH)*	-18,000	6,4614	-2,7858	0,0495	-9,000	3,2307
t · pH	4,000	6,4614	0,6191	0,5693	2,000	3,2307

*Fatores estatisticamente significativos ($p < 0,05$)

Este teste mostrou que para a variável resposta temperatura final de decomposição, a variável pH final de precipitação foi significativa e a variável tempo de agitação não foi significativa em todos os casos ($p < 0,05$). Utilizando os valores dos coeficientes da Tabela 7 foi possível gerar os modelos codificados que descrevem o processo para a temperatura final de decomposição, dentro das faixas estudadas.

A Equação 3 apresenta a expressão matemática do tempo de agitação (t) e pH final de precipitação (pH) sobre a temperatura final de decomposição (T_f). A superfície de resposta e as curvas de contorno originadas desta equação encontram-se ilustradas nas Figuras 36 e 37.

$$T_f = 384,000 - 3,000 \cdot t - 18,000 \cdot pH + 4,000 \cdot t \cdot pH \quad (3)$$

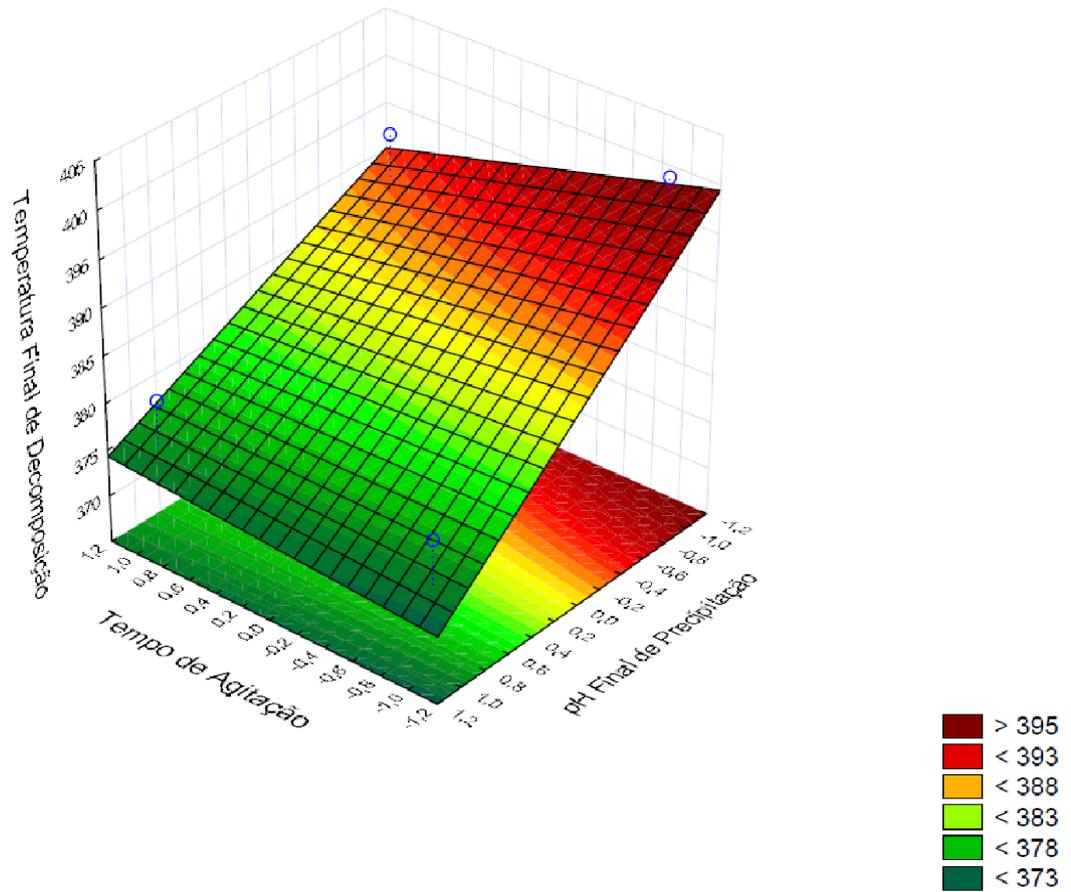


Figura 36 - Superfície de resposta para a equação 3, em função das variáveis independentes pH final de precipitação e tempo de agitação.

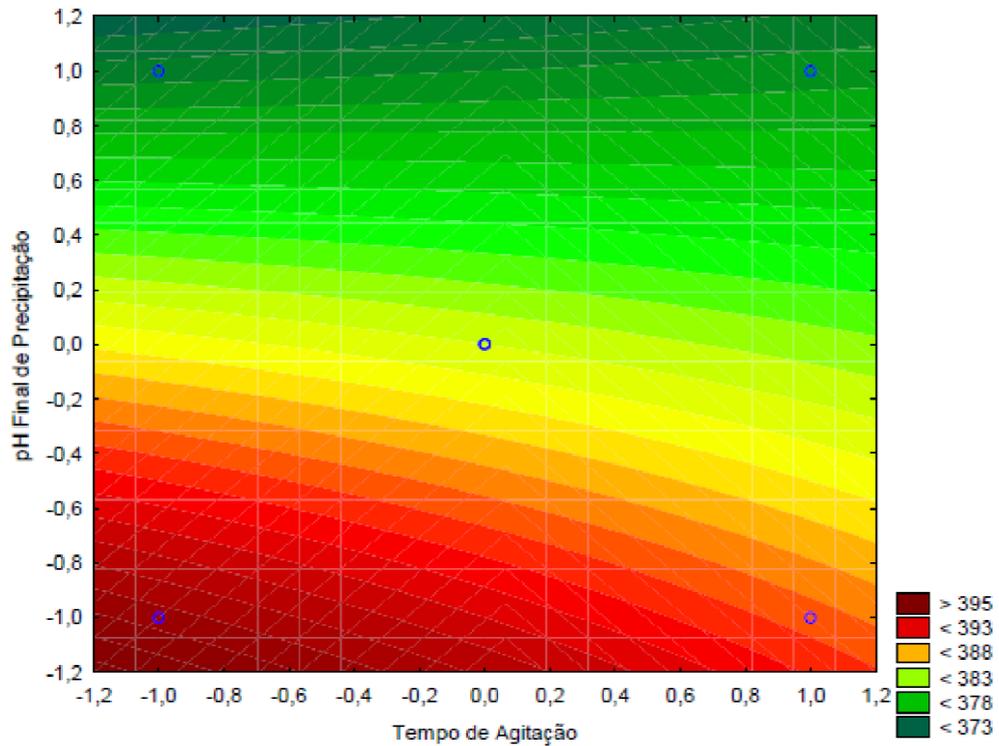


Figura 37 - Curvas de contorno para a equação 3, em função das variáveis independentes pH final de precipitação e tempo de agitação.

Os gráficos de superfície de resposta e curvas de contorno (Figuras 36 e 37) indicam, de maneira geral, as melhores condições de pH final de precipitação e tempo de agitação para melhores valores de temperatura final de decomposição. Tanto na Figura 36 quanto na Figura 37, indicam como melhores condições para obtenção de uma menor temperatura final de decomposição, como sendo em maiores pH's finais de precipitação, o tempo de agitação não foi significativo estatisticamente, mas apresenta uma tendência para o menor tempo de agitação.

Na Tabela 8 estão apresentados resumidamente os dados termogravimétrico e, porcentagem dos elementos. Com os dados termogravimétricos foi possível calcular o grau de hidratação dos complexos, que variaram de aproximadamente uma a cinco moléculas de H₂O.

Tabela 8 - Dados Termoanalíticos dos Complexos. Experimentos 1 a 8.

Experimento /Composto	H ₂ O (%)		Perda do ligante (%)		Óxido de cério (%)	
	Teórico	TG	Teórico	TG	Teórico	TG
1/Ce(8Q) ₃ .1H ₂ O	3,05	4,27	67,81	63,21	29,14	32,70
2/Ce(8Q) ₃ .3H ₂ O	8,63	7,38	66,46	66,20	27,46	26,39
3/Ce(8Q) ₃ .3H ₂ O	8,63	7,40	69,01	64,54	27,46	27,94
4/Ce(8Q) ₃ .4H ₂ O	11,18	9,36	64,64	65,43	26,70	25,19
5/Ce(8Q) ₃ .4H ₂ O	11,18	11,33	63,05	61,11	26,70	27,39
6/Ce(8Q) ₃ .4H ₂ O	11,18	10,89	63,05	63,08	26,70	25,95
7/Ce(8Q) ₃ .3H ₂ O	8,63	9,49	63,93	63,36	27,46	27,06
8/Ce(8Q) ₃ .5H ₂ O	13,60	11,71	62,84	62,86	25,97	24,30

Com os difratogramas de raios X, é possível observar que os experimentos 1 a 8, todos foram caracterizados como dióxido de cério, com estrutura cúbica e grupo espacial Fm-3m, o DRX foi realizado de 25 a 65° 2θ, nessa faixa o dióxido de cério exibe cinco picos, que são atribuídos aos planos (111), (200), (220), (311) e (222) do CeO₂, que foram perfeitamente indexados em todos os experimentos, fato também observado por I-Tsan Liu (2013) e colaboradores.

A partir dos dados do DRX, foi calculado o tamanho médio das partículas, utilizando a fórmula de Scherrer (PATTERSON, 1939). Estão apresentados na Tabela 9, os tamanhos médios das partículas dos experimentos 1 a 8.

Tabela 9 - Tamanho médio das partículas, experimentos 1 a 8.

Experimento	Tamanho médio de partícula (nm)
1	0,212
2	0,197
3	0,196
4	0,168
5	0,225
6	0,225
7	0,222
8	0,198

Foi realizado um planejamento fatorial, utilizando como fator resposta o Tamanho médio das partículas, é possível observar na Tabela 10 os valores dos efeitos estimados, coeficientes de regressão, interações com parâmetros significativos e não significativos, além do erro associado aos efeitos e aos coeficientes e o valor de p , para variável dependente, Tamanho médio de partículas. Na análise das estimativas dos efeitos foram considerados os fatores significativos para o intervalo de confiança de 95% ($p < 0,05$). Os fatores em que exerceram influência significativa estão destacados em negrito.

Tabela 10 - Efeitos, coeficientes de regressão linear e interações para a variável Temperatura Final de Decomposição.

Fatores	Efeitos	Erro	T _{calc}	p-valor	Coeficientes	Erro
		Efeitos				Coeficientes
Média*	0,2050	0,00586	34,964	0,000004	0,2050	0,00586
Tempo de agitação (t)	-0,0200	0,01658	-1,206	0,294252	0,0100	0,00829
pH Final de Precipitação (pH)	-0,0200	0,01658	-1,206	0,294252	-0,0100	0,00829
t · pH	-0,0100	0,01658	-0,603	0,579015	-0,0050	0,00829

*Fatores estatisticamente significativos ($p < 0,05$)

Observa-se na Tabela 11 que este teste mostrou que para a variável resposta Tamanho médio de partícula, a variável pH final de precipitação e a variável tempo de agitação não foram estatisticamente significativas, em todos os casos ($p < 0,05$). Logo não existe a necessidade de gerar os modelos codificados que descrevem o processo para o Tamanho Médio de Partículas, dentro da faixa estudada.

É atribuído então somente ao método de síntese a influência ao tamanho de partícula, e o pH final de precipitação e tempo de agitação não tiveram influência significativa com nível de significância de 95%, dentro da faixa estudada.

5.2. Caracterização dos Experimentos Sintetizados A Partir do Modo de Agitação Por Ultrassom

5.2.1. Experimento 9

As condições de síntese do experimento 9 foram: pH final de precipitação 5,0 e tempo em agitação 30 min.

O complexo obtido nessas condições de síntese exibiu aglomerados em formas definidas, em formato de cubos estendidos e de diferentes intensidades de aglomeração, é possível observar também que o crescimento se deu na forma de

camadas, como pode ser visto na imagem de MEV com ampliação de 4.000x (Figura 38).



Figura 38 - Imagem de MEV do complexo do experimento 9, ampliação de 4.000x.

No espectro de FTIR (Figura 6 – E9), apresentou uma banda larga na região de 3430 cm^{-1} , atribuída à deformação axial de O-H, referente à água adsorvida e ligada ao complexo, que pode ser observado também na curva TG da Figura 39, em uma perda de massa em temperatura inferior a $295\text{ }^{\circ}\text{C}$.

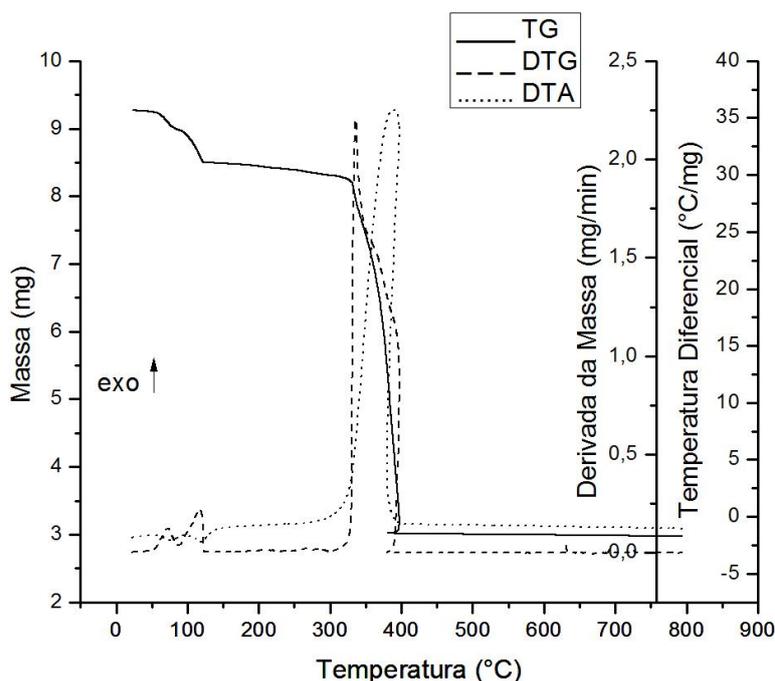


Figura 39 - Curvas Termogravimétricas do complexo de tris(8-hidroxiquinolato)cério(III), experimento 9.

É apresentado na Figura 39 as curvas TG/DTG/DTA do experimento 9. Com elas é possível observar três etapas de perdas de massa.

A primeira etapa de perda de massa ocorrida até 124 °C é referente à perda de água adsorvida no complexo, com o auxílio da DTA, podemos notar que este evento é de natureza endotérmica. A segunda etapa de perda de massa ocorrida entre 244 e 295 °C pode ser atribuída a perda da água ligada ao complexo, também é de natureza endotérmica. A terceira etapa de perda de massa, ocorrida entre 301 e 398 °C é atribuída às etapas de decomposição oxidativa do complexo. Pode-se observar que nesta faixa de temperatura, não ocorre uma etapa única de decomposição dos ligantes, mas várias etapas consecutivas e/ou simultâneas de decomposição, comprovadas pelas diferentes inclinações da reta, nas curvas TG e DTG. Com auxílio da DTA, podemos notar que a terceira etapa de decomposição é de natureza exotérmica.

É possível atribuir ao resíduo formado uma alta estabilidade térmica, pois ele permanece inalterado após a última etapa de perda de massa até 800 °C.

Segue na Figura 40 o difratograma de raios X do óxido de cério obtido no experimento 9.

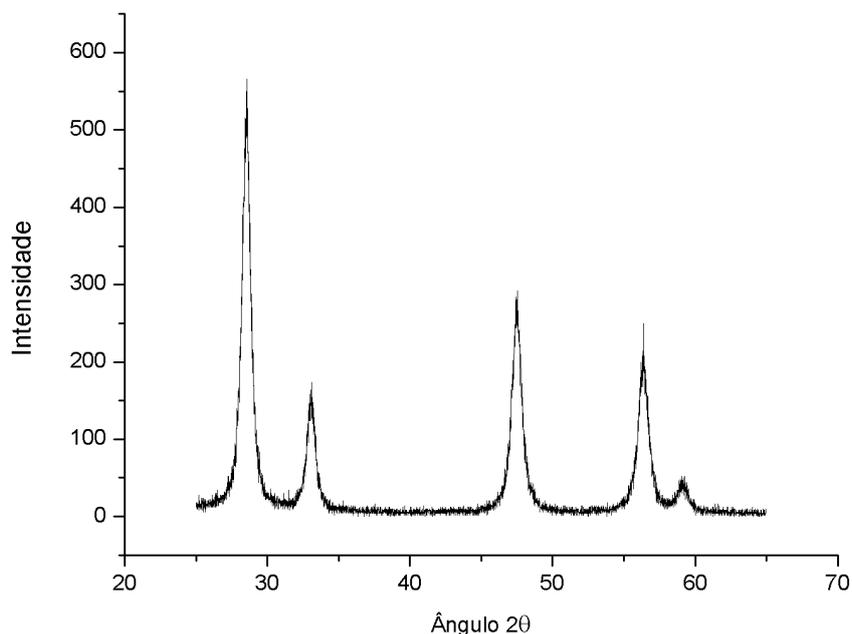


Figura 40 - Difratoograma de raios X do resíduo proveniente da decomposição térmica do complexo obtido no experimento 9.

Com o difratograma da Figura 40, é possível afirmar que o óxido obtido é dióxido de cério, todos os picos foram indexados na ficha código n° 75-0120, apresenta estrutura cúbica e grupo espacial Fm-3m. O tamanho médio das partículas foi de 0,217 nm, calculado a partir da fórmula de Scherrer. Observa-se que o material obtido é de boa cristalinidade, pois apresentou picos estreitos e de alta intensidade. O óxido foi obtido na forma pura de dióxido de cério, não apresentando mistura de fases.

5.2.2. Experimento 10

As condições de síntese do experimento 10 foram: pH final de precipitação 9,0 e tempo em agitação 30 min.

O complexo obtido nessas condições de síntese exibiu aglomerados em formato de esferas irregulares, apresentando diferentes intensidades de

aglomeração, como pode ser visto na imagem de MEV da Figura 41, com ampliação de 4.000x.

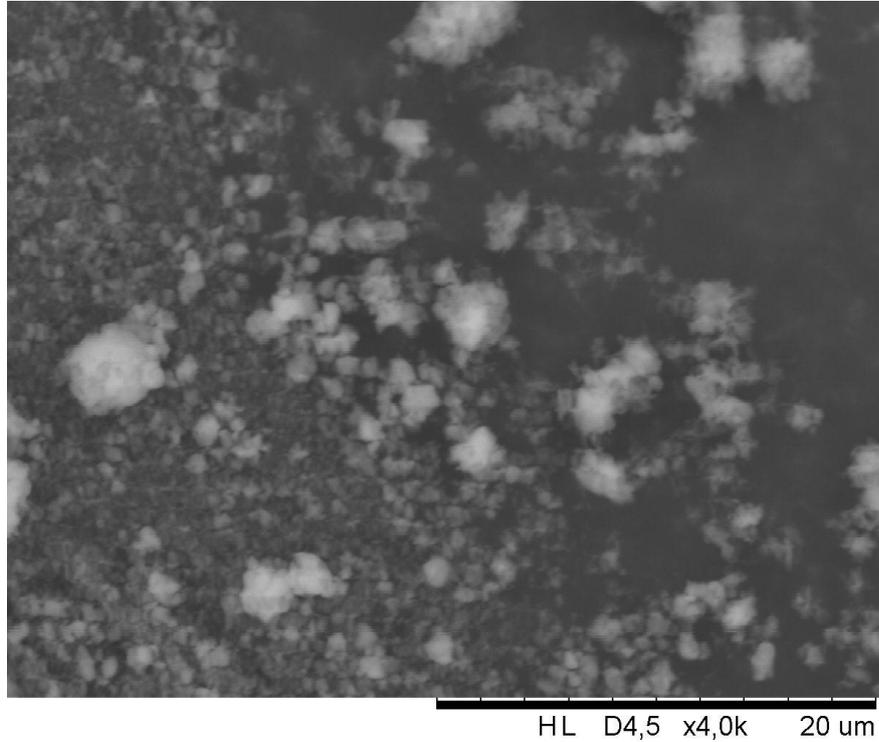


Figura 41 - Imagem de MEV do complexo do experimento 10, ampliação de 4.000x.

No espectro de FTIR (Figura 6 – E10), apresentou uma banda larga na região de 3430 cm^{-1} , atribuída à deformação axial de O-H, referente à água adsorvida e ligada ao complexo, que pode ser observado também na curva TG da Figura 42, em uma perda de massa em temperatura inferior a $299\text{ }^{\circ}\text{C}$.

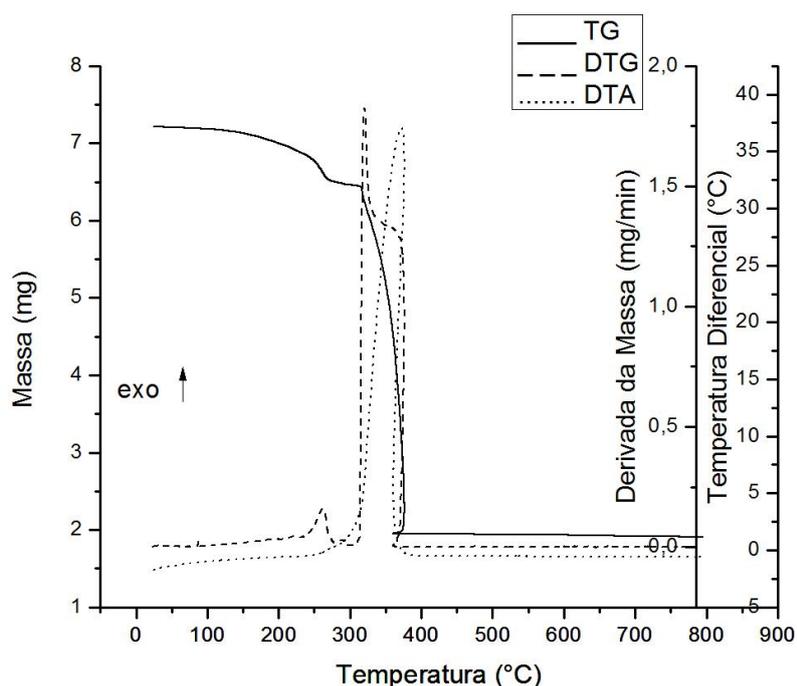


Figura 42 - Curvas Termogravimétricas do complexo de tris(8-hidroxiquinolato)cério(III), experimento 10.

É apresentado na Figura 42 as curvas TG/DTG/DTA do experimento 10. Nelas é possível observar duas etapas perdas de massa.

A primeira etapa de perda de massa ocorrida entre 110 e 299 °C é referente à perda de água adsorvida e água ligada no complexo, a segunda etapa de perda de massa, ocorrida entre 303 e 376 °C é atribuída às etapas de decomposição oxidativa do complexo. Pode-se observar q nesta faixa de temperatura, não ocorre uma etapa única de decomposição dos ligantes, mas em várias etapas consecutivas e/ou simultâneas de decomposição. Com auxílio da DTA, podemos notar que a segunda etapa de decomposição é de natureza exotérmica.

Observa-se que o resíduo formado, após a segunda etapa de perda de massa, permanece estável termicamente até 800 °C, atribuindo então uma alta estabilidade térmica a esse resíduo.

Segue na Figura 43 o difratograma de raios X do óxido de cério obtido no experimento 10.

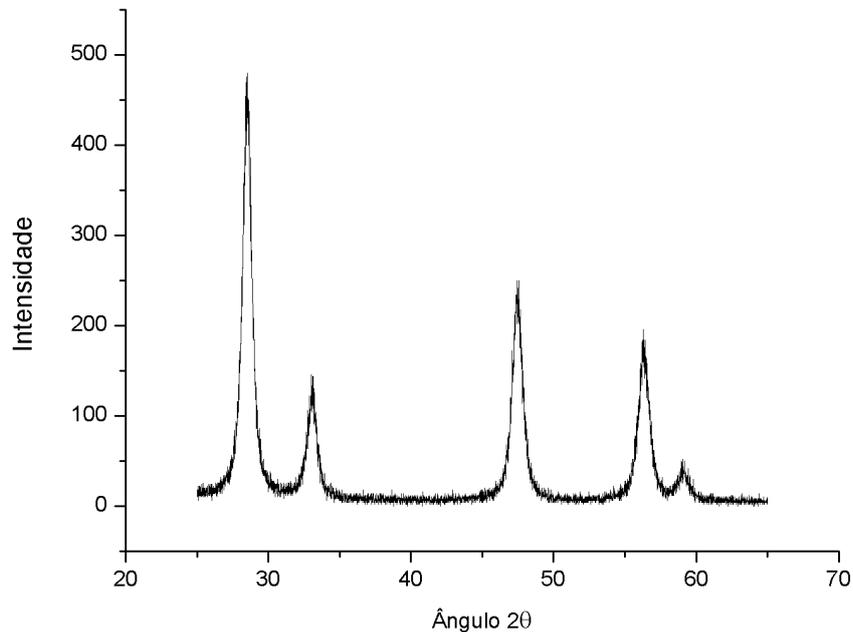


Figura 43 - Difratoograma de raios X do resíduo proveniente da decomposição térmica do complexo obtido no experimento 10.

Com o difratograma da Figura 43, é possível afirmar que o óxido obtido é dióxido de cério, todos os picos foram indexados na ficha código n.º 75-0120, apresenta estrutura cúbica e grupo espacial Fm-3m. O tamanho médio das partículas foi de 0,193 nm, calculado a partir da fórmula de Scherrer. Observa-se que o material obtido é de boa cristalinidade, pois apresentou picos estreitos e de alta intensidade. O óxido foi obtido na forma pura de dióxido de cério, não apresentando mistura de fases.

5.2.3. Experimento 11

As condições de síntese do experimento 11 foram: pH final de precipitação 5,0 e tempo em agitação 90 min.

O complexo obtido nessas condições de síntese exibiu aglomerados em formas definidas, em formato de cubos estendidos e alguns em formatos irregulares,

de diferentes intensidades de aglomeração, como pode ser visto na imagem de MEV com ampliação de 4.000x (Figura 44).

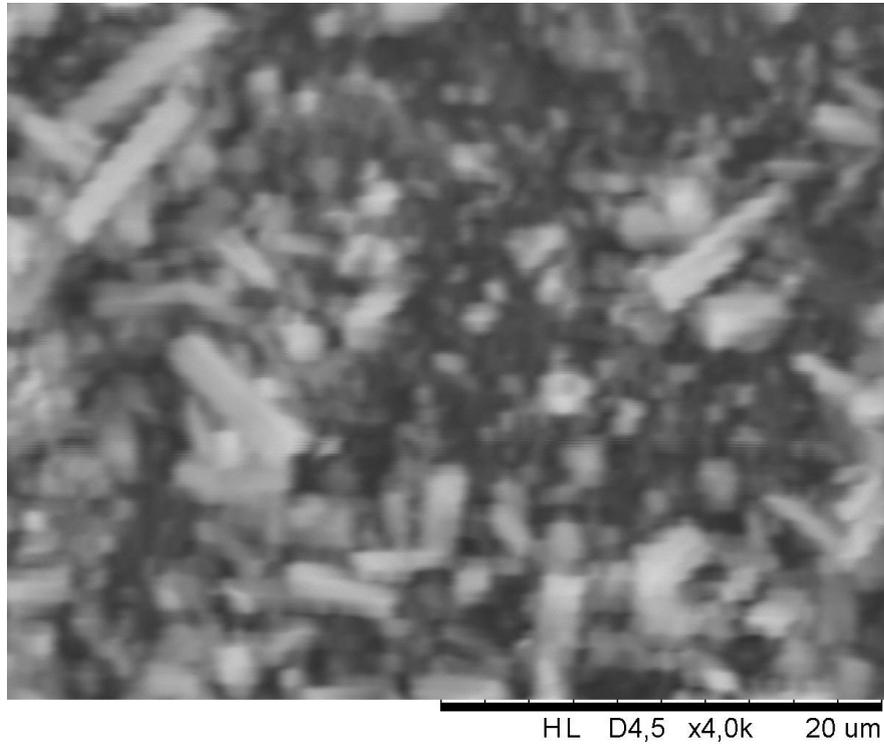


Figura 44 - Imagem de MEV do complexo do experimento 11, ampliação de 4.000x.

No espectro de FTIR (Figura 6 – E11), apresentou uma banda larga na região de 3430 cm^{-1} , atribuída à deformação axial de O-H, referente à água adsorvida e ligada ao complexo, que pode ser observado também na curva TG da Figura 45, em uma perda de massa em temperatura inferior a $301\text{ }^{\circ}\text{C}$.

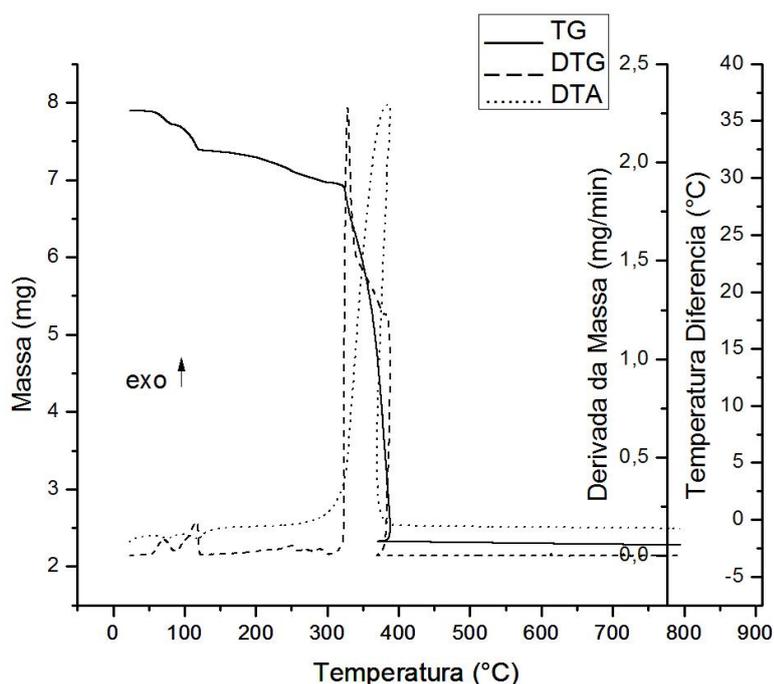


Figura 45 - Curvas Termogravimétricas do complexo de tris(8-hidroxiquinolato)cério(III), experimento 11.

É apresentado na Figura 45 as curvas TG/DTG/DTA do experimento 11. Nelas é possível observar três etapas de perdas de massa.

A primeira etapa de perda de massa ocorrida em temperatura inferior a 123 °C é referente à perda de água adsorvida no complexo, com o auxílio da DTA, podemos notar q este evento é de natureza endotérmica. A segunda etapa de perda de massa ocorrida entre 157 e 301 °C pode ser atribuída a perda da água ligada ao complexo. A terceira etapa de perda de massa, ocorrida entre 304 e 390 °C é atribuída às etapas de decomposição oxidativa do complexo. Pode-se observar q nesta faixa de temperatura, não ocorre uma etapa única de decomposição dos ligantes, mas em várias etapas consecutivas e/ou simultâneas de decomposição. Com auxílio da DTA, podemos notar que a terceira etapa de perda de massa é de natureza exotérmica.

O resíduo formado, após a terceira etapa de perda de massa, 390 °C, ele permanece estável termicamente até 800 °C, atribuindo então uma alta estabilidade térmica a esse resíduo.

Segue na Figura 46 o difratograma de raios X do óxido de cério obtido no experimento 11.

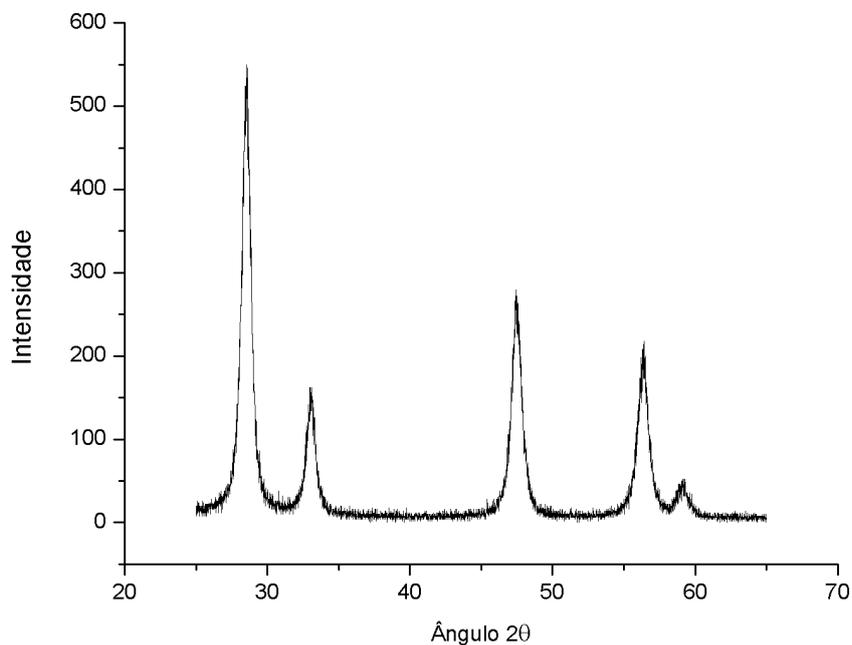


Figura 46 - Difratograma de raios X do resíduo proveniente da decomposição térmica do complexo obtido no experimento 11.

Com o difratograma de raios X da Figura 46, é possível afirmar que o óxido obtido é dióxido de cério, todos os picos foram indexados na ficha código n.º 75-0120, apresenta estrutura cúbica e grupo espacial Fm-3m. O tamanho médio das partículas foi de 0,198 nm, calculado a partir da fórmula de Scherrer. Observa-se que o material obtido é de boa cristalinidade, pois apresentou picos estreitos e de alta intensidade. O óxido foi obtido na forma pura de dióxido de cério, não apresentando mistura de fases.

5.2.4. Experimento 12

As condições de síntese do experimento 12 foram: pH final de precipitação 9,0 e tempo em agitação 90 min.

O complexo obtido nessas condições de síntese exibiu aglomerados em formato esférico, apresentando diferentes intensidades de aglomeração, como pode ser visto na imagem de MEV com ampliação de 4.000x (Figura 47).

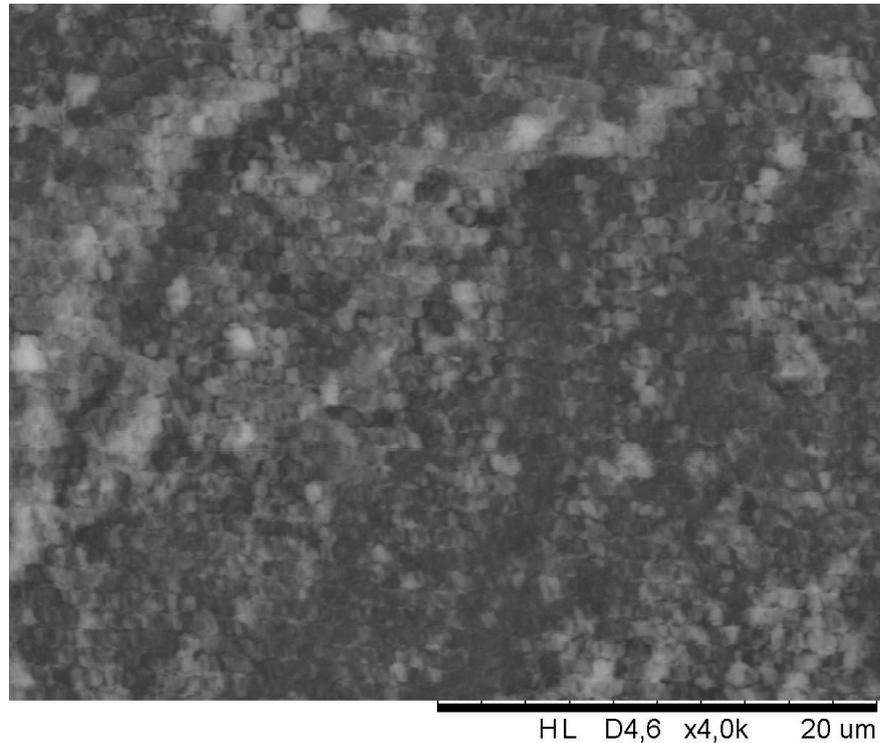


Figura 47 - Imagem de MEV do complexo do experimento 12, ampliação de 4.000x.

No espectro de FTIR (Figura 6 – E12), apresentou uma banda larga na região de 3430 cm^{-1} , atribuída à deformação axial de O-H, referente à água adsorvida e ligada ao complexo, que pode ser observado também na curva TG da Figura 48, em uma perda de massa em temperatura inferior a $300\text{ }^{\circ}\text{C}$.

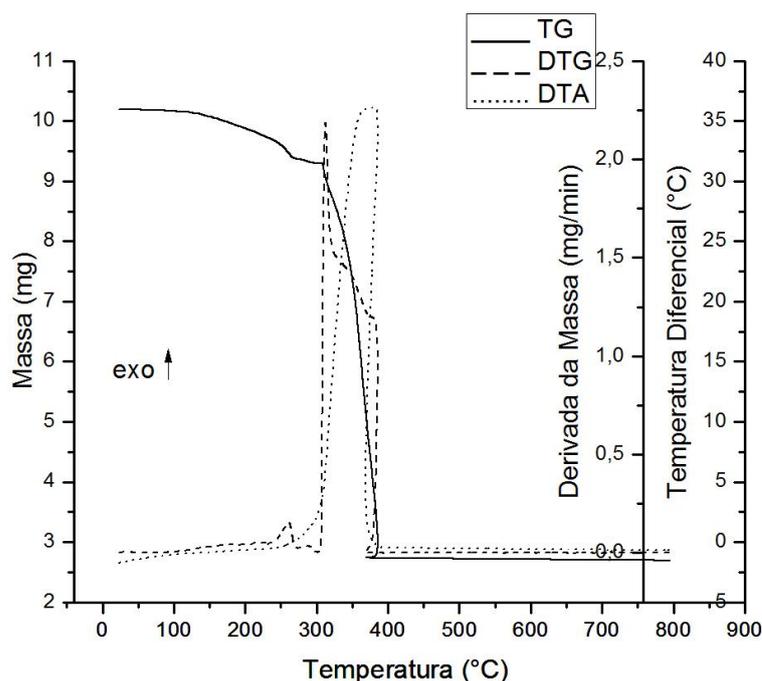


Figura 48 - Curvas Termogravimétricas do complexo de tris(8-hidroxiquinolato)cério(III), experimento 12.

É apresentado na Figura 48 as curvas TG/DTG/DTA do experimento 12. Nelas observa-se duas etapas de perdas de massa.

A primeira etapa de perda de massa ocorrida entre 93 e 300 °C é referente à perda de água adsorvida e água ligada no complexo, a segunda etapa de perda de massa, ocorrida entre 302 e 387 °C é atribuída às etapas de decomposição oxidativa do complexo. Pode-se observar q nesta faixa de temperatura, não ocorre uma etapa única de decomposição dos ligantes, mas em várias etapas consecutivas e/ou simultâneas de decomposição. Com auxílio da DTA, podemos notar que a segunda etapa de decomposição é de natureza exotérmica.

O resíduo formado, após a segunda etapa de perda de massa, 387 °C, ele permanece estável termicamente até 800 °C, atribuindo a ele então uma alta estabilidade térmica.

Segue na Figura 49 o difratograma de raios X do óxido de cério obtido no experimento 12.

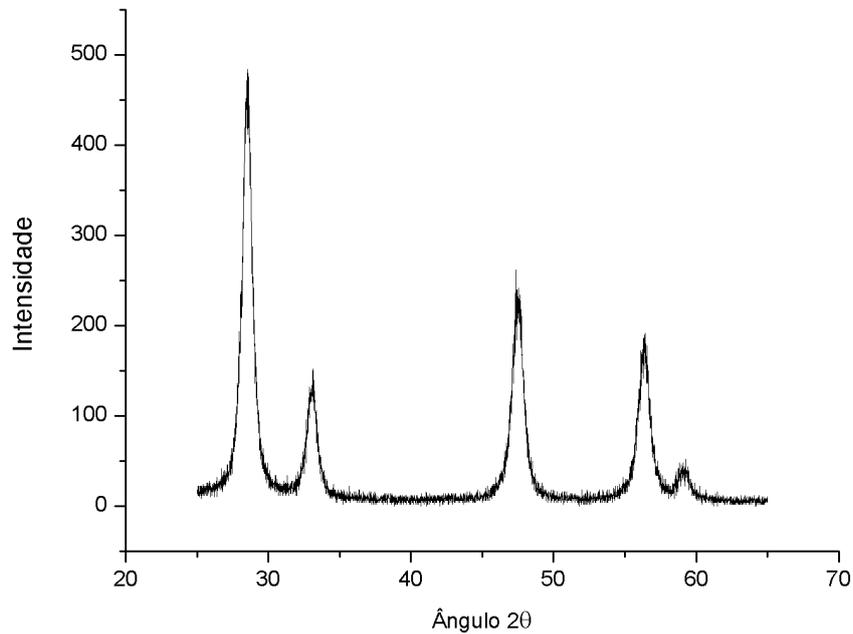


Figura 49 - Difratoograma de raios X do resíduo proveniente da decomposição térmica do complexo obtido no experimento 12.

Com o difratograma de raios X da Figura 49, é possível afirmar que o óxido obtido é dióxido de cério, todos os picos foram indexados na ficha código n.º 75-0120, apresenta estrutura cúbica e grupo espacial Fm-3m. O tamanho médio das partículas foi de 0,162 nm, calculado a partir da fórmula de Scherrer. Observa-se que o material obtido é de boa cristalinidade, pois apresentou picos estreitos e de alta intensidade. O óxido foi obtido na forma pura de dióxido de cério, não apresentando mistura de fases.

5.2.5. Experimento 13

As condições de síntese do experimento 13 foram: pH final de precipitação 7,0 e tempo em agitação 60 min.

O complexo obtido nessas condições de síntese exibiu aglomerados em formato de esferas irregulares, apresentando diferentes intensidades de

aglomeração, como pode ser visto na imagem de MEV com ampliação de 4.000x (Figura 50).

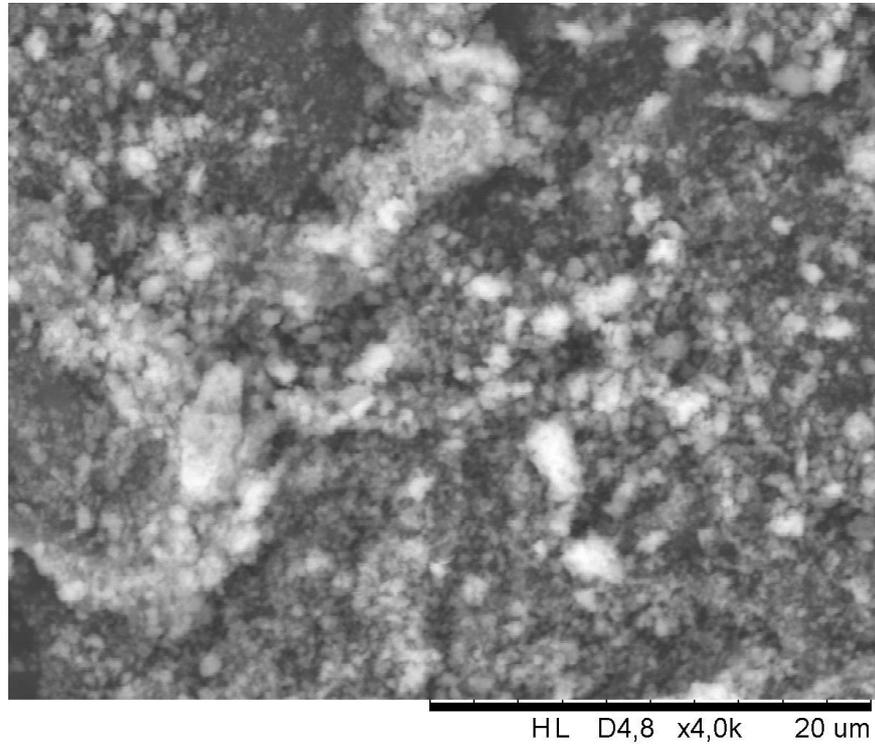


Figura 50 - Imagem de MEV do complexo do experimento 13, ampliação de 4.000x.

No espectro de FTIR (Figura 7 – E13), apresentou uma banda larga na região de 3430 cm^{-1} , atribuída à deformação axial de O-H, referente à água adsorvida e ligada ao complexo, que pode ser observado também na curva TG da Figura 51, em uma perda de massa em temperatura inferior a $300\text{ }^{\circ}\text{C}$.

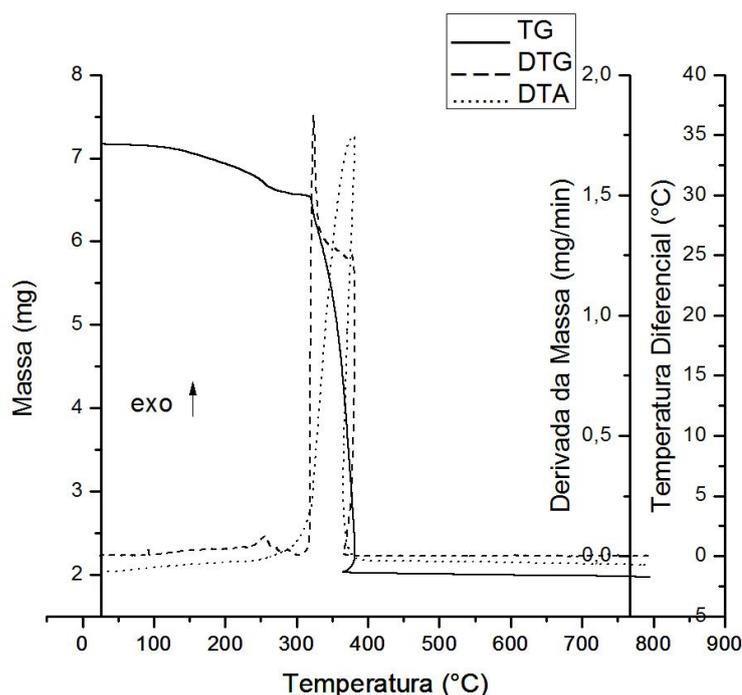


Figura 51 - Curvas Termogravimétricas do complexo de tris(8-hidroxiquinolato)cério(III), experimento 13.

É apresentado na Figura 51 as curvas TG/DTG/DTA do experimento 13. Nelas é possível observar duas etapas de perdas de massa.

A primeira etapa de perda de massa ocorrida entre 95 e 300 °C é referente à perda de água adsorvida e água ligada no complexo, a segunda etapa de perda de massa, ocorrida entre 302 e 382 °C é atribuída às etapas de decomposição oxidativa do complexo. Observa-se que nesta faixa de temperatura, não ocorre uma etapa única de decomposição dos ligantes, mas em várias etapas consecutivas e/ou simultâneas de decomposição. Com auxílio da DTA, podemos notar que a segunda etapa de perda de massa é de natureza exotérmica.

O resíduo formado, após a segunda etapa de perda de massa, permanece estável termicamente até 800 °C, atribuindo a ele então uma alta estabilidade térmica.

Segue na Figura 52 o difratograma de raios X do óxido de cério obtido no experimento 13.

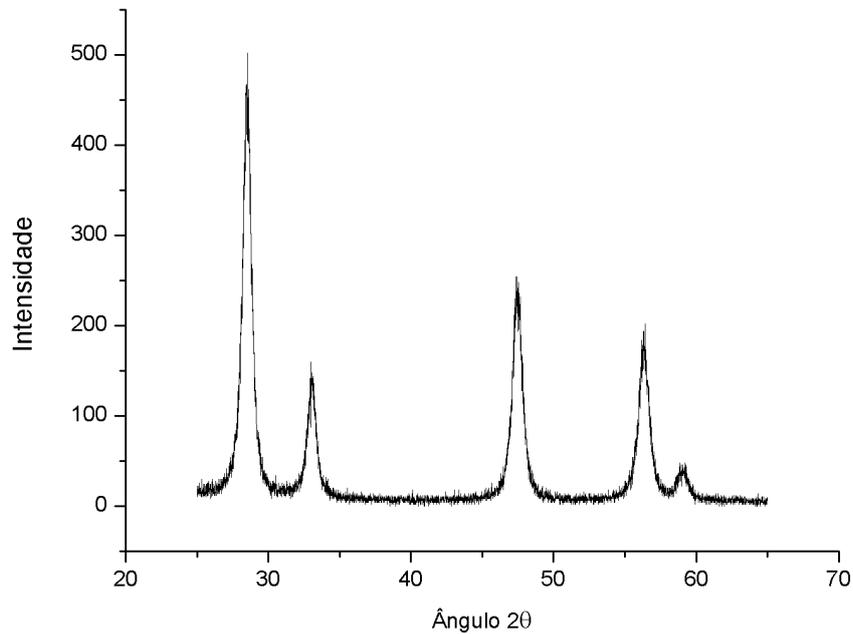


Figura 52 - Difratoograma de raios X do resíduo proveniente da decomposição térmica do complexo obtido no experimento 13.

Com o difratograma de raios X da Figura 52, é possível afirmar que o óxido obtido é dióxido de cério, todos os picos foram indexados na ficha código n.º 75-0120, apresenta estrutura cúbica e grupo espacial Fm-3m. O tamanho médio das partículas foi de 0,207 nm, calculado a partir da fórmula de Scherrer. Observa-se que o material obtido é de boa cristalinidade, pois apresentou picos estreitos e de alta intensidade. O óxido foi obtido na forma pura de dióxido de cério, não apresentando mistura de fases.

5.2.6. Experimento 14

As condições de síntese do experimento 14 foram: pH final de precipitação 7,0 e tempo em agitação 60 min.

O complexo obtido nessas condições de síntese exibiu aglomerados em formato esférico, apresentando diferentes intensidades de aglomeração, como pode ser visto na imagem de MEV com ampliação de 4.000x (Figura 53).

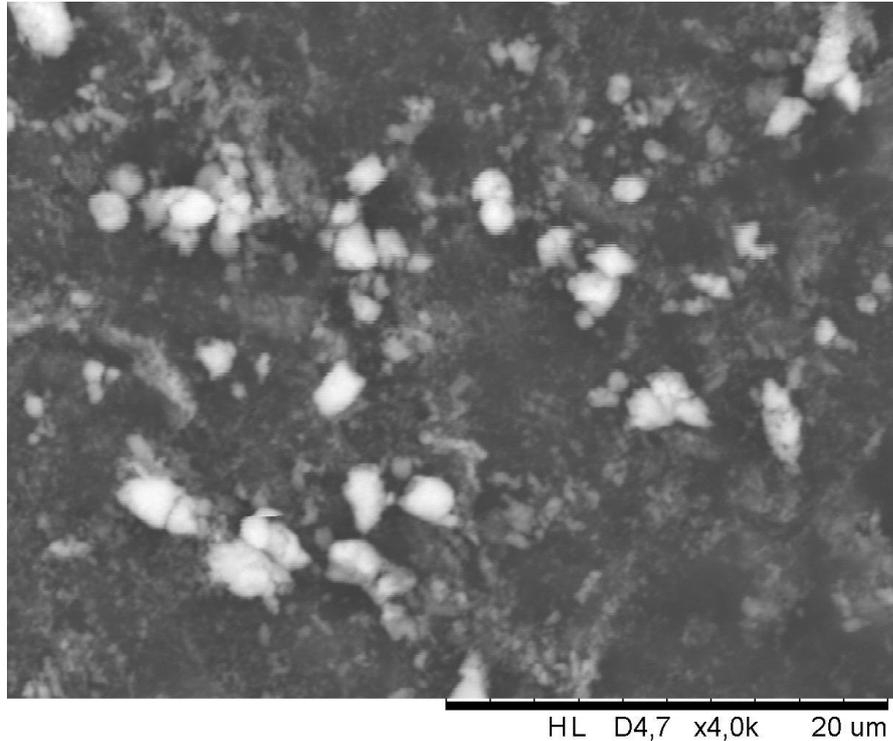


Figura 53 - Imagem de MEV do complexo do experimento 14, ampliação de 4.000x.

No espectro de FTIR (Figura 7 – E14), apresentou uma banda larga na região de 3430 cm^{-1} , atribuída à deformação axial de O-H, referente à água adsorvida e ligada ao complexo, que pode ser observado também na curva TG da Figura 54, em uma perda de massa em temperatura inferior a $300\text{ }^{\circ}\text{C}$.

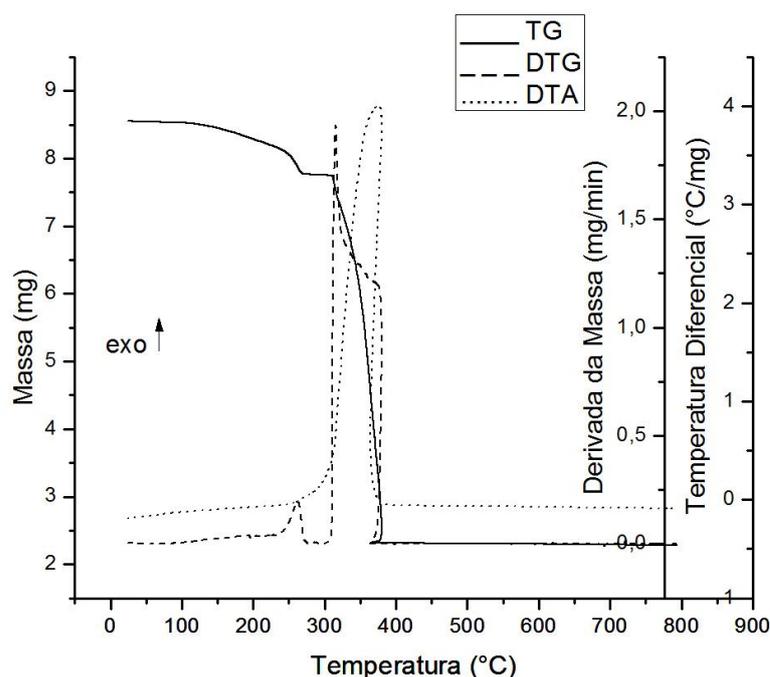


Figura 54 - Curvas Termogravimétricas do complexo de tris(8-hidroxiquinolato)cério(III), experimento 14.

É apresentado na Figura 54 as curvas TG/DTG/DTA do experimento 14. Nelas é possível observar duas etapas de perdas de massa.

A primeira etapa de perda de massa ocorrida entre 98 e 295 °C é referente à perda de água adsorvida e água ligada no complexo, a segunda etapa de perda de massa, ocorrida entre 297 e 382 °C é atribuída às etapas de decomposição oxidativa do complexo. Pode-se observar q nesta faixa de temperatura, não ocorre uma etapa única de decomposição dos ligantes, mas em várias etapas consecutivas e/ou simultâneas de decomposição. Com auxílio da DTA, podemos notar que a segunda etapa de decomposição é de natureza exotérmica.

O resíduo formado, após a segunda etapa de perda de massa, permanece estável termicamente até 800 °C, atribuindo a ele uma alta estabilidade térmica.

Segue na Figura 55 o difratograma de raios X do óxido de cério obtido no experimento 14.

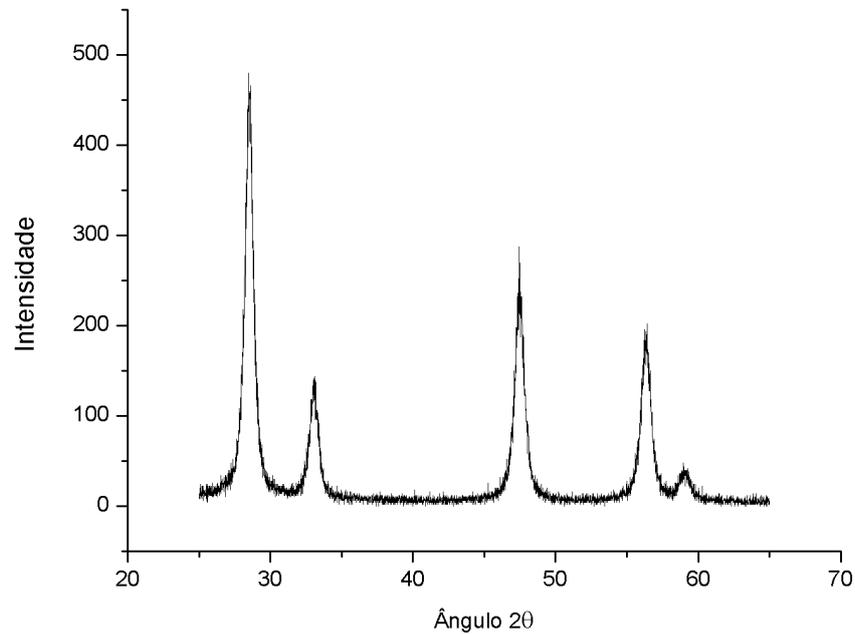


Figura 55 - Difratoograma de raios X do resíduo proveniente da decomposição térmica do complexo obtido no experimento 14.

Com o difratograma de raios X da Figura 55, é possível afirmar que o óxido obtido é dióxido de cério, todos os picos foram indexados na ficha código n.º 75-0120, apresenta estrutura cúbica e grupo espacial Fm-3m. O tamanho médio das partículas foi de 0,212 nm, calculado a partir da fórmula de Scherrer. Observa-se que o material obtido é de boa cristalinidade, pois apresentou picos estreitos e de alta intensidade. O óxido foi obtido na forma pura de dióxido de cério, não apresentando mistura de fases.

5.2.7. Experimento 15

As condições de síntese do experimento 15 foram: pH final de precipitação 7,0 e tempo em agitação 60 min.

O complexo obtido nessas condições de síntese exibiu aglomerados em formato esférico, apresentando diferentes intensidades de aglomeração, como pode ser visto na imagem de MEV com ampliação de 4.000x (Figura 56).

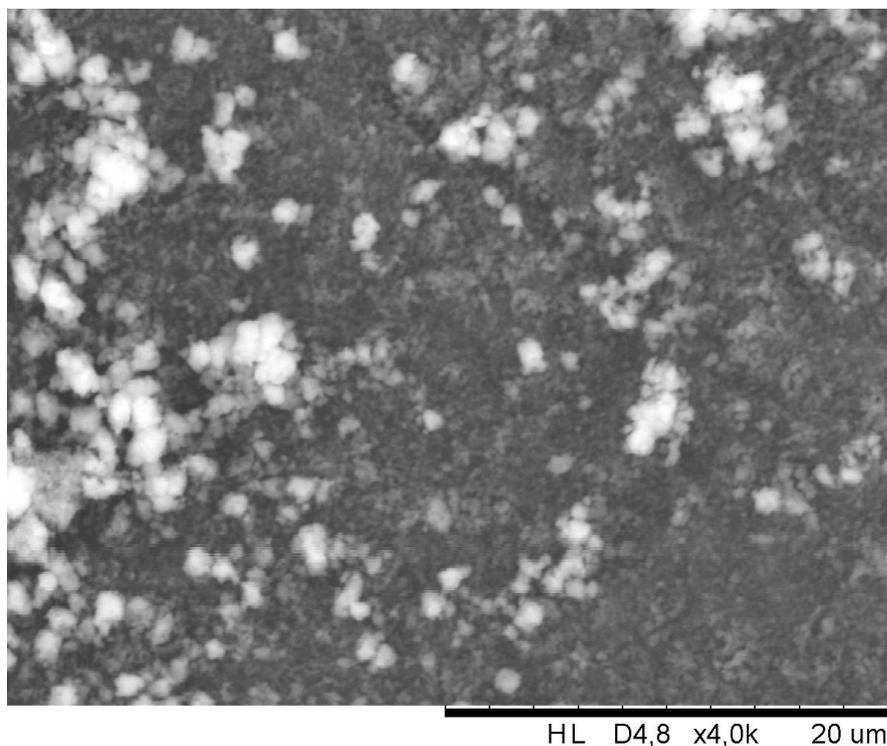


Figura 56 - Imagem de MEV do complexo do experimento 15, ampliação de 4.000x.

No espectro de FTIR (Figura 7 – E15), apresentou uma banda larga na região de 3430 cm^{-1} , atribuída à deformação axial de O-H, referente à água adsorvida e ligada ao complexo, que pode ser observado também na curva TG da Figura 57, em uma perda de massa em temperatura inferior a 277 °C .

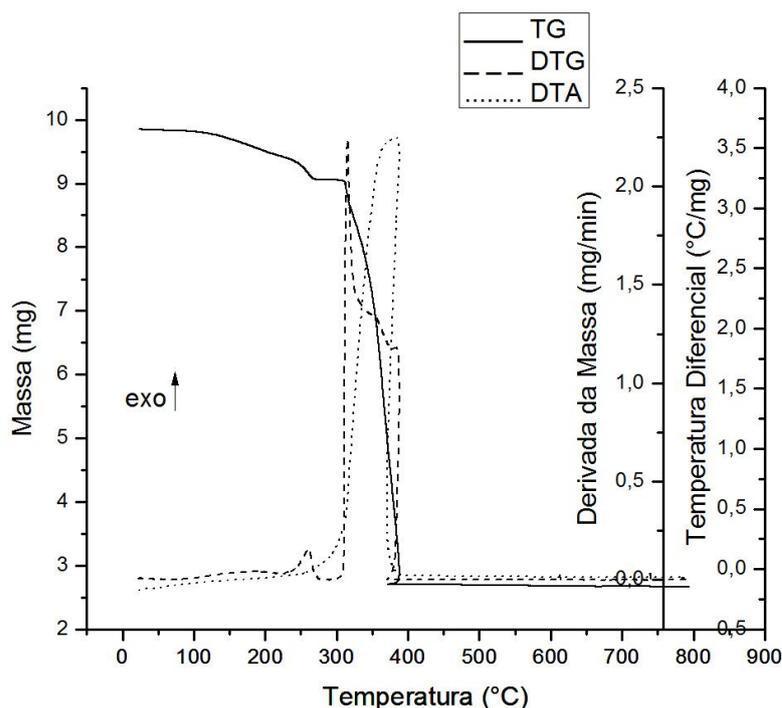


Figura 57 - Curvas Termogravimétricas do complexo de tris(8-hidroxiquinolato)cério(III), experimento 15.

É apresentado na Figura 57 as curvas TG/DTG/DTA do experimento 15. Nelas é possível observar duas etapas de perdas de massa.

A primeira etapa de perda de massa ocorrida entre 99 e 277 °C é referente à perda de água adsorvida e água ligada no complexo, a segunda etapa de perda de massa, ocorrida entre 296 e 389 °C é atribuída às etapas de decomposição oxidativa do complexo. Pode-se observar que nesta faixa de temperatura, não ocorre uma etapa única de decomposição dos ligantes, mas em várias etapas consecutivas e/ou simultâneas de decomposição. Com auxílio da DTA, podemos notar que a segunda etapa de decomposição é de natureza exotérmica.

O resíduo formado, após a segunda etapa de perda de massa, permanece estável termicamente até 800 °C, atribuindo então uma alta estabilidade térmica a esse resíduo.

Segue na Figura 58 o difratograma de raios X do óxido de cério obtido no experimento 15.

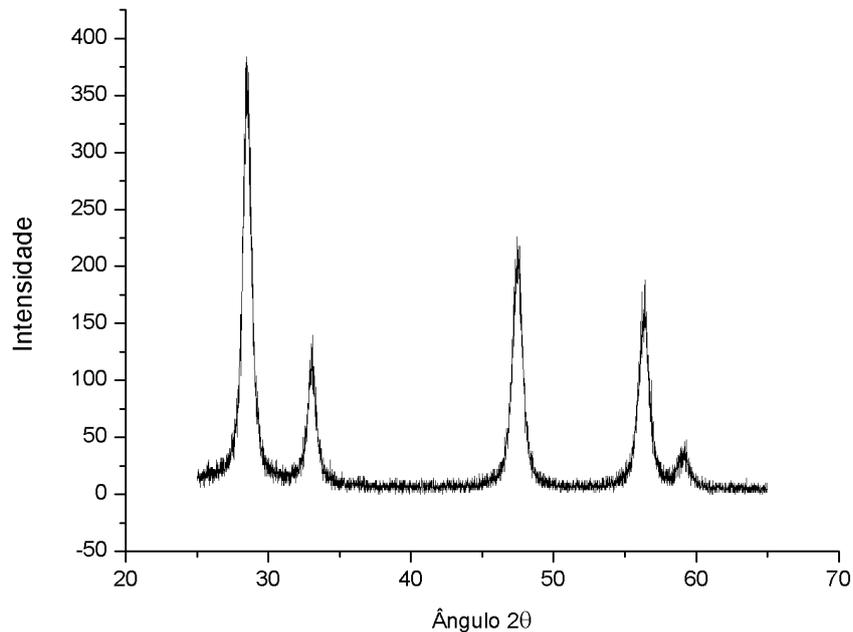


Figura 58 - Difratograma de raios X do resíduo proveniente da decomposição térmica do complexo obtido no experimento 15.

Com o difratograma de raios X da Figura 58, é possível afirmar que o óxido obtido é dióxido de cério, todos os picos foram indexados na ficha código n.º 75-0120, apresenta estrutura cúbica e grupo espacial Fm-3m. O tamanho médio das partículas foi de 0,202 nm, calculado a partir da fórmula de Scherrer. Observa-se que o material obtido é de boa cristalinidade, pois apresentou picos estreitos e de alta intensidade. O óxido foi obtido na forma pura de dióxido de cério, não apresentando mistura de fases.

5.2.8. Experimento 16

As condições de síntese do experimento 16 foram: pH final de precipitação 7,0 e tempo em agitação 60 min.

O complexo obtido nessas condições de síntese exibiu aglomerados em formato esférico, apresentando diferentes intensidades de aglomeração, como pode ser visto na imagem de MEV com ampliação de 4.000x (Figura 59).

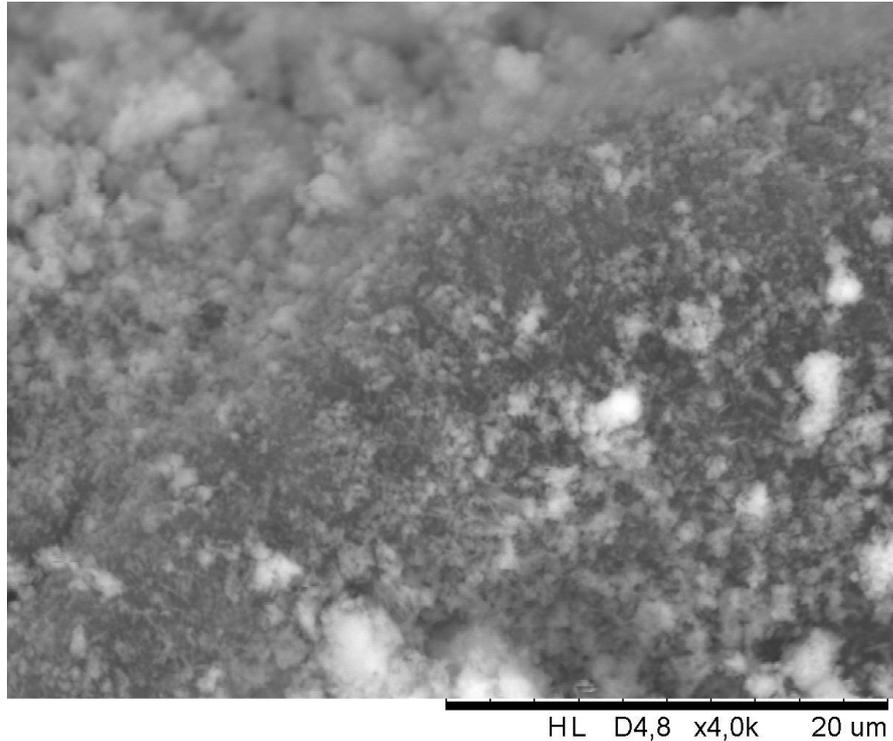


Figura 59 - Imagem de MEV do complexo do experimento 16, ampliação de 4.000x.

No espectro de FTIR (Figura 7 – E16), apresentou uma banda larga na região de 3430 cm^{-1} , atribuída à deformação axial de O-H, referente à água adsorvida e ligada ao complexo, que pode ser observado também na curva TG da Figura 60, em uma perda de massa em temperatura inferior a $280\text{ }^{\circ}\text{C}$.

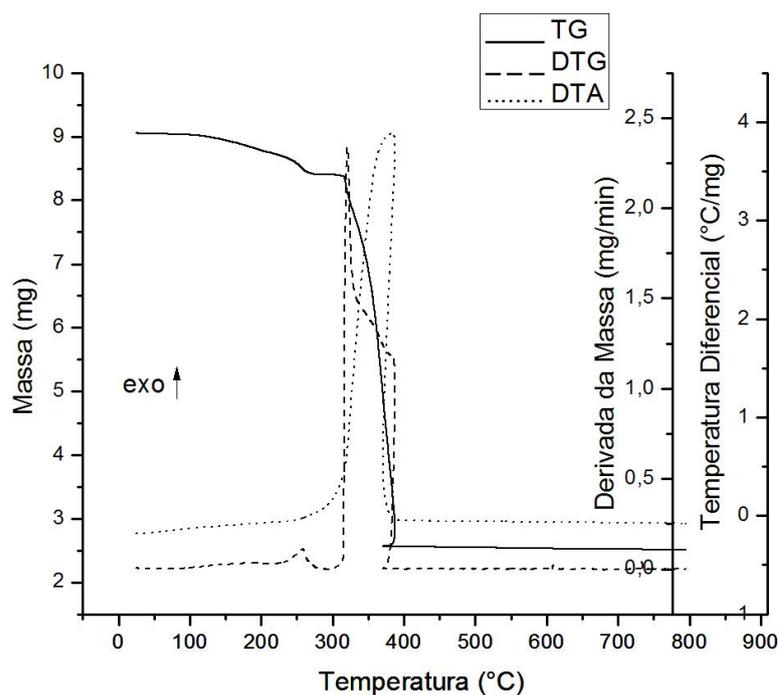


Figura 60 - Curvas Termogravimétricas do complexo de tris(8-hidroxiquinolato)cério(III), experimento 16.

É apresentado na Figura 60 as curvas TG/DTG/DTA do experimento 16. Nelas é possível observar duas etapas de perdas de massa.

A primeira etapa de perda de massa ocorrida entre 103 e 280 °C é referente à perda de água adsorvida e água ligada no complexo, a segunda etapa de perda de massa, ocorrida entre 300 e 389 °C é atribuída às etapas de decomposição oxidativa do complexo. Pode-se observar q nesta faixa de temperatura, não ocorre uma etapa única de decomposição dos ligantes, mas em várias etapas consecutivas e/ou simultâneas de decomposição. Com auxílio da DTA, podemos notar que a segunda etapa de decomposição é de natureza exotérmica.

O resíduo formado, após a segunda etapa de perda de massa, permanece estável termicamente até 800 °C, atribuindo então uma alta estabilidade térmica a esse resíduo.

Segue na Figura 61 o difratograma de raios X do óxido de cério obtido no experimento 16.

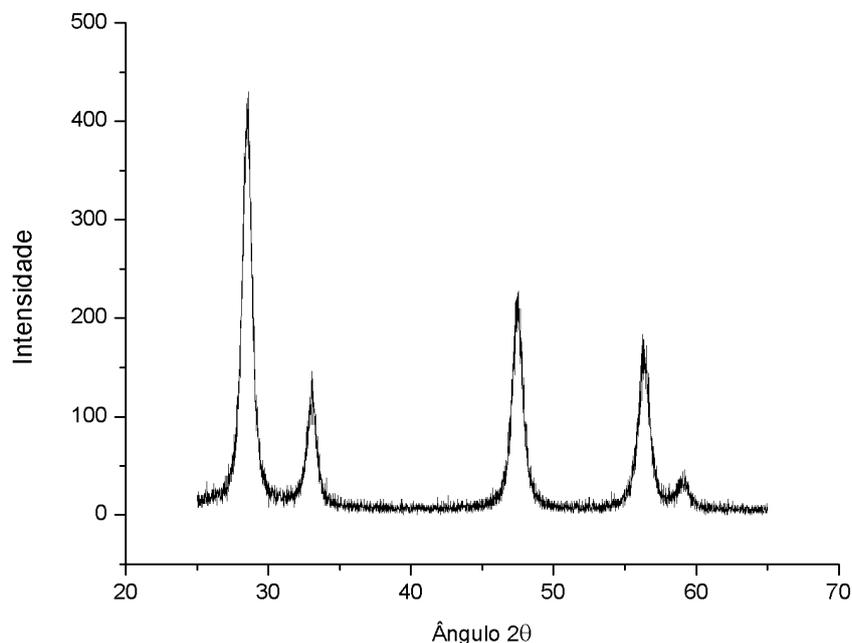


Figura 61 - Difratoograma de raios X do resíduo proveniente da decomposição térmica do complexo obtido no experimento 16.

Com o difratograma de raios X da Figura 61, é possível afirmar que o óxido obtido é dióxido de cério, todos os picos foram indexados na ficha código n.º 75-0120, apresenta estrutura cúbica e grupo espacial Fm-3m. O tamanho médio das partículas foi de 0,181 nm, calculado a partir da fórmula de Scherrer. Observa-se que o material obtido é de boa cristalinidade, pois apresentou picos estreitos e de alta intensidade. O óxido foi obtido na forma pura de dióxido de cério, não apresentando mistura de fases.

5.2.9. Observações Gerais em Relação aos Experimentos 9 a 16

São apresentados na Tabela 11, os dados termogravimétricos dos experimentos 9 a 16. Está nela, o intervalo de temperatura em que o evento ocorreu (θ), a perda de massa em cada etapa (Δm) e o pico juntamente com a natureza do evento observado. Com estes dados é possível observar que os complexos

sintetizados em mesmos pH's finais de precipitação, apresentaram comportamento térmico semelhantes.

Tabela 11 - Intervalo de temperatura (θ), perda de massa (Δm) e picos observados. Em cada etapa das curvas TG/DTG/DTA dos complexos de tris(8-hidroxiquinolato)cério(III). Experimentos 9 a 16.

Experimento	Massa inicial (mg)		1° etapa	2° etapa	3° etapa	Massa do resíduo (mg)	Massa do resíduo (%)
9	9,273	θ (°C)	40 – 124	244 – 295	301 – 398	3,016	36,40
		Δm (mg)	0,7676	0,0828	5,2810		
		Pico (°C)	121 endo	-	390 exo		
10	7,216	θ (°C)	110 – 299	303 – 376	-	1,950	30,17
		Δm (mg)	0,7215	4,5120	-		
		Pico (°C)	-	373 exo	-		
11	7,899	θ (°C)	37 – 123	157 – 301	304 – 390	2,320	34,64
		Δm (mg)	0,5080	0,3963	4,6470		
		Pico (°C)	119 endo	-	386 exo		
12	10,200	θ (°C)	93 – 300	302 – 387	-	2,733	29,40
		Δm (mg)	0,8731	6,5700	-		
		Pico (°C)	-	382 exo	-		
13	7,178	θ (°C)	95 – 300	302 – 382	-	2,017	30,71
		Δm (mg)	0,5814	4,5450	-		
		Pico (°C)	-	380 exo	-		
14	8,559	θ (°C)	98 – 295	297 – 382	-	2,317	29,90
		Δm (mg)	0,7797	5,4350	-		
		Pico (°C)	-	376 exo	-		
15	9,860	θ (°C)	99 – 277	296 – 389	-	2,701	29,82
		Δm (mg)	0,7605	6,3560	-		
		Pico (°C)	-	387 exo	-		
16	9,070	θ (°C)	103 – 280	300 – 389	-	2,560	30,46
		Δm (mg)	0,6212	5,8380	-		
		Pico (°C)	-	385 exo	-		

Nas imagens de MEV dos complexos dos experimentos 9 a 16, observou-se que houve uma clara dependência do pH final de precipitação com a morfologia dos aglomerados formados. Em pH's finais de precipitação 5,0 os complexos exibiram aglomerados em formatos de cubos estendidos e, nos pH's finais de precipitação 7,0 e 9,0 os complexos apresentaram formatos de esferas irregulares, de diferentes intensidades de aglomerações.

Observa-se na Tabela 12, que a temperatura final de decomposição (T_f), variou de 376 a 398 °C, para os experimentos 9 a 16. É possível correlacionar microscopicamente essa diferença com a morfologia e tamanho dos agregados.

Quando as amostras exibiram agregados esféricos e menores, a T_f foi menor do que nas amostras que obtiveram agregados com formatos definidos e maiores. A dependência do pH de síntese com a temperatura final de decomposição não ficou tão clara quanto aos experimentos realizados utilizando a agitação mecânica, mas é possível observar que em pH 5,0 resultou em maiores temperaturas finais de decomposição.

Tabela 12 - Temperaturas finais de decomposição dos experimentos 9 a 16.

Experimento	Temperatura Final de Decomposição (T_f) em (°C)
9	398
10	376
11	390
12	387
13	382
14	382
15	389
16	389

Foi realizado um planejamento fatorial utilizando como variável resposta a temperatura final de decomposição. É possível observar na Tabela 13 os valores dos efeitos estimados, coeficientes de regressão, interações com parâmetros significativos e não significativos, além do erro associado aos efeitos e aos coeficientes e o valor de p , para variável dependente, Temperatura final de decomposição. Na análise das estimativas dos efeitos foram considerados os fatores significativos para o intervalo de confiança de 95% ($p < 0,05$). Os fatores em que exerceram influência significativa estão destacados em negrito.

Tabela 13 - Efeitos, coeficientes de regressão linear e interações para a variável Temperatura Final de Decomposição.

Fatores	Efeitos	Erro	T_{calc}	p-valor	Coeficientes	Erro
		Efeitos				Coeficientes
Média*	386,625	1,359	284,433	0,000	386,625	1,359
Tempo de agitação (t)	1,500	3,845	0,390	0,716	0,750	1,922
pH Final de Precipitação (pH)*	-12,500	3,845	-3,251	0,031	-6,250	1,922
t · pH	9,500	3,845	2,471	0,069	4,750	1,922

*Fatores estatisticamente significativos ($p < 0,05$)

Este teste mostrou que para a variável resposta temperatura final de decomposição, a variável pH final de precipitação foi significativa e a variável tempo de agitação não foi significativo em todos os casos ($p < 0,05$). Utilizando os valores dos coeficientes da Tabela 13 foi possível gerar os modelos codificados que descrevem o processo para a temperatura final de decomposição, dentro das faixas estudadas.

A Equação 4 apresenta a expressão matemática do tempo de agitação (t) e pH final de precipitação (pH) sobre a temperatura final de decomposição (T_f). A superfície de resposta e as curvas de contorno originadas desta equação encontram-se ilustradas nas Figuras 62 e 63.

$$T_f = 386,625 + 1,500 \cdot t - 12,500 \cdot pH + 9,500 \cdot t \cdot pH \quad (4)$$

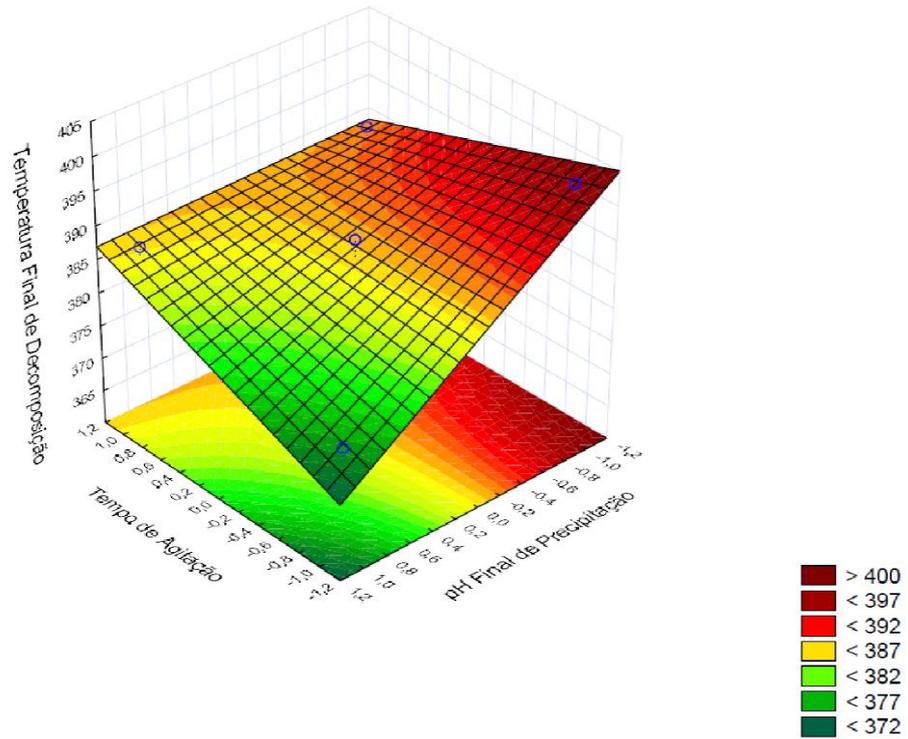


Figura 62 - Superfície de resposta para a equação 4, em função das variáveis independentes pH final de precipitação e tempo de agitação.

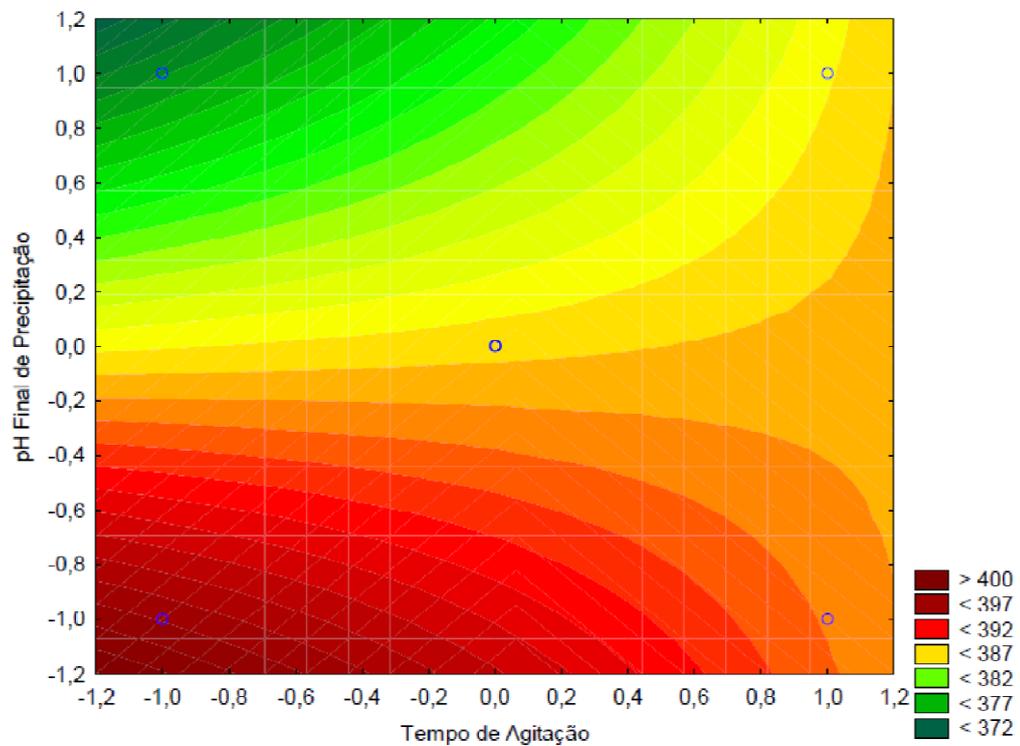


Figura 63 - Curvas de contorno para a equação 4, em função das variáveis independentes pH final de precipitação e tempo de agitação.

Os gráficos de superfície de resposta e curvas de contorno (Figuras 62 e 63) indicam, de maneira geral, as melhores condições de pH final de precipitação e tempo de agitação para melhores valores de temperatura final de decomposição. Tanto na Figura 62 quanto na Figura 63, indicam como melhores condições para obtenção de uma menor temperatura final de decomposição, como sendo em maiores pH's finais de precipitação, o tempo de agitação não foi estatisticamente significativo.

Na Tabela 14 estão apresentados resumidamente os dados termogravimétricos, porcentagem dos elementos e absorção atômica. Com os dados termogravimétricos foi possível calcular o grau de hidratação dos complexos, que variaram de aproximadamente duas a três moléculas de H₂O.

Tabela 14 - Dados Termoanalíticos dos Complexos. Experimentos 9 a 16.

Experimento/Composto	H ₂ O (%)		Perda do ligante (%)		Óxido de cério (%)	
	Teórico	TG	Teórico	TG	Teórico	TG
9/Ce(8Q) ₃ .3H ₂ O	8,63	10,35	63,93	57,11	27,46	32,51
10/Ce(8Q) ₃ .3H ₂ O	8,63	10,47	63,93	62,50	27,46	27,03
11/Ce(8Q) ₃ .2H ₂ O	5,92	11,81	65,80	58,81	28,28	29,37
12/Ce(8Q) ₃ .3H ₂ O	8,63	8,79	63,93	64,39	27,46	26,78
13/Ce(8Q) ₃ .3H ₂ O	8,63	8,50	63,93	63,32	27,46	28,11
14/Ce(8Q) ₃ .3H ₂ O	8,63	9,35	63,93	63,50	27,46	27,08
15/Ce(8Q) ₃ .3H ₂ O	8,63	8,07	63,93	64,47	27,46	27,38
16/Ce(8Q) ₃ .2H ₂ O	5,92	7,22	65,80	64,45	28,28	28,21

Com os difratogramas de raios X, é possível observar que os experimentos 9 a 16, todos foram caracterizados como dióxido de cério, com estrutura cúbica e grupo espacial Fm-3m, o DRX foi realizado de 25 a 65° 2θ, nessa faixa o dióxido de cério exibe cinco picos, que são atribuídos aos planos (111), (200), (220), (311) e (222) do CeO₂, que foram perfeitamente indexados em todos os experimentos, fato também observado por I-Tsan Liu (2013) e colaboradores.

A partir dos dados do DRX, foi calculado o tamanho médio das partículas, utilizando a fórmula de Scherrer (PATTERSON, 1939). Estão apresentados na Tabela 15, os tamanhos médios das partículas dos experimentos 9 a 16.

Tabela 15 - Tamanho médio das partículas, experimentos 9 a 16.

Experimento	Tamanho médio de partículas (nm)
9	0,217
10	0,193
11	0,198
12	0,162
13	0,207
14	0,212
15	0,202
16	0,181

Foi realizado um planejamento fatorial, utilizando como fator resposta o Tamanho médio das partículas, é possível observar na Tabela 16 os valores dos efeitos estimados, coeficientes de regressão, interações com parâmetros significativos e não significativos, além do erro associado aos efeitos e aos coeficientes e o valor de p , para variável dependente, Temperatura final de decomposição. Na análise das estimativas dos efeitos foram considerados os fatores significativos para o intervalo de confiança de 95% ($p < 0,05$). Os fatores em que exerceram influência significativa estão destacados em negrito.

Tabela 16 - Efeitos, coeficientes de regressão linear e interações para a variável Temperatura Final de Decomposição.

Fatores	Efeitos	Erro	T _{calc}	p-valor	Coeficientes	Erro
		Efeitos				Coeficientes
Média*	0,195	0,0050	39,000	0,000003	0,1950	0,0050
Tempo de agitação (t)	-0,020	0,0141	-1,414	0,230200	-0,0100	0,0070
pH Final de Precipitação (pH)	-0,030	0,0141	-2,121	0,101192	-0,0150	0,0070
t · pH	-0,010	0,0141	-0,707	0,518519	0,0050	0,0070

*Fatores estatisticamente significativos ($p < 0,05$)

Observa-se na Tabela 16 que este teste mostrou que para a variável resposta Tamanho médio de partícula, a variável pH final de precipitação e a variável tempo de agitação não foram significativas, em todos os casos ($p < 0,05$). Logo não existe a necessidade de gerar os modelos codificados que descrevem o processo para o Tamanho Médio de Partículas, dentro da faixa estudada.

É atribuído então somente ao método de síntese a influência ao tamanho de partícula, e o pH final de precipitação e tempo de agitação não tiveram influência significativa com nível de significância de 95%, dentro da faixa estudada.

5.3. Comparação Entre o Modo de Agitação Mecânica e Agitação por Ultrassom

Analisando as imagens de MEV dos complexos obtidos sob os diferentes modos de agitação, foi possível observar que eles exibiram algumas diferenças, mas em somente algumas condições de pH, como pode ser visto nas Figuras 64 e 65. Com pH final de precipitação igual a 5,0 é possível ver uma grande diferença entre as amostras, quando usado a agitação por ultrassom (Figura 65), ela favoreceu ao crescimento dos aglomerados, apresentando um formato definido, quando usado a agitação mecânica (Figura 64) o tamanho dos aglomerados foram nitidamente menores. Fato esse que não implicou em diferenças na temperatura final de decomposição, apresentando uma diferença de somente 3 °C entre as duas amostras.

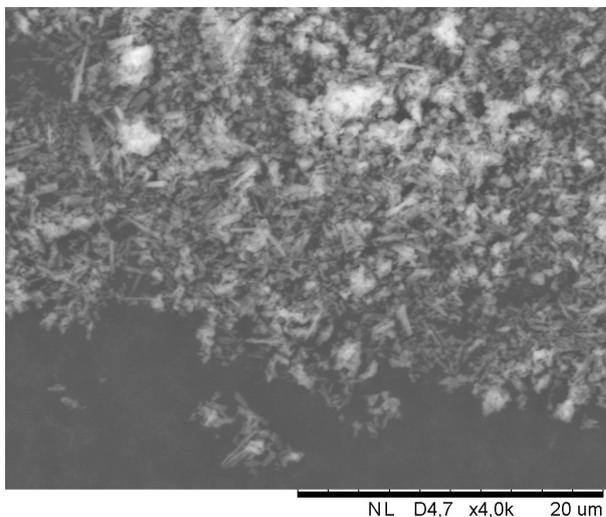


Figura 64 - Imagem de MEV do Experimento 1. pH final de precipitação igual a 5,0 e modo de agitação mecânica.

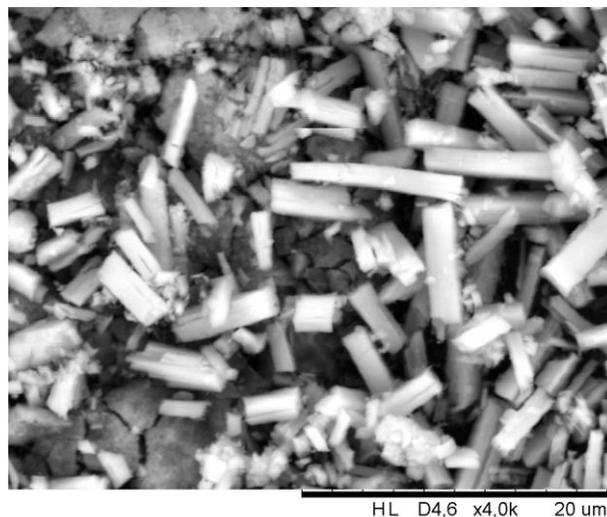


Figura 65 - Imagem de MEV do Experimento 9. pH final de precipitação igual a 5,0 e modo de agitação por ultrassom.

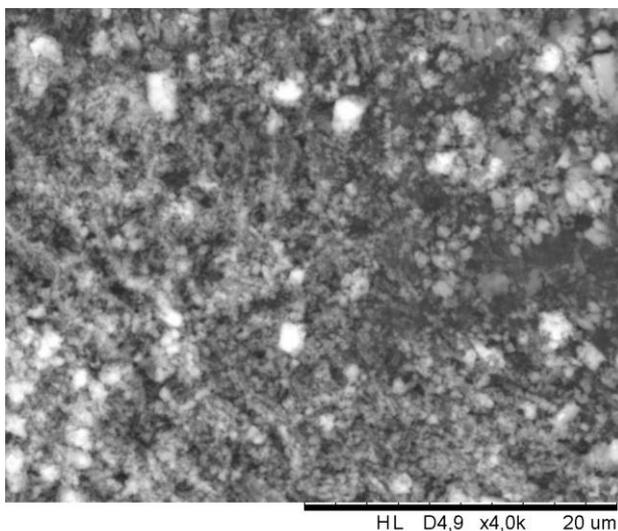


Figura 66 - Imagem de MEV do Experimento 5. pH final de precipitação igual a 7,0 e modo de agitação mecânica.

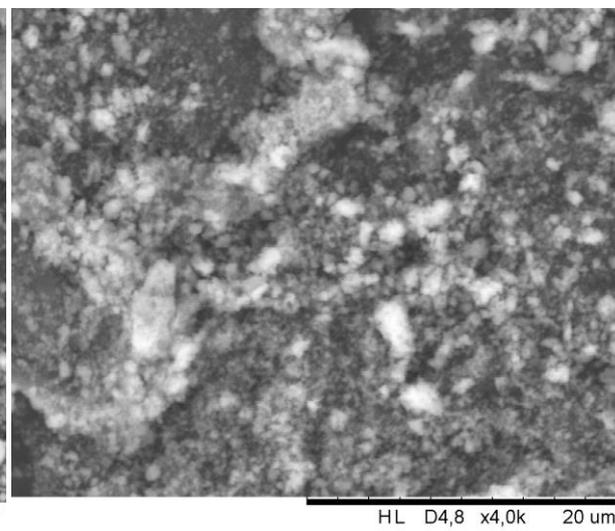
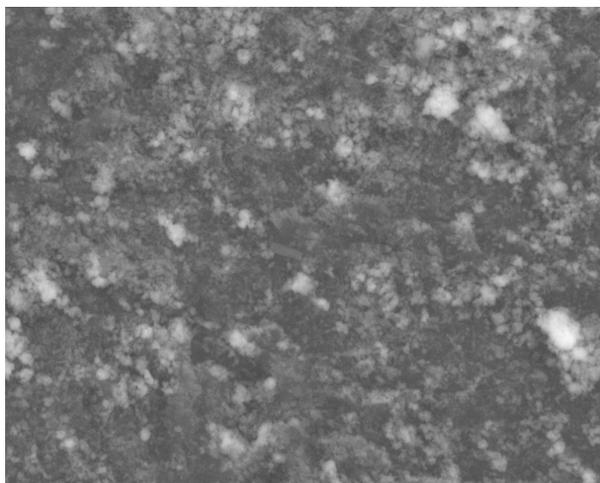


Figura 67 - Imagem de MEV do Experimento 13. pH final de precipitação igual a 7,0 e modo de agitação por ultrassom.

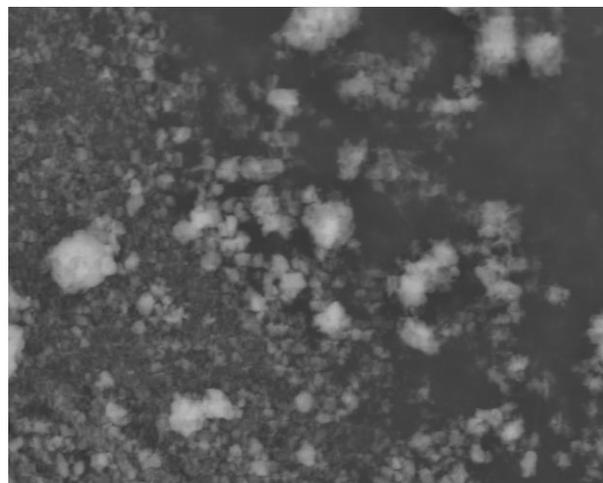
Para as amostras com pH final de precipitação igual a 7,0 (Figuras 66 e 67) ambas apresentaram aglomerados em formato esférico, não sendo possível notar diferença física entre os dois modos de agitação. Apresentou uma pequena

diferença de temperatura final de decomposição, apenas 3 °C entre as duas amostras.



NL D4,5 x4,0k 20 um

Figura 68 - Imagem de MEV do Experimento 2. pH final de precipitação igual a 9,0 e modo de agitação mecânica.



HL D4,5 x4,0k 20 um

Figura 69- Imagem de MEV do Experimento 10. pH final de precipitação igual a 9,0 e modo de agitação por ultrassom.

Para pH final de precipitação igual a 9,0, independente do modo de agitação usado, os aglomerados apresentaram formato esférico, de diferentes intensidades, como pode ser visto nas Figuras 68 e 69. A temperatura final de decomposição foi bem próxima, apresentando uma diferença de 3 °C entre as amostras.

A análise de FTIR tanto dos complexos, quanto dos óxidos obtidos, não apresentaram diferenças entre os modos de agitação, apresentando as mesmas bandas de absorção.

Os difratogramas de raios X mostram que todas as amostras depois do tratamento térmico de 550 °C por duas horas apresentaram somente uma única fase, sendo perfeitamente indexada como dióxido de cério. Apresentando os mesmo picos de difração, a única diferença que pode ser observada, é em relação à intensidade dos picos.

Na condição de pH final de precipitação de 5,0 a amostra obtida sob modo de agitação por ultrassom apresentou os picos de difração em uma maior intensidade, comparado com o modo de agitação mecânica (Figuras 70 e 71). Para os outros casos, pH final de precipitação 7,0 (Figuras 72 e 73) e 9,0 (Figuras 74 e 75) os picos

de difração das amostras obtidas a partir do modo de agitação por ultrassom também foram um pouco mais intensos que os obtidos sob agitação mecânica, mas a diferença é bem menor que nas amostras obtidas com pH final de precipitação 5,0.

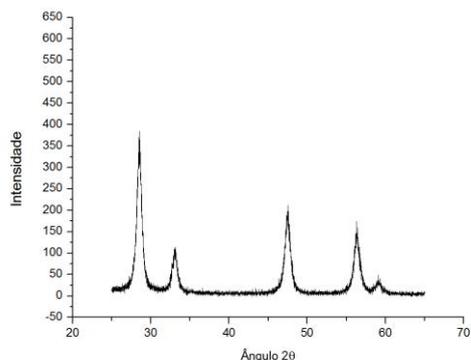


Figura 70 - Difratograma de raios X do Experimento 1. pH final de precipitação igual a 5,0 e modo de agitação mecânica.

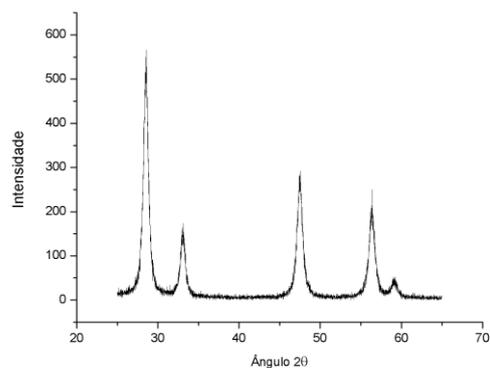


Figura 71 - Difratograma de raios X do Experimento 9. pH final de precipitação igual a 5,0 e modo de agitação por ultrassom.

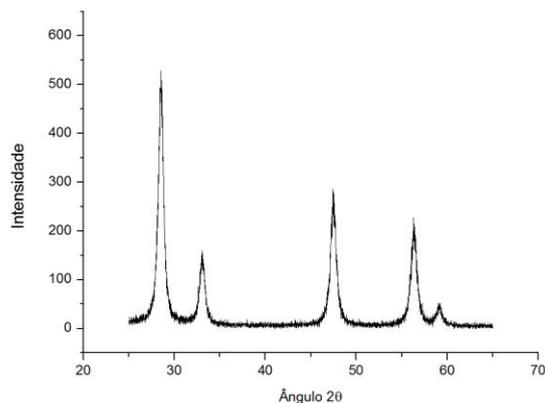


Figura 72 - Difratograma de raios X do Experimento 5. pH final de precipitação igual a 7,0 e modo de agitação mecânica.

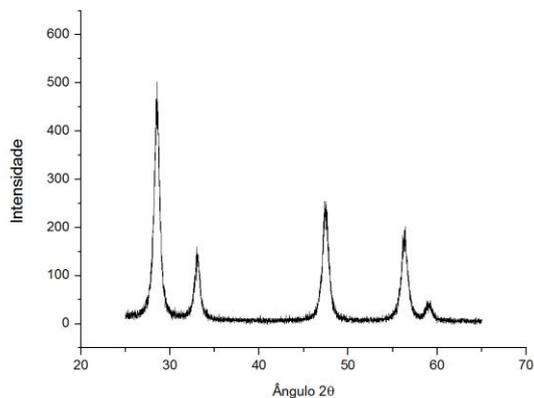


Figura 73 - Difratograma de raios X do Experimento 13. pH final de precipitação igual a 7,0 e modo de agitação por ultrassom.

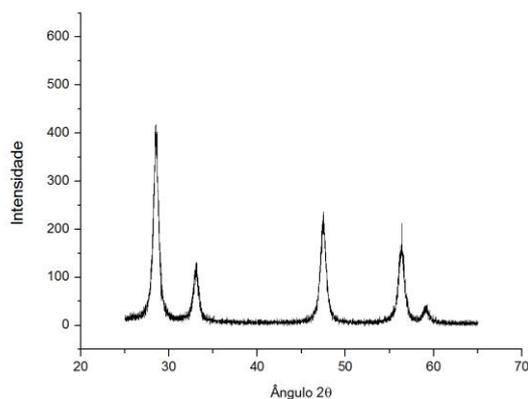


Figura 74 - Difratoograma de raios X do Experimento 2. pH final de precipitação igual a 9,0 e modo de agitação mecânica.

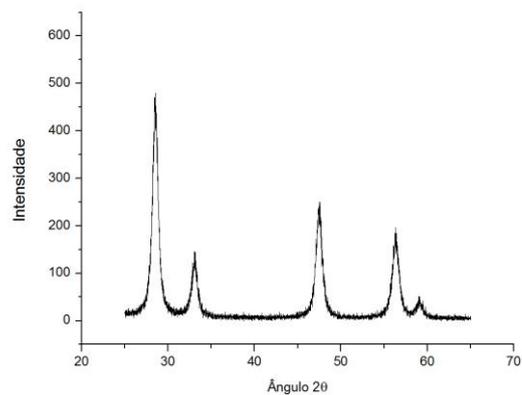


Figura 75 - Difratoograma de raios X do Experimento 10. pH final de precipitação igual a 9,0 e modo de agitação por ultrassom.

Com os difratogramas é possível então afirmar que quando usado à agitação por ultrassom, os óxidos obtidos são mais cristalinos que os obtidos a partir da agitação mecânica.

O comportamento térmico das amostras obtidas a partir do modo de agitação por ultrassom e por agitação mecânica, foi semelhante, todas as amostras obtidas com pH final de precipitação 5,0 apresentaram três etapas de perda de massa, sendo que a última que é referente a decomposição oxidativa do complexo, e a primeira e segunda referente a perda de água adsorvida e ligada ao complexo. Para as amostras obtidas com pH final de precipitação de 7,0 e 9,0 apresentaram duas etapas de perda de massa, sendo que a última também é referente à decomposição oxidativa do complexo, e a primeira à desidratação.

6. CONSIDERAÇÕES FINAIS

A metodologia de obtenção do dióxido de cério a partir da decomposição térmica do tris(8-hidroxiquinolinato)cério(III) mostrou-se eficiente, independente do modo de agitação utilizado ou das condições de síntese. Os materiais obtidos foram todos de boa cristalinidade e com tamanho pequeno de partícula, podendo perfeitamente ser aplicado em vários campos da tecnologia, como aditivo para

vidros avançados, janelas aeroespaciais, polimento abrasivo entre outras aplicações.

Economicamente o modo de agitação mecânica é mais acessível, pois necessita de aparatos mais simples e, resulta em um resultado muito próximo ao obtido pela agitação por ultrassom, que é um crescimento mais ordenado do complexo. Para afirmar qual dos modos é melhor em relação ao óxido de cério, faz-se necessário um estudo mais aprofundado sobre o óxido, analisando sua estrutura e focando em alguma aplicabilidade.

Sugestões de estudos posteriores seriam: o estudo de reprodutibilidade das condições tomadas como melhores a partir dos planejamentos fatoriais, focando nas características do óxido obtido, como área superficial, morfologia e tamanho de partícula. E testes de aplicabilidade deste óxido, por exemplo em catálise.

7. REFERÊNCIAS

ABRÃO, Alcídio. **Química e Tecnologia das Terras Raras**. Rio de Janeiro: CETEM/CNPq, 1994.

A. Asati, S. Santra, C. Kaittanis, J.M. Perez, **Surface-charge-dependent cell localization and cytotoxicity of cerium oxide nanoparticles**. ACS Nano 9, 2010, 5321–5331.

BAALOUSHA, Mohammed et al. **Characterization of cerium oxide nanoparticles – Part 1: size measurements**. Environmental Toxicology and Chemistry. 2012, 31, 983-993.

BALAKRISHNAN, G. et al. **X-ray diffraction, Raman and photoluminescence studies of nanocrystalline cerium oxide thin films**. Ceramics International, 2013, 39, 8327-8333.

BRIGANTE, Maximiliano; SCHULZ, Pablo C. **Cerium (IV) oxide: Synthesis in alkaline and acidic media, characterization and adsorption properties**. Chemical Engineering Journal, 2012, 191, 563-570.

BOX, G.E.P.; HUNTER, W.G.; HUNTER, J.S. **Statistics for experimenters. An introduction to design, data analysis and model building**. Nova York: Editora Wiley, 1978

CARRIJO, R. M. C.; ROMERO, J. R. **Oxidações catalíticas e eletroanalíticas de substratos orgânicos. O cério como oxidante**. Química Nova, 2000, 23, 331-337.

CIENFUEGOS, Freddy; VAITSMAM, Delmo. **Análise Instrumental**. Rio de Janeiro: Interferência Ltda, 2000.

DARROUDI, Majid et al. **Facile synthesis, characterization, and evaluation of neurotoxicity effect of cerium oxide nanoparticles**. *Ceramics International*, 2013, 39, 6917-6921.

EWING, Galen Wood. **Métodos Instrumentais de Análise Química**. São Paulo: Editora Edgard Blücher, 1998.

HE, Hong-Wei et al. **Synthesis of crystalline cerium dioxide hydrosol by a sol-gel method**. *Ceramics International*, 2012, 38S, S501-S504.

HUANG, Jianping et al. **Enhanced spectral emissivity of CeO₂ coating with cauliflower-like microstructure**. *Applied Surface Science*, 2012, 259, 301-305.

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

JIM, Hongyun et al. **Synthesis and conductivity of cerium oxide nanoparticles**. *Materials Letters*, 2010, 64, 1254-1256.

KILBOURN, B. T. **A Lanthanide Lanthology**. Inc., White Plains: New York, 1993.

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

LIU, I-Tsan; HON, Min-Hsiung; TEOH, Lay G. **Structure and optical properties of CeO₂ nanoparticles synthesized by precipitation**. *Journal of Electronic Materials*, 2013, 42, 2536-2541.

MALISKA, Ana Maria. **Microscopia Eletrônica de Varredura**. Universidade Federal de Santa Catarina UFSC.

MARTINS, Tereza S.; ISOLANI, Paulo C. **Terras raras: aplicações industriais e biológicas** Quím. Nova, 2005, 28, 111-117.

MARTINS, Tereza S.; HEWER, Thiago L.R.; FREIRE, Renato S. **Cério: propriedades catalíticas, aplicações tecnológicas e ambientais**. Quím. Nova, 2007, 30, 2001-2006.

MATOVIC, B. et al. **Synthesis and characterization os ceria based nanometric powders**. Journal of Power Sources, 2009, 193, 146-149.

MEI, LI et al. **Cerium dioxide with large particle size prepared by continuous precipitation**. Journal of Rare Earths, 2009, 27, 991.

MOTHÉ, Cheila G.; AZEVEDO, Aline D. **Análise térmica de materiais**. São Paulo: I editora, 2002.

MUCCILLO, E.N.S. et al. **Propriedades físicas do óxido de cério preparado por técnica de solução e a condutividade elétrica em função da pressão parcial de oxigênio em cerâmicas sinterizadas**. Cerâmica, 2005, S1, 157-162.

NACHIMUTHU, Ponnusamy et al. **The study of nanocrystalline cerium oxide by X-ray absorption spectroscopy**. Journal of Solid State Chemistry, 2000, 149, 408-413.

PAIVA, Donald L.; LAMPMAN, Gary M.; KRIZ, George S.; VYVYAN, James R. **Introdução À Espectroscopia**. São Paulo: Cengage Learning, 2010.

PATTERSON, A.L. **The Scherrer formula for X-ray particle size determination.** Physical Review, 1939, 56, 978 – 982.

PUROHIT, R.D. et al. **Ultrafine ceria powders via glycine-nitrate combustion.** Materials Research Bulletin, 2001, 36, 2711-2721.

QUEIROZ, C.A.S. et al. **Síntese e caracterização de precursores de cério de alta pureza.** Cerâmica, 2001, 47, 301.

RIOS, Paulo R.; PADILHA, Angelo F. **Transformações de fase.** São Paulo: Artiber editora, 2007.

ROMA, R.; MORCELLET, M.; SARRAF, L. **Elaboration of cerium oxide from polyacrylate-metal complexes.** Materials Letters, 2005, 59, 889-891.

SILVERSTEIN, Robert M.; WEBSTER, Francis X.; KIEMLE, David J. **Identificação Espectrométrica de Compostos Orgânicos.** Rio de Janeiro: LTC, 2007.

SHRIVER, Duward F., et al. **Química Inorgânica.** Porto Alegre: Bookmam, 2008.

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

TEIXEIRA, Viviane G.; COUTINHO, Fernanda M.B.; GOMES, Ailton S. **Principais métodos de caracterização da porosidade de resinas à base de divinilbenzeno.** Quím. Nova, 2001, 24, 808-818.

VOGEL, Arthur I. et al. **Análise Química Quantitativa.** Rio de Janeiro: Guanabara Koogan, 2002.

ZOREL Jr, H.E.; CRESPI, Marisa S.; RIBEIRO, C.A. **Attainment of lead titanate Through the thermal decomposition of coprecipitated 8-hydroxyquinolate precursors.** Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, 2004, 75, 545-550.

YADAV, T.P.; SRIVASTAVA, O.N. **Synthesis of nanocrystalline cerium oxide by high energy ball milling.** Ceramics International, 2012, 38, 5783-5789.

YANG, Xiao-Dong et al. **Sonochemical synthesis and electrogenerated chemiluminescence properties of 8-hydroxyquinoline manganese (Mnq₂) nanobelts.** Journal of Alloys and compounds, 2014, 590, 465-468.

YING, Ma et al. **Study on the preparation process of large particles cerium oxide.** Journal of Rare Earths, 2010, 28, 136.