

UNIVERSIDADE TECNOLÓGICA FEDERAL DO PARANÁ

DEPARTAMENTO DE QUÍMICA

CURSO DE BACHARELADO EM QUÍMICA

AMANDA PACCE

**ESTUDO DA INFLUÊNCIA DO pH E DA TEMPERATURA NA
OBTENÇÃO DO ÓXIDO DE FERRO E MANGANÊS – $MnFe_2O_4$**

TRABALHO DE CONCLUSÃO DE CURSO

**PATO BRANCO
2015**

AMANDA PACCE

**ESTUDO DA INFLUÊNCIA DO pH E DA TEMPERATURA NA
OBTENÇÃO DO ÓXIDO DE FERRO E MANGANÊS – $MnFe_2O_4$**

Trabalho de conclusão de curso, apresentado à Comissão de Diplomação do Curso de Bacharelado em Química da Universidade Tecnológica Federal do Paraná (UTFPR), Campus Pato Branco, como requisito parcial para obtenção do título de Bacharel em Química.

Orientador: Dr. Leandro Zatta

Co-orientador: Ms. Guilherme José Turcatel Alves

TERMO DE APROVAÇÃO

O trabalho de diplomação intitulado **ESTUDO DA INFLUÊNCIA DO pH E DA TEMPERATURA NA OBTENÇÃO DO ÓXIDO DE FERRO E MANGANÊS – MnFe_2O_4** foi considerado APROVADO de acordo com a ata da banca examinadora N° **14.1.2015-B** de 2015.

Fizeram parte da banca os professores.

Leandro Zatta

Raquel Dalla Costa da Rocha

Rubiane Ganascim Marques

AGRADECIMENTOS

Em especial, primeiramente agradecerei a Deus, pelos vários momentos de felicidade em minha vida, pela saúde, fé, coragem e pela minha família perfeita. Agradeço também pelos momentos difíceis, pois com eles me torno cada vez mais forte para enfrentar qualquer obstáculo sem medo.

À minha mãe Mara, que sempre se preocupou, incondicionalmente comigo, presença constante com seu jeito solidário, compreensivo e incentivador.

Ao meu pai José, um exemplo de pessoa honesta, justa, ética, que se sacrificou para me proporcionar esta formação, educou-me e me passou todos os seus valores que os levarei para toda vida.

Aos meus amigos pelas alegrias, tristezas e dores compartilhadas. Com vocês, as pausas entre um parágrafo e outro de produção melhora tudo o que tenho produzido na vida.

A todos os meus colegas de Faculdade, em especial a Jenifer e o Marcelo, pelos tantos momentos de estudo, companheirismo e felicidade que passamos juntos durante esta jornada.

A alguém que apareceu na minha vida no momento certo para me ajudar a alcançar o meu maior objetivo, que vem me apoiando e me inspirando cada vez mais, ao meu namorado João Marcos Panho, um dos meus maiores obrigados, pelo seu amor, pela sua amizade, pelo seu carinho, pela sua atenção e principalmente preocupação.

Agradeço a todos os professores por me proporcionar o conhecimento não apenas racional, mas a manifestação do caráter e afetividade da educação no processo de formação profissional, por tanto que se dedicaram a mim, não somente por terem me ensinado, mas por terem me feito aprender. A palavra mestre, nunca fará justiça aos professores dedicados aos quais sem nominar terão os meus eternos agradecimentos.

Agradeço a Unicentro – Campus Guarapuava que contribuiu para a concretização dos resultados alcançados neste trabalho.

A todos aqueles que de alguma forma estiveram e estão próximos de mim, fazendo esta vida valer cada vez mais a pena.

O maior erro que você pode cometer é o de ficar o tempo todo com medo de cometer algum erro (PANHO, J.M, 2013).

RESUMO

PACCE, Amanda. Estudo da influência do pH e da temperatura na obtenção do óxido de ferro e manganês – $MnFe_2O_4$. 000 f. Trabalho de Conclusão de Curso (Curso de Química), Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Pato Branco, 2015.

A síntese de materiais utilizando reagentes de baixo custo e procedimentos simples vêm sendo estudado, principalmente na aplicação na remediação ambiental. Combinando uma eficiência no processo de obtenção com uma boa remoção de poluentes, é possível que a produção industrial desses materiais seja viável economicamente. Os óxidos binários geralmente têm essas propriedades e são bons adsorvedores de metais pesados. Mas para a síntese são necessárias várias etapas que necessitam de uma grande quantidade de energia, principalmente no processo de calcinação. O presente trabalho mostra o estudo estatístico da síntese do óxido de ferro e manganês pelo método de co-precipitação, utilizando o pH e a temperatura como variáveis. As medidas por espectroscopia de absorção atômica por chama (FAAS) mostraram que 99% dos reagentes precursores estão no material sintetizado. O estudo estatístico não apresentou interações significativas, pois a variação dos fatores não teve influência sobre o processo. Na micrografia eletrônica de varredura (MEV) observou-se uma semelhança na estrutura de cada uma das amostras do planejamento experimental, confirmando a boa eficiência mostrada no estudo estatístico. Os espectros de energia dispersiva (EDS) apresentaram os elementos que compõe o óxido, confirmando as análises por FAAS e também a presença de subprodutos do processo de síntese.

Palavras-chave: Co-precipitação. Quimiometria. Óxidos binários.

ABSTRACT

PACCE, Amanda. The influence of pH and temperature to obtain iron oxide and manganese - $MnFe_2O_4$. 000 f. Work Course Conclusion (Course of Chemistry), Federal Technological University of Paraná. Pato Branco, 2015.

The synthesis of materials using inexpensive reagents and simple procedures have been studied mainly in applying environmental remediation. Combining efficiency in the process of getting to a good removal of pollutants, it is possible the industrial production of these materials is economically viable. The binary oxides generally have these properties and are good sorbents for heavy metals. But for the synthesis requires several steps requiring a large amount of energy, mainly in the calcination process. The present work shows the statistical analysis of the synthesis of iron oxide and manganese by coprecipitation method using pH and temperature as variables. The measures by atomic absorption spectroscopy flame (FAAS) showed that 99% of precursor reagents are in the synthesized material. Statistical analysis showed no significant interactions because the variation of the factors had no influence on the process. In scanning electron micrograph (SEM) there was a similarity in the structure of each of the samples of the experimental design, confirming the good efficiency shown in the statistical study. The energy dispersive spectra (EDS) presented the elements that make up the oxide, confirming the analyzes by FAAS and also the presence of by-products of the synthesis process.

Keywords: Co-precipitation. Chemometrics. Binary oxides.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 - Representação esquemática da coluna do MEV (a) e da interação dos elétrons com a matéria (b).	18
Figura 2 - Solução de Manganês (esquerda) e Ferro (direita) e solução de NaOH. .	22
Figura 3 - Solução de NaOH em aquecimento e solução depois de adicionado os íons metálicos.	23
Figura 4 - Centrifugação do material.	23
Figura 5 - Produto obtido antes e depois da secagem.	24
Figura 6 - Curvas termogravimétricas das amostras de óxido de ferro e manganês.	29
Figura 7 - Curva termogravimétrica da amostra do experimento 1 do planejamento experimental.	30
Figura 8 - Imagens geradas por MEV das amostras de óxido sintetizadas nas condições do planejamento experimental: experimentos 1 a 5 nas imagens A a E, respectivamente. Aumento de 1000x.	31
Figura 9 - Espectros de energia dispersiva das amostras dos experimentos 1 a 5, figuras A a E, respectivamente.	33

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Matriz do planejamento fatorial 2^2 com ponto central com valores reais e codificados.	21
Tabela 2 - Resultados das medidas por FAAS das quantidades de metais da fase aquosa.	26
Tabela 3 - Quantidades calculadas de metais que permaneceram na fase aquosa após os experimentos.	26
Tabela 4 - Eficiência de conversão de cada metal que depositou na fase sólida de cada experimento.....	27
Tabela 5 - ANOVA dos efeitos e interações principais para a quantidade de ferro consumido na reação de síntese a partir do planejamento fatorial.....	27
Tabela 6 - ANOVA dos efeitos e interações principais para a quantidade de manganês consumido na reação de síntese a partir do planejamento fatorial.	28

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	10
2 OBJETIVOS	11
2.1 OBJETIVO GERAL	11
2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	11
3 REFERENCIAL TEÓRICO	12
3.1 PROPRIEDADES GERAIS DO ÓXIDO DE FERRO E MANGANÊS E NANOTECNOLOGIA	12
3.2 APLICAÇÕES DE ÓXIDOS DE FERRO E MANGANÊS	13
3.3 MÉTODO DE OBTENÇÃO DOS ÓXIDOS	14
3.3.1 MÉTODO DE CO-PRECIPITAÇÃO	14
3.4 ANÁLISES ESPECTROSCÓPICAS.....	15
3.4.1 ESPECTROSCOPIA DE ABSORÇÃO ATÔMICA POR CHAMA (FAAS)	15
3.4.2 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV)	16
3.4.3 ESPECTROSCOPIA DE ENERGIA DISPERSIVA DE RAIOS-X (EDS)	18
3.5 ANÁLISES TÉRMICAS	19
3.5.1 TERMOGRAVIMETRIA	19
4 MATERIAIS E MÉTODOS	21
4.1 PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL	21
4.2 MÉTODO DE OBTENÇÃO DO ÓXIDO BINÁRIO	22
4.3 QUANTIFICAÇÃO DOS METAIS EM SOLUÇÃO	24
4.4 CARACTERIZAÇÃO POR MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA E ESPECTROSCOPIA DE ENERGIA DISPERSIVA.....	24
4.5 ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA	25
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO	26
5.1 MEDIDAS POR FAAS.....	26
5.2 PLANEJAMENTO FATORIAL	27
5.3 ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA	29
5.4 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA	30
5.5 ANÁLISE POR ESPECTROSCOPIA DE ENERGIA DISPERSIVA (EDS)	32
6 CONSIDERAÇÕES FINAIS	34
7 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	35
REFERÊNCIAS	36

1 INTRODUÇÃO

Os óxidos de ferro e manganês têm sido amplamente utilizados em revestimento, meios de gravação magnética de dados, catálise, tratamento de resíduos e em muitos outros campos. (ZHANG. et al, 2009; AIJUN. et al, 2011; LEE. et al, 2008).

A obtenção destes materiais pelo método de inversão de fases por co-precipitação é mais indicado em se utilizar quando se deseja obter materiais com alta pureza e com partículas bem modeladas de tamanho pequeno compatível a uma provável utilização tecnológica. Esse método tem uma boa perspectiva de aplicação por ser considerado mais vantajoso, usando menos reagente, tendo um tempo de reação menor comparado aos outros métodos, à temperatura de decomposição é mais baixa e aproveita-se um menor gasto de energia.

Este trabalho tem como objetivo o estudo da obtenção do óxido de ferro e manganês, variando alguns parâmetros como a temperatura e o pH, tendo como intuito de otimizar o processo de obtenção desse óxido, reduzindo os custos e aumentando a qualidade do produto obtido.

2 OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GERAL

Estudar a influência dos fatores experimentais, concentração de NaOH (pH) e temperatura, na obtenção do óxido de ferro e manganês.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Obter um material com grau de pureza significativo por meio do método de co-precipitação;
- Analisar os dados obtidos a partir do planejamento experimental e definir uma possível otimização do processo.

3 REFERENCIAL TEÓRICO

3.1 PROPRIEDADES GERAIS DO ÓXIDO DE FERRO E MANGANÊS E NANOTECNOLOGIA

Os óxidos são materiais centrais para grande parte da química de sólidos, devido às suas estabilidades, facilidade de síntese e variedade de composição e estrutura. Esses atributos levaram a síntese de um grande número de compostos e à capacidade de ajustar as propriedades de um composto a uma aplicação específica com base nas suas características eletrônicas e magnéticas (ATKINS; SHRIVER, 2008).

A nanotecnologia pode ser compreendida como sendo o termo utilizado para propor a criação, manipulação e exploração de materiais em escala nanométrica. Essa é a ciência para controlar os materiais de tal forma que permite a construção de moléculas e novos materiais juntando os seus constituintes, com uma personalidade e uma precisão que não é possível quando se trabalha com muitas moléculas (OLIVEIRA, 2009).

A representação de uma nova e revolucionária era, se dá com a síntese e o controle dos materiais em escala nanométrica que antecipam a fabricação e o controle da estrutura da matéria em nível molecular, e também porque se passa a ter acesso a novas propriedades e comportamentos de dispositivos e materiais (OLIVEIRA, 2009).

Nanotecnologia lida com singularidade de tamanho reduzido e dimensão que exibem comportamento novo em magnetismo e eletrônica. Aplicações eletromagnéticas de óxido de ferro e manganês segure uma ampla gama de possibilidades em aplicações tecnológicas. A combinação de ferromagnetismo e eletrônica pode aumentar o prospecto científico deste material (AHALYA; SURIYANARAYANAN; SANGEETHA, 2014).

O óxido de ferro e manganês ($MnFe_2O_4$) é um material composto com espinélio e estrutura cúbica e rede de face centrada. Metais de transição Mn e Fe encontram-se em um intervalo entre tetraédrico e octaédrico, e há fortes ligações iônicas com a mesma intensidade, a força, a condutividade térmica e de expansão térmica entre o íon metálico e de oxigênio. Devido à particularidade da natureza do

elemento e a estrutura cristalina, MnFe_2O_4 tem sido amplamente utilizado (AIJUN. et al, 2011).

Atualmente o MnFe_2O_4 é comumente preparado por vários métodos químicos, tais como o método de microemulsão, moagem em moinho de bolas, hidrotérmico, sol-gel, sonoquímico, Pechini, combustão e o método co-precipitação. Mas devido ao baixo custo, operação prática, pequeno tamanho de partícula e potencial de industrialização, o método de inversão de fases por co-precipitação e o método de combustão de baixa temperatura são conhecidos tendo uma boa perspectiva de aplicação (AIJUN. et al, 2011).

3.2 APLICAÇÕES DE ÓXIDOS DE FERRO E MANGANÊS

Os resultados de muitos estudos revelam que óxidos de ferro são materiais absorventes promissores, porque eles têm fortes afinidades para espécies inorgânicas e alta seletividade ao arsênio no processo de sorção. Além disso, eles são de baixo custo e facilmente disponível. Portanto, muitas pesquisas estão recentemente focadas em remoção de arsênio com óxidos de ferro ou materiais à base de ferro como adsorventes (ZHANG. et al, 2009).

Embora estes adsorventes tenham capacidades relativamente elevadas de adsorção para arsenato, eles não são tão eficazes para a remoção do arsenito. Por conseguinte, é necessário desenvolver novos adsorventes que são de baixo custo e pode efetivamente eliminar tanto arsenato e arsenito simultaneamente. Recentemente, um novo óxido binário de Fe-Mn adsorvente (com Fe: Mn razão molar de 3:1) foi sintetizado por um método simples de baixo custo. No entanto, o resultado preliminar indica a absorção de arsenato deste óxido binário de Fe-Mn é maior do que o óxido de ferro puro (ZHANG. et al, 2009).

Óxido de manganês (Mn) é considerado como um dos materiais de eletrodo mais promissores para aplicações de supercapacitores, devido ao seu desempenho eletroquímico satisfatório, com sua abundância natural e compatibilidade ambiental. Seus métodos de preparação incluem eletrodeposição, decomposição térmica, precipitação, processos sol-gel, síntese de deposição vapor físico, e hidrotérmica. Recentemente, vários pesquisadores começaram a estudar os efeitos do tratamento pós-aquecimento com óxido de manganês. Verificou-se que as propriedades do material e desempenho de pseudocapacitor de óxido de manganês como uma

função da temperatura de recozimento varia com o processo adotado de preparação. Por exemplo, foi sintetizado óxido de manganês por um método de sol-gel (LEE. et al, 2008).

Os metais pesados são importantes contaminantes nos resíduos líquidos do grande número de indústrias. Pb (II) e Cu (II), em particular, estão entre os poluentes mais comuns encontrados em efluentes industriais. De acordo com a Agência Ambiental de Poluição dos EUA, são altamente tóxicos e podem causar uma variedade de efeitos negativos na saúde humana. Portanto, é necessário reduzir Pb (II) e Cu (II) das fonte de água. Entre os métodos convencionais a adsorção é uma abordagem atraente para o tratamento de água subterrânea e água potável, devido à alta eficiência de remoção. A partir dessas comprovações, recentemente, considerável atenção tem sido dada à investigação de diferentes tipos de adsorventes de baixo custo que utilizam especialmente óxido de metal, tal como o óxido de ferro e manganês. O presente estudo de (REN et al) indica que o $MnFe_2O_4$ é um adsorvente eficaz para a remoção de Pb (II) e Cu (II), que pode ser separada ou fixada por um campo magnético adicional facilmente, e pode ter uma promissora aplicação no tratamento de águas residuais de íons de metal (REN. et al, 2011).

3.3 MÉTODO DE OBTENÇÃO DOS ÓXIDOS

3.3.1 Método de Co-precipitação

O método de co-precipitação de íons metálicos é uma alternativa econômica para a síntese de partículas ultrafinas, somente se ocorrer o controle do aumento do tamanho de partículas durante o processo de desidratação, que acontece por causa dos mecanismos de aglomeração (RODRIGUES, 2008).

O termo co-precipitação para a química faz referência a uma contaminação do precipitado por cátions indesejáveis que quase sempre são solúveis nas condições de precipitação dos cátions de interesse (aqueles que se deseja precipitar). Assim sendo o método de co-precipitação é o método da precipitação simultânea (OLIVEIRA, 2009).

No processo de síntese de óxidos específicos, a co-precipitação utiliza condições de processo mais brandas, como por exemplo, temperaturas mais baixas

de tratamento térmico em comparação aos outros métodos convencionais (RODRIGUES, 2008).

O produto da síntese resulta em nanopartículas com uma larga faixa de tamanho, entre 5-180 nm. O método é considerado simples e consiste na mistura de sais inorgânicos em solução aquosa sucedido da precipitação com hidróxido. O precipitado resultante em sequência é filtrado e posteriormente seco em estufa ou forno. Através desse método, diversas nanopartículas com propriedades magnéticas têm sido geradas, como por exemplo, Fe_3O_4 , MnFe_2O_4 , CoFe_2O_4 , ZnFe_2O_4 . (OLIVEIRA, 2009).

Para OLIVEIRA (2009) e RODRIGUES (2008) esse método apresenta vantagens significativas para a sua escolha como: composição estequiométrica que não seria alcançada com o uso de altas temperaturas, homogeneidade química, partículas finas e uniformes com distribuição de tamanho estreita e sem aglomeração, temperaturas de reação e sinterização baixas e um baixo custo.

O controle das variáveis desse método é importante para assegurar um bom comportamento e uma boa reprodução do material sintetizado, pois elas comprometem significativamente a natureza, as propriedades, o tamanho, a homogeneidade e a energia de superfície das partículas resultantes. São essas as variáveis: ordem de adição dos reagentes, concentração dos metais, razão molar dos metais, pH final da reação de precipitação, temperatura de precipitação e calcinação, tipo de ânion, velocidade de agitação (OLIVEIRA, 2009).

3.4 ANÁLISES ESPECTROSCÓPICAS

3.4.1 Espectroscopia de absorção atômica por chama (FAAS)

A espectroscopia de absorção atômica de chama é um método de desempenho rápida e fácil com uma sensibilidade muito alta. Através de uma passagem de radiação com comprimento de onda adequando a cada elemento a ser analisada, a amostra então é atomizada na chama (FACULDADE DE CIÊNCIA E TECNOLOGIA, 2015).

Essa amostra é difundida na chama que atinge temperaturas variáveis entre 2100-2300°C. Essa temperatura elevada é causada pela queima de um gás combustível juntamente com um gás oxidante. Os átomos da amostra são reduzidos

ao estado atômico, durante a combustão. Um feixe de radiação é emitido pela lâmpada de catodo oco que possui um catodo emissor, de forma cilíndrica e totalmente oco, cujo catodo é feito do elemento a ser determinado (FACULDADE DE CIÊNCIA E TECNOLOGIA, 2015).

Depois de atravessar a chama, a radiação passa por um monocromador e alcança o detector. Os átomos livres no estado fundamental absorvem radiação a comprimentos de onda característicos de cada elemento. A medida da quantidade desse elemento no material é gerada pela redução de energia da radiação no comprimento de onda característico do analítico (FACULDADE DE CIÊNCIA E TECNOLOGIA, 2015).

3.4.2 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

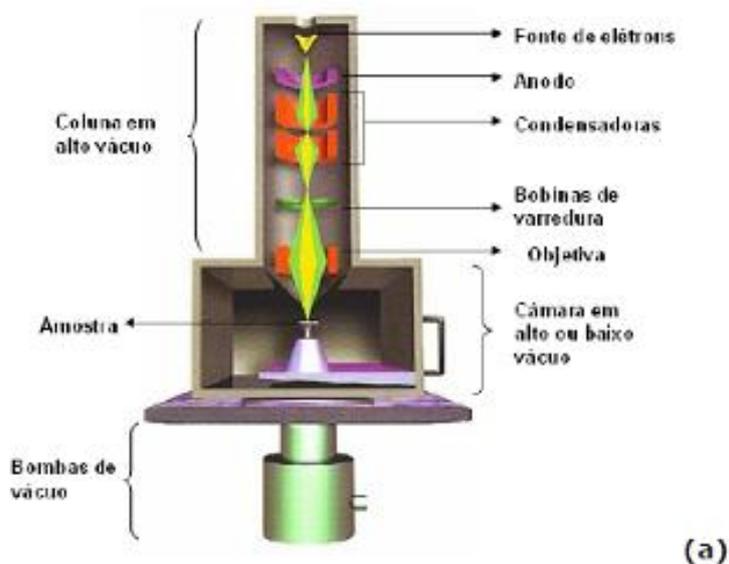
O microscópio eletrônico de varredura (MEV ou SEM, em inglês) tem provado ser uma ferramenta de investigação extremamente útil no estudo e caracterização de materiais. É um equipamento com uma capacidade de gerar imagens de alta ampliação variando de 10 a mais do que 50000 diâmetros e uma alta resolução (CALLISTER, 1991). As imagens geradas pelo microscópio de varredura têm um caráter virtual, o que visualizamos no monitor do aparelho é a transcodificação da energia emitida pelos elétrons, ao invés da radiação de luz a qual estamos comumente acostumados (OLIVEIRA, 2009). A superfície da amostra é varrida com um feixe de elétrons e a transcodificação é coletada e exibida na mesma taxa de varredura na tela do monitor, que é um tubo de raio catódico. Essa imagem que pode ser fotografada resume as características superficiais da amostra (CALLISTER, 1991).

O funcionamento do MEV é explicado de maneira simples por OLIVEIRA (2009):

O princípio de funcionamento do MEV consiste na emissão de feixes de elétrons, gerados dentro da coluna de alto vácuo, por um filamento capilar de tungstênio (eletrodo negativo), mediante a aplicação de uma diferença de potencial que pode variar de 0,5 a 30 kV. Essa variação de voltagem permite a variação da aceleração dos elétrons, e também provoca o aquecimento do filamento. A parte positiva em relação ao filamento do microscópio (eletrodo positivo) atrai fortemente os elétrons gerados, resultando numa aceleração em direção ao eletrodo positivo. O feixe gerado passa por lentes condensadoras que reduzem o seu diâmetro e por uma lente objetiva que o focaliza sobre a amostra. Logo acima da lente objetiva existem dois estágios de bobinas eletromagnéticas responsáveis pela varredura do feixe sobre a amostra (OLIVEIRA, 2009).

Para adequar o vácuo que é indispensável tanto na coluna de elétrons como na câmara da amostra é utilizado um sistema de bombas. Na câmara da amostra a um elemento muito importante que permite movimentar a amostra para debaixo do feixe de elétrons e analisar o ângulo exigido pelo feixe. “o feixe de elétrons, feixe primário, interage com a amostra resultando, entre outros efeitos, emissão de elétrons secundários, uma corrente de elétrons refletidos, condução induzida pelo feixe e frequentemente, cátodo luminescência.” (OLIVEIRA, 2009, p. 65).

A Fig. 1a apresenta uma representação esquemática da coluna do MEV e a Fig. 1b exibe detalhadamente as radiações geradas como resultado do espalhamento e a profundidade das interações do feixe de elétrons com a amostra (TOMIYAMA; SUZUKI, 2003 apud OLIVEIRA, 2009, p.65)



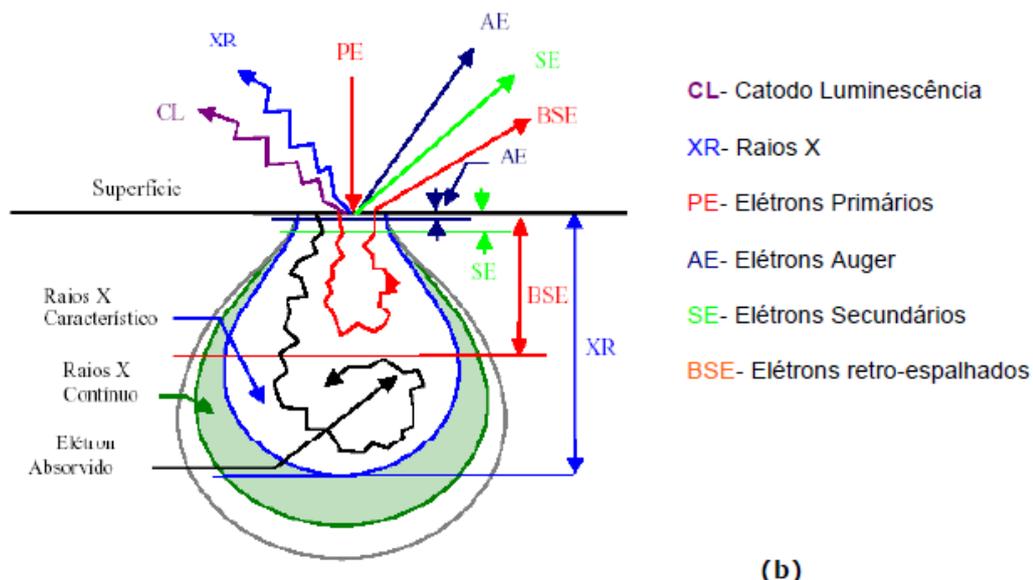


Figura 1 - Representação esquemática da coluna do MEV (a) e da interação dos elétrons com a matéria (b).

Fonte: Tomiyama; Suzuki (2003 apud OLIVEIRA, 2009, p.65).

3.4.3 Espectroscopia de Energia Dispersiva de Raios-x (EDS)

Espectroscopia por energia dispersiva de raios X (EDX ou EDS) é uma técnica analítica empregada para a análise elementar ou a caracterização química microscópica de uma amostra. “Quando o feixe de elétrons incide sobre determinado material, os elétrons mais externos dos átomos e os íons constituintes são excitados, mudando de níveis energéticos.” (OLIVEIRA, 2009). Assim liberam a energia contraída que é emitida em comprimento de onda no espectro de raios-X quando retornam para a sua posição inicial. As determinações de quais elementos químicos estão na amostra se deve ao princípio fundamental de que cada elemento tem uma única estrutura atômica e que os elétrons de algum átomo têm energias distintas, permitindo que o ponto de incidência do feixe detecte a energia associada a esse elétron, caracterizando a estrutura atômica de um elemento que pode ser identificado individualmente. Em função do diâmetro do feixe ser reduzido temos uma análise quase que pontual, pois permite a determinação da composição atômica em amostras de tamanho bem pequeno (<5 μm) (OLIVEIRA, 2009).

É de grande valia na caracterização de distintos materiais o uso conjugado do EDS e do MEV, pois enquanto o MEV apresenta imagens nítidas, o EDS permite a identificação imediata. O equipamento ainda gera mapas composicionais de elementos pretendidos, através de mapeamento da distribuição de elementos

químicos por minerais. Com o MEV-EDS é provável a determinação da composição química pontual das fases que compõem o material, sendo o EDS um instrumento necessário na caracterização e distribuição espacial de elementos químicos (Biblioteca Digital de Teses e Dissertações - UEPG, 2015)

3.5 ANÁLISES TÉRMICAS

A análise térmica consiste em um conjunto de técnicas que permite medir as mudanças nas propriedades físicas e químicas de uma substância ou matéria em função da temperatura, bem como as correspondentes variações de energia e peso. (VOGEL et al., 1978) (WILLARD, 1979).

Essa análise apresenta muitas vantagens, pois não se tem necessidade de preparar as amostras, a quantidade de amostra para os ensaios é bem pequena, apresenta variedade de resultados em somente um gráfico, e a sua aplicabilidade ocorre em diversas áreas. Em contra partida há também desvantagens que podem ser levadas em conta como o custo elevado dos equipamentos e também por ser uma técnica destrutiva (RIBEIRO, 2009).

M. Ionashiro (2005) descreve de maneira breve como é realizada uma análise térmica:

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

Para M. Ionashiro (2005) uma análise térmica somente é considerada quando alguns critérios sejam satisfeitos, são eles: (1) o objetivo da análise térmica deve ser medir alguma propriedade física da amostra; (2) a medida deve ser expressa em função da temperatura, (a expressão pode ser direta ou indiretamente); (3) a termoanálise deve ser feita sob um programa controlado de temperatura.

3.5.1 Termogravimetria

Na Análise Termogravimétrica (TG), registra-se continuamente a massa de uma amostra em uma atmosfera controlada em função da temperatura ou do tempo

(HOLLER, 2009). As medições são realizadas usando uma combinação de microbalança eletrônica, um forno programado para aumentar a temperatura linearmente com o tempo e um computador de controle, chamado de termobalança. Para a captura dos dados de massa, tempo e temperatura esse conjunto permite que a amostra possa ser ao mesmo tempo pesada e aquecida de forma controlada. O sistema deve ser fechado de forma que a pressão e o ambiente em volta da amostra possam ser controlados (BROWN, 2001).

O resultado dessa análise é uma curva termogravimétrica (TG), onde está registrada a mudança de massa em função da temperatura ou do tempo. É empregada para caracterizar a decomposição dos materiais. Nessa curva podem-se observar porções horizontais (platôs), que indicam as regiões em que não ocorrem variações de massa e porções curvas que indicam perdas de massa (NASCIMENTO, 2005). Elas também apresentam informações sobre estabilidade térmica e composição de algum composto intermediário que pode ter sido formado e ainda a composição de resíduos, quando houver (RIBEIRO, 2009). O gráfico de massa ou porcentagem de massa em função do tempo é chamado de termograma ou curva de decomposição térmica. (HOLLER, 2009).

Segundo a D. OLIVEIRA (2009):

As curvas termogravimétricas (TG) são normalmente plotadas com a variação de massa, expressa em porcentagem (%), em função da temperatura (T) ou do tempo (t). Na termogravimetria dinâmica a amostra é submetida a uma variação constante de temperatura registrando a massa durante todo processo de aquecimento. Os resultados podem ser usados de forma quantitativa, podendo ser relacionados com a formação de produtos voláteis quando se tem perda de massa ou com a incorporação de átomos ou moléculas (provenientes do gás de arraste) quando ocorre aumento de massa (OLIVEIRA, 2009).

4 MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL

Foi elaborado um planejamento 2^2 com dois pontos centrais para verificar se os fatores escolhidos para o estudo têm influência na obtenção do material. Os parâmetros utilizados foram a concentração de NaOH (mol/L) e temperatura (°C). Os valores escolhidos com os respectivos níveis, superior, inferior e ponto central, são mostrados na tabela 1.

Tabela 1 - Matriz do planejamento fatorial 2^2 com ponto central com valores reais e codificados.

Ordem padrão	Ordem dos experimentos	Níveis codificados		Níveis reais	
				[NaOH] (mol L ⁻¹)	T (°C)
1	2	+1	+1	1	70
2	5	+1	-1	0,625	90
3	3	-1	+1	0,8125	80
4	1	-1	-1	1	90
5	6	0	0	0,625	70
6	4	0	0	0,8125	80

Como resposta para o estudo estatístico foi utilizada a eficiência de conversão (θ) dos metais da solução para o sólido (óxido) em porcentagem, ou seja, foi feita uma comparação dos metais em solução antes e após a síntese. Para isso, a equação (1) foi elaborada para obtenção das respostas.

$$\theta (\%) = [M^{n+}] \times 0,001 \times V_{\text{sol.}} / \text{M.M.} \quad (1)$$

Na equação (1), $[M^{n+}]$ corresponde a concentração do metal (ferro ou manganês) encontrada na solução após a síntese em mg/L; 0,001 é o fator de correção (miligramas para gramas); $V_{\text{sol.}}$ é a quantidade de solução que foi recuperada de cada experimento; e M.M. é a massa molar de cada metal utilizado.

Para as medidas de concentração de metais na solução após a síntese foi utilizada o método de absorção atômica por chama.

4.2 MÉTODO DE OBTENÇÃO DO ÓXIDO BINÁRIO

Para obtenção do material foi escolhido o método de co-precipitação, o qual utiliza menor quantidade de reagente, energia e tempo. Nessa síntese é necessária uma quantidade determinada de cada metal. Como a temperatura e a concentração de NaOH foi escolhida como fatores a serem variados, as quantidades dos metais foram fixadas. Preparou-se uma solução com concentração de $0,3 \text{ mol L}^{-1}$ dos metais constituintes sendo a proporção de $\text{Mn}^{2+}:\text{Fe}^{3+}$ foi de 1:2 em balão volumétrico de 100 mL utilizando água destilada. Os reagentes utilizados foram $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ e $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, como mostrado na figura 2.



Figura 2 - Solução de Manganês (esquerda) e Ferro (direita) e solução de NaOH.
Fonte: Autoria própria.

A solução de NaOH foi aquecida em chapa de aquecimento até a temperatura desejada de cada experimento, quando atingida a temperatura desligava-se o aquecimento e então foi adicionada as soluções contendo os íons metálicos sob agitação constante no qual permaneceu por 2 horas, como mostrado na figura 3.



Figura 3 - Solução de NaOH em aquecimento e solução depois de adicionado os íons metálicos.

Fonte: Autoria própria.

Depois a solução foi armazenada em tubos de ensaio e levados para centrifugar, por 4 minutos à 2250 rpm. Após a primeira centrifugação o líquido gerado na separação das fases foi coletado em uma proveta, e o valor anotado para posterior utilização nos cálculos. O produto restante nos tubos foi lavado com água destilada e centrifugado novamente, todo o líquido gerado foi coletado, como observado na figura 4.



Figura 4 - Centrifugação do material.

Fonte: Autoria própria.

Na sequência pesou-se os tubos de ensaio, e o óxido foi raspado e colocado em vidro de relógio, para posterior secagem em estufa por 12 horas à 60°C, como mostrado na figura 5.



**Figura 5 - Produto obtido antes e depois da secagem.
Fonte: Autoria própria.**

4.3 QUANTIFICAÇÃO DOS METAIS EM SOLUÇÃO

O filtrado foi analisado por espectrometria de absorção atômica por chama (em inglês – FAAS). Assim, a concentração de cada metal em cada experimento pode ser encontrada. O equipamento utilizado foi um espectrômetro de absorção por chama marca Agilent modelo 240FS-AA, com lâmpadas de catodo oco multi elementares e com queimador de ar/acetileno. Pelos valores das concentrações dos metais, foram calculadas as eficiências. Este equipamento foi escolhido para essas medidas, pois as quantidades que foram encontradas dos metais na solução após os experimentos se encaixam no alcance do equipamento.

4.4 CARACTERIZAÇÃO POR MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA E ESPECTROSCOPIA DE ENERGIA DISPERSIVA

Para análise da superfície do material obtido, foram obtidas imagens microscopia eletrônica de varredura (MEV). Essa técnica foi utilizada para a visualização da estrutura dos materiais obtidos e observação de subprodutos. Também foi necessária para a utilização da técnica de quantificação dos elementos presentes na amostra. Para isso, foi utilizada a Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS), técnica em que é possível obter informações qualitativas e quantitativas sobre os elementos presentes no material pela captação dos raios-X característicos resultantes da interação da amostra. A partir disso, os espectros

obtidos foram analisados para verificação dos elementos presentes nas amostras de cada experimento.

Para aquisição das micrografias foi utilizado um microscópio eletrônico de varredura (MEV) modelo TM3000 operando com feixe de 15kv, fonte de filamento de tungstênio, detector de elétrons retroespalhados com câmara de vácuo com redução de carga acoplado a um espectrômetro de energia dispersiva (EDS) SwiftED3000, com detector de silício tipo SDD de 30 mm² e resolução 161 eV (Cu-K α) com analisador multicanal 2048 canais (10 eV/canal), ambos da marca Hitachi.

4.5 ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA

As amostras obtidas foram submetidas a testes de perda de massa por termogravimetria – TG. O equipamento utilizado foi o SDT Q600, fabricante TA Instrumentos. Para verificar o comportamento das amostras dos experimentos 1 a 5, o equipamento foi regulado para uma temperatura máxima de 700°C com uma taxa de aquecimento de 10°C/min. Foi verificado o comportamento em uma amostra do experimento 1 chegando até 1000°C com a mesma taxa de aquecimento.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 MEDIDAS POR FAAS

As medidas realizadas por FAAS estão apresentadas na tabela 2.

Tabela 2 - Resultados das medidas por FAAS das quantidades de metais da fase aquosa.

Exp.	[Fe] (mol L ⁻¹)		[Mn] (mol L ⁻¹)	
	R1	R2	R1	R2
1	1,339	2,024	0,410	0,729
2	1,471	1,760	0,231	0,105
3	0,021	0,023	5,524	4,480
4	0,832	0,746	18,960	21,210
5	5,186	4,503	5,962	5,370
6	2,986	3,284	6,643	7,250

Observa-se nos dados da tabela 2 que os valores das medidas se aproximaram, o que demonstra uma coerência nos procedimentos realizados. A partir dos dados da tabela 2, calculou-se a quantidade em mols dos metais que permaneceram em solução, e estes são mostrados na tabela 3.

Tabela 3 - Quantidades calculadas de metais que permaneceram na fase aquosa após os experimentos.

Exp.	mols de Fe		mols de Mn	
	R1	R2	R1	R2
1	$2,997 \times 10^{-6}$	$4,276 \times 10^{-6}$	$6,493 \times 10^{-7}$	$1,566 \times 10^{-6}$
2	$4,425 \times 10^{-6}$	$3,782 \times 10^{-6}$	$5,298 \times 10^{-7}$	$2,293 \times 10^{-7}$
3	$8,535 \times 10^{-8}$	$5,065 \times 10^{-8}$	$1,086 \times 10^{-5}$	$1,003 \times 10^{-5}$
4	$3,680 \times 10^{-6}$	$1,362 \times 10^{-6}$	$3,624 \times 10^{-5}$	$3,938 \times 10^{-5}$
5	$1,300 \times 10^{-5}$	$1,008 \times 10^{-5}$	$1,161 \times 10^{-5}$	$1,222 \times 10^{-5}$
6	$1,305 \times 10^{-5}$	$7,938 \times 10^{-6}$	$1,270 \times 10^{-5}$	$1,781 \times 10^{-5}$

Nota-se na tabela 3 que as quantidades dos metais encontradas nas fases aquosas dos experimentos são muito pequenas quando comparadas com as iniciais,

o que demonstra uma boa eficiência na síntese do material proposto. A eficiência de conversão dos metais, em porcentagem, que se depositaram na fase sólida de cada experimento é mostrada na tabela 4. Os cálculos foram feitos utilizando a equação (1).

Tabela 4 - Eficiência de conversão de cada metal que depositou na fase sólida de cada experimento.

Exp.	% de Fe		% de Mn	
	R1	R2	R1	R2
1	99,97	99,95	99,99	99,98
2	99,95	99,96	99,99	99,99
3	99,99	99,99	99,89	99,90
4	99,96	99,98	99,63	99,60
5	99,87	99,89	99,88	99,87
6	99,87	99,92	99,87	99,82

Nota-se na tabela 4 que as quantidades de metais que sobraram na fase aquosa foram mínimas e que a eficiência do processo é alta, mostrando que este procedimento também é válido para a síntese dos materiais propostos.

5.2 PLANEJAMENTO FATORIAL

A partir da análise de variância das respostas obtidas foi possível relacionar as variáveis (temperatura e concentração do NaOH), suas interações e seus respectivos efeitos. Dentro do limite de confiança, estabelecido em 95%, o estudo das variáveis para obtenção do óxido utilizando a quantidade de ferro e o manganês que foi para a fase sólida como resposta. O modelo utilizado foi o linear com a interação dos dois fatores. Os resultados da ANOVA para o ferro e manganês são mostrados nas tabelas 5 e 6, respectivamente.

Tabela 5 - ANOVA dos efeitos e interações principais para a quantidade de ferro consumido na reação de síntese a partir do planejamento fatorial.

(continua)

Fatores / Interações	Efeitos	p-valor
----------------------	---------	---------

Tabela 5 - ANOVA dos efeitos e interações principais para a quantidade de ferro consumido na reação de síntese a partir do planejamento fatorial.

(conclusão)		
Fatores / Interações	Efeitos	p-valor
Blocos	$4,045 \times 10^{-6}$	
Modelo	$1,820 \times 10^{-3}$	0,9712
A - [NaOH] (mol/L)	$1,533 \times 10^{-5}$	0,9667
B - Temperatura (°C)	$6,857 \times 10^{-5}$	0,9296
A.B	$1,736 \times 10^{-3}$	0,6593
Desvio padrão = 0,090	$R^2 = 0,036$	Erro padrão = 0,047

Tabela 6 - ANOVA dos efeitos e interações principais para a quantidade de manganês consumido na reação de síntese a partir do planejamento fatorial.

Fatores / Interações	Efeitos	p-valor
Blocos	2,730	
Modelo	0,190	0,9999
A - [NaOH] (mol/L)	0,048	0,9731
B - Temperatura (°C)	0,089	0,9634
A.B	0,053	0,9718
Desvio padrão = 6,260	$R^2 = 0,0008$	Erro padrão = 5,130

A partir dos resultados da análise de variância da tabela 5 observa-se que nenhuma das variáveis e suas respectivas interações foram significativas, assim como na tabela 6, pois o p-valor dentro do limite estabelecido deve ficar abaixo de 0,050. Para os resultados das razões das somas quadráticas, tanto para o ferro quanto para o manganês, apresentaram um valor muito baixo, mostrando que pouco da variação em torno da média é explicado pela regressão do modelo proposto. Os valores dos desvios e dos erros padrões para o estudo dos dois metais são muito altos, entretanto, foi neste modelo que estes valores foram melhores.

Observa-se então que o modelo utilizado não é conclusivo, pois as respostas obtidas na síntese do material é muito elevada, o que já mostra uma boa eficiência no processo de obtenção do óxido.

5.3 ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA

As curvas termogravimétricas das amostras de óxido de ferro e manganês a partir do planejamento experimental são mostradas na figura 6.

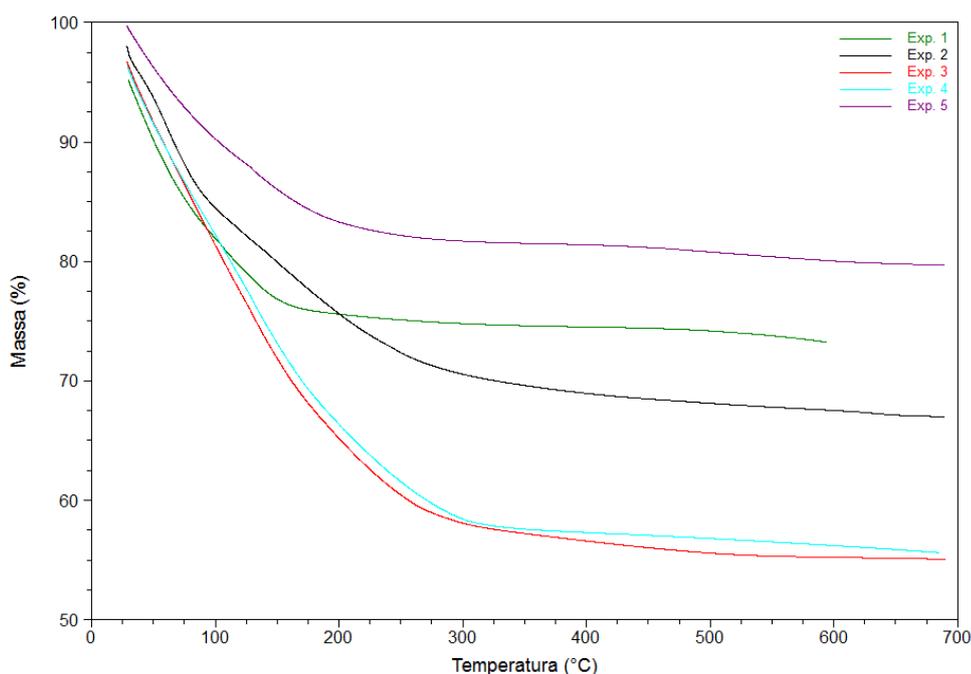


Figura 6 - Curvas termogravimétricas das amostras de óxido de ferro e manganês.
Fonte: Autoria própria.

Nas curvas termogravimétricas para todas as amostras verifica-se apenas uma etapa de perda de massa. Essa etapa é atribuída à perda de água, na temperatura inicial até 150°C. A mesma etapa segue até 300°C, pois é a quantidade de água fisicamente adsorvida nas partículas do óxido. A partir dessa temperatura, não há transição de fase observada. No caso do óxido binário de ferro e manganês, essa transição deveria ser entre 450 e 500°C.

A medida de termogravimetria que foi realizada para a amostra do experimento 1 até 1000°C é mostrada na figura 7.

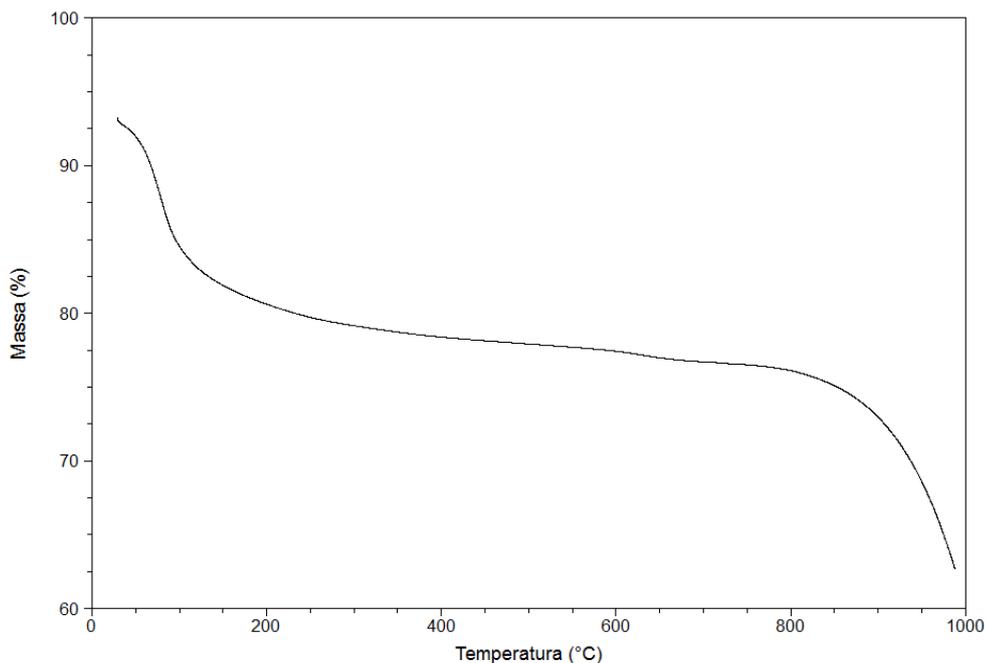


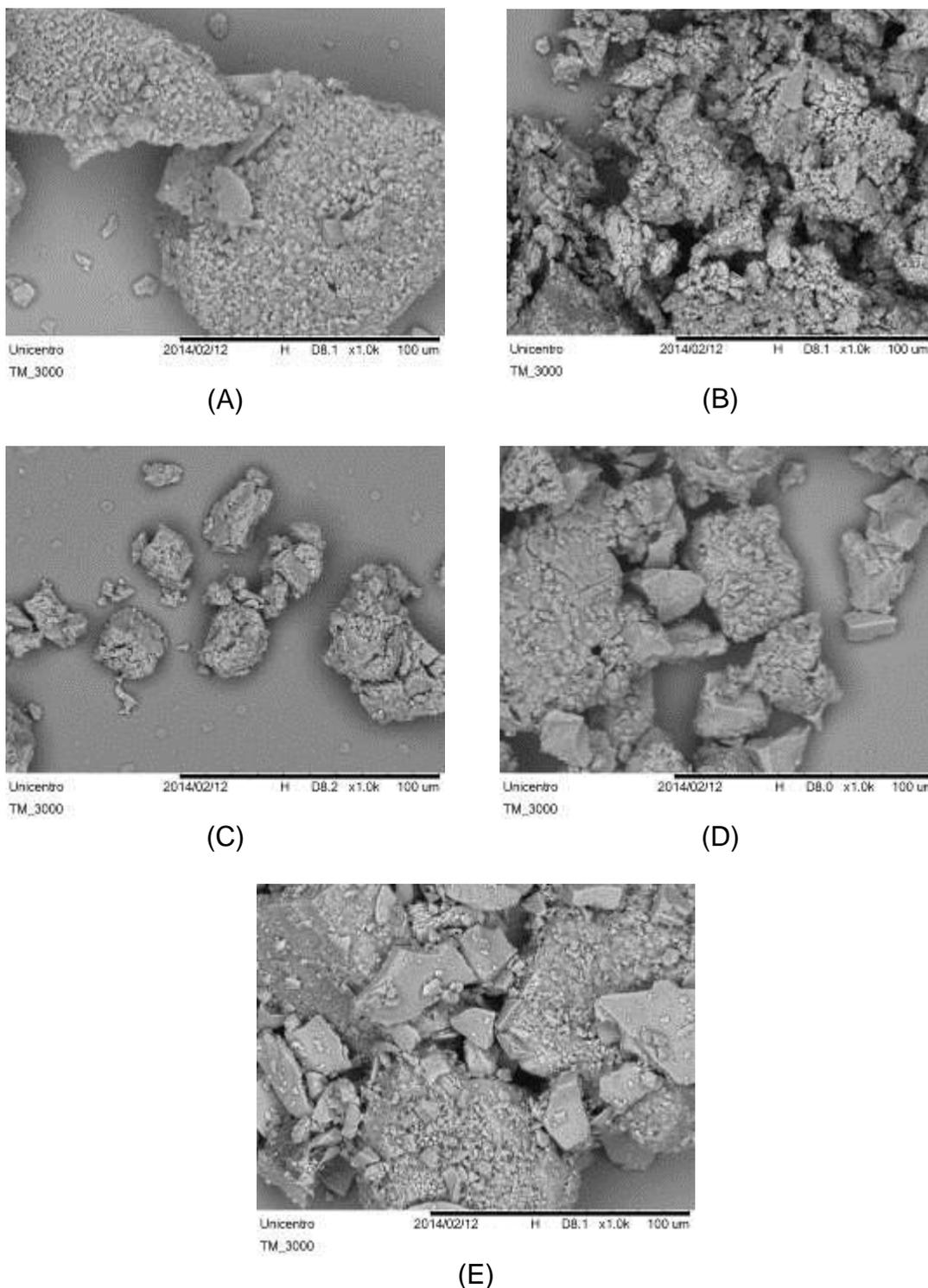
Figura 7 - Curva termogravimétrica da amostra do experimento 1 do planejamento experimental.
Fonte: Autoria própria.

Nota-se na figura 7 duas etapas de perda de massa. A primeira está relacionada à perda de água da amostra e coincide com a curva da figura 6. A segunda etapa que começa em 820°C é atribuída à formação de outros compostos, podendo ocorrer uma separação dos óxidos de cada metal componente da proposta do material inicial.

AIJUN et al. (2011) em sua pesquisa mostra um pico endotérmico localizado em cerca de 300°C que é causada pela mudança de estrutura cristalina do MnFe_2O_4 , que é ditado pela mudança da distribuição do cátion de manganês em tetraedro e octaédrico. No entanto, a temperatura não é suficientemente elevada para gerar novos materiais. Os picos característicos da $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ e $\alpha\text{-Mn}_2\text{O}_3$ aparecem até 800°C, indicando que há um pico endotérmico a cerca de 793°C causada pela decomposição parcial do MnFe_2O_4 para $\alpha\text{-Mn}_2\text{O}_3$ e $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$. Portanto, pode ser conhecido que o MnFe_2O_4 mostra uma boa estabilidade térmica abaixo de 524°C.

5.4 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA

As imagens geradas por MEV para as amostras do planejamento experimental são mostradas na figura 8.



(E)
**Figura 8 - Imagens geradas por MEV das amostras de óxido sintetizadas nas condições do planejamento experimental: experimentos 1 a 5 nas imagens A a E, respectivamente. Aumento de 1000x.
Fonte: Autoria própria.**

Nas imagens da figura 8 observa-se uma semelhança estrutural de todas as amostras. Alguns aglomerados de partículas, característico do óxido binário de ferro

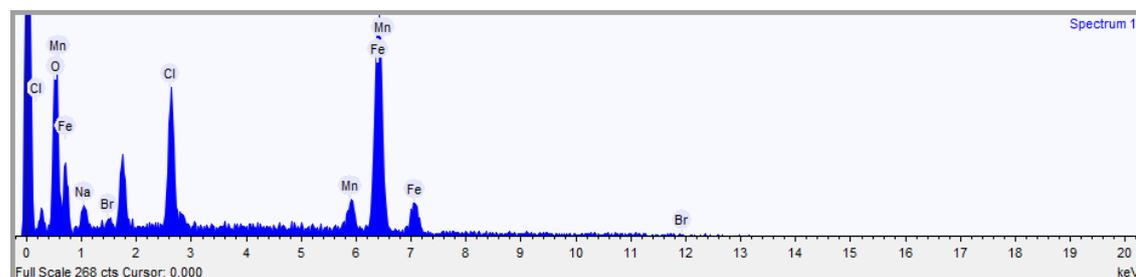
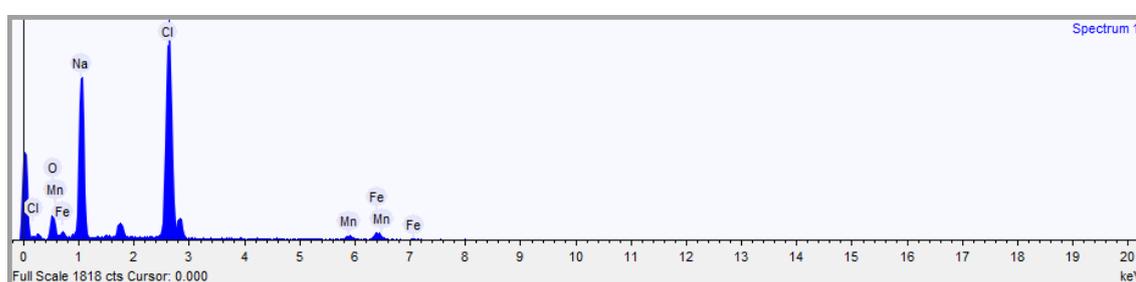
e manganês e algumas partículas em forma de placas, também um formato que o óxido pode assumir. Entretanto observam-se algumas formas bem definidas de cristais, provenientes da formação de subprodutos da síntese do material. Como os precursores foram os cloretos dos metais e em meio básico (NaOH), é provável que os cristais sejam cloreto de sódio.

No artigo “*Preparation of MnFe₂O₄ Nanoceramic Particles by Soft Chemical Routes*” as imagens de MEV mostraram estruturas semelhantes aos dos óxidos encontrados, mesmo sendo sintetizadas por outros métodos, no caso, utilizando reagentes muito mais puros e em condições extremamente controladas. Com isso pode-se ressaltar que é possível desenvolver uma síntese com condições alternativas (SAM; NESARAJ, 2011).

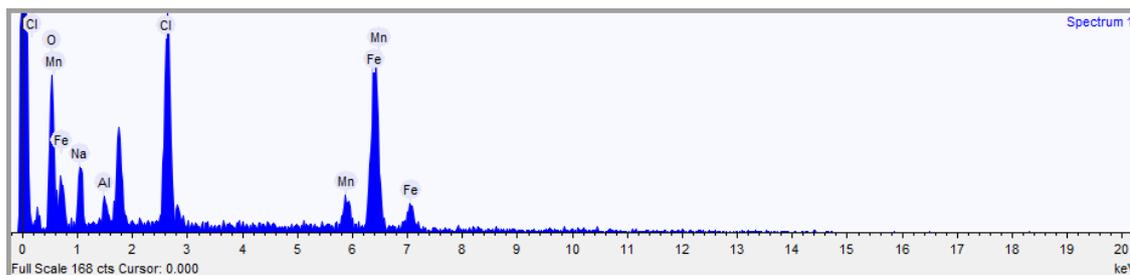
SAM e NESARAJ (2011) também nos apresentam que a partir dos dados das características de partícula, foi entendido que com o método de co-precipitação pode se exibir uma partícula com um tamanho pequeno.

5.5 ANÁLISE POR ESPECTROSCOPIA DE ENERGIA DISPERSIVA (EDS)

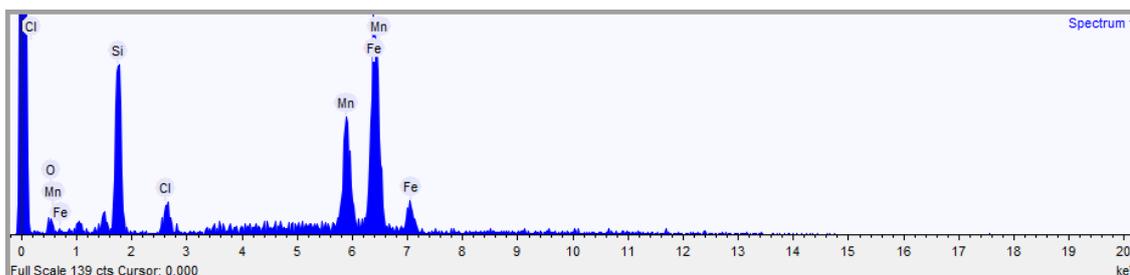
As amostras com as condições do planejamento experimental foram submetidas à análise de EDS, para verificar a composição do material. Os espectros das amostras dos experimentos 1 a 5 são mostradas na figura 9.



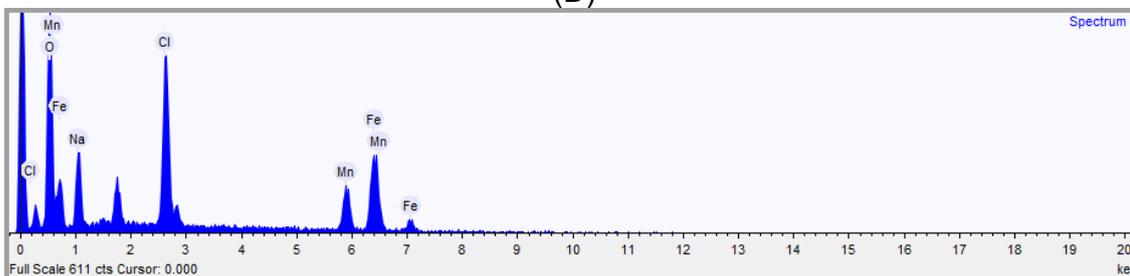
(B)



(C)



(D)



(E)

Figura 9 - Espectros de energia dispersiva das amostras dos experimentos 1 a 5, figuras A a E, respectivamente.

Fonte: Autoria própria.

Nos espectros da figura 9 é possível notar a presença de ferro e manganês confirmando as medidas de FAAS. Também há uma considerável presença de oxigênio mostrando a possibilidade da formação do óxido binário, como mostrado nas curvas de análises termogravimétricas. O espectro da figura 9 (A) é o que mostra a menor quantidade relativa de ferro e manganês, entretanto, como demonstrado nas medidas de absorção atômica por chama, houve uma boa eficiência na formação do óxido.

Em todos os espectros da figura 9, nota-se uma grande quantidade relativa de cloro e sódio, que com uma maior investigação pode se pesquisar a possibilidades de haver a formação de uma quantidade de cloreto de sódio proveniente dos reagentes da síntese.

6 CONSIDERAÇÕES FINAIS

O método de co-precipitação apresentado para obtenção do óxido de ferro e manganês mostra-se promissor, em função da facilidade do método e da baixa temperatura de obtenção. Sendo possível desenvolver um procedimento alternativo à síntese do óxido de ferro e manganês que utilize menor quantidade de energia e de reagentes.

A variação dos fatores estudados para a síntese do óxido de ferro e manganês não tiveram influência no processo, mostrando igual eficiência em todos os valores de pH e temperatura utilizados. As medidas por espectroscopia de absorção atômica por chama (FAAS) mostraram que 99% dos reagentes precursores estão no material sintetizado.

O resultado do MEV apresentou de modo geral uma distribuição uniforme de partículas que tendem à formação de aglomerados com diferentes dimensões, confirmando a boa eficiência mostrada no estudo estatístico. Os espectros de energia dispersiva (EDS) apresentaram os elementos que compõe o óxido, confirmando as análises por FAAS e também a presença de subprodutos do processo de síntese.

Depois que as variáveis a serem empregados foram definidas, os resultados sugerem que mantida as condições estabelecidas, o método escolhido apresenta o grau de reprodutibilidade exigido para a aplicação prática de síntese de nanopartículas. Criou-se uma perspectiva muito favorável à aplicação tecnológica pela possibilidade de melhorar os custos, pois os resultados reforçam a possibilidade do uso de condições brandas de síntese e a possível obtenção em grande escala.

Resultados experimentais anteriores mostraram que as partículas desse material apresentaram um comportamento superparamagnético para pequenos tamanhos de partícula, devido à flutuação da direção de magnetização em função da temperatura (CHEN, RONDINONE, CHAKOUMAKOS, ZANG, 1999).

7 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

O recente trabalho teve como objetivo a obtenção do óxido de ferro e manganês pelo método de co-precipitação de íons metálicos em solução, mas há um grande número de variáveis passíveis de serem analisadas em outros métodos, a fim de que toda otimização do procedimento experimental de precipitação pode ser apontado em pesquisas futuras.

Na sequência segue algumas sugestões:

- Utilizar outros equipamentos e técnicas para caracterização do material sintetizado visando à confirmação da estrutura;
- Propor etapas complementares no processo para retirada de interferentes e subprodutos da síntese;
- Realizar testes de aplicação do material para fins ambientais, como adsorvedor de metais pesados e em filtros.
- A propensão à aglomeração observado no MEV nos mostra uma chance de estudos pelo método de co-precipitação aonde essa tendência passe a se tornar mínima e que se possa conseguir partículas mais dispersas.

REFERÊNCIAS

AIJUN, Han; JUANJUAN, Liao; MINGQUAN, Ye; YAN, Li; XINHUA, Peng. Preparation of Nano-MnFe₂O₄ and Its Catalytic Performance of Thermal Decomposition of Ammonium Perchlorate. **Chinese Journal of Chemical Engineering**, China, v. 19, n. 6, p. 1047 – 1051, nov. 2011.

AHALYA, K.; SURIYANARAYANAN, N.; SANGEETHA, S. Effect of pH and annealing temperatures on structural, magnetic, electrical, dielectric and adsorption properties of manganese ferrite nano particles. **Materials Science in Semiconductor Processing**. India. v.27, p.672-681, 2014.

ALVES, Guilherme J. T. **Nanocoloração de ligas de alumínio**. 2012. 94f. Dissertação (Mestrado em Química) - Universidade Estadual de Ponta Grossa, Ponta Grossa, 2012.

ATKINS, P. W; SHRIVER, D. F. **Química inorgânica**. 4. ed. Porto Alegre: Bookman, 2008.

BARROS NETO, B.; SCARMINIO, I. S.; BRUNS, R. E. **Planejamento e Otimização de Experimentos**. Campinas: Unicamp, 1995.

BIBLIOTECA DIGITAL DE TESES E DISSERTAÇÕES - UEPG. Disponível em: <http://bicen-tede.uepg.br/tde_busca/arquivo.php?codArquivo=380>. Acesso em 27 jun. 2015.

BROWN, M. E. **Introduction to thermal analysis: techniques and applications**. 2ª edição. Dordrecht: Kluwer Academic Publishers, 2001.

CALLISTER, William D. Jr. **Ciência e Engenharia de Materiais Uma Introdução**. John Wiley & Sons, Inc. 7ª edição. Rio de Janeiro: LTC, 1991.

CHEN, Q., RONDINONE, A.J., CHAKOUMAKOS, B.C., ZANG, Z.J. Synthesis of superparamagnetic MgFe₂O₄ nanoparticles by coprecipitation. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**. v. 194, p. 1-7, abr. 1999.

ESPINOSA, M. M. **Desenvolvimento de um modelo estatístico para aplicação no estudo da fadiga em emendas dentadas de madeira**. 2001. 108f. Tese

(Doutorado em Ciência e Engenharia de Materiais) - Interunidades em Ciência e Engenharia de Materiais. EESC/IFSC/IQSC -USP, São Carlos, 2001.

FACULDADE DE CIÊNCIAS E TECNOLOGIA – Universidade Nova de Lisboa – Departamento de Química. Disponível em: <www.dq.fct.unl.pt/servicos-externos/espectroscopia-de-absorcao-atmica-de-chama>. Acesso em 15 jun. 2015.

HOLLER F. J. et al. **Princípios de Análise Instrumental**, 6° edição, Bookman, Porto Alegre, 2009.

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

LEE, Ming-Tsung; CHANG, Jeng-Kuei; HSIEH, Yao-Tsung; TSAI, Wen-Ta. Annealed Mn-Fe binary oxides for supercapacitor applications. **Journal of Power Sources**. Taiwan, v. 185, p. 1550 – 1556, set. 2008.

NASCIMENTO, Solange F. do. **Novo processo de síntese de nanopartículas de óxidos mistos Nb₂O₅ – Al₂O₃**. 2005. 153f. Tese (Doutorado em Ciência dos Materiais). Instituto Militar de Engenharia, Rio de Janeiro, 2005.

ÖBERG, T. Introducing Chemometrics to Graduate Students. **Journal Chemical Education**, 83, 8, 2006.

OLIVEIRA, Daniela M. F. de. **Síntese e caracterização de óxidos metálicos nanoestruturados e sua utilização em nanocompósitos com poli(álcool vinílico)**. 2009. 172f. Tese (Doutorado em Ciências). Departamento de Química, Universidade Estadual de Maringá, Maringá, 2009.

PANHO, J. M. O método da tentativa e de erro no jogo da paquera. In: Thiago de Almeida. (Org.). **Relacionamentos Amorosos: o antes, o durante e o depois**. 1ed. São Carlos - SP: Compacta gráfica e editora, 2013, v. 1, p. 135-172.

REN, Yueming; LI, Nan; FENG, Jing; LUAN Tianzhu; WEN Qing; LI Zhanshuang; ZHANG Milin. Adsorption of Pb(II) and Cu(II) from aqueous solution on magnetic porous ferrosipinel MnFe₂O₄. **Journal of Colloid and Interface Science**. China, v.367, p. 415-421, out. 2011.

RIBEIRO, Marcílio P. **Aplicação de termogrametria acoplada à espectrometria de massa para caracterização de petróleo e determinação da curva de evolução**

de gás sulfídrico. 2009. 110f. Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia do Petróleo). Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2009.

RODRIGUES, Dora C. S. da. **Síntese de nanopartículas de magnetoferrita por coprecipitação de íons metálicos.** 2008. 228f. Tese (Doutorado em Ciências dos Materiais). Instituto Militar de Engenharia. Rio de Janeiro, 2008.

SAN, Susan; NESARAJ, Samson A. Preparation of $MnFe_2O_4$ Nanoceramic Particles by Soft Chemical Routes. **International Journal of Applied Science and Engineering.** India. v. 9, p. 223 – 239, set. 2011.

TEÓFILO, R.F., Ferreira, M.M.C. “**Quimiometria II: Planilhas eletrônicas para cálculos de planejamentos experimentais, um tutorial**”. Química Nova, vol. 29, n.2, p.338-350, 2006.

TOMIYAMA, M.; SUZUKI, C. K. **Síntese e caracterização de nanovidros de sílica para preforma de fibra óptica.** Tese de Doutorado. Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Engenharia de Materiais. Campinas-SP, 2003, 22-25p.

VOGEL, A. I. et al. **Análise inorgânica quantitativa.** 4 ed. Rio de Janeiro, Guanabara Dois, 1978.

WILLARD H. H. et al. **Análise Instrumental,** 2º edição, Fundação Calouste Gulbenkain, Lisboa, 1979.

ZHANG, Gaosheng; LIU, Huijuan; LIU, Ruiping; QU, Jihui. Adsorption behavior and mechanism of arsenate at Fe–Mn binary oxide/water interface. **Journal of Hazardous Materials.** China, v. 168, p. 820 – 825, fev. 2009.