

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

FABIANA MARIA ROSSATTO

**OBTENÇÃO, CARACTERIZAÇÃO E ESTUDO DO COMPORTAMENTO TÉRMICO
DE 8-HIDROXIQUINOLINATOS DE FERRO E MANGANÊS**

PATO BRANCO

2020

FABIANA MARIA ROSSATTO

**OBTENÇÃO, CARACTERIZAÇÃO E ESTUDO DO COMPORTAMENTO TÉRMICO
DE 8-HIDROXIQUINOLINATOS DE FERRO E MANGANÊS**

**Obtaining, characterizing and studying the thermal behavior of iron and
manganese 8-hydroxyquinolines**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-graduação em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos da Universidade Tecnológica Federal do Paraná (UTFPR), como requisito para a obtenção do título de Mestre em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos - Área do conhecimento: Química de Materiais.¹

Orientador: Dr. Henrique Emilio Zorel Junior.

PATO BRANCO

2020

1



[4.0 Internacional](https://creativecommons.org/licenses/by-nc/4.0/)

Atribuição – Uso Não Comercial (CC BY-NC) - Permite que outros remixem, adaptem e criem obras derivadas sobre a obra licenciada, sendo vedado o uso com fins comerciais. As novas obras devem conter menção ao autor nos créditos e também não podem ser usadas com fins comerciais. Porém as obras derivadas não precisam ser licenciadas sob os mesmos termos desta licença.



FABIANA MARIA ROSSATTO

**OBTENÇÃO, CARACTERIZAÇÃO E ESTUDO DO COMPORTAMENTO TÉRMICO DE 8-
HIDROXIQUINOLINATOS DE FERRO E MANGANÉS**

Trabalho de pesquisa de mestrado apresentado como requisito para obtenção do título de Mestre Em Tecnologia De Processos Químicos E Bioquímicos da Universidade Tecnológica Federal do Paraná (UTFPR). Área de concentração: Tecnologia De Processos Químicos E Bioquímicos.

Data de aprovação: 25 de Novembro de 2020

Prof Henrique Emilio Zorel Junior, Doutorado - Universidade Tecnológica Federal do Paraná

Prof.a Liliam Cristina Angelo, Doutorado - Universidade Tecnológica Federal do Paraná

Prof Marco Aurelio Da Silva Carvalho Filho, Doutorado - Universidade Positivo (Up)

Documento gerado pelo Sistema Acadêmico da UTFPR a partir dos dados da Ata de Defesa em 25/11/2020.

Aos meus pais, Helio Walter Rossato e Catarina Juchnievski Rossato, por todo apoio e orientação, pelo carinho e incentivo para que eu chegasse até aqui.

À minha irmã gêmea, Fernanda Catarina Rossatto, minha fiel companheira desde os primeiros minutos de vida, pelo apoio constante, compreensão e paciência. Eu os amo de todo o meu coração.

AGRADECIMENTOS

Agradeço, de todo meu coração, ao meu pai Helio Walter Rossato que sempre me deu forças para continuar, com suas palavras sinceras e conselhos amorosos. À minha mãe, Catarina Juchnievski Rossato pelo amparo e palavras de conforto, sempre prezando pelo meu melhor.

À minha irmã gêmea, Fernanda Catarina Rossatto que sempre foi e sempre será meu alicerce. Obrigada por me ouvir, me amparar, me auxiliar de todas as formas possíveis e por manter-se sempre presente.

À minha querida amiga Julia Biezok pelo apoio incondicional em tantos momentos, pelas palavras e gestos de incentivo e por ser uma fonte de inspiração.

Ao meu querido Daniel Cenci Batista pelo carinho, paciência, motivação e compreensão em momentos que tanto precisei. Obrigada por todo apoio e por acreditar em mim.

À responsável técnica, Dra. Edenes Schroll Loss por todo acompanhamento e ensinamentos, pelas palavras de conforto e por ser esse exemplo de pessoa e profissional.

A todo corpo docente e em especial, ao meu orientador Dr. Henrique Emilio Zorel Junior que me auxiliou de todas as formas possíveis no decorrer desse trabalho e me proporcionou todo o suporte necessário. Obrigada por confiar em mim.

Aos estagiários dos laboratórios de pesquisa.

Aos colegas do PPGTP.

À Central de Análises da Universidade Tecnológica Federal do Paraná – UTFPR, campus Pato Branco.

Ao Instituto Tecnológico em Ensaio e Segurança Funcional – itt Fuse, de São Leopoldo - RS.

À Capes pela bolsa de incentivo à pesquisa.

Enfim, não menos importante, agradeço todos os meus amigos que estiveram comigo durante todo o mestrado, que me apoiaram, me auxiliaram e acreditaram em mim.

“De nuestros miedos nacen nuestros corajes y en nuestras dudas viven nuestras certezas [...] La identidad no es una pieza de museo, quietecita en la vitrina, sino la siempre asombrosa síntesis de las contradicciones nuestras de cada día.”

(Eduardo Galeano, El libro de los abrazos)

RESUMO

ROSSATTO, Fabiana Maria. **Obtenção, caracterização e estudo do comportamento térmico de 8-hidroxiquinolinatos de ferro e manganês**. Ano de 2020. 124 páginas. Dissertação (Mestrado em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos. Área do Conhecimento: Química de Materiais). Programa de Pós-graduação em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos, Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Pato Branco, 2020.

Os materiais cerâmicos de alto desempenho vêm despertando interesse na comunidade tecnológica e científica devido às suas vantagens e propriedades que podem ser modificadas. As ferritas têm se destacado por apresentarem propriedades magnéticas, elétricas, óticas e catalíticas. Na literatura, encontram-se diversos métodos de síntese de óxidos, como estado sólido, precursores poliméricos, sol-gel e precipitação química. Entretanto, a metodologia influencia consideravelmente nas características do composto final. Nesse estudo são apresentados os resultados da síntese, caracterização e comportamento térmico de 8-hidroxiquinolinatos de ferro e manganês onde a 8-hidroxiquinolina (8-HQ) é utilizada como agente quelante e a metodologia é baseada no método de precipitação química. Desta forma, é possível dividir o trabalho em três etapas: a primeira etapa é a síntese do quelato a partir dos nitratos de ferro e manganês com a 8-HQ, com pH ajustado em 8,5 utilizando-se hidróxido de amônio (NH_4OH). Após filtrado, seco e macerado o precipitado foi caracterizado por Difractometria de Raios X (DRX), Espectroscopia de Absorção na Região do Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR) e Microscopia Eletrônica de Varredura com Espectroscopia de Dispersão de Raios X (MEV/EDS). A segunda etapa é o estudo do comportamento térmico do quelato a partir das técnicas de Análise Termogravimétrica (TGA), Análise Térmica Diferencial (DTA) e Termogravimetria Derivada (DTG). E a terceira etapa é a calcinação do material na temperatura de 400 °C por 10 horas, além das temperaturas finais de 400, 500, 600, 700, 800, 900, 1000, 1100 e 1200 °C e posterior caracterização a partir das técnicas de DRX com refinamento pelo método de Rietveld, FTIR e MEV/EDS. Com base nos resultados das análises, sugere-se que ocorreu a formação dos quelatos $\text{Mn}(8\text{-HQ})_2$ e $\text{Fe}(8\text{-HQ})_3$, com o estudo térmico é possível observar que nas temperaturas entre 400 e 550 °C ainda ocorrem eventos de variação de massa e observa-se picos de

espinélio ferrita de manganês (MnFe_2O_4) nas amostras MnFe400-10h, MnFe800, MnFe900, MnFe1000, MnFe1100 e MnFe1200, sendo esta última em maior quantidade, compondo a amostra em 13,32%. Portanto, por ser uma metodologia simples o processo de síntese pode ser bastante promissor para a produção do espinélio MnFe_2O_4 .

Palavras-chave: Ferro. Manganês. 8-Hidroxiquinolina. Precipitação Química. Decomposição Térmica.

ABSTRACT

ROSSATTO, Fabiana Maria. **Obtaining, characterizing and studying the thermal behavior of iron and manganese 8-hydroxyquinolates**. Year 2020. 125 pages. Dissertation (Master's in chemical and Biochemical Process Technology. Area of Knowledge: Materials Chemistry). Postgraduate Program in Chemical and Biochemical Process Technology, Federal Technological University of Paraná. Pato Branco, 2020.

High-performance ceramic materials have been attracting interest in the technological and scientific community due to their advantages and properties that can be modified. Ferrites have stood out for having magnetic, electrical, optical and catalytic properties. In the literature, there are several methods of synthesis of oxides, such as solid state, polymeric precursors, sol-gel and chemical precipitation. However, the methodology considerably influences the characteristics of the final compound. This study presents the results of the synthesis, characterization and thermal behavior of iron and manganese 8-hydroxyquinolates where 8-hydroxyquinoline (8-HQ) is used as a chelating agent and the methodology is based on the chemical precipitation method. Thus, it is possible to divide the work into three stages: the first stage is the synthesis of the chelate from iron and manganese nitrates with 8-HQ, with a pH adjusted to 8.5 using ammonium hydroxide (NH_4OH). After filtered, dried and macerated, the precipitate was characterized by X-Ray Diffractometry (XRD), Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR) and Scanning Electron Microscopy with X-Ray Dispersion Spectroscopy (SEM/EDS). The second stage is the study of the thermal behavior of the chelate using the techniques of Thermogravimetric Analysis (TGA), Differential Thermal Analysis (DTA) and Derivative Thermogravimetry (DTG). And the third stage is the calcination of the material at a temperature of 400 °C for 10 hours, in addition to the final temperatures of 400, 500, 600, 700, 800, 900, 1000, 1100 and 1200 °C and further characterization using the techniques of XRD with refinement by the method of Rietveld, FTIR and MEV/EDS. Based on the results of the analyzes, it is suggested that the formation of chelates $\text{Mn}(8\text{-HQ})_2$ and $\text{Fe}(8\text{-HQ})_3$ occurred, with the thermal study it is possible to observe that at temperatures between 400 and 550 °C events still occur of mass variation and peaks of manganese spinel ferrite (MnFe_2O_4) are observed in samples MnFe400-10h, MnFe800, MnFe900, MnFe1000,

MnFe1100 and MnFe1200, the latter being in greater quantity, composing the sample in 13.32%. Therefore, as it is a simple methodology, the synthesis process can be very promising for the production of MnFe_2O_4 spinel.

Keywords: Iron. Manganese. 8-Hydroxyquinoline. Chemical precipitation. Thermal decomposition.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 - Divisão das cerâmicas avançadas quanto às suas propriedades específicas.	23
Figura 2 - Esquema simplificado de uma estrutura espinélio mostrando metade dos sítios A e B.	24
Figura 3 - Fórmula estrutural da 8-HQ.	25
Figura 4 - Estrutura de ligação do metal com a 8-HQ.	26
Figura 5 - Fluxograma do processo de síntese do quelato.	35
Figura 6 - Demonstração do gráfico de Rietveld.	41
Figura 7 - Fluxograma do processo geral do trabalho desenvolvido.	46
Figura 8 - (A) Difratoograma de raios X da 8-HQ e (B) carta cristalográfica da 8-HQ.	47
Figura 9 - Difratoograma de raios X da 8-HQ e amostras sintetizadas.	48
Figura 10 - Difratoogramas em função da intensidade relativa de cada amostra.	50
Figura 11 – Espectro de absorção no infravermelho da 8-HQ.	51
Figura 12 - Espectro de absorção no infravermelho da 8-HQ e amostras sintetizadas.	52
Figura 13 – Micrografias eletrônicas de varredura da amostra MnFe8-HQ.	54
Figura 14 - Micrografias eletrônicas de varredura da amostra Mn8-HQ.	55
Figura 15 - Micrografias eletrônicas de varredura da amostra Fe8-HQ.	56
Figura 16 – Área analisada da amostra MnFe8-HQ.	57
Figura 17 – Espectro de dispersão de raios X e composição elementar semiquantitativa da área da amostra MnFe8-HQ.	57
Figura 18 - Comportamento térmico da amostra MnFe8-HQ em ar sintético.	58
Figura 19 - Difratoograma de raios X da amostra MnFe400-10h juntamente com as cartas cristalográficas de cada fase presente na amostra.	61
Figura 20 - Início do refinamento de Rietveld para a amostra MnFe400-10h.	63
Figura 21 - Gráfico de Rietveld após refinamento da amostra MnFe400-10h.	64
Figura 22 – Difratoograma de raios X da amostra MnFe400 juntamente com as cartas cristalográficas de cada fase presente na amostra.	65
Figura 23 – Difratoograma de raios X da amostra MnFe500 juntamente com as cartas cristalográficas de cada fase presente na amostra.	68
Figura 24 - Início do refinamento de Rietveld para a amostra MnFe500.	70
Figura 25 - Gráfico de Rietveld após refinamento da amostra MnFe500.	70

Figura 26 – Difratoograma de raios X da amostra MnFe600 juntamente com as cartas cristalográficas de cada fase presente na amostra.	72
Figura 27 - Início do refinamento de Rietveld para a amostra MnFe600.....	74
Figura 28 - Gráfico de Rietveld após refinamento da amostra MnFe600.	75
Figura 29 – Difratoograma de raios X da amostra MnFe700 juntamente com as cartas cristalográficas de cada fase presente na amostra.	76
Figura 30 - Início do refinamento de Rietveld para a amostra MnFe700.....	78
Figura 31 - Gráfico de Rietveld após refinamento da amostra MnFe700.	79
Figura 32 - Difratoograma de raios X da amostra MnFe800 juntamente com as cartas cristalográficas de cada fase presente na amostra.	80
Figura 33 - Início do refinamento de Rietveld para a amostra MnFe800.....	84
Figura 34 - Gráfico de Rietveld após refinamento da amostra MnFe800.	85
Figura 35 - Difratoograma de raios X da amostra MnFe900 juntamente com as cartas cristalográficas de cada fase presente na amostra.	86
Figura 36 - Início do refinamento de Rietveld para a amostra MnFe900.....	89
Figura 37 - Gráfico de Rietveld após refinamento da amostra MnFe900.	89
Figura 38 – Difratoograma de raios X da amostra MnFe1000 juntamente com as cartas cristalográficas de cada fase presente na amostra.	90
Figura 39 - Início do refinamento de Rietveld para a amostra MnFe1000.....	93
Figura 40 - Gráfico de Rietveld após refinamento da amostra MnFe1000.	94
Figura 41 - Difratoograma de raios X da amostra MnFe1100 juntamente com as cartas cristalográficas de cada fase presente na amostra.	95
Figura 42 - Início do refinamento de Rietveld para a amostra MnFe1100.....	97
Figura 43 - Gráfico de Rietveld após refinamento da amostra MnFe1100.	98
Figura 44 - Difratoograma de raios X da amostra MnFe1200 juntamente com as cartas cristalográficas de cada fase presente na amostra.	100
Figura 45 - Início do refinamento de Rietveld para a amostra MnFe1200.....	103
Figura 46 - Gráfico de Rietveld após refinamento da amostra MnFe1200.	103
Figura 47 – Espectro de absorção no infravermelho da amostra MnFe400-10h.....	105
Figura 48 - Espectro de absorção no infravermelho da amostra MnFe400.....	106
Figura 49 - Espectro de absorção no infravermelho da amostra MnFe500.....	106
Figura 50 - Espectro de absorção no infravermelho da amostra MnFe600.....	108
Figura 51- Espectro de absorção no infravermelho da amostra MnFe700.....	108
Figura 52 - Espectro de absorção no infravermelho da amostra MnFe800.....	109

Figura 53 - Espectro de absorção no infravermelho da amostra MnFe900.....	109
Figura 54 - Espectro de absorção no infravermelho da amostra MnFe1000.....	109
Figura 55 - Espectro de absorção no infravermelho da amostra MnFe1100.....	110
Figura 56 - Espectro de absorção no infravermelho da amostra MnFe1200.....	110
Figura 57 – Micrografias eletrônicas de varredura da amostra MnFe400-10h.	112
Figura 58 - Micrografias eletrônicas de varredura da amostra MnFe400.	112
Figura 59 - Micrografias eletrônicas de varredura da amostra MnFe500.	113
Figura 60 - Micrografias eletrônicas de varredura da amostra MnFe600.	113
Figura 61 - Micrografias eletrônicas de varredura da amostra MnFe700.	113
Figura 62 - Micrografias eletrônicas de varredura da amostra MnFe800.	114
Figura 63 - Micrografias eletrônicas de varredura da amostra MnFe900.	114
Figura 64 - Micrografias eletrônicas de varredura da amostra MnFe1000.	114
Figura 65 - Micrografias eletrônicas de varredura da amostra MnFe1100.	115
Figura 66 - Micrografias eletrônicas de varredura da amostra MnFe1200.	115

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Intervalo de pH da precipitação de oxinatos metálicos.	27
Tabela 2 - Dados de intensidade relativa dos difratogramas.	49
Tabela 3 - Atribuições das bandas de FTIR.	52
Tabela 4 - Resultados obtidos através das curvas TGA, DTG e DTA.	59
Tabela 5 - Distância interplanar de ângulos 2θ que apresentaram sobreposição na amostra MnFe400-10h.	62
Tabela 6 - Quantidade de cada fase presente na amostra MnFe400-10h.	64
Tabela 7 - Distância interplanar de ângulos 2θ que apresentaram sobreposição na amostra MnFe400.	66
Tabela 8 - Distância interplanar de ângulos 2θ que apresentaram sobreposição na amostra MnFe500.	69
Tabela 9 - Quantidade de cada fase presente na amostra MnFe500.	71
Tabela 10 - Distância interplanar de ângulos 2θ que apresentaram sobreposição na amostra MnFe600.	73
Tabela 11 - Quantidade de cada fase presente na amostra MnFe600.	75
Tabela 12 - Distância interplanar de ângulos 2θ que apresentaram sobreposição na amostra MnFe700.	77
Tabela 13 - Quantidade de cada fase presente na amostra MnFe700.	79
Tabela 14 - Distância interplanar de ângulos 2θ que apresentaram sobreposição na amostra MnFe800.	81
Tabela 15 - Quantidade de cada fase presente na amostra MnFe800.	85
Tabela 16 - Distância interplanar de ângulos 2θ que apresentaram sobreposição na amostra MnFe900.	87
Tabela 17 - Quantidade de cada fase presente na amostra MnFe900.	90
Tabela 18 - Distância interplanar de ângulos 2θ que apresentaram sobreposição na amostra MnFe1000.	92
Tabela 19 - Quantidade de cada fase presente na amostra MnFe1000.	94
Tabela 20 - Distância interplanar de ângulos 2θ que apresentaram sobreposição na amostra MnFe1100.	96
Tabela 21 - Quantidade de cada fase presente na amostra MnFe1100.	98
Tabela 22 - Distância interplanar de ângulos 2θ que apresentaram sobreposição na amostra MnFe1200.	101

Tabela 23 - Quantidade de cada fase presente na amostra MnFe1200.	104
Tabela 24 - Atribuições das bandas de FTIR para as amostras MnFe400 e MnFe500.	106
Tabela 25 - Atribuições das bandas de FTIR das amostras MnFe600, MnFe700, MnFe800, MnFe900, MnFe1000, MnFe1100 e MnFe1200.	110
Tabela 26 - Composição elementar semiquantitativa das amostras.	116

LISTA DE QUADROS

Quadro 1 - Técnicas de caracterização do quelato e suas finalidades.	36
Quadro 2 - Técnicas de caracterização do óxido e suas finalidades.....	37
Quadro 3 - Características das fases presentes na amostra MnFe400-10h.	62
Quadro 4 - Características das fases presentes na amostra MnFe400.	66
Quadro 5 - Características das fases presentes na amostra MnFe500.	67
Quadro 6 - Características das fases presentes na amostra MnFe600.	71
Quadro 7 - Características das fases presentes na amostra MnFe700.	77
Quadro 8 - Características das fases presentes na amostra MnFe800.	81
Quadro 9 - Características das fases presentes na amostra MnFe900.	87
Quadro 10 - Características das fases presentes na amostra MnFe1000.	90
Quadro 11 - Características das fases presentes na amostra MnFe1100.	96
Quadro 12 - Características das fases presentes na amostra MnFe1200.	99

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

8-HQ	8-Hidroxiquinolina
CFC	Cúbica de Face Centrada
CIF	Cystallographic Information File
DAQUI	Departamento Acadêmico de Química
DRX	Difratometria de Raios X
DTA	Análise Térmica Diferencial
DTG	Termogravimetria Derivada
EDS	Espectroscopia de Dispersão de Raios X
FTIR	Espectroscopia de absorção no Infravermelho com Transformada de Fourier
GSAS	General Structure Analysis Sistem
ICA	Iniciação científica em andamento
ICSD	Inorganic Crystal Structure Data Base
IUCr	International Union of Crystallography
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
PPGTP	Programa de Pós Graduação em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos
TGA	Análise Termogravimétrica
UTFPR	Universidade Tecnológica Federal do Paraná

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	19
2	OBJETIVOS	21
2.1	Objetivo geral	21
2.2	Objetivos específicos	21
3	REFERENCIAL TEÓRICO	22
3.1	Cerâmicas avançadas	22
3.2	Ferritas	23
3.2.1	ESTRUTURA ESPINÉLIO.....	24
3.3	8-Hidroxiquinolina	25
3.4	Metodologias para síntese de ferrita com manganês	27
3.5	Metodologias de síntese envolvendo a 8-HQ	30
4	MATERIAIS E MÉTODOS	34
4.1	Processo de síntese	34
4.1.1	MECANISMO DE SÍNTESE	34
4.2	Caracterização do quelato	36
4.3	Síntese dos óxidos mistos de ferro e manganês	36
4.4	Caracterização do óxido	37
4.5	Técnicas de caracterização	37
4.5.1	ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA (TGA)	37
4.5.2	TERMOGRAVIMETRIA DERIVADA (DTG).....	38
4.5.3	ANÁLISE TÉRMICA DIFERENCIAL (DTA).....	38
4.5.4	DIFRATOMETRIA DE RAIOS X (DRX) E REFINAMENTO PELO MÉTODO DE RIETVELD	39
4.5.4.1	O método de Rietveld de refinamento de estruturas cristalinas	39
4.5.4.1.1	<i>Fundamentos</i>	39
4.5.4.1.2	<i>A teoria desenvolvida por Rietveld</i>	40
4.5.4.1.3	<i>Índices de refinamento</i>	42
4.5.5	MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA COM ESPECTROSCOPIA DE DISPERSÃO DE RAIOS X (MEV/EDS)	44
4.5.6	ESPECTROSCOPIA DE ABSORÇÃO NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO COM TRANSFORMADA DE FOURIER (FTIR).....	45
4.6	Fluxograma geral	45

5	RESULTADOS E DISCUSSÃO	47
5.1	Caracterização do quelato	47
5.1.1	DIFRATOMETRIA DE RAIOS X.....	47
5.1.2	ESPECTROSCOPIA DE ABSORÇÃO NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO COM TRANSFORMADA DE FOURIER (FTIR).....	51
5.1.3	MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA COM ESPECTROSCOPIA DE DISPERSÃO DE RAIOS X (MEV/EDS)	54
5.1.3.1	Microscopia eletrônica de varredura.....	54
5.1.3.2	Espectroscopia de Dispersão de Raios X	56
5.2	Estudo do comportamento térmico	57
5.2.1	ANÁLISE TÉRMICA	57
5.3	Caracterização do óxido após calcinação	59
5.3.1	DIFRATOMETRIA DE RAIOS X E REFINAMENTO PELO MÉTODO DE RIETVELD.....	59
5.3.1.1	Amostra MnFe400-10h.....	60
5.3.1.2	Amostra MnFe400	65
5.3.1.3	Amostra MnFe500	67
5.3.1.4	Amostra MnFe600	71
5.3.1.5	Amostra MnFe700.....	76
5.3.1.6	Amostra MnFe800	79
5.3.1.7	Amostra MnFe900	85
5.3.1.8	Amostra MnFe1000	90
5.3.1.9	Amostra MnFe1100.....	94
5.3.1.10	Amostra MnFe1200.....	99
5.3.2	ESPECTROSCOPIA DE ABSORÇÃO NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO COM TRANSFORMADA DE FOURIER	104
5.3.3	MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA COM ESPECTROSCOPIA DE DISPERSÃO DE RAIOS X (MEV/EDS)	112
6	CONCLUSÕES	117
	REFERÊNCIAS	118

1 INTRODUÇÃO

As cerâmicas avançadas são materiais sintetizados para uma aplicação específica. Esse material é projetado com o objetivo de melhorar um conjunto de propriedades requeridas e isso inclui cerâmicas com aplicações eletrônicas, elétricas, óticas e magnéticas (OLIVEIRA, 2016).

Um exemplo de cerâmicas magnéticas são as ferritas, que possuem diversas aplicações e um amplo interesse comercial. Podem ser usadas na indústria automobilística com peças para automóveis, na indústria de eletroeletrônicos na fabricação de telefones, rádios e televisores e também, na fabricação de eletrodomésticos, entre outras aplicações (OLIVEIRA, 2016).

Dentro disso, destaca-se o espinélio misto ferrita de manganês, cuja fórmula química é $MnFe_2O_4$. Essa substância vem sendo amplamente estudada devido às suas aplicações na biomedicina na liberação controlada de fármacos e como agente de contraste para imagens de ressonância magnética na detecção de tumores (SILVA, 2011; OLIVEIRA, 2016).

Diversas são as metodologias para a síntese de óxidos. Destacam-se os métodos estado sólido, precursores poliméricos, sol-gel e precipitação química, cada um com suas particularidades e características. No entanto, as propriedades do composto final são influenciadas pelo método de síntese (NASERI et. al., 2011).

O processo de precipitação química se destaca devido à facilidade e baixo custo energético e por garantir um maior controle de todo o processo, considerando que, características como tamanho das partículas, cristalinidade, homogeneidade e viabilidade econômica são fatores determinantes no emprego dos óxidos (OLIVEIRA, 2016).

Desta forma, o presente trabalho propõe uma nova metodologia para obtenção do espinélio ferrita de manganês com base no processo de precipitação química. Partindo-se dos nitratos dos metais e utilizando a 8-hidroxiquinolina como agente quelante com pH de síntese pré-estabelecido, será obtido um precipitado (quelato), onde, a partir do estudo térmico será possível avaliar as temperaturas de posterior calcinação.

Dentre as vantagens dessa metodologia, destacam-se a utilização da 8-hidroxiquinolina que é um composto capaz de formar precipitados estáveis e com

estequiometria bem definida, e o estudo térmico que permite pré-estabelecer as temperaturas de trabalho.

2 OBJETIVOS

2.1 Objetivo geral

Obter, caracterizar e realizar um estudo térmico de quelatos mistos de Ferro e Manganês com 8-hidroxiquinolina (8-HQ) e calcinar o material obtido em diferentes temperaturas.

2.2 Objetivos específicos

- a) obter quelatos de ferro e manganês por coprecipitação química utilizando 8-HQ como agente quelante;
- b) caracterizar os quelatos quanto às fases cristalinas, composição e morfologia;
- c) avaliar o comportamento térmico do quelato sintetizado;
- d) caracterizar os óxidos obtidos quanto à cristalinidade, composição e morfologia.

3 REFERENCIAL TEÓRICO

3.1 Cerâmicas avançadas

O termo “cerâmica” é derivado da palavra grega *keramikos* que significa “matéria-prima queimada”. Isso indica que as importantes propriedades das cerâmicas são adquiridas após um tratamento térmico em alta temperatura. É uma arte antiga que vem do período pré-neolítico, onde percebeu-se que a argila endurecia quando deixada sob o sol (ANDREOLA, 2007; PRESSOTTO, 2012).

Os primeiros objetos cerâmicos foram fabricados com o intuito de guardar água e alimentos. Possuíam forma definida e com o auxílio do fogo, formavam um material resistente e impermeável (PRESSOTTO, 2012).

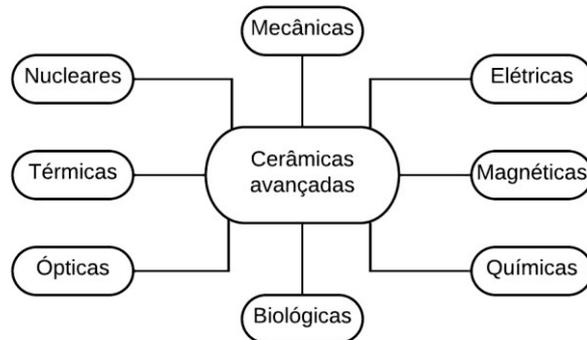
Os materiais cerâmicos são divididos em dois grupos básicos: as cerâmicas tradicionais e as cerâmicas avançadas. As cerâmicas tradicionais, também chamadas de naturais, compreendem os materiais fabricados com matérias primas encontradas na natureza, como argilas, cerâmicas vermelhas e brancas, entre outros. As telhas e tijolos são exemplos do emprego desse grupo de materiais (ZORZI, 1996; ANDREOLA, 2007).

As cerâmicas avançadas também são conhecidas como cerâmicas de alta tecnologia e, diferente das tradicionais, passam por um rígido controle de materiais e processos na sua fabricação. Sua composição envolve materiais sintéticos de alto grau de pureza e todo processo irá influenciar nas propriedades finais do composto obtido (ZORZI, 1996; ANDREOLA, 2007).

Em geral, esses materiais cerâmicos são resistentes à altas temperaturas, são bons isolantes térmicos e elétricos e possuem boa estabilidade química e resistência à abrasão. São divididos quanto às suas propriedades específicas e nisso são baseadas suas aplicações. A Figura 1 apresenta a divisão das cerâmicas de alta tecnologia (ZORZI, 1996; ANDREOLA, 2007).

Dentre as cerâmicas avançadas, destacam-se as ferritas. São assim chamadas por apresentar o óxido de ferro (Fe_2O_3) como principal componente e pertencem à classe das cerâmicas magnéticas.

Figura 1 - Divisão das cerâmicas avançadas quanto às suas propriedades específicas.



Fonte: Zorzi (1996)

3.2 Ferritas

Ferrita é definida como uma cerâmica constituída de óxido de ferro, ao qual se acrescenta outro óxido, como por exemplo, de níquel ou cobalto. O tipo de óxido acrescentado ao óxido de ferro determina o comportamento magnético da ferrita, que pode, então, ser ferrimagnética ou ferromagnética (PINHO, 2009; FIGUEIREDO, 2018).

As ferritas podem ser classificadas de acordo com a sua estrutura cristalina, onde se dividem em hexagonais, granadas e cúbicas ou espinélios. Essa última possui fórmula geral MFe_2O_4 , onde M é um metal de transição. Também, podem ser classificadas quanto ao seu comportamento magnético em duras ou moles. A estrutura espinélio é característica das ferritas de fácil magnetização e desmagnetização, designadas como ferritas moles (MARTINS, 2011; OLIVEIRA, 2016).

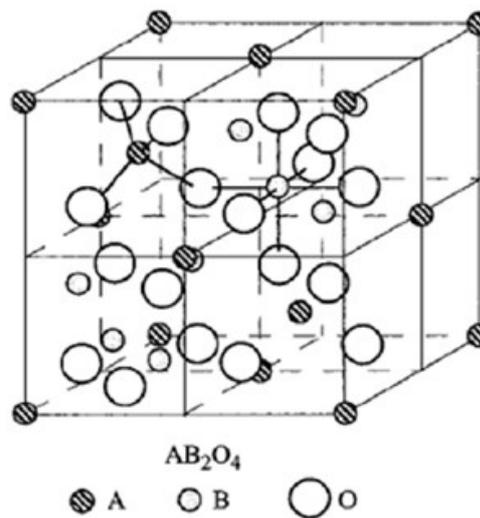
Esses materiais são chamados de ferrita no caso em que o metal trivalente é o ferro. A ferrita de manganês tem estrutura cristalina do tipo espinélio misto, apresentando como fórmula geral $MnFe_2O_4$, com dois cátions, um com número de oxidação +2 e outro com número de oxidação +3, sendo o Mn o metal de transição (SILVA, 2011).

As propriedades magnéticas das ferritas são muito sensíveis à microestrutura dos grãos, por exemplo, geometria e contornos, tamanho e homogeneidade, porosidade e sua distribuição (BAHADUR, 1992).

3.2.1 ESTRUTURA ESPINÉLIO

A estrutura cristalina do tipo espinélio (Figura 2) caracteriza-se por ser do tipo cúbica de face centrada (CFC) com átomos de oxigênio ocupando seus vértices, onde os íons representados por A ocupam sítios tetraédricos e os íons representados por B ocupam os sítios octaédricos. Tipicamente, os cátions com valência +2 ocupam o sítio A no tetraédrico e os cátions com valência +3 ocupam o sítio B do octaédrico (KOVTURNENKO, 1997).

Figura 2 - Esquema simplificado de uma estrutura espinélio mostrando metade dos sítios A e B.



Fonte: Zhang et. al. (1998).

O espinélio é um sistema cúbico compacto de 32 ânions de oxigênio formando 64 interstícios de simetria tetraédrica e 32 interstícios de simetria octaédrica. Porém, por uma questão de equilíbrio estrutural, apenas os sítios de oxigênio são completamente preenchidos, sendo que, os cátions metálicos preenchem 1/8 dos sítios tetraédricos e 1/2 dos sítios octaédricos. Nessa condição, o material adquire sua máxima estabilidade (KOVTURNENKO, 1997; SILVA, 2011).

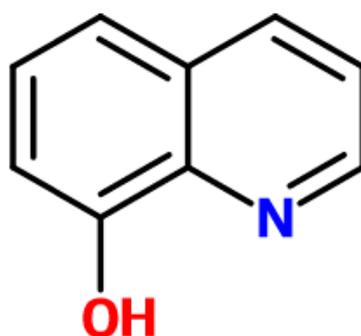
Reznitskii e Guzei, (1978) tratam a tendência que os íons possuem em ocupar determinadas posições no espinélio com base em características e considerações termodinâmicas. Tomando como exemplo o Mn^{+2} e o Fe^{+3} , os autores destacam que esses cátions podem estar em qualquer um dos sítios, no entanto, a maior tendência é que ocupem os sítios tetraédricos e octaédricos, respectivamente.

A distribuição dos cátions bivalentes e trivalentes nas posições de interstícios determina a natureza do espinélio normal, inverso e misto. A ferrita de manganês na sua forma de material maciço se cristaliza na estrutura de espinélio misto. Alguns trabalhos apresentam um grau de ocupação de 20% de Mn nos sítios octaédricos, onde os autores determinaram um grau de inversão de $x = 0,6$. Assim, pode-se representar a estrutura da ferrita de manganês por $[\text{Mn}^{2+}_{1-x}\text{Fe}^{3+x}]_A[\text{Fe}^{3+}_{2-x}\text{Mn}^{2+x}]_B\text{O}_4$, onde os valores entre colchetes representam a ocupação média dos sítios tetraédricos (A) e octaédricos (B) e x refere-se ao parâmetro de inversão. Nos espinélios normais, $x = 0$, nos espinélios invertidos, $x = 1$ e os espinélios mistos seguem a condição $0 < x < 1$ (BAHADUR,1992; CARTA et al., 2009; YANG et al., 2009; CARTA et al.,2010; OLIVEIRA, 2016).

3.3 8-Hidroxiquinolina

A 8-HQ (Figura 3) é um agente quelante bidentado e muito estável, que reage com a maioria dos metais para a formação de complexos. É um composto orgânico em forma de pó, inodoro, de fórmula molecular $\text{C}_9\text{H}_7\text{NO}$ de cadeia aromática bicíclica e sua coloração varia de branca até marrom-claro. É insolúvel em água e ácidos inorgânicos. Possui um nitrogênio como heteroátomo em sua cadeia principal e uma hidroxila no carbono oito. Sua massa molecular é $145,16 \text{ g mol}^{-1}$ e densidade de $1,034 \text{ g cm}^{-3}$, com pontos de fusão em $73 \text{ }^\circ\text{C}$ e ebulição perto dos $276 \text{ }^\circ\text{C}$ à pressão de $1,013 \text{ hPa}$ (LEE, 1999; MERCK, 2014).

Figura 3 - Fórmula estrutural da 8-HQ.

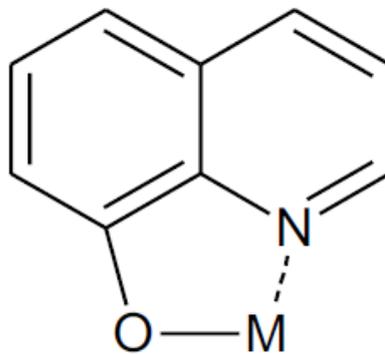


Fonte: o autor.

Os ligantes são classificados conforme o número de átomos ligados ao íon metálico. Os ligantes têm ao menos um par de elétrons livres que permite se coordenar ao metal para formar os complexos. Quando o ligante se coordena com o íon metálico através da doação de apenas um par de elétrons, são ditos monodentados, e os que apresentam dois átomos com pares de elétrons livres capazes de formar ligação coordenada com o mesmo íon metálico é classificado como bidentado (VOGEL, 1981).

A formação do complexo é devido ao deslocamento do hidrogênio da hidroxila, fazendo com que o oxigênio fique com uma carga negativa, formando assim o íon 8-hidroxiquinolinato. Como o nitrogênio apresenta um par de elétrons livres, as ligações se estabelecem no nitrogênio e no oxigênio (Figura 4). Devido à 8-HQ ser bidentada, são necessárias duas moléculas de 8-HQ para as ligações com íons metálicos bivalentes, e três moléculas de 8-HQ para íons metálicos trivalentes (LEE, 1999).

Figura 4 - Estrutura de ligação do metal com a 8-HQ.



Fonte: Alessandro Retizlaf (2019).

A 8-HQ é capaz de reagir com mais de 60 íons metálicos a fim de formar complexos estáveis em pH definido. Sua preferência por íons de metais de transição a íons de metais alcalinos e alcalinos terrosos, a torna um excelente reagente para análises desses metais (AZAREDO, 1996; ZOREL, 1998; REINERI, 2015). Nesse sentido, é de extrema importância o controle do pH durante a síntese, pois vários metais precipitam em pH bem definidos. A Tabela 1 apresenta o intervalo do pH adequado para a precipitação de diversos oxinatos metálicos.

Tabela 1 - Intervalo de pH da precipitação de oxinatos metálicos.

Metal	pH		Metal	pH	
	Início da precipitação	Precipitação completa		Início da precipitação	Precipitação completa
Alumínio	2,9	4,7-9,8	Manganês	4,3	5,9-9,5
Bismuto	3,7	5,2-9,4	Molibdênio	2,0	3,6-7,3
Cádmio	4,5	5,5-13,2	Níquel	3,5	4,6-10,0
Cálcio	6,8	9,2-12,7	Titânio	3,6	4,8-8,6
Chumbo	4,8	8,4-12,3	Tório	3,9	4,4-8,8
Cobalto	3,6	4,9-11,6	Tungstênio	3,5	5,0-5,7
Cobre	3,0	> 3,3	Urânio	3,7	4,9-9,3
Ferro III	2,5	4,1-11,2	Vanádio	1,4	2,7-6,1
Magnésio	7,0	> 8,7	Zinco	3,3	> 4,4

Fonte: Vogel, 1981.

3.4 Metodologias para síntese de ferrita com manganês

Na literatura, encontram-se diversas metodologias para a síntese de óxidos, onde destacam-se os métodos estado sólido, precursores poliméricos, sol-gel e precipitação química, cada um com suas particularidades e características. No entanto, as propriedades do composto final são influenciadas pelo método de síntese.

Ribeiro (2008), sintetizou nanopartículas de ferrita de manganês e ferrita de manganês dopada com európio e gadolínio pelo método de coprecipitação para aplicação em biotecnologia. As soluções foram preparadas partindo-se dos cloretos de manganês, ferro, gadolínio e európio e foram utilizadas algumas variáveis como pH de precipitação (11, 12 e 13), tipo de base (NaOH, KOH, LiOH e NH₄OH), concentração molar da base NaOH (1; 5 e 10 mol L⁻¹), tempo de aquecimento (0; 1 e 2 horas) e para testar a ação de um surfactante no tamanho e morfologia das partículas, adicionou-se 1 mL de Tween 80 na solução de cloreto, antes da precipitação. Com o intuito de se obter a magnetização das partículas, as soluções de precipitação foram aquecidas a 98 °C, variando o tempo de aquecimento, sob agitação

constante. Após o tratamento térmico, as partículas foram separadas por decantação e lavadas com água destilada para remoção de reagentes não processados. Por fim, as partículas foram secas em estufa a 60 °C e armazenadas em um dessecador para posterior caracterização. Após caracterização, verificou-se que a ferrita de manganês não dopada, com pH de síntese 12, base NaOH de concentração 5 mol L⁻¹ e tempo de aquecimento de 1 hora foi a que apresentou melhor resposta à magnetização induzida e das amostras dopadas, a de 7% molar de gadolínio foi a mais adequada. Essas amostras foram encapsuladas por uma camada de quitosana e caracterizadas com intenção de utilizá-las futuramente na separação de materiais biológicos.

Paiva et. al. (2008), sintetizou pós de ferrita Mn-Zn pelo método de combustão utilizando glicina como combustível e estudou a influência da substituição do íon Mn²⁺ pelo íon Fe²⁺ sobre os parâmetros estruturais dos pós. Os pós de ferrita Mn-Zn foram obtidos utilizando os nitratos de alumínio III, zinco II e ferro III e o acetato de ferro II (agentes oxidantes), que foram misturados à glicina para formar uma solução redox. Para realizar a reação de combustão, colocou-se o material em um cadinho com 100 mL de água destilada, que foi colocado sobre uma placa quente (temperatura máxima 480 °C) até ocorrer a combustão. Após, o material foi mantido na mufla a 500 °C por 5 minutos para a eliminação de voláteis, desaglomerado em um almofariz, peneirado em peneira 325 mesh e caracterizado. Nessas condições, obteve-se a ferrita de Mn-Zn como fase única.

Martins (2011), utilizou o método de precursores poliméricos para sintetizar ferritas de manganês e zinco visando aplicação como agente de contraste em diagnóstico médico. Esse método tem como base a formação de complexos de metais com agentes quelantes orgânicos adicionando um poliálcool para promover a formação de um poliéster que é obtido na forma de um gel e por fim, é calcinado. As ferritas foram preparadas a partir de seus nitratos e o pH foi estabilizado em 2. A proporção de metal e ácido acético foi de 1:4 e a solução foi acidificada com ácido nítrico para evitar precipitação. O agente polimerizante utilizado foi o glicerol e a mistura foi aquecida para se obter a resina. A resina foi tratada em atmosfera de ar a 400 °C com o objetivo de eliminar a matéria orgânica e o pó resultante foi moído, calcinado e submetido a tratamento térmico a 1100 e 1200 °C. Nessas condições, obteve-se materiais monofásicos em ferrita com baixa área superficial.

Naseri et. al. (2011), utilizou o método de tratamento térmico para sintetizar ferrita de manganês, seguido de calcinação em várias temperaturas e utilizando

polivinilpirrolidona (PVP) como agente de encapsulamento para controle da aglomeração das nanopartículas. Inicialmente, foi preparado uma solução aquosa de PVP dissolvendo o polímero em 100 mL de água deionizada a 70 °C, em seguida, 0,2 mmol de nitrato de ferro e 0,1 mmol de nitrato de manganês foram colocados na solução do polímero, que foi agitada por 2 horas usando um agitador magnético. A solução obtida era incolor e com um valor de pH entre 1-2. A solução foi colocada em uma placa de Petri de vidro e aquecida em um forno a 80 °C por 24 horas para evaporar a água. A ferrita de manganês que permaneceu foi triturada e moída em um almofariz e as calcinações do pó foram realizadas a 450, 500, 550 e 600 °C por 3 horas para decompor os compostos orgânicos e cristalizar os nanocristais. Nessas condições, obteve-se ferrita de manganês de estrutura cúbica e face centrada como única fase nas temperaturas 450, 500 e 550 °C. Em 550 °C, houve a formação da ferrita de manganês como fase majoritária e $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ como fase secundária.

Amorim (2015), sintetizou ferritas de cobalto-manganês com diferentes proporções pelo método de moagem de alta energia, onde as amostras foram obtidas a partir dos pós precursores dos óxidos de ferro, cobalto e manganês, que foram estequiometricamente misturados e moídos por 10 horas e tratados termicamente à 900 °C por 2 horas em um forno resistivo. As taxas de aquecimento e resfriamento foram constantes a 15 °C min⁻¹. Houve a formação das fases nanocristalinas puras para $\text{Co}_{1,2}\text{Fe}_{1,8-x}\text{Mn}_x\text{O}_4$. A técnica de moagem consiste na fragmentação conjunta dos pós precursores em um moinho de bolas onde a energia de processamento é muito elevada quando comparada aos moinhos de bolas convencionais. O produto final depende de diversas variáveis e Amorim destaca as desvantagens dessa técnica, que inclui contaminação na amostra devido ao equipamento e elevado grau de dispersão das partículas.

Carvalho (2015), utilizou o método sol-gel para obter ferritas mistas de manganês e zinco com o objetivo de determinar as propriedades magnéticas e as constantes de anisotropia para os íons de Mn, Zn e Fe. Inicialmente os nitratos de Mn, Zn e Fe foram diluídos em proporções estequiométricas assim como o ácido cítrico, para formar as soluções precursoras que combinadas gerarão a solução final. A solução final é aquecida para formar o gel e a temperatura é elevada para iniciar a combustão, que por fim, acaba produzindo o pó de interesse.

Lungu et. al. (2015), sintetizou ferrita de manganês por dois diferentes métodos para comparar as propriedades elétricas. No método de coprecipitação, uma solução

aquosa de cloreto férrico foi misturada com uma solução aquosa de cloreto de manganês e foi adicionado NaOH à essa solução com agitação constante até que fosse alcançado pH 11. A solução ficou em agitação por duas horas em uma temperatura entre 80 °C e 90 °C. Por fim, o precipitado foi filtrado e lavado para remover os cloretos atingindo pH 7 e foi calcinado à 900 °C por quatro horas. O método hidrotermal utilizou o mesmo processo de síntese e o coprecipitado foi levado a uma autoclave e mantido a temperatura de 250 °C por 12 horas. Nessas condições, o autor conclui que o método hidrotermal gerou melhores resultados, já que apresentou apenas uma fase de MnFe_2O_4 e pelo método de coprecipitação o material apresentou uma mistura de MnFe_2O_4 , FeMnO_3 , Mn_2O_7 e Fe_2O_3 e também destaca que isso ocorreu porque à temperaturas elevadas, MnFe_2O_4 é instável e o íons Mn^{2+} oxidam e formam Mn^{3+} .

Oliveira (2016), utilizou o método estado sólido para a síntese de ferrita de manganês-cobre em diferentes proporções estequiométricas ($0,0 \leq x \leq 1,00$) com o objetivo de caracterizar, avaliar as propriedades magnéticas e o comportamento elétrico. Esse método consiste na mistura de precursores óxidos. Os óxidos de manganês, cobre e ferro foram pesados e homogeneizados em almofariz de ágata, em seguida, foram compactados originando pastilhas. Por fim, essas pastilhas foram sinterizadas e submetidas à temperatura até suas partículas aderirem umas às outras, modificando microestruturalmente o material. Nessas condições, houve a formação de única fase para as proporções $0,40 < x < 0,50$.

3.5 Metodologias de síntese envolvendo a 8-HQ

Na literatura, encontra-se alguns trabalhos utilizando a 8-HQ para obtenção de óxidos. Na síntese individual, prepara-se uma solução do único íon metálico que irá reagir com o agente quelante (8-HQ) e produzir somente um quelato metálico. Já na síntese simultânea prepara-se em um recipiente, uma solução de dois íons metálicos que irão reagir com a 8-HQ e formar dois quelatos metálicos na mesma suspensão.

Bedin e Zorel (2014), estudaram a influência das variáveis pH, tempo de agitação e temperatura na obtenção e no comportamento térmico dos coprecipitados de alumínio e cério com 8-HQ como agente quelante. O processo utilizado para síntese foi com base no método de coprecipitação. Foi elaborado um planejamento experimental para maior controle das variáveis pH, tempo de agitação e temperatura.

As soluções foram preparadas partindo-se dos nitratos de cério e alumínio dissolvidos em água e 8-HQ dissolvida em ácido acético. As soluções dos nitratos foram adicionadas à solução de 8-HQ e o pH foi controlado utilizando-se NH_4OH P.A. Após, o material foi deixado em repouso por 2 horas, filtrado e seco em estufa por 24 horas. As variáveis utilizadas foram: pH: 5; 7,5 e 10; temperatura: 25, 60 e 42,5 °C; tempo de agitação: 1, 2 e 3 horas. Foram obtidos coprecipitados de todas as combinações das variáveis possíveis. O complexo foi caracterizado por FTIR e análise térmica. O resíduo gerado após análise térmica foi caracterizado por DRX. Diante das condições estabelecidas, observou-se que todas as variáveis influenciaram de alguma forma no composto gerado. O pH apresentou maior influência no comportamento térmico dos complexos. Também se observou que as quantidades de resíduos não foram iguais em todas as condições de obtenção. Por fim, com a análise de DRX pode-se observar que não houve a formação do aluminato de cério e sim, de uma mistura dos óxidos de cério e alumínio.

Cavasotto e Zorel (2015), estudaram a influência do pH final, tempo e modo de agitação (mecânico e ultrassom) utilizando planejamento fatorial na obtenção do dióxido de cério. As variáveis resposta foram Temperatura Final de Decomposição e Tamanho Médio de Partícula. A síntese foi realizada com base no método de coprecipitação. Uma solução de 8-HQ foi mantida sob agitação enquanto adicionava-se a solução de nitrato de cério com velocidade de adição de 6 a 8 mL min^{-1} . O pH foi ajustado utilizando-se NH_4OH 10%. Após, a solução foi mantida sob agitação e em seguida, repousou por 2 horas. Foram elaborados dois planejamentos fatoriais, o primeiro utilizando agitação magnética e o segundo utilizando agitação por ultrassom. Ambos tiveram como variáveis pH final com valores 5, 7 e 9 e tempo de agitação de 30, 60 e 90 minutos. O complexo foi caracterizado por FTIR, MEV e análise térmica. Para obtenção do óxido de cério, uma quantidade do complexo foi submetida a um tratamento térmico com razão de aquecimento de 10 °C min^{-1} até atingir 550 °C onde foi mantido nessa temperatura por 2 horas. O óxido foi caracterizado por DRX e FTIR. Assim, a metodologia de obtenção do dióxido de cério foi eficiente, independentemente do método de agitação e condições de síntese. Os materiais obtidos apresentaram boa cristalinidade e tamanho pequeno de partícula.

Reineri e Zorel (2015), trabalharam com síntese e caracterização de coprecipitados obtidos com diferentes porcentagens de cálcio e alumínio com 8-HQ a fim de avaliar a atividade catalítica em reação de transesterificação. Utilizou-se o

método de coprecipitação para a síntese, partindo-se dos nitratos de alumínio e cálcio em diferentes proporções. A síntese foi realizada sob agitação constante onde utilizou-se NH_4OH P.A. até obter o pH final igual a 10. A solução permaneceu em repouso durante 2 horas e após, o material foi filtrado, lavado e seco em estufa a $60\text{ }^\circ\text{C}$ por 72 horas. Os coprecipitados foram caracterizados por espectroscopia de absorção no infravermelho (FTIR), MEV e análise térmica e o material foi avaliado quanto à sua atividade catalítica na reação de transesterificação para verificar sua influência sobre a conversão de éster na reação. Nessas condições, observou-se uma mudança na morfologia dos complexos onde o aumento da porcentagem de alumínio conferiu a forma de bastões ao material. Todos os materiais apresentaram atividade catalítica na reação de transesterificação do acetato de etila com metanol onde o material com 100% de cálcio foi o que apresentou maior conversão do acetato de etila.

Geron e Zorel (2018), estudaram a obtenção de quelatos mistos de cério e manganês com 8-HQ como agente quelante. O material foi sintetizado a partir dos nitratos de cério e manganês, diluídos em béqueres individuais e misturados a uma solução de 8-HQ dissolvida em acetona. Sob agitação constante, o pH da solução foi elevado lentamente até 9 utilizando uma solução aquosa de NH_4OH . Após, o material foi filtrado, lavado e levado à estufa por 24 horas para secagem à $50\text{ }^\circ\text{C}$. O material seco foi macerado e caracterizado por FTIR, MEV, DRX, análise térmica e colorimetria. Para obtenção do óxido foram utilizados os resultados da análise térmica que definiu as condições de trabalho na mufla. Diante disso, o material foi calcinado nas temperaturas finais de 600, 700, 800 e $900\text{ }^\circ\text{C}$ com razão de aquecimento de $20\text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$. Os óxidos foram caracterizados por DRX e MEV. Nessas condições, obteve-se uma mistura majoritária de óxido de cério (IV) e óxido de manganês (II, III).

Retizlaf e Zorel (2019), estudaram a influência do pH na obtenção de espinélio ferrita de cobalto utilizando a 8-HQ como agente quelante. Os precipitados foram sintetizados em pH 6 e 9. A metodologia consiste em preparar uma solução dos íons ferro e manganês de forma individual e misturá-los com uma solução de 8-HQ diluída em ácido acético. O pH foi elevado com NH_4OH 10% até 6 e 9. Após atingir os valores de pH estabelecidos a mistura ficou 2 horas sob agitação constante e 3 horas de repouso para que ocorresse a digestão. Em seguida, o material foi filtrado, seco e caracterizado por DRX, FTIR, RAMAN, MEV e calorimetria. Após a síntese, realizou-se o estudo do comportamento térmico das amostras que definiu as condições de trabalho na mufla e as taxas de aquecimento. Para obter a ferrita de cobalto, as

amostras foram calcinadas individualmente à 500, 600, 700 e 1200 °C e caracterizadas por DRX, MEV, MET, RAMAN e Mössbauer. Nessas condições, obteve-se o espinélio em 1200 °C e observou-se que os valores de pH não alteraram a estequiometria da reação pois obteve-se a ferrita de cobalto pura na temperatura de 1200 °C para os dois valores de pH.

4 MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 Processo de síntese

Inicialmente, foi medido 39,01 mmol de nitrato de ferro ($\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$) de marca Alphatec® em um béquer de 100 mL e diluído com o mínimo de água destilada. Em outro béquer de 100 mL foi medido 19,48 mmol de nitrato de manganês ($\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) de marca Neon® e também diluído com o mínimo de água destilada.

Posteriormente, foi medido 156,04 mmol de 8-HQ de marca Neon® em um béquer de 600 mL e sob agitação constante, foi utilizado ácido acético P.A. (CH_3COOH) de marca Alphatec® até completa dissolução da 8-HQ. O cálculo das massas foi realizado a partir da estequiometria das reações abaixo, seguindo-se a proporção Fe:Mn da ferrita que é 2:1:



No béquer de 600 mL contendo 8-HQ totalmente dissolvida em ácido acético, adicionou-se então as soluções de $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ e $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$, mantendo o sistema sob agitação constante. Em seguida, iniciou-se a adição da solução aquosa de hidróxido de amônio (NH_4OH) de marca Alphatec®, 1:1 (v/v) com velocidade de 5 mL min^{-1} até o pH do sistema atingir 8,5 e precipitar os quelatos.

Logo após, o material foi filtrado, lavado com água destilada e seco em estufa à $50 \text{ }^\circ\text{C}$ por 24 horas, macerado e armazenado em dessecador para as análises de caracterização. O quelato obtido foi chamado de MnFe8-HQ.

4.1.1 MECANISMO DE SÍNTESE

A solubilização da 8-HQ em CH_3COOH ocorre a partir da ionização do CH_3COOH da solução, que libera íons $\text{H}^+_{(\text{aq})}$ e $\text{CH}_3\text{COO}^-_{(\text{aq})}$. A carga positiva do cátion H^+ é então atacada pelo nitrogênio do anel aromático da 8-HQ e forma o cátion HOx.H^+ (Íon 8-hidroxiquinolinium). Com esse íon formado, ocorre a interação do tipo ligação de hidrogênio entre as moléculas de água presente na solução do CH_3COOH e os

átomos de hidrogênio ligados no oxigênio e no nitrogênio, então protonado (ALMEIDA e EIRAS, 2011; RETIZLAF, 2019).

Ao misturar a solução de 8-HQ com as soluções dos nitratos metálicos ocorre uma mudança imediata na coloração em consequência da precipitação de uma pequena quantidade dos quelatos e da diminuição do pH, uma vez que, há a formação de ácido nítrico (HNO_3), como apresentados nas reações 1 e 2.

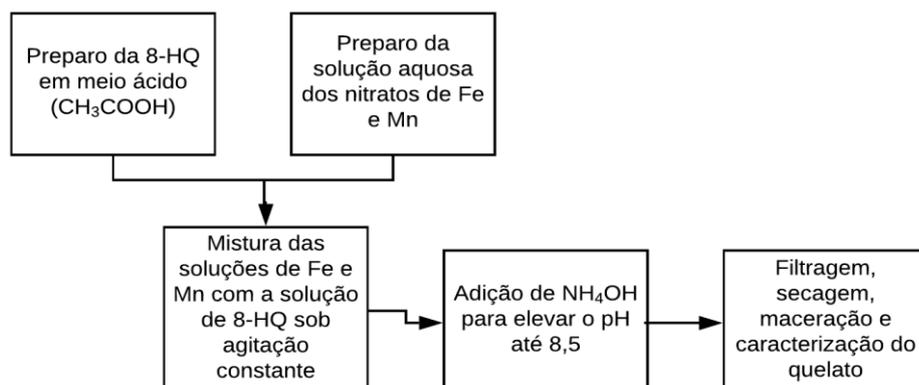
Devido à essa acidez da solução não é possível ter um alto rendimento da reação. Sendo assim, inicia-se a adição lenta de NH_4OH para elevar o pH. O NH_4OH reage com o $\text{HNO}_{3(\text{aq})}$ e $\text{CH}_3\text{COOH}_{(\text{aq})}$, elevando o pH gradualmente (Reação 3). No entanto, ao chegar próximo de pH 4 ocorre a formação de uma solução tampão entre $\text{CH}_3\text{COOH}_{(\text{aq})}$ e $\text{CH}_3\text{COONH}_{4(\text{aq})}$ estabilizando o sistema. Após superar essa estabilidade, o pH volta a elevar-se gradualmente até o valor estabelecido, formando os complexos $\text{Mn}(\text{8-HQ})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ e $\text{Fe}(\text{8-HQ})_3$ (YURDAKUL e ARICI, 2004; RETIZLAF, 2019).



Os complexos formados encontram-se mais estáveis em geometria octaédrica. No caso do manganês, as duas moléculas de 8-HQ se coordenam ao metal formando uma estrutura transplanar e duas moléculas de água ocupam as posições axiais, conferindo uma estrutura transoctaédrica. No caso do ferro, as três moléculas de 8-HQ se coordenam ao metal formando estrutura octaédrica (ENGELTER, et.al., 1989; YURDAKUL e ARICI, 2004; RETIZLAF, 2019).

A Figura 5 apresenta o fluxograma simplificado da síntese do quelato.

Figura 5 - Fluxograma do processo de síntese do quelato.



Fonte: O autor.

4.2 Caracterização do quelato

O quelato foi analisado por Difractometria de Raios X (DRX), Microscopia Eletrônica de Varredura com Espectroscopia de Dispersão de Raios X (MEV/EDS) e Espectrofotometria no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR). No Quadro 1 está detalhado cada técnica de caracterização e sua finalidade.

Quadro 1 - Técnicas de caracterização do quelato e suas finalidades.

Técnica	Finalidade
DRX	Avaliar a cristalinidade e tamanho do cristalito.
MEV	Avaliar a morfologia do material.
EDS	Determinar a composição química da amostra.
FTIR	Verificar se ocorreu a complexação.
TGA, DTA e DTG	Estudar o comportamento térmico.

Fonte: O autor.

4.3 Síntese dos óxidos mistos de ferro e manganês

Para o processo de obtenção dos óxidos, foi medido 30 gramas do quelato MnFe8Q em um cadinho de α -alumina e o material foi calcinado à 400, 500, 600, 700, 800, 900, 1000, 1100 e 1200 °C, retirando-se uma amostra do material em cada uma das temperaturas e também, foi calcinado a 400 °C com o material sendo mantido nessa temperatura por 10 horas. A calcinação foi realizada em forno de marca® Fortlab modelo F1 – 1700, em atmosfera de ar, com o fluxo de gás de 5 L min⁻¹ e razão de aquecimento de 5 °C min⁻¹.

Foram obtidas 10 amostras que foram chamadas de MnFe400-10h, MnFe400, MnFe500, MnFe600, MnFe700, MnFe800, MnFe900, MnFe1000, MnFe1100 e MnFe1200, respectivamente, com referência aos metais que compõem o óxido seguido pela temperatura de calcinação. Cada óxido foi armazenado, identificado e encaminhado para as análises de caracterização.

4.4 Caracterização do óxido

O material obtido após calcinação em mufla foi analisado por Difractometria de Raios X (DRX) com posterior refinamento pelo método de Rietveld, Microscopia Eletrônica de Varredura com Espectroscopia de Dispersão de Raios X (MEV/EDS) e Espectrofotometria no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR). No Quadro 2 está detalhado cada técnica de caracterização e sua finalidade.

Quadro 2 - Técnicas de caracterização do óxido e suas finalidades.

Técnica	Finalidade
DRX	Avaliar a cristalinidade e tamanho do cristalito. Quantificar as fases com o refinamento pelo método de Rietveld.
MEV	Avaliar a morfologia do material.
EDS	Determinar a composição química da amostra.
FTIR	Verificar as bandas de coordenação M - O

Fonte: O autor.

4.5 Técnicas de caracterização

4.5.1 ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA (TGA)

A análise termogravimétrica é uma técnica de análise térmica muito utilizada e consiste na determinação da variação (positiva ou negativa) da massa em função do tempo ou da temperatura sob um programa de temperatura controlado (DENARI e CAVALHEIRO, 2012).

O instrumento utilizado é a termobalança, que permite a pesagem contínua da amostra à medida que a temperatura do forno segue a programação que foi estipulada. A termogravimetria normalmente é empregada em estudos de dessorção, decomposição e oxidação (DENARI e CAVALHEIRO, 2012).

É extremamente importante conhecer a natureza da amostra para aplicar as condições adequadas e minimizar os possíveis erros de análise. Nesse trabalho, as

curvas TGA foram utilizadas para identificar de maneira quantitativa a perda ou ganho de massa e o grau de hidratação do quelato.

4.5.2 TERMOGRAVIMETRIA DERIVADA (DTG)

A Termogravimetria permite a medida de massa em função do tempo ou da temperatura de uma determinada amostra e resulta em uma curva onde os desníveis correspondem à variação de massa. A Termogravimetria Derivada (DTG) corresponde à primeira derivada da TGA e permite uma melhor visualização da variação de massa sofrida pela amostra já que os desníveis são substituídos por picos (DENARI e CAVALHEIRO, 2012).

A derivada da variação de massa em relação ao tempo (dm/dt) é registrada em função da temperatura (T) ou tempo(t):

$$\frac{dm}{dt} = f ((T)\text{ou}(t)) \quad (4)$$

A análise foi realizada com o objetivo de determinar as temperaturas iniciais e finais das variações de massas e identificar se houve alguma perda/ganho de massa que não ficou evidente na TGA.

4.5.3 ANÁLISE TÉRMICA DIFERENCIAL (DTA)

Análise Térmica Diferencial é a técnica analítica que acompanha as variações de temperatura de uma amostra em relação a um material de referência que não apresenta absorção ou liberação de calor, ou seja, termicamente inerte. A diferença de temperatura da amostra e temperatura da referência T_r ($\Delta T = T_a - T_r$) é monitorada e registrada em função da temperatura da amostra e resulta em um gráfico diferencial. (HOLLER; SKOOG; CROUCH, 2009).

As curvas TGA, DTG e DTA foram obtidas a partir da análise da amostra em equipamento modelo SDT Q600 em razão de aquecimento de $10 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$ em ar sintético com porta-amostra de α -alumina. A análise foi realizada pela Central de Análises da Universidade Tecnológica Federal do Paraná, campus Pato Branco.

4.5.4 DIFRATOMETRIA DE RAIOS X (DRX) E REFINAMENTO PELO MÉTODO DE RIETVELD

A Difratometria de Raios X (DRX) é uma das técnicas de caracterização mais utilizadas e a mais recomendada para avaliar a cristalinidade e características do material obtido. Também permite calcular o tamanho médio do cristalito para confirmar possíveis substituições ou interações na estrutura.

A técnica representa a interação de feixes de raios X e elétrons do material a ser analisado. O princípio da técnica consiste na incidência da radiação na amostra e na detecção dos fótons difratados. Em um material de estrutura cristalina, ou seja, quando existe uma organização na disposição espacial dos átomos que constituem determinado arranjo atômico, a difração de raios X ocorre nas direções de espalhamento e satisfazem a Lei de Bragg (equação 5) (TEIXEIRA, 2014).

$$n\lambda = 2d \sin\theta \quad (5)$$

Onde n é a ordem de difração; λ é o comprimento de onda dos raios X incidentes, d é a distância entre os planos de átomos e θ corresponde ao ângulo medido entre o feixe incidente e determinados planos do cristal (TEIXEIRA, 2014).

As análises do quelato e do óxido foram feitas em um equipamento Rigaku, modelo MiniFlex 600, com intervalo de ângulo de Bragg de 3° a 100° (2θ) usando passos de $0,02^\circ$ com velocidade de varredura de 2° min^{-1} (2θ), radiação $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$), tensão de 40 kV e corrente de 15 mA. A análise foi feita na Central de Análises da Universidade Tecnológica Federal do Paraná, campus Pato Branco.

4.5.4.1 O método de Rietveld de refinamento de estruturas cristalinas

4.5.4.1.1 Fundamentos

O método de Rietveld é uma técnica desenvolvida em 1969 pelo físico holandês Hugo M. Rietveld para a análise de fases minerais através da difração de raios X, baseado na comparação entre um padrão de raios X observado e um padrão calculado dos parâmetros cristalográficos das fases. Ao se ajustar com o padrão

observado, o padrão calculado fornece informações dos parâmetros do perfil de difração e estrutural do material (KONIG, et al., 2002; JUNIOR 2009).

O método foi apresentado pela primeira vez no sétimo congresso da *International Union of Crystallography* (IUCr) em Moscou em 1966. Apesar de ser evidente suas potencialidades, somente em 1977 o método começou a ganhar credibilidade pois Malmros & Thomas, Young et al. e Khattak & Cox publicaram as primeiras aplicações utilizando dados de difração de raios X (YOUNG, 1993; SANTOS, 2009).

No método de Rietveld, o termo refinamento diz respeito ao processo de ajuste do modelo de parâmetros utilizados no cálculo de um padrão de difração, para que seja o mais próximo do observado. O objetivo é minimizar a diferença entre as intensidades do difratograma calculado e do observado (JUNIOR, 2009).

Para realizar o refinamento pelo método de Rietveld, há alguns requisitos básicos como medidas precisas de intensidades dadas em intervalos 2θ e um modelo inicial próximo à estrutura real do cristal podendo ser usado o arquivo CIF (*crystallographic information file*) para iniciar o refinamento (JUNIOR, 2009; ANTONIO, 2010).

4.5.4.1.2 A teoria desenvolvida por Rietveld

A teoria do método de Rietveld foi desenvolvida a partir de dados obtidos de um feixe de nêutrons, em 1969. A comparação entre o difratograma experimental e um difratograma baseado num modelo estrutural resulta no resíduo M , função minimizada no refinamento (ANTONIO, 2010).

$$M = \sum_i w_i (y_i(\text{obs}) - y_i(\text{cal}))^2 \quad \text{Sendo que: } w_i = \frac{1}{y_i} \quad (6)$$

Onde:

$y_i(\text{obs})$ e $y_i(\text{cal})$ = intensidades observada e calculada no i -ésimo passo do difratograma, respectivamente;

A intensidade calculada em cada ponto é descrita por:

$$Y_{ci} = \phi_{rsi} \sum \phi S \phi \sum h \phi J_{h\phi} L p_{h\phi} |F_{h\phi}|^2 G_{h\phi i} a_{h\phi i} P_{h\phi} + y_{bi} \quad (7)$$

Onde:

h = índices de Miller da reflexão (hkl);

ϕ_{rsi} = função para corrigir rugosidade superficial;

S = fator de escala;

J_h = multiplicidade da reflexão;

Lp_h = função para corrigir os efeitos de Lorentz e polarização;

F_h = fator de estrutura;

G_h = função que determina o perfil de cada pico de Bragg;

a_h = função para corrigir assimetria do pico;

P_h = função para corrigir intensidade pelo efeito de orientação preferencial;

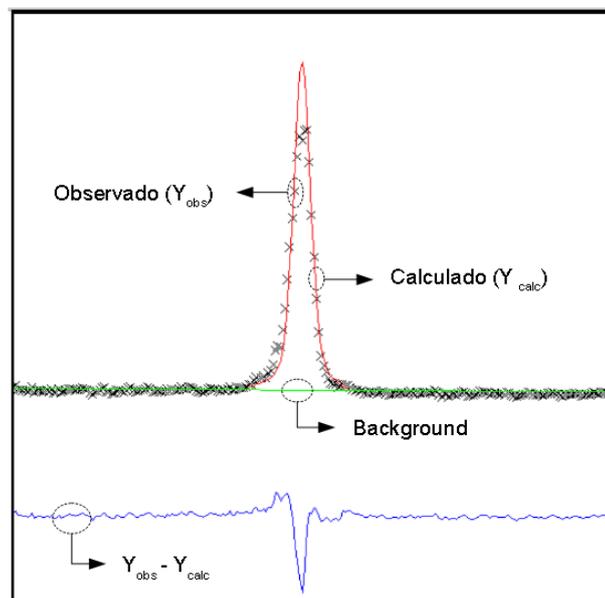
y_b = função para corrigir linha de base do difratograma.

Os índices de Miller (hkl) determinam a orientação dos átomos, identificando direções e planos cristalinos. Em ϕ , a somatória se dá para todas as fases cristalinas e em h , para todas as reflexões que possuem um pico de difração h contribuindo para o i^o ponto (ANTONIO, 2010).

Para que o procedimento de mínimos quadrados possa convergir, é necessário que o modelo estrutural de partida esteja consideravelmente próximo do real para que a intensidade calculada seja consideravelmente próxima da observada (ANTONIO, 2010).

A Figura 6 apresenta os componentes do gráfico de Rietveld.

Figura 6 - Demonstração do gráfico de Rietveld.



Fonte: O autor.

A linha composta por x corresponde ao difratograma observado (y_{obs}) e a linha vermelha contínua corresponde ao difratograma calculado (y_{cal}). A linha azul e contínua representa a diferença entre os difratogramas observado e calculado ($y_{obs} - y_{cal}$).

4.5.4.1.3 Índices de refinamento

Ao analisar os dados obtidos com o refinamento é necessário observar também os índices que revelam a qualidade do refinamento. Abaixo, são apresentados três importantes índices: R_{wp} e χ^2 , referentes ao perfil e R_B relativo à estrutura cristalina que será refinada.

$$R_{Bragg} \text{ ou } R_B = \frac{\sum_h |I_{ho} - I_{hcl}|}{\sum_h I_{ho}} \quad (8)$$

$$R_{ponderado \text{ de perfil}} \text{ ou } R_{WP} = \frac{\sum_i w_i (y_{io} - y_{ic})^2}{\sum_i w_i (y_{io})^2} \quad (9)$$

Onde:

I_h = intensidade integrada da reflexão de Bragg de índice h (hkl) ao final dos ciclos de refinamento;

y_i = os termos y_i estão relacionados com as intensidades dos pontos;

Índice o = refere-se à intensidade observada;

Índice c = refere-se à intensidade calculada;

$$\chi^2 = \left[\frac{M}{(N-P)} \right] = \frac{R_{WP}}{R_{exp}} = \sqrt{\frac{\sum_i w_i (y_o - y_c)^2}{M-P}} \quad (10)$$

Onde:

$$M = \sum_i w_i (y_{io})^2$$

N = número de pontos medidos;

P = número de parâmetros refinados.

O R_{Bragg} ou R_B é um índice que se refere às intensidades integradas dos picos, que tem relação com a estrutura cristalina. É um índice que pode auxiliar para avaliar

a coerência da estrutura cristalina que está sendo empregada no refinamento (ANTONIO, 2010; SALVI, 2011).

O $R_{ponderado}$ ou R_{wp} é um índice que corresponde à função minimização. Se esse valor diminuir durante o refinamento, significa que a função minimização está atingindo um valor mínimo e o refinamento está convergindo. No entanto, se esse valor aumentar, os valores estão divergindo. Nesse caso, deve-se verificar a ligação entre os parâmetros refinados para se alterar os processos de refinamento (ANTONIO, 2010; SALVI, 2011).

S , também chamado de *Goodness of Fit* é calculado a partir da equação 11. É um índice que compara o valor que está sendo obtido com o refinamento (R_{wp}) com o valor esperado para o refinamento (R_{exp}). Esse índice deve estar perto de 1,0 ao final do refinamento, o que indica que nada mais pode ser melhorado, já que R_{wp} atingiu o limite esperado para os dados de difração medidos (ANDRADE, 1997; ANTONIO, 2010; SALVI, 2011).

$$S = \sqrt{\chi^2} \quad (11)$$

Para realizar o refinamento, foi utilizado o programa GSAS (*General Structure Analysis System*) com interface gráfica EXPGUI, que elabora matematicamente um padrão de difração de raios X baseado no modelo estrutural selecionado. Desse modo, o difratograma calculado é comparado com o experimental e fornece um conjunto de parâmetros a partir da menor diferença entre os difratogramas, que permite identificar a estrutura cristalina e também, informa a quantidade de fases.

A quantidade de cada fase é calculada pela equação 12:

$$W_p = \frac{S_f \cdot m_f}{\sum_{f=1}^{N_f} S_f \cdot m_f} \quad (12)$$

Onde:

m_f = massa da cela unitária da fase "f";

S = fator escala da fase.

Para os arquivos de entrada utilizou-se extensão prm como padrão de referência do difratograma em que foi realizado a análise e para obter os arquivos em extensão cif (*Crystallographic Information File*) utilizou-se o banco de dados de

estruturas cristalinas ICSD, que foram comparados aos difratogramas obtidos experimentalmente.

Foram refinados primeiramente os parâmetros fator escala e radiação de fundo, que devem ser refinados juntamente para evitar que o fator escala possa convergir para valores incoerentes e sem sentido físico. Em seguida, foi refinado os parâmetros referentes ao deslocamento do pico, que são cela unitária e deslocamento da amostra.

Com relação ao perfil do pico, foi refinado o parâmetro Lorentziano LX. Em relação à assimetria foram refinados os parâmetros S/L e H/L. Por fim, foram refinados os parâmetros U, X e F, relativos aos átomos. O refinamento é avaliado a partir dos índices finais de refinamento (R_{Bragg} , R_{wp} , χ^2 e S).

4.5.5 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA COM ESPECTROSCOPIA DE DISPERSÃO DE RAIOS X (MEV/EDS)

O MEV é um dos mais versáteis instrumentos disponíveis para a observação e análise de características em pequenas escalas de materiais sólidos. A principal razão de sua utilidade é a alta resolução que pode ser obtida quando as amostras são observadas. Também permite o exame em pequenos aumentos com grande profundidade de foco. Outra característica importante do MEV é a aparência tridimensional da imagem das amostras (DEDAVID; GOMES; MACHADO, 2007).

O princípio de um microscópio eletrônico de varredura (MEV) consiste em utilizar um feixe de elétrons de pequeno diâmetro para explorar a superfície da amostra.

Acoplado ao MEV, o EDS é uma técnica de microanálise de Raios X que fornece informações sobre a composição química da amostra, qualitativa e quantitativamente.

Para obter os resultados de MEV/EDS, cada amostra foi depositada em uma fita dupla face de carbono e metalizada com ouro, tornando-a condutora para se obter uma melhor interação entre a amostra e o feixe de elétrons. Foram analisadas em equipamento modelo ZEISS, EVO com distância de trabalho de 8,5 mm operando em 15 kv. As ampliações foram da ordem de 4, 12 e 30 kv para todas as amostras. Esta análise foi realizada no Instituto Tecnológico em Ensaios e Segurança Funcional – itt Fuse em São Leopoldo – RS.

4.5.6 ESPECTROSCOPIA DE ABSORÇÃO NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO COM TRANSFORMADA DE FOURIER (FTIR)

A espectroscopia de absorção na região do infravermelho fundamenta-se nas mudanças de estados energéticos vibracionais causados pela interação fóton-matéria na região do infravermelho (100 a 10000 cm^{-1}) e sua principal função é identificar grupos funcionais em amostras orgânicas ou inorgânicas, através dos valores peculiares de absorção de cada elemento (SETTLE, 1997; STUART, 2004).

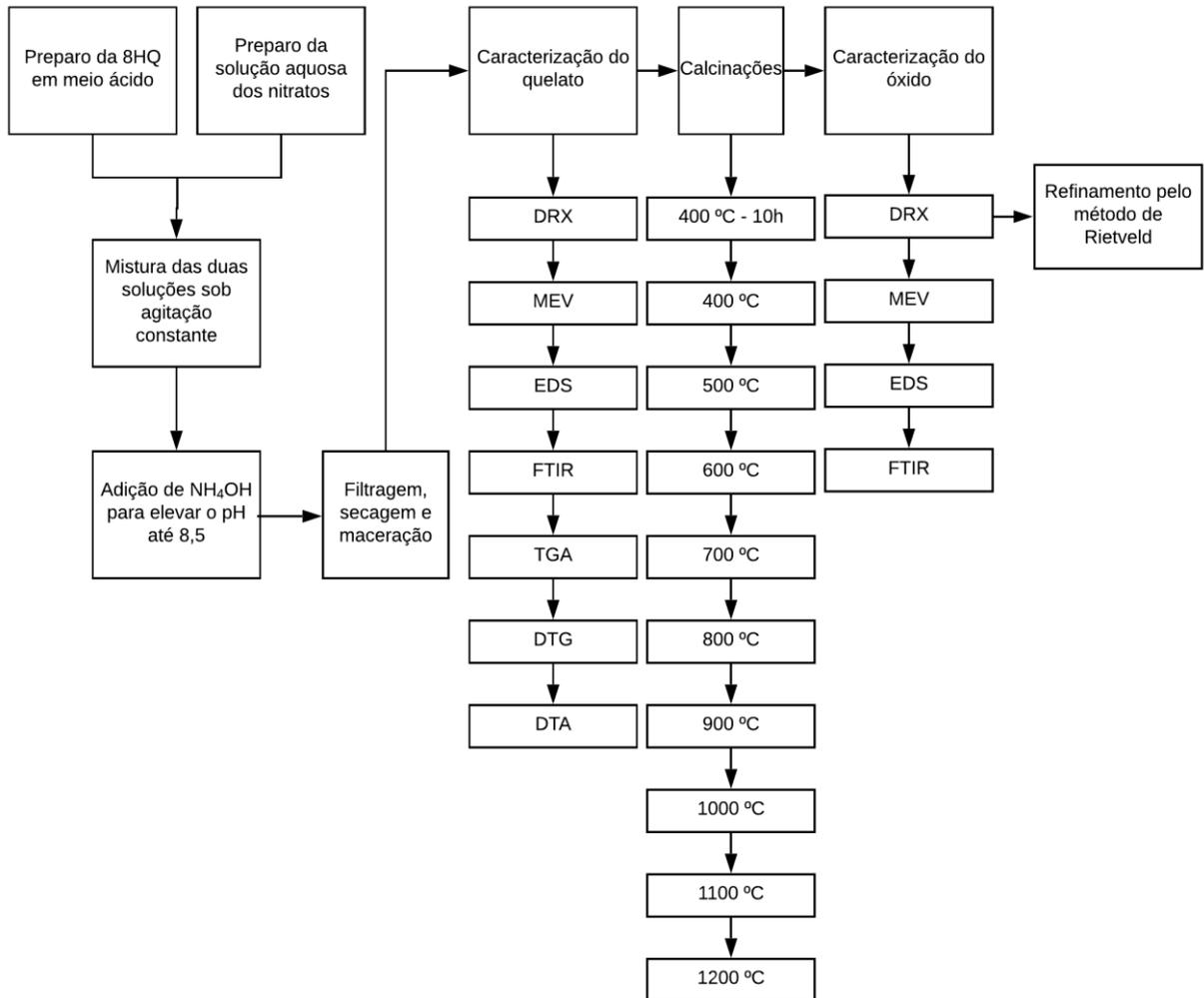
A absorção de radiação infravermelha permite obter informações sobre estas vibrações, as quais são particulares de cada átomo e molécula. Para que haja esta absorção, as vibrações fundamentais devem possuir a mesma frequência da radiação incidente de excitação, assim, é necessário que ocorra uma variação no momento dipolo da espécie (SALA, 2008).

As análises foram feitas em equipamento PerkinElmer configurado como padrão para trabalho na região de IR médio $4000 - 400\text{ cm}^{-1}$, com acumulação de 16 varreduras e resolução de 2 cm^{-1} mediante o uso de pastilhas de KBr (Aldrich). A análise foi feita na Central de Análises da Universidade Tecnológica Federal do Paraná, campus Pato Branco.

4.6 Fluxograma geral

A Figura 7 apresenta o fluxograma geral de todos os processos envolvidos.

Figura 7 - Fluxograma do processo geral do trabalho desenvolvido.



Fonte: O autor.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

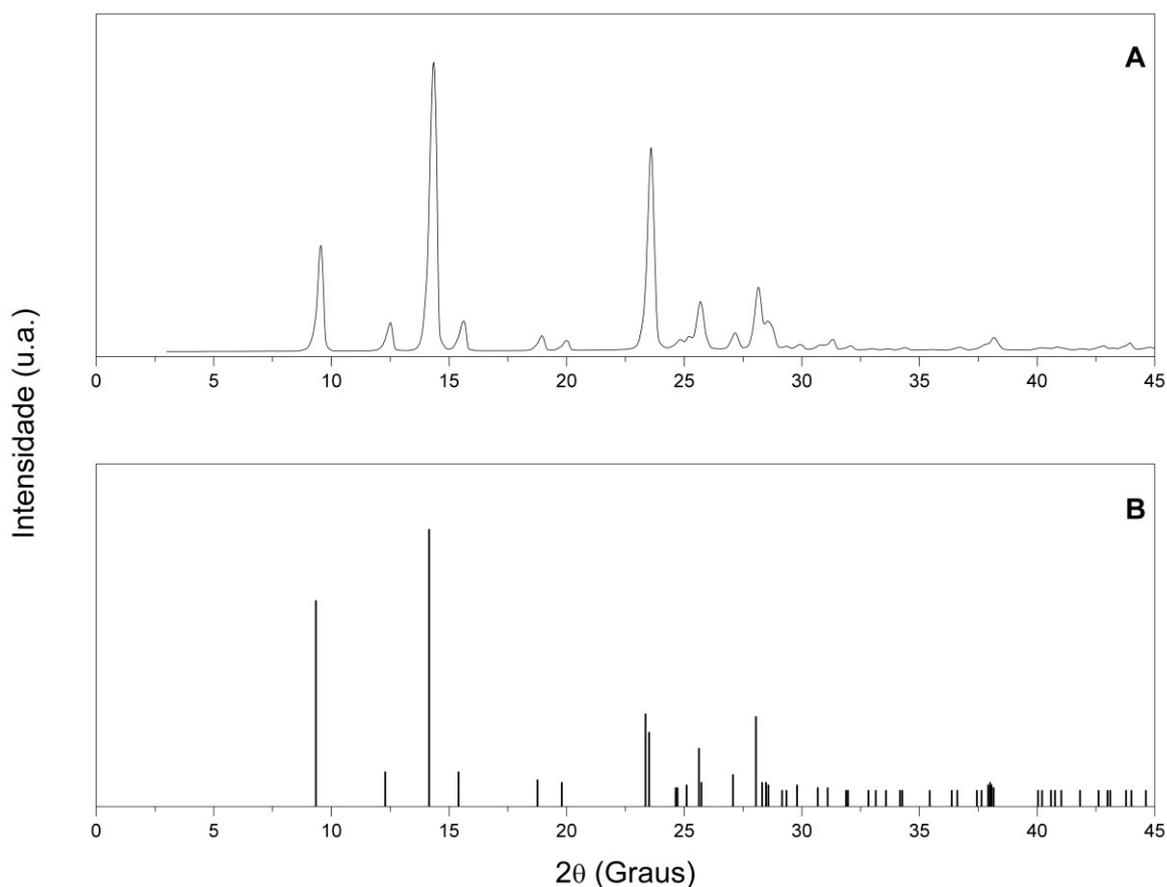
5.1 Caracterização do quelato

5.1.1 DIFRATOMETRIA DE RAIOS X

Em virtude de não existir cartas nos bancos de dados referentes aos íons metálicos ligados ao agente quelante 8-HQ, não é possível indexá-las a uma carta cristalográfica. Contudo, é possível comparar o difratograma dos quelatos obtidos de maneira simultânea e individual com o da 8-HQ para analisar possíveis alterações e se ocorreu a quelação.

A Figura 8 apresenta o difratograma da 8-HQ, indexado à ficha cristalográfica JCPDS nº 00-039-1857. De fórmula molecular C_9H_7NO , sistema ortorrômbico de grupo espacial $Fdd2$ de número 43 com $a = 25.053$, $b = 28.799$ e $c = 3.8597$.

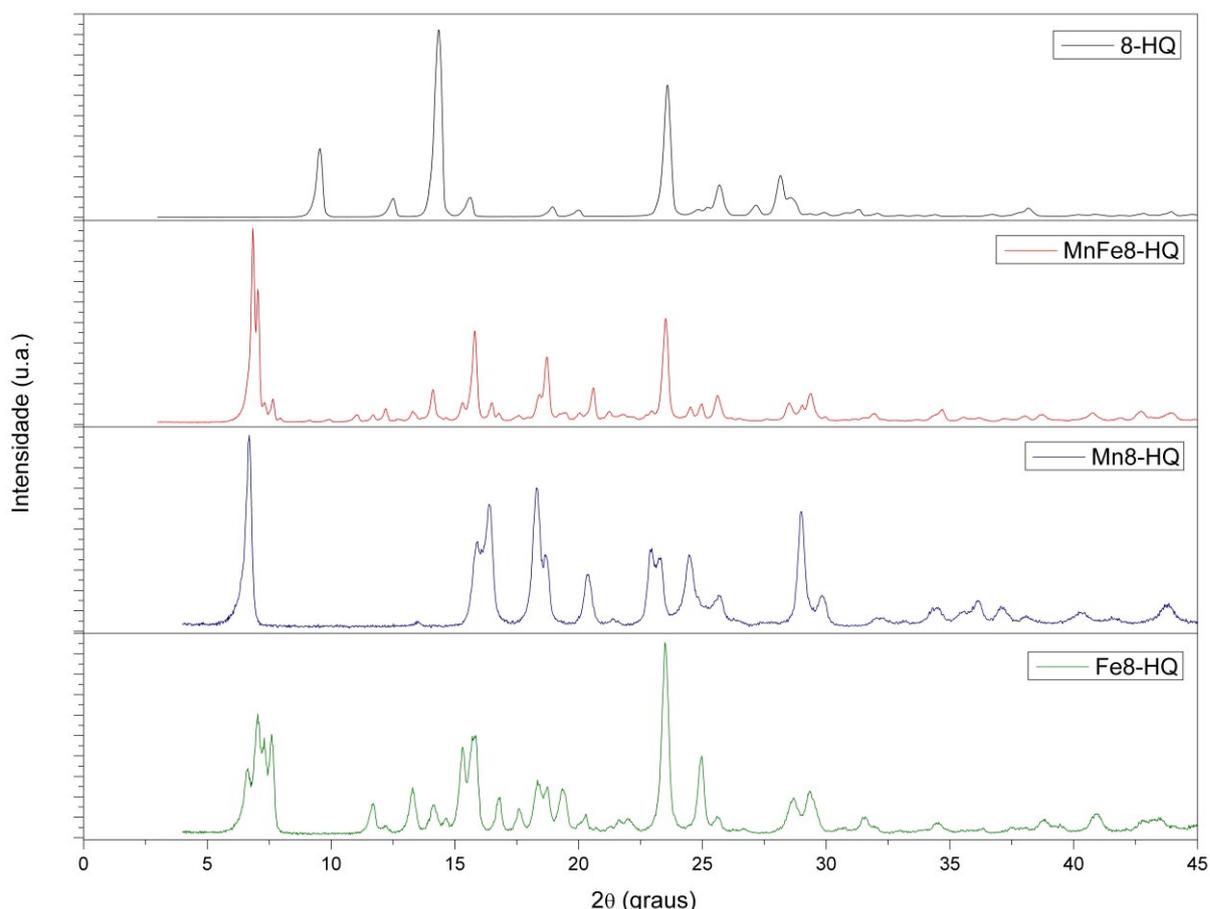
Figura 8 - (A) Difratograma de raios X da 8-HQ e (B) carta cristalográfica da 8-HQ.



Fonte: O autor.

O difratograma da 8-HQ e das amostras MnFe8-HQ, Mn8-HQ Fe8-HQ estão apresentados na Figura 9, para uma melhor comparação.

Figura 9 - Difratograma de raios X da 8-HQ e amostras sintetizadas.



Fonte: O autor (8-HQ e MnFe8-HQ), Paula Gonçalves Patto Dos Santos (ICA) (2019) (Mn8-HQ) e Camila De Oliveira Mazetto (ICA) (2019) (Fe8-HQ).

Observa-se uma diferença na localização do primeiro pico quando se compara o difratograma da 8-HQ com o difratograma das demais amostras. É possível perceber o desaparecimento ou surgimento de picos, especialmente em ângulos menores que o primeiro pico da 8-HQ ($9,6^\circ$ (2θ)). Esse deslocamento do primeiro pico é característico dos complexos metálicos com a 8-HQ, situação que também foi verificada em outros trabalhos relatados na literatura. Geron (2018), obteve difratogramas semelhantes na síntese de quelatos mistos de manganês e cério. Favero (2018), também apresentou difratogramas com ângulos menores que o primeiro pico da 8-HQ na síntese de complexos de zinco.

Analisando-se os difratogramas dos quelatos, observa-se que na amostra dos metais sintetizados individualmente, ocorreu a formação de novos picos em $6,66^\circ$ (2θ)

para o quelato de manganês e em 6,59; 6,96; 7,30 e 7,62° (2θ) para o quelato de ferro. Essa alteração na localização dos picos sugere a formação dos quelatos de Mn(8-HQ)₂ e Fe(8-HQ)₃ (ZOREL, et.al., 1998; RETIZLAF, 2019).

Na tabela 2 estão apresentados os dados de intensidade relativa dos picos identificados no difratograma de cada amostra, para melhor visualizar em que região estão os picos da amostra MnFe8-HQ e compará-los com os picos presentes na 8-HQ e nas amostras sintetizadas de forma individual.

Tabela 2 - Dados de intensidade relativa dos difratogramas.

2θ (Graus)	8-HQ Ir (%)	MnFe8-HQ Ir (%)	Mn8-HQ Ir (%)	Fe8-HQ Ir (%)
		6,88	100,00	6,59 35,54
		7,02	68,92	6,96 63,56
0 à 10	9,61 36,62	7,25	11,40	6,66 100,00 7,30 51,32
		7,64	12,83	7,62 53,10
				11,69 17,48
		12,2	8,14	13,31 25,7
		13,31	6,83	14,14 16,99
	12,57 10,05	14,09	17,58	15,89 45,86 14,64 10,16
	14,36 100,00	15,29	11,11	16,38 64,52 15,29 46,52
10 à 20	15,49 10,95	15,80	47,64	18,29 73,12 15,75 52,44
	18,94 5,71	16,49	10,94	18,66 38,95 16,77 20,81
	20,01 3,88	16,77	5,87	17,60 14,97
		18,43	15,25	18,34 29,47
		18,66	34,40	18,71 25,95
				19,31 25,18
	23,51 70,50	20,60	18,69	20,33 12,18
	24,77 4,48	23,51	53,91	20,38 28,87 21,66 9,28
	25,16 5,54	24,50	8,76	22,90 42,15 21,99 9,81
20 à 30	25,75 17,45	24,94	10,49	23,27 37,45 23,51 100,00
	27,10 8,69	25,64	14,66	24,50 38,95 24,99 42,09
	28,08 22,37	28,50	11,03	25,64 18,60 25,59 10,93
	28,53 10,89	29,00	9,90	29,00 61,15 28,69 20,51

			29,38	15,68	29,80	18,22	29,33	23,93
	31,31	4,53	34,69	7,74	35,65	10,35	31,55	10,65
30 à 45	38,22	5,08	40,74	5,70	36,14	15,93	34,51	7,95
			42,68	6,72	37,06	12,95	38,85	9,61
			43,97	5,84	40,27	10,02	40,88	12,32
					43,71	14,39		

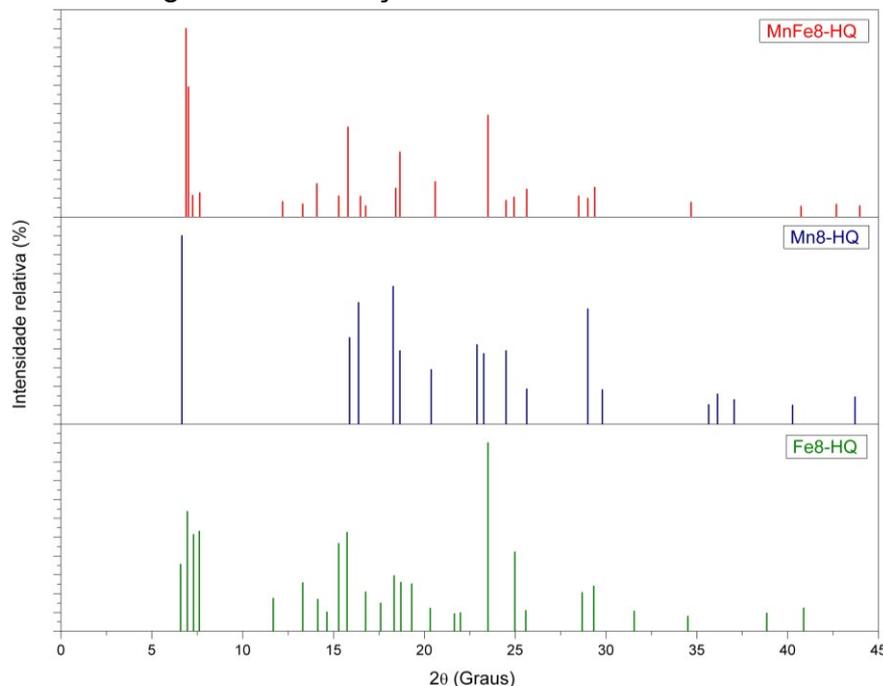
Fonte: O autor.

Para a amostra MnFe8-HQ, houve a formação de novos picos em 6,88; 7,02; 7,25 e 7,64° (2 θ) que estão associados aos quelatos de ferro e manganês pois esses também apresentam picos nas regiões de 6,50 a 7,00° (2 θ). O pico mais intenso da amostra MnFe8-HQ está em 6,88° (2 θ) seguido pelo segundo pico mais intenso em 7,02° (2 θ).

Além desses picos, é possível observar um pico em 15,29; 15,80; 16,77; 13,31 e 23,51° (2 θ) na amostra MnFe8-HQ referente ao quelato de ferro e em 16,49; 18,66; 24,50; 25,64 e 29,00° (2 θ) referente ao quelato de manganês.

Na Figura 10 é possível observar o pico de cada amostra dos quelatos com sua relativa intensidade.

Figura 10 - Difratomogramas em função da intensidade relativa de cada amostra.



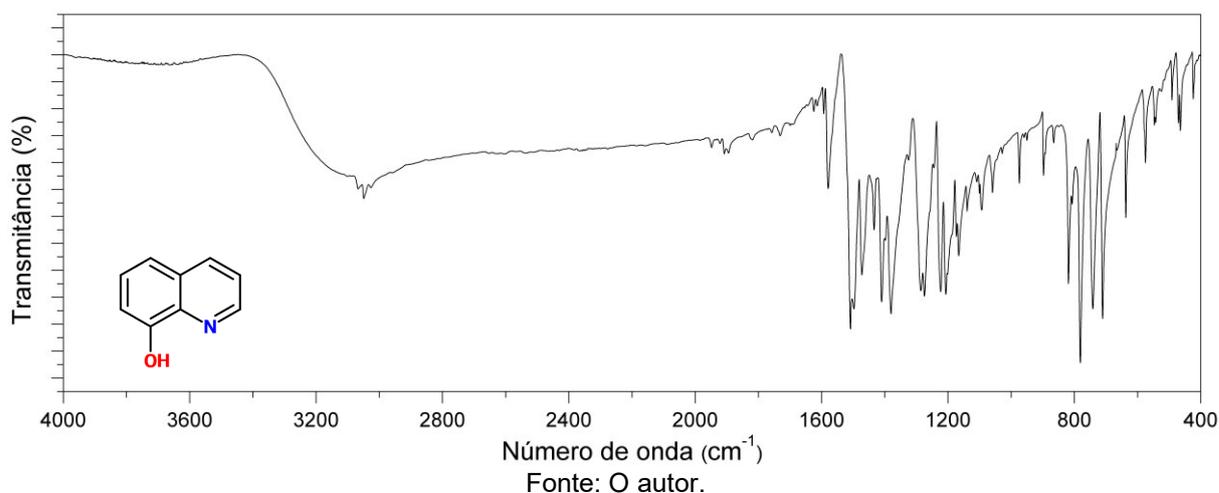
Fonte: O autor.

5.1.2 ESPECTROSCOPIA DE ABSORÇÃO NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO COM TRANSFORMADA DE FOURIER (FTIR)

A Figura 11 representa o espectro de absorção na região do infravermelho para a 8-HQ na região de 4000 a 400 cm^{-1} .

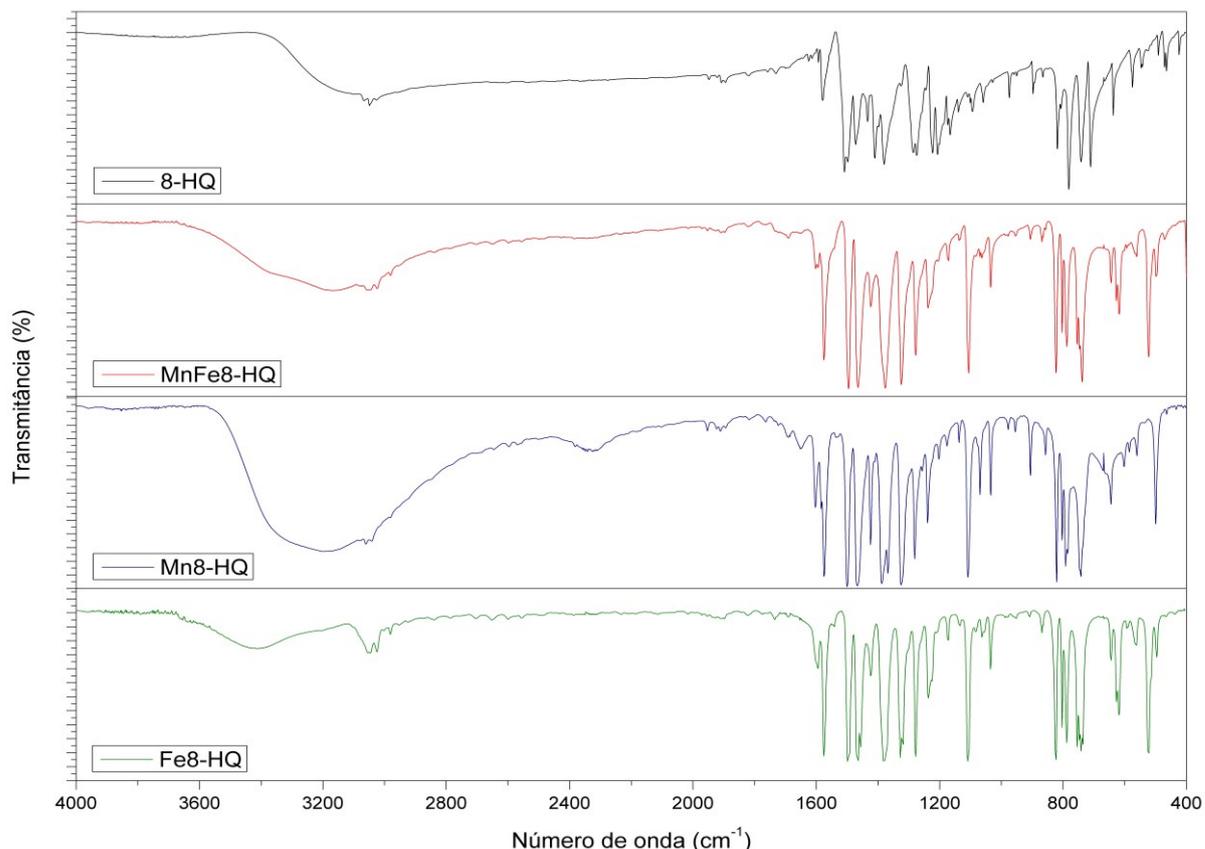
As bandas presentes na região entre 3500 e 2000 cm^{-1} correspondem à deformação axial da ligação O-H e deformação axial da ligação C-H no anel aromático. A região entre 2000 e 1430 cm^{-1} refere-se à vibração da ligação C=C do aromático e deformações axiais do anel para C-N e C-C. A região entre 1400 e 1370 cm^{-1} indica a deformação angular da ligação O-H. A região entre 1230 e 600 cm^{-1} refere-se à vibração das ligações C-H, O-H e C-C. E a região entre 600-400 cm^{-1} representa a vibração do oxigênio e nitrogênio (FONSECA, et al., 1996).

Figura 11 – Espectro de absorção no infravermelho da 8-HQ.



Comparando-se o espectro da 8-HQ apresentado na Figura 11, da amostra MnFe8-HQ e dos quelatos de Fe e Mn sintetizados separadamente com 8-HQ (Figura 12) podemos obter importantes informações referentes às mudanças presentes, principalmente na região que há a ligação entre o metal e o ligante.

Figura 12 - Espectro de absorção no infravermelho da 8-HQ e amostras sintetizadas.



Fonte: O autor (8-HQ e MnFe8-HQ), Paula Gonçalves Patto Dos Santos (ICA) (2019) (Mn8-HQ) e Camila De Oliveira Mazetto (ICA) (2019) (Fe8-HQ).

A Tabela 3 apresenta as bandas observadas nos espectros e suas referidas atribuições. A maior parte das bandas destacadas por Magee e Gordon (1963) e Shabaka, et.al. (1990) estão presentes nos espectros, sugerindo que houve a complexação dos metais com a 8-HQ.

Tabela 3 - Atribuições das bandas de FTIR.

8-HQ	MnFe8-HQ	Mn8-HQ	Fe8-HQ	Atribuição
1817	1821	1814	1823	C=O
1728	-	-	-	C=O
-	1690	-	1689	C=O
1623	-	-	-	C=N Estiramento
1588	-	-	-	C=C Estiramento
-	1597	1600	1597	C=C Estiramento
1576	1575	1572	1575	C=C Estiramento

1510	-	-	-	C=C Estiramento
1500	1496	1500	1497	C=C Estiramento
1472	1463	1466	1463	C=C Estiramento
1433	1423	1426	1423	C=C Estiramento
1406	-	-	-	C=C Estiramento
1382	1376	1386	1379	C-H
-	1322	1321	1321	C-N
1286	-	-	-	C=C Estiramento
1274	1278	1278	1278	C=C Estiramento
-	1235	1235	-	C-N
1227	1224	-	1229	C-N
1204	1206	1202	-	C-C
1165	1170	1173	1172	O-H Deformação Angular
1092	1104	1106	1102	C-O Estiramento
1056	1060	1068	1060	O-H Deformação Angular
-	1032	1032	1033	O-H Deformação Angular
-	-	977	-	C-H
-	952	952	952	C-C
-	905	905	906	C-H
894	-	-	-	C-H
866	865	854	868	C-H Deformação fora do plano.
816	821	818	822	C-C
781	785	789	789	C-H Deformação fora do plano.
738	735	735	743	C-H Deformação fora do plano.
707	-	-	-	C-H Deformação fora do plano.
-	644	643	644	C-H Deformação fora do plano.
-	618	-	620	C-H Deformação fora do plano.

634	-	-	-	C-H Deformação fora do plano.
-	-	603	-	C-H Deformação fora do plano.
-	-	587	591	
572	562	559	563	
544	-	-	-	
-	521	-	521	M-O
-	496	500	496	M-O
486	-	-	-	
467	470	-	465	
-	-	-	436	
424	-	-	-	

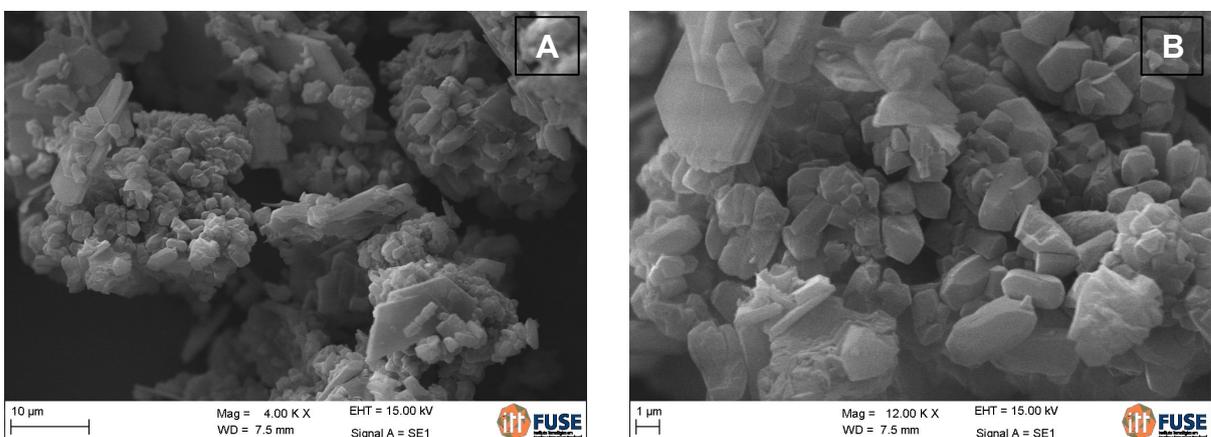
Fonte: Adaptado de SHABAKA, et.al., 1990; RETIZLAF, 2019.

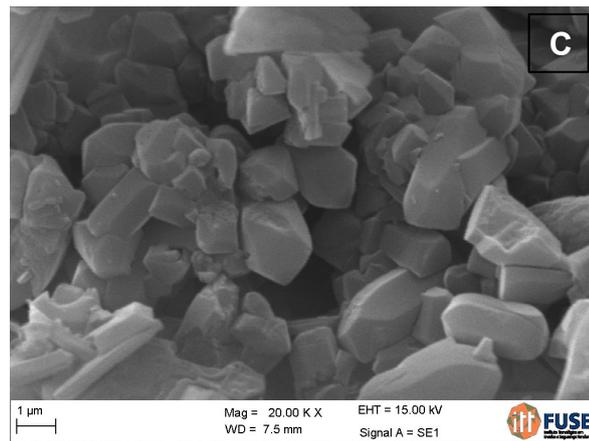
5.1.3 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA COM ESPECTROSCOPIA DE DISPERSÃO DE RAIOS X (MEV/EDS)

5.1.3.1 Microscopia eletrônica de varredura

A Figura 13 apresenta as imagens de MEV do quelato, com ampliações de 4kx (A), 12 kx (B) e 20 kx (C).

Figura 13 – Micrografias eletrônicas de varredura da amostra MnFe8-HQ.



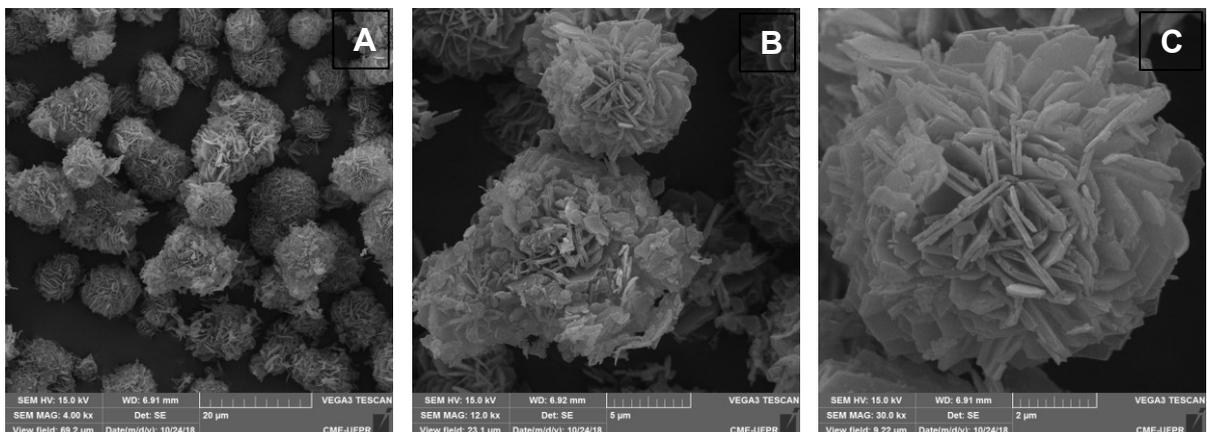


Fonte: O autor.

Ao analisar as imagens de MEV da amostra MnFe8-HQ é possível observar duas morfologias. Há a predominância de aglomerados de pequenas partículas, com arestas bem definidas, mas sem a formação de uma única estrutura específica. Também há a presença de uma estrutura lamelar, semelhante a folhas retangulares.

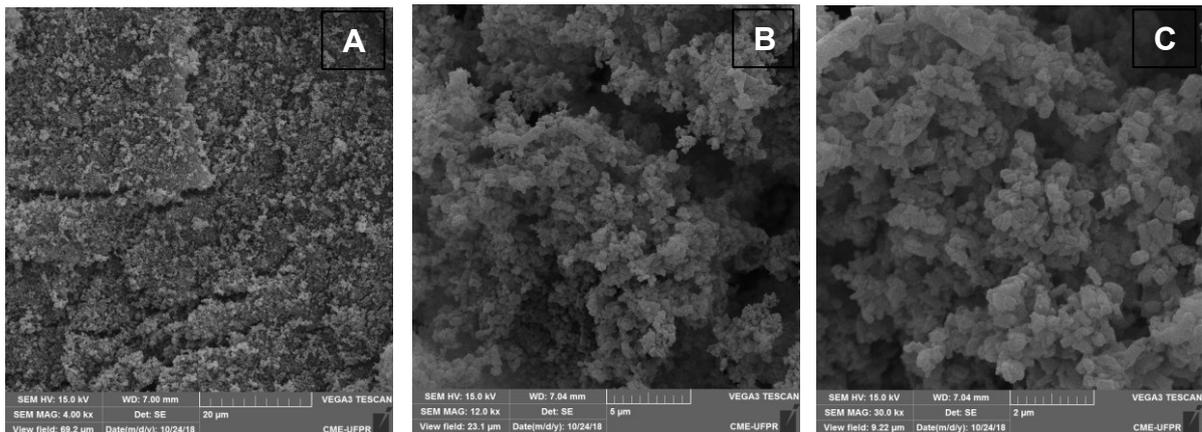
Ao comparar as imagens de MEV da amostra MnFe8-HQ, sintetizada de forma simultânea, com as amostras dos quelatos Mn8-HQ e Fe8-HQ sintetizados de forma individual, é possível observar algumas semelhanças. A Figura 14 apresenta as imagens de MEV da amostra Mn8-HQ com ampliações de 4 kx (A), 12 kx (B) e 30 kx (C) e a Figura 15 apresenta as imagens de MEV da amostra Fe8-HQ nessas mesmas ampliações.

Figura 14 - Micrografias eletrônicas de varredura da amostra Mn8-HQ.



Fonte: Paula Gonçalves Patto Dos Santos (ICA) (2019)

Figura 15 - Micrografias eletrônicas de varredura da amostra Fe8-HQ.



Fonte: Camila De Oliveira Mazetto (ICA) (2019).

A amostra Mn8-HQ apresenta uma estrutura única, que se assemelha à conformação de uma flor, formada por uma estrutura lamelar de folhas retangulares definidas. Já a amostra Fe8-HQ apresenta estrutura em forma de aglomerado de pequenas partículas.

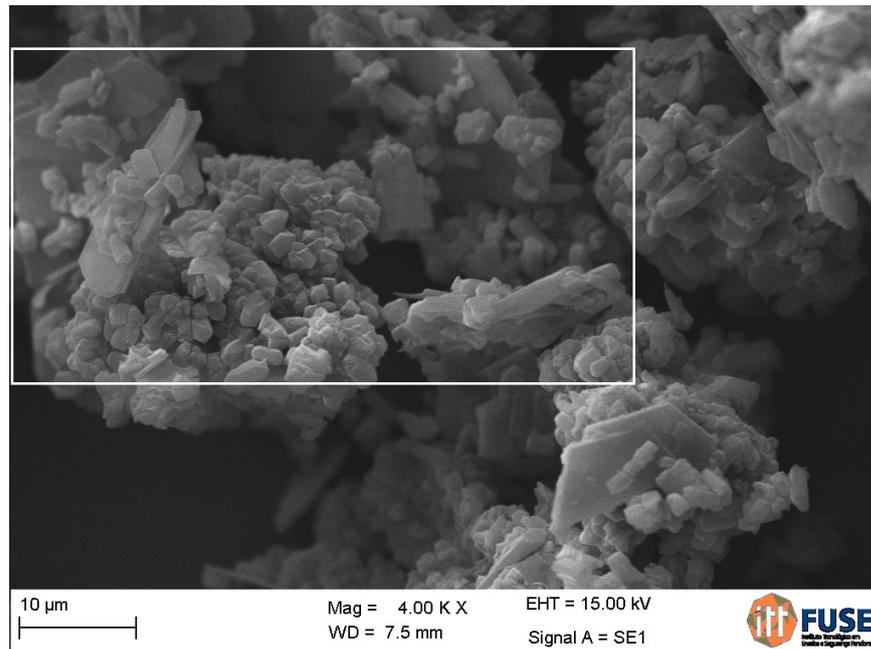
Ao comparar as amostras dos quelatos, verificou-se que há a formação de estruturas distintas, com características individuais. Além disso, é possível verificar na amostra MnFe-8HQ a presença de estruturas semelhantes às estruturas observadas nas amostras Mn8-HQ e Fe8-HQ, sugerindo então, a formação dos quelatos.

5.1.3.2 Espectroscopia de Dispersão de Raios X

Com a análise de EDS foi possível ter uma ideia da composição bem como da porcentagem de cada elemento localizado na área analisada da amostra MnFe8-HQ (Figura 16). Por ser uma análise pontual e com limitações para identificar elementos leves, pode acontecer de alguns elementos não serem detectados. Foi o caso do nitrogênio e hidrogênio, elementos que compõem a amostra, mas que não apareceram na análise de EDS.

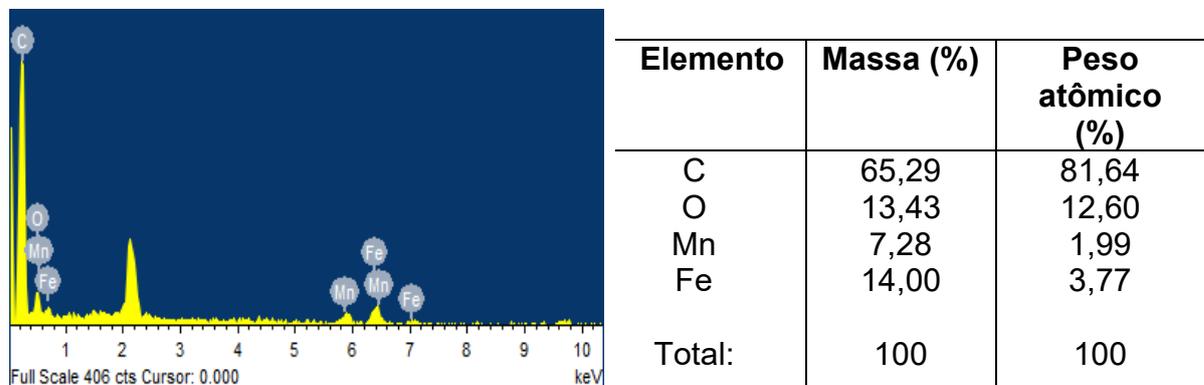
O carbono está presente em maior quantidade, seguido do oxigênio, ferro e manganês (Figura 17). Como a proporção de Fe:Mn na ferrita é de 2:1, considerou-se essa estequiometria para os cálculos da síntese. Por esse motivo, observa-se que a quantidade de Fe na área analisada é aproximadamente o dobro da quantidade de Mn.

Figura 16 – Área analisada da amostra MnFe8-HQ.



Fonte: O autor.

Figura 17 – Espectro de dispersão de raios X e composição elementar semiquantitativa da área da amostra MnFe8-HQ.



Fonte: O autor.

5.2 Estudo do comportamento térmico

5.2.1 ANÁLISE TÉRMICA

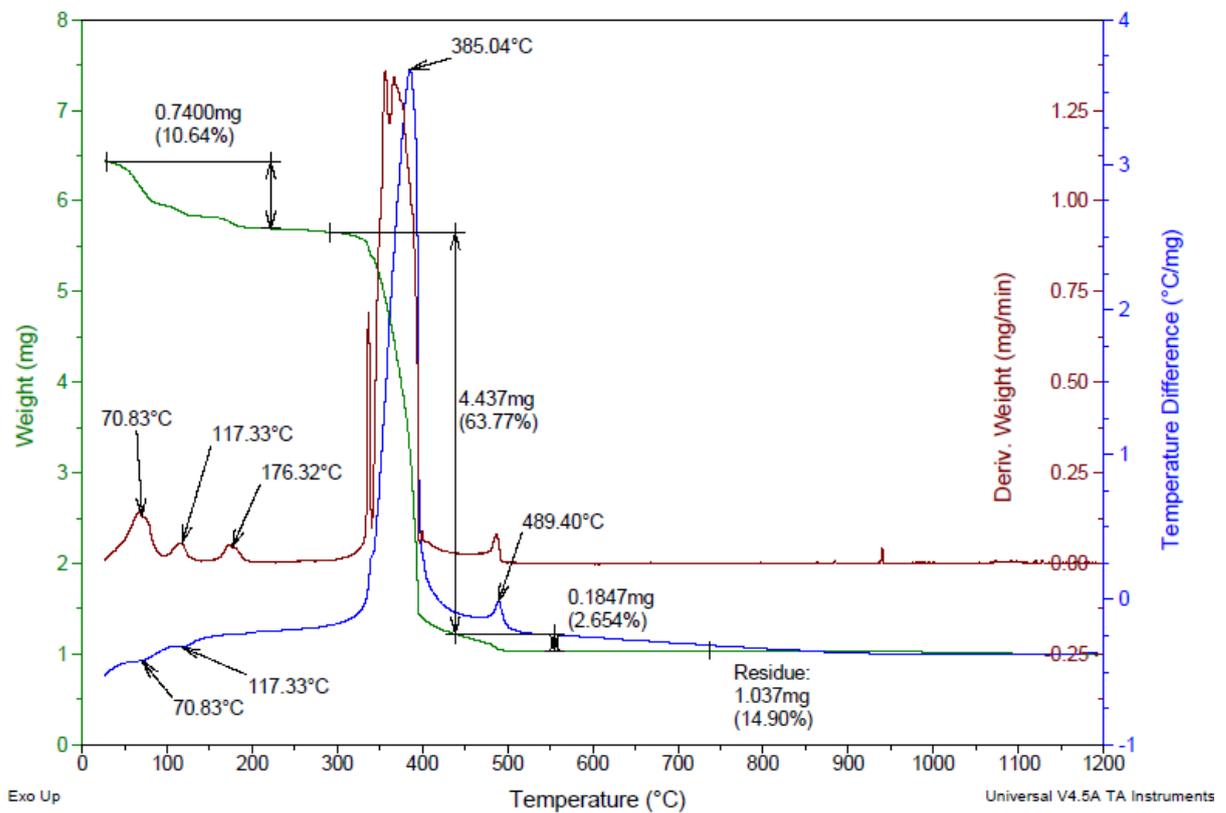
A Figura 18 apresenta as curvas TGA, DTA e DTG, referentes ao comportamento térmico do quelato MnFe8-HQ em atmosfera de ar sintético com razão de aquecimento de $10\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$.

Observa-se que na faixa de 28,86 a 221,69 °C ocorre o primeiro evento de perda de massa, com uma perda de 0,7400 mg ou 10,64%. Esse evento será tratado como única etapa pelo fato de serem etapas consecutivas, o que dificulta analisar de forma separada. A curva DTA apresenta dois picos endotérmicos, em 73,09 e 117,33 °C, sendo mais bem observados na curva DTG. Refere-se à desidratação do composto, com perda de 5,4 mol de água ligada e também adsorvida pelo complexo (BEDIN, 2014; RETIZLAF, 2019).

Verifica-se na curva DTG, que na faixa de temperatura entre 158,17 °C a 194,47 °C ocorre um evento que não pode ser visualizado somente pela TG. Com pico em 176,32 °C percebe-se um sinal que pode ser atribuído a uma etapa de sublimação da 8-HQ, visto que, não há pico na DTA referente a este evento (ZOREL, et.al., 1998).

A segunda etapa ocorre entre 292,02 e 438,36 °C com uma perda de 4,437 mg ou 63,77% atribuído à decomposição oxidativa do composto e apresenta um pico exotérmico em 385,04 °C na DTA. Entretanto, fica visível pela curva DTG a presença de mais de uma reação de decomposição (BEDIN, 2014; RETIZLAF, 2019).

Figura 18 - Comportamento térmico da amostra MnFe8-HQ em ar sintético.



Fonte: O autor.

A terceira etapa ocorre entre 438,36 e 557,46 °C com perda de 0,1847 mg ou 2,65%, indicando decomposição oxidativa do composto, com pico exotérmico na DTA em 489,40 °C e resíduo final de 14,90% (BEDIN, 2014; RETIZLAF, 2019).

A Tabela 4 apresenta as variações de massa observadas na curva TGA, bem como os eventos observados na curva DTA para a amostra MnFe8-HQ.

Tabela 4 - Resultados obtidos através das curvas TGA, DTG e DTA.

Massa inicial (mg)	Etapa	TGA Δm (mg)	T (°C)	DTA	
				Endo (°C)	Exo (°C)
6,9580	1	-1.263	28,86 – 221,69	70,83 117,33	
	2	-4,477	292,02 – 438,36		385,04
	3	-0,185	438,36 – 557,46		489,40

Fonte: O autor.

5.3 Caracterização do óxido após calcinação

5.3.1 DIFRATOMETRIA DE RAIOS X E REFINAMENTO PELO MÉTODO DE RIETVELD

Os óxidos obtidos após a calcinação foram caracterizados por difratometria de raios X para determinação das fases formadas e tamanho de cristalito. Foi utilizado o programa *Search Match* para análise de fases e todas as cartas cristalográficas foram obtidas no banco de dados ICSD (*INORGANIC CRYSTAL STRUCTURE DATABASE*) com radiação $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$). Todas as amostras calcinadas apresentaram mais de uma fase e sobreposição de picos.

A ferrita de manganês se cristaliza na estrutura de espinélio misto e para que isso ocorra, o íon de manganês deve encontrar-se com valência 2+ e o íon de ferro, com valência 3+, em ambos os sítios tetraédricos e octaédricos da rede cristalina. No entanto, o manganês e o ferro se encontram mais estáveis na forma Mn^{3+} e Fe^{3+} dos óxidos Mn_2O_3 e Fe_2O_3 . À temperaturas elevadas, a tendência é que ocorra a mudança do estado 2+ para 3+, tanto para o Fe^{+2} quanto para o Mn^{+2} . O que justifica o fato de, na maioria das fases presentes, o manganês e o ferro encontrarem-se com valência

+3. Isso implica no excesso de íons Fe^{3+} nos sítios tetraédricos ou octaédricos, que migram para fora do espinélio e segregam formando a fase $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (PAIVA, et.al., 2008; LUNGU, et.al., 2015).

A sobreposição dos picos se dá devido à proximidade entre as distâncias interplanares. A distância interplanar é a distância entre dois planos paralelos do retículo cristalino. É representada pela letra d e medida em Ångström, Å (10^{-8} cm) (ALVES, et.al., 2000; JUNIOR, et.al., 2008).

Lungu, et.al. (2015), sintetizou ferrita de manganês pelo método de coprecipitação, calcinando o material a 900°C por 4 horas e obteve quatro diferentes fases: MnFe_2O_4 , FeMnO_3 , Fe_2O_3 e Mn_2O_7 e atribuiu isso à instabilidade da MnFe_2O_4 à altas temperaturas, onde os íons de Mn^{2+} oxidam e formam Mn^{3+} , levando à dissociação da MnFe_2O_4 e formando outras fases.

Paiva et.al. (2008), sintetizou ferrita de manganês-zinco e obteve a ferrita como fase majoritária e a hematita (Fe_2O_3) como fase secundária em duas, de suas três amostras. Paiva atribuiu isso à presença de Fe^{2+} , que, ao se oxidar junto com o Mn^{2+} favoreceu a presença da segunda fase.

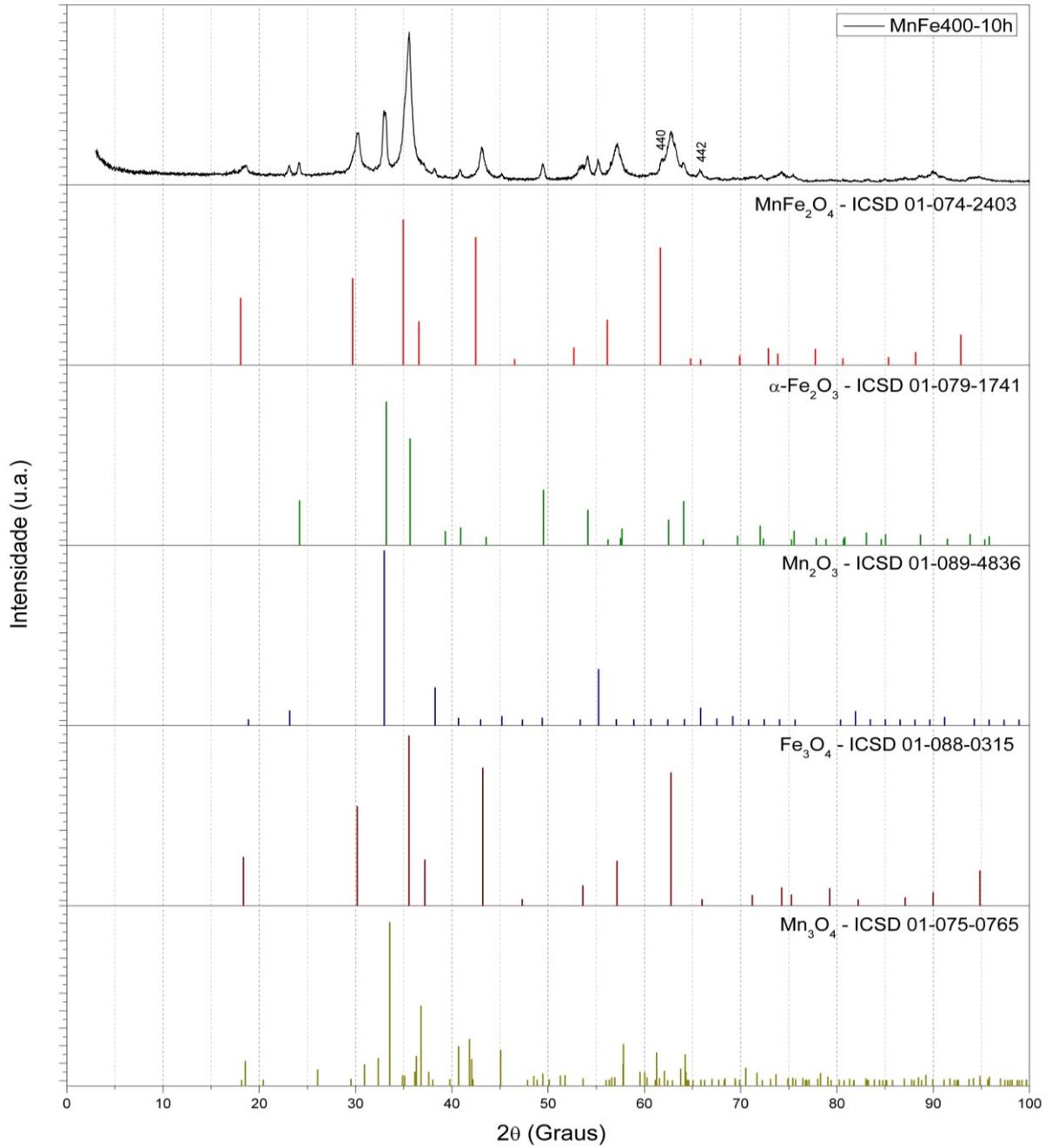
5.3.1.1 Amostra MnFe400-10h

A amostra MnFe400-10h (Figura 19) apresentou cinco fases sendo Mn_3O_4 a fase majoritária compondo cerca de 60% da amostra segundo dados do refinamento. A fase esperada, MnFe_2O_4 [440], [442] está identificada no difratograma e compõe 8,60% da amostra.

O Quadro 3 apresenta cada fase presente na amostra com seu sistema cristalino e grupo espacial.

A tabela 5 apresenta os ângulos 2θ onde ocorreu sobreposição dos picos das fases, bem como, os índices de Miller e a distância interplanar, que apresentou o mesmo valor ou valores muito próximos para as fases em que ocorreu sobreposição, de acordo com o relatado na literatura.

Figura 19 - Difratoograma de raios X da amostra MnFe400-10h juntamente com as cartas cristalográficas de cada fase presente na amostra.



Fonte: O autor.

Quadro 3 - Características das fases presentes na amostra MnFe400-10h.

Fase	Sistema cristalino	Grupo espacial
MnFe ₂ O ₄	Cúbico tipo espinélio	F d -3 m S
α-Fe ₂ O ₃	Trigonal	R -3 c H
Mn ₂ O ₃	Cúbico	I a -3
Fe ₃ O ₄	Cúbico	F d -3 m Z
Mn ₃ O ₄	Ortorrômico	P b c m

Fonte: O autor. Dados obtidos do banco de estruturas cristalinas ICSD.

Tabela 5 - Distância interplanar de ângulos 2θ que apresentaram sobreposição na amostra MnFe400-10h.

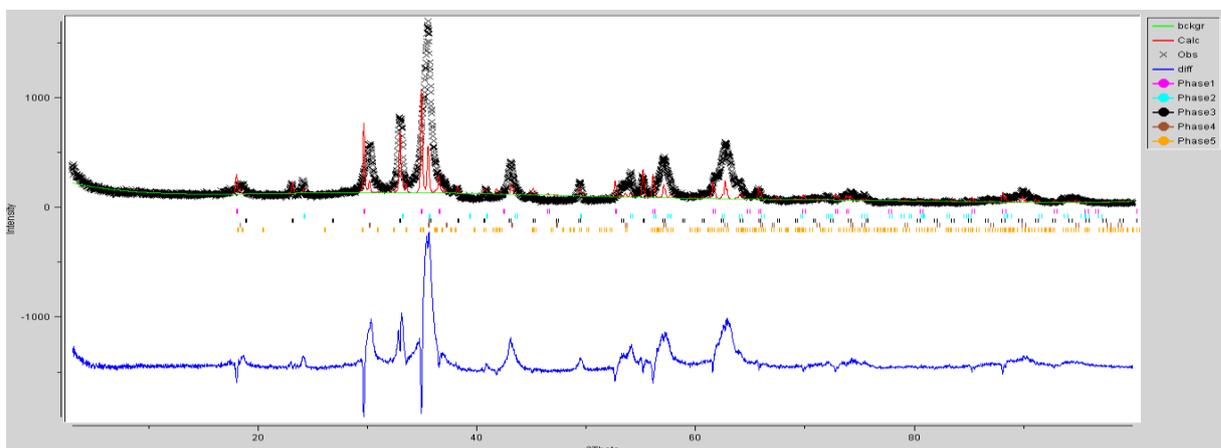
2θ (Graus)	Fase	Índices de Miller			Distância interplanar (Å)
		h	k	l	
35,55	Fe ₃ O ₄	1	1	3	2,52
	α-Fe ₂ O ₃	1	1	0	2,52
	Mn ₂ O ₃	3	1	2	2,51
49,50	α-Fe ₂ O ₃	0	2	4	1,84
	Mn ₂ O ₃	3	1	4	1,84
	Mn ₃ O ₄	1	1	4	1,84
57,15	Fe ₃ O ₄	1	1	5	1,61
	Mn ₂ O ₃	4	3	3	1,61
61,68	MnFe ₂ O ₄	4	4	0	1,50
	Mn ₃ O ₄	0	4	5	1,51
64,22	Mn ₂ O ₃	5	4	1	1,45
	Mn ₃ O ₄	0	6	3	1,45
65,80	MnFe ₂ O ₄	4	4	2	1,42
	Mn ₂ O ₃	1	2	5	1,42
	Fe ₃ O ₄	1	3	5	1,42

	Mn ₃ O ₄	1	6	1	1,42
74,20	Fe ₃ O ₄	3	5	3	1,28
	Mn ₃ O ₄	2	0	4	1,28
75,50	Fe ₃ O ₄	2	2	6	1,26
	α-Fe ₂ O ₃	2	2	0	1,26
	Mn ₂ O ₃	6	2	4	1,26
	Mn ₃ O ₄	2	3	3	1,26
84,97	α-Fe ₂ O ₃	1	3	4	1,14
	Mn ₂ O ₃	2	8	0	1,14
	Mn ₃ O ₄	0	8	3	1,14
86,98	Fe ₃ O ₄	2	4	6	1,12
	Mn ₃ O ₄	2	5	3	1,12
88,61	α-Fe ₂ O ₃	2	2	6	1,10
	Mn ₃ O ₄	1	8	2	1,10

Fonte: O autor. Dados obtidos do banco de estruturas cristalinas ICSD.

Índices no início do refinamento: $R_{\text{Bragg}} = 82,16\%$; $R_{\text{wp}} = 45,50\%$; $R_{\text{exp}} = 8,42\%$; $\chi^2 = 29,23$ e $S = 5,41$.

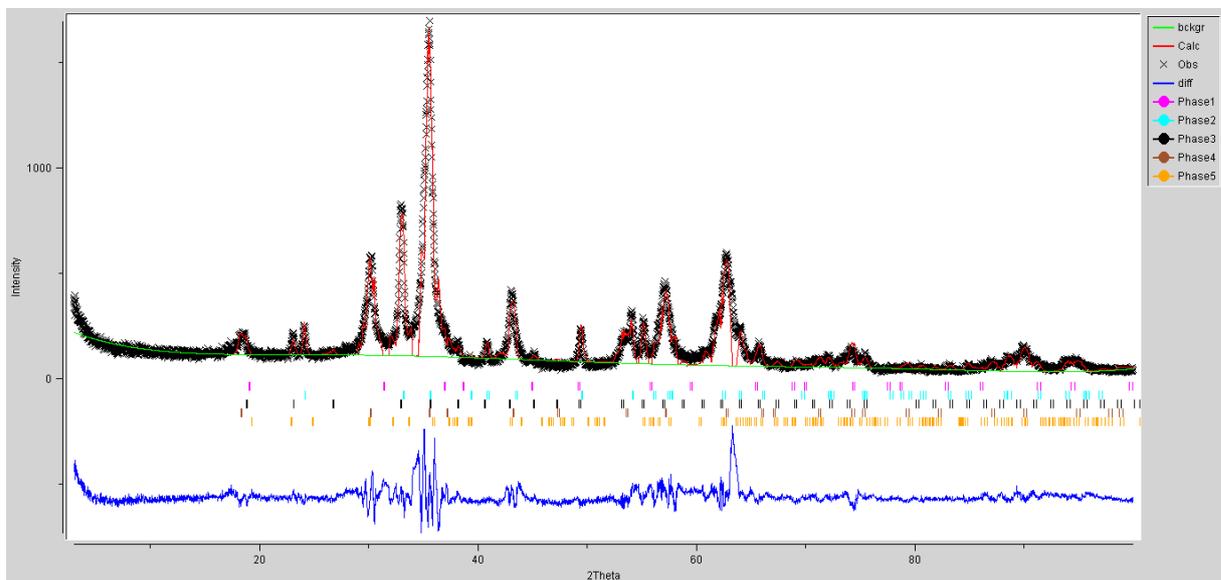
Figura 20 - Início do refinamento de Rietveld para a amostra MnFe400-10h.



Fonte: O autor.

Índices finais de refinamento: $R_{\text{Bragg}} = 79,39\%$; $R_{\text{wp}} = 20,17\%$; $R_{\text{exp}} = 8,33\%$; $\chi^2 = 5,85$ e $S = 2,42$. Percebe-se que o R_{Bragg} ainda apresenta um valor elevado, indicando que há significativa diferença entre a intensidade do padrão calculado e do observado, o que é coerente com o difratograma, que apresenta picos relativamente largos (baixa cristalinidade) e o método de Rietveld é indicado para refinamento de estruturas cristalinas. Apesar de o valor de R_{wp} ter diminuído com o refinamento, ainda ficou distante do valor esperado (R_{exp}).

Figura 21 - Gráfico de Rietveld após refinamento da amostra MnFe400-10h.



Fonte: O autor.

A Tabela 6 apresenta a porcentagem de cada fase na amostra e o desvio padrão, que indica o quanto um conjunto de dados é uniforme. Quanto mais próximo a zero, mais homogêneo são os dados.

Tabela 6 - Quantidade de cada fase presente na amostra MnFe400-10h.

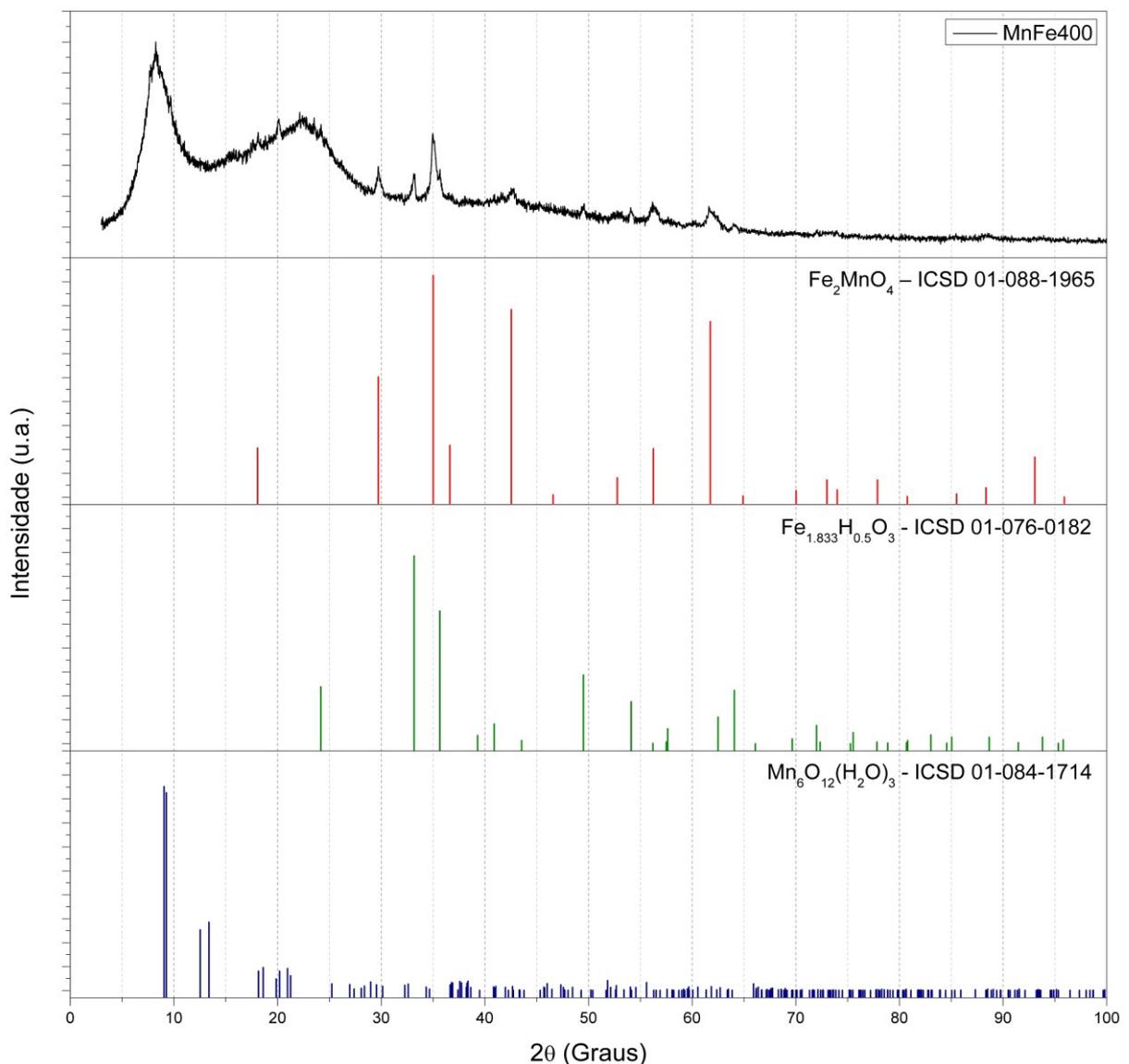
Fase	Fração (%)	Desvio padrão
MnFe₂O₄	8,60	0,18x10⁻²
α-Fe ₂ O ₃	4,01	0,099x10 ⁻²
Mn ₂ O ₃	5,93	0,12x10 ⁻²
Fe ₃ O ₄	20,55	0,19x10 ⁻²
Mn₃O₄	60,82	0,50x10⁻²

Fonte: O autor.

5.3.1.2 Amostra MnFe400

A amostra MnFe400 (Figura 22) apresentou três fases em sua composição. O pico mais intenso encontra-se em $8,42^\circ$ (2θ), entretanto, não foi possível encontrar uma carta cristalográfica relacionada com a composição da amostra para identificá-lo. A análise de EDS apresenta carbono na composição dessa amostra, o que pode justificar a presença desse pico, já que em 400°C ainda podem restar vestígios orgânicos. O difratograma não apresentou picos da fase esperada, MnFe_2O_4 .

Figura 22 – Difratograma de raios X da amostra MnFe400 juntamente com as cartas cristalográficas de cada fase presente na amostra.



Fonte: O autor.

O Quadro 4 apresenta cada fase presente na amostra com seu sistema cristalino e grupo espacial.

Quadro 4 - Características das fases presentes na amostra MnFe400.

Fase	Sistema cristalino	Grupo espacial
Fe_2MnO_4 $((\text{Mn}_{0.6}\text{Fe}_{0.4})(\text{Mn}_{0.4}\text{Fe}_{0.6})\text{O}_4)$	Cúbico	F d -3 m Z
$\text{Fe}_{1.833}\text{H}_{0.5}\text{O}_3$	Trigonal	R -3 c H
$\text{Mn}_6\text{O}_{12}(\text{H}_2\text{O})_3$	Monoclínico	P 1 2/m 1

Fonte: O autor.

A tabela 7 apresenta os ângulos 2θ onde ocorreu sobreposição dos picos das fases.

Tabela 7 - Distância interplanar de ângulos 2θ que apresentaram sobreposição na amostra MnFe400.

2θ (Graus)	Fase	Índices de Miller			Distância interplanar (Å)
		h	k	l	
42,50	Fe_2MnO_4	0	4	0	2,12
	$\text{Mn}_6\text{O}_{12}(\text{H}_2\text{O})_3$	2	0	4	2,12
49,45	$\text{Fe}_{1.833}(\text{OH})_{0.5}\text{O}_{2.5}$	0	2	4	1,84
	$\text{Mn}_6\text{O}_{12}(\text{H}_2\text{O})_3$	5	0	1	1,84
54,15	$\text{Fe}_{1.833}(\text{OH})_{0.5}\text{O}_{2.5}$	1	1	6	1,69
	$\text{Mn}_6\text{O}_{12}(\text{H}_2\text{O})_3$	5	0	3	1,69
56,21	Fe_2MnO_4	1	5	1	1,64
	$\text{Fe}_{1.833}(\text{OH})_{0.5}\text{O}_{2.5}$	2	1	1	1,64
	$\text{Mn}_6\text{O}_{12}(\text{H}_2\text{O})_3$	3	1	4	1,63
61,78	Fe_2MnO_4	0	4	4	1,50
	$\text{Mn}_6\text{O}_{12}(\text{H}_2\text{O})_3$	2	1	5	1,50

64,07	$\text{Fe}_{1.833}(\text{OH})_{0.5}\text{O}_{2.5}$	0	3	0	1,45
	$\text{Mn}_6\text{O}_{12}(\text{H}_2\text{O})_3$	5	1	3	1,45

Fonte: O autor. Dados obtidos do banco de estruturas cristalinas ICSD.

Não foi possível realizar o refinamento para a amostra MnFe400 pois não apresentaria um sentido físico, tendo em vista que o difratograma apresenta baixa cristalinidade (picos largos).

5.3.1.3 Amostra MnFe500

A amostra MnFe500 (Figura 23) apresentou cinco fases sendo $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ a fase majoritária, compondo 38,67% da amostra. O difratograma não apresentou picos da fase esperada, MnFe_2O_4 .

Pode-se observar no difratograma um pico não identificado em $8,25^\circ$ (2θ), onde também não foi possível encontrar uma carta cristalográfica para identificá-lo. Entretanto, a análise de EDS apresenta carbono na composição dessa amostra, o que pode justificar a presença desse pico.

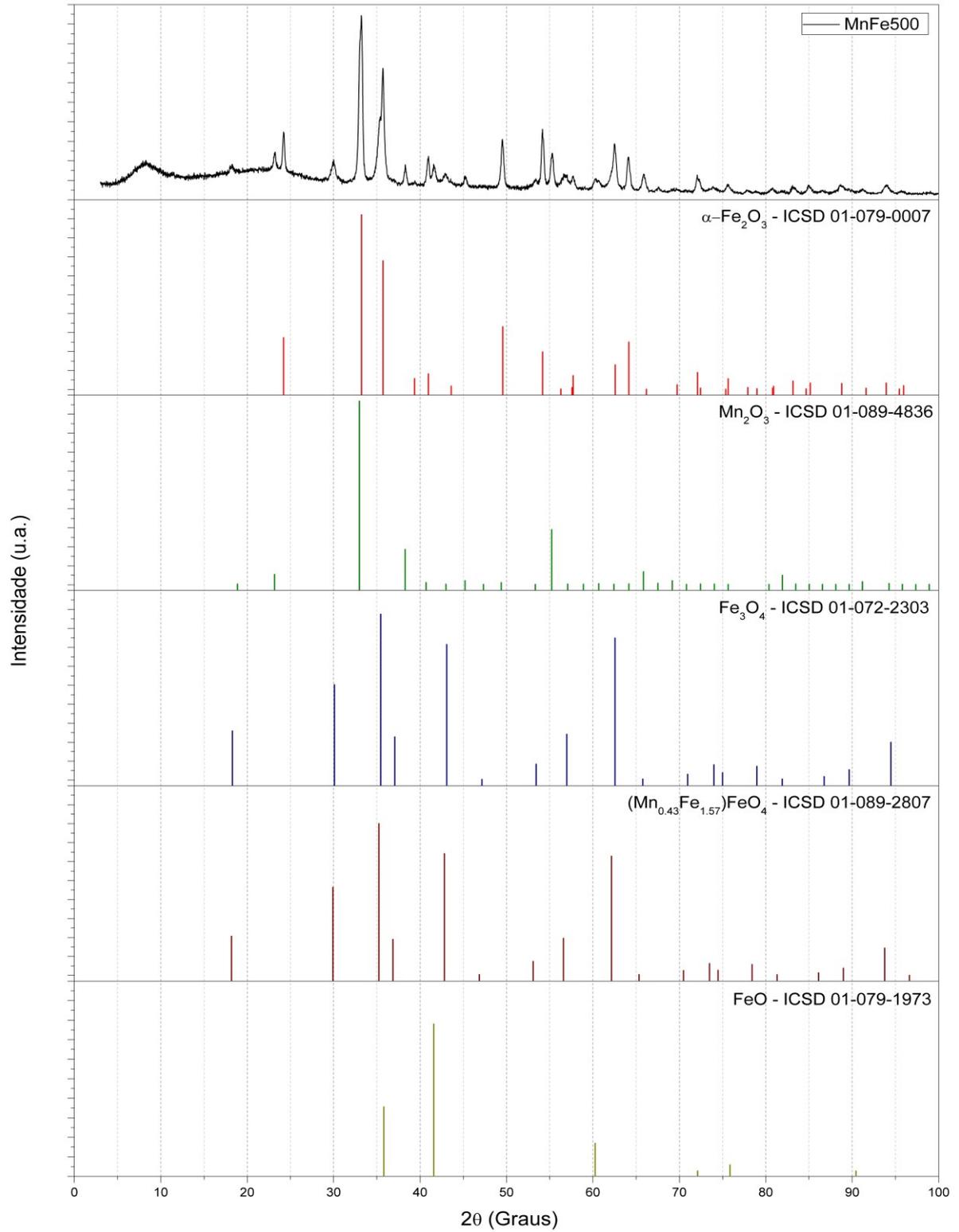
O Quadro 5 apresenta cada fase presente na amostra com seu sistema cristalino e grupo espacial. A Tabela 8 apresenta os ângulos 2θ onde ocorreu sobreposição dos picos das fases.

Quadro 5 - Características das fases presentes na amostra MnFe500.

Fase	Sistema cristalino	Grupo espacial
$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$	Trigonal	R -3 c H
Mn_2O_3	Cúbico	I a - 3
Fe_3O_4	Cúbico	F d -3 m Z
$(\text{Mn}_{0.43}\text{Fe}_{1.57})\text{FeO}_4$	Cúbico	F d -3 m S
FeO	Cúbico	F m -3 m

Fonte: O autor. Dados obtidos do banco de estruturas cristalinas ICSD.

Figura 23 – Difratoograma de raios X da amostra MnFe500 juntamente com as cartas cristalográficas de cada fase presente na amostra.



Fonte: O autor.

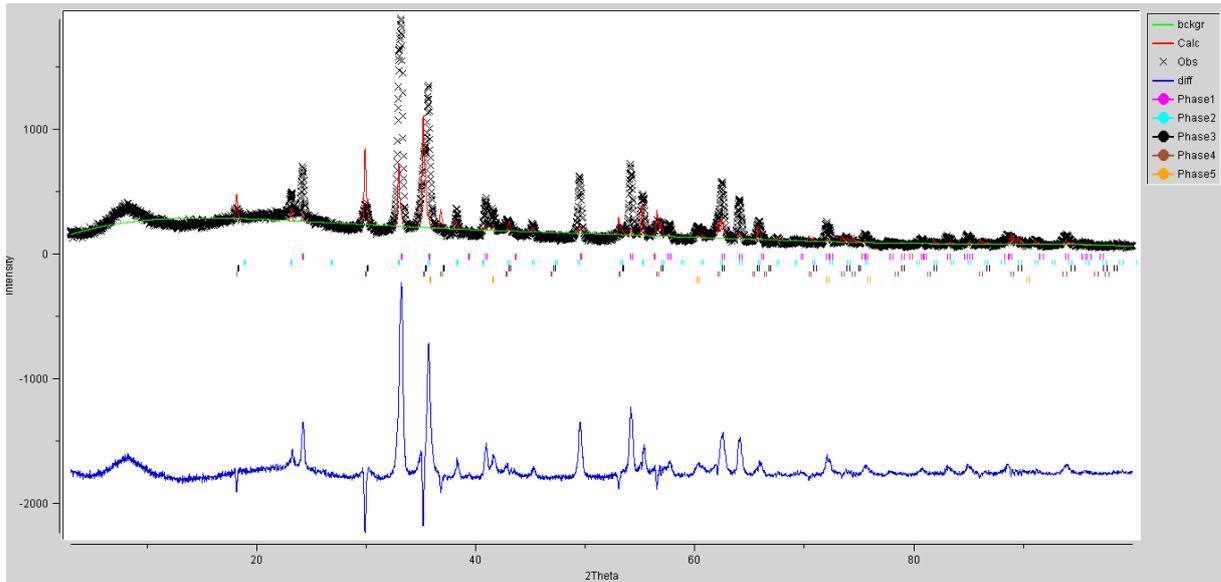
Tabela 8 - Distância interplanar de ângulos 2θ que apresentaram sobreposição na amostra MnFe500.

2θ (Graus)	Fase	Índices de Miller			Distância interplanar (Å)
		h	k	l	
35,70	α -Fe ₂ O ₃	1	1	0	2,51
	Mn ₂ O ₃	2	3	1	2,51
42,90	Mn ₂ O ₃	2	0	4	2,10
	(Mn _{0.43} Fe _{1.57})FeO ₄	4	0	0	2,11
62,51	α -Fe ₂ O ₃	2	1	4	1,48
	Mn ₂ O ₃	6	2	0	1,49
	Fe ₃ O ₄	4	4	0	1,48
64,17	α -Fe ₂ O ₃	0	3	0	1,45
	Mn ₂ O ₃	5	4	1	1,45
72,10	α -Fe ₂ O ₃	1	0	10	1,31
	FeO	3	1	1	1,31
75,60	α -Fe ₂ O ₃	2	2	0	1,26
	Mn ₂ O ₃	6	2	4	1,26
85,00	α -Fe ₂ O ₃	1	3	4	1,14
	Mn ₂ O ₃	2	8	0	1,14
88,70	α -Fe ₂ O ₃	2	2	6	1,10
	(Mn _{0.43} Fe _{1.57})FeO ₄	3	5	5	1,10

Fonte: O autor. Dados obtidos do banco de estruturas cristalinas ICSD.

Índices no início do refinamento: $R_{\text{Bragg}} = 79,26\%$; $R_{\text{wp}} = 31,49\%$; $R_{\text{exp}} = 7,14\%$; $\chi^2 = 19,44$ e $S = 4,41$.

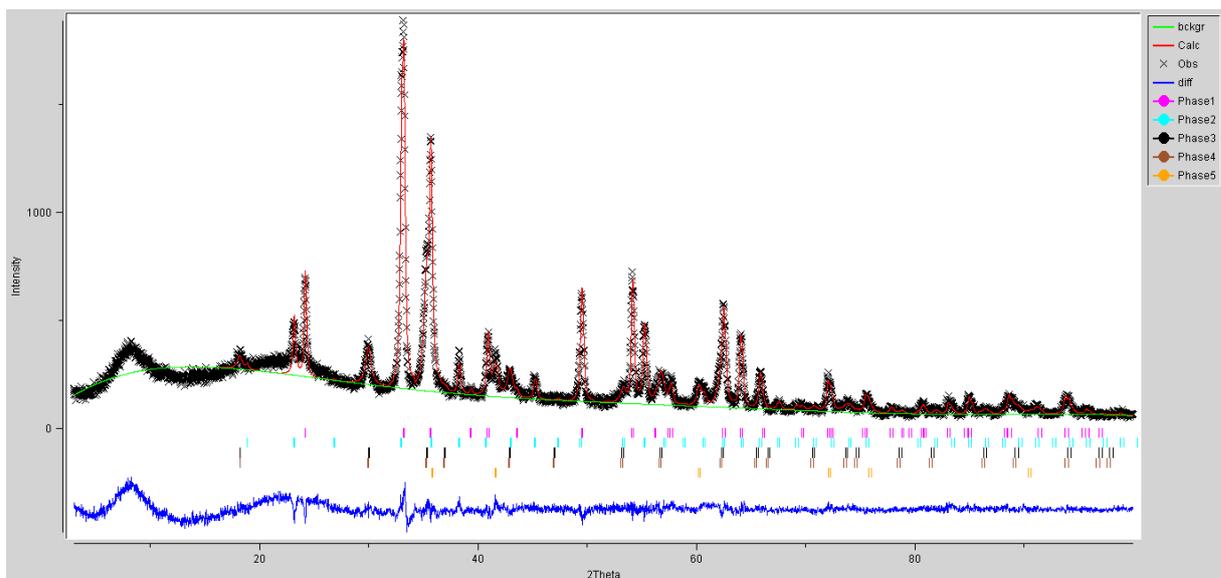
Figura 24 - Início do refinamento de Rietveld para a amostra MnFe500.



Fonte: O autor.

Índices finais de refinamento: $R_{\text{Bragg}} = 8,83\%$; $R_{\text{wp}} = 11,34\%$; $R_{\text{exp}} = 7,10\%$; $\chi^2 = 2,55$ e $S = 1,60$. O valor do R_{Bragg} diminuiu consideravelmente quando comparado ao início do refinamento, indicando pouca diferença nas intensidades dos difratogramas observado e calculado, o que pode indicar uma boa coleta de dados, já que, o difratograma apresenta picos largos (baixa cristalinidade). O valor de R_{wp} também diminuiu e ficou relativamente próximo ao valor de R_{exp} .

Figura 25 - Gráfico de Rietveld após refinamento da amostra MnFe500.



Fonte: O autor.

A Tabela 9 apresenta a porcentagem e desvio padrão de cada fase da amostra.

Tabela 9 - Quantidade de cada fase presente na amostra MnFe500.

Fase	Fração (%)	Desvio padrão
$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$	38,67	$0,35 \times 10^{-2}$
Mn_2O_3	29,39	$0,45 \times 10^{-2}$
Fe_3O_4	25,44	$0,46 \times 10^{-2}$
$(\text{Mn}_{0,43} \text{Fe}_{1,57})\text{FeO}_4$	< 1,00	$0,14 \times 10^{-2}$
FeO	6,25	$0,33 \times 10^{-2}$

Fonte: O autor.

5.3.1.4 Amostra MnFe600

A amostra MnFe600 apresentou seis fases (Figura 26), sendo Mn_3O_4 a fase majoritária, compondo 74,20% da amostra. O difratograma não apresentou picos da fase esperada, MnFe_2O_4 .

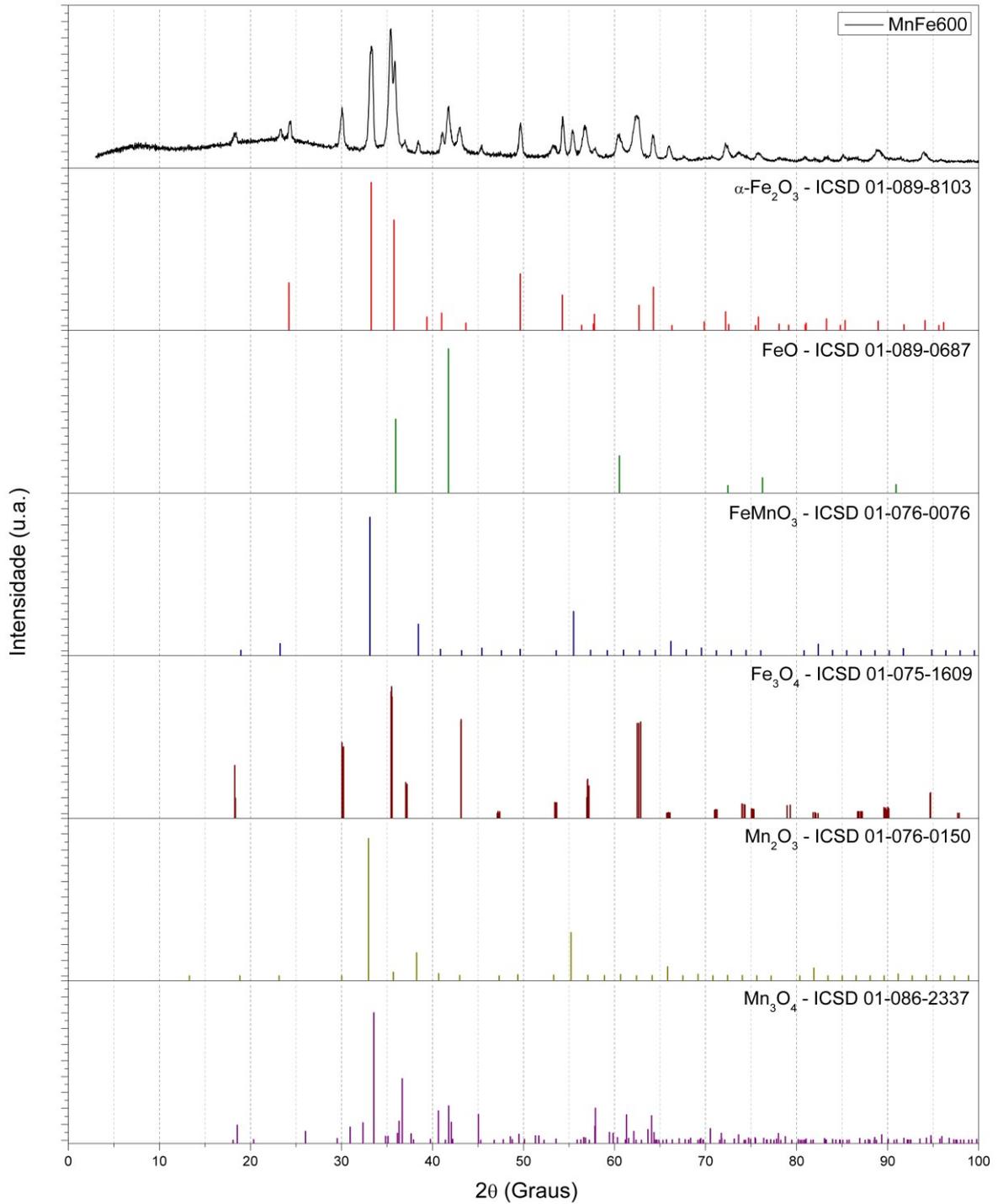
O Quadro 6 apresenta cada fase presente na amostra com seu sistema cristalino e grupo espacial. A Tabela 10 apresenta os ângulos 2θ onde ocorreu sobreposição dos picos das fases.

Quadro 6 - Características das fases presentes na amostra MnFe600.

Fase	Sistema cristalino	Grupo espacial
$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$	Trigonal	R -3 c H
FeO	Cúbico	F m -3 m
FeMnO_3	Cúbico	I a -3
Fe_3O_4	Ortorrômico	I m m a
Mn_2O_3	Cúbico	I 21 3
Mn_3O_4	Ortorrômico	P m a b

Fonte: O autor. Dados obtidos do banco de estruturas cristalinas ICSD.

Figura 26 – Difratoograma de raios X da amostra MnFe600 juntamente com as cartas cristalográficas de cada fase presente na amostra.



Fonte: O autor.

Tabela 10 - Distância interplanar de ângulos 2θ que apresentaram sobreposição na amostra MnFe600.

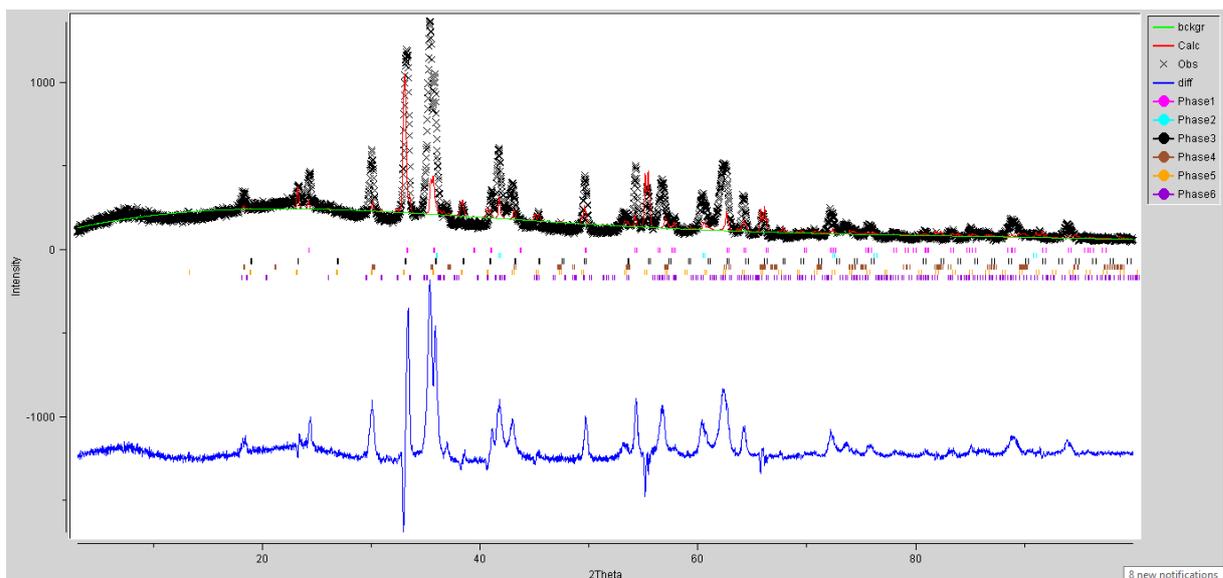
2θ (Graus)	Fase	Índices de Miller			Distância interplanar (Å)
		h	k	l	
30,06	Fe ₃ O ₄	0	2	0	2,97
	Mn ₂ O ₃	1	3	0	2,97
35,92	FeO	1	1	1	2,50
	FeMnO ₃	2	1	3	2,50
40,98	α -Fe ₂ O ₃	1	1	3	2,20
	FeMnO ₃	1	1	4	2,21
41,71	FeO	0	2	0	2,16
	Mn ₃ O ₄	1	3	1	2,16
45,38	FeMnO ₃	2	3	3	2,00
	Mn ₂ O ₃	2	3	3	2,00
49,66	α -Fe ₂ O ₃	0	2	4	1,84
	FeMnO ₃	1	3	4	1,84
	Mn ₃ O ₄	1	1	4	1,84
53,33	Fe ₃ O ₄	1	3	2	1,71
	Mn ₂ O ₃	2	1	5	1,72
57,81	α -Fe ₂ O ₃	0	1	8	1,60
	Mn ₃ O ₄	1	1	5	1,59
62,46	Fe ₃ O ₄	0	4	0	1,49
	Mn ₃ O ₄	1	4	4	1,49
	Mn ₂ O ₃	2	6	0	1,49
64,30	α -Fe ₂ O ₃	0	3	0	1,45

	FeMnO ₃	1	4	5	1,45
	Mn ₃ O ₄	1	3	5	1,45
80,89	α -Fe ₂ O ₃	3	1	2	1,19
	FeMnO ₃	1	6	5	1,19
	Mn ₃ O ₄	2	5	1	1,19
83,32	α -Fe ₂ O ₃	0	2	10	1,16
	Mn ₂ O ₃	8	1	8	1,16
	Mn ₃ O ₄	0	2	8	1,16
85,11	α -Fe ₂ O ₃	0	0	12	1,14
	Mn ₂ O ₃	2	8	0	1,14
	Mn ₃ O ₄	0	6	6	1,14

Fonte: O autor. Dados obtidos do banco de estruturas cristalinas ICSD.

Índices no início do refinamento: $R_{\text{Bragg}} = 86,53\%$; $R_{\text{wp}} = 32,43\%$; $R_{\text{exp}} = 7,39\%$; $\chi^2 = 19,25$ e $S = 4,39$.

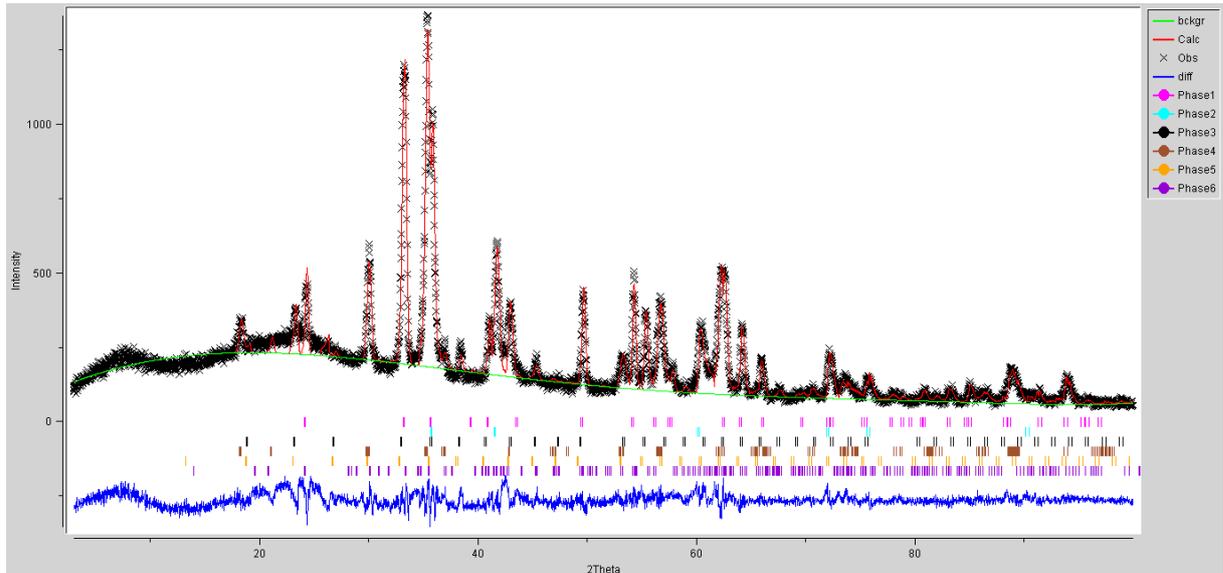
Figura 27 - Início do refinamento de Rietveld para a amostra MnFe600.



Fonte: O autor.

Índices finais de refinamento: $R_{\text{Bragg}} = 46,38\%$; $R_{\text{wp}} = 10,43\%$; $R_{\text{exp}} = 7,30\%$; $\chi^2 = 2,04$ e $S = 1,43$.

Figura 28 - Gráfico de Rietveld após refinamento da amostra MnFe600.



Fonte: O autor.

O valor do R_{Bragg} diminuiu se comparado ao início do refinamento mas permaneceu com um valor alto, indicando que há significativa diferença entre as intensidades dos difratogramas calculado e observado, já que, o difratograma apresenta picos largos (baixa cristalinidade). Os valores de R_{wp} e R_{exp} ficaram próximos, ou seja, o resultado obtido com o refinamento está próximo do esperado. Entretanto, pode ser resultado de uma boa coleta de dados, visto que, o difratograma apresenta baixa cristalinidade.

A Tabela 11 apresenta a porcentagem e desvio padrão de cada fase da amostra.

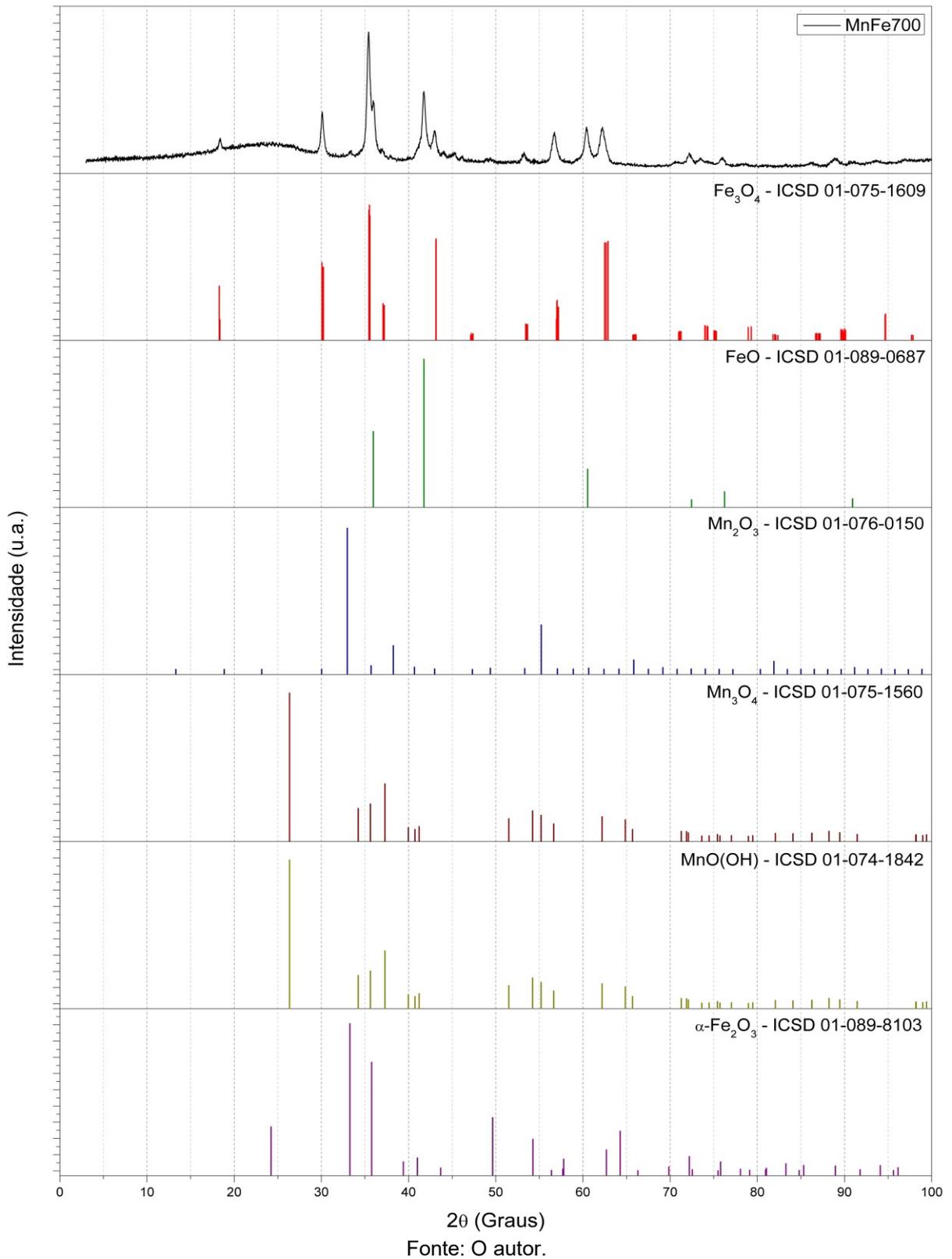
Tabela 11 - Quantidade de cada fase presente na amostra MnFe600.

Fase	Fração (%)	Desvio padrão
$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$	6,79	$0,088 \times 10^{-2}$
FeO	3,00	$0,069 \times 10^{-2}$
FeMnO ₃	5,23	$0,11 \times 10^{-2}$
Fe ₃ O ₄	10,83	$0,12 \times 10^{-2}$
Mn ₂ O ₃	< 1,00	$0,44 \times 10^{-2}$
Mn₃O₄	74,20	$0,64 \times 10^{-2}$

Fonte: O autor.

5.3.1.5 Amostra MnFe700

Figura 29 – Difratoograma de raios X da amostra MnFe700 juntamente com as cartas cristalográficas de cada fase presente na amostra.



A amostra MnFe700 apresentou seis fases (Figura 29) sendo Fe_3O_4 a fase majoritária, compondo a amostra em aproximadamente 40%. O difratograma não apresentou picos da fase esperada, MnFe_2O_4 .

O Quadro 7 apresenta cada fase presente na amostra com seu sistema cristalino e grupo espacial. A Tabela 12 apresenta os ângulos 2θ onde ocorreu sobreposição dos picos das fases.

Quadro 7 - Características das fases presentes na amostra MnFe700.

Fase	Sistema cristalino	Grupo espacial
Fe_3O_4	Ortorrômico	I m m a
FeO	Cúbico	F m -3 m
Mn_2O_3	Cúbico	I 21 3
Mn_3O_4	Tetragonal	I 41/a m d S
$\text{MnO}(\text{OH})$	Ortorrômico	P n n m
$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$	Trigonal	R -3 c H

Fonte: O autor. Dados obtidos do banco de estruturas cristalinas ICSD.

Tabela 12 - Distância interplanar de ângulos 2θ que apresentaram sobreposição na amostra MnFe700.

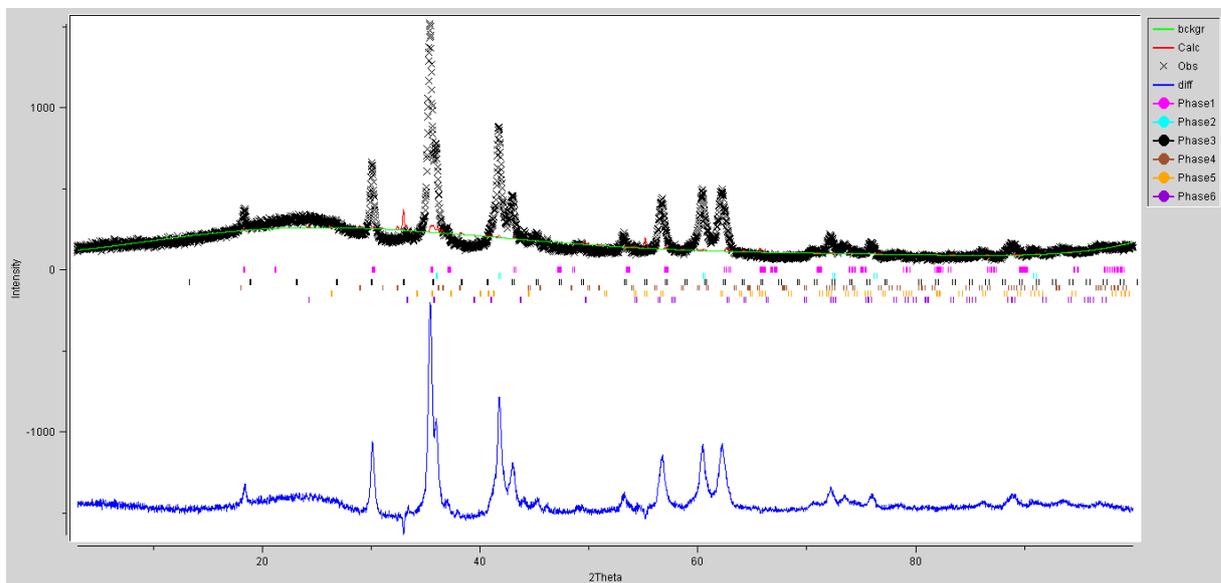
2θ (Graus)	Fase	Índices de Miller			Distância interplanar (Å)
		h	k	l	
30,06	Fe_3O_4	0	2	0	2,97
	Mn_2O_3	1	3	0	2,97
43,00	Fe_3O_4	0	0	4	2,10
	Mn_2O_3	4	0	2	2,10
60,43	FeO	2	0	2	1,53
	Mn_2O_3	6	1	1	1,53
70,86	Fe_3O_4	2	4	0	1,33
	Mn_2O_3	5	3	4	1,33
73,50	Mn_3O_4	4	2	0	1,29

	MnO(OH)	3	2	0	1,29
90,80	FeO	0	0	4	1,08
	Mn ₃ O ₄	5	0	3	1,08

Fonte: O autor. Dados obtidos do banco de estruturas cristalinas ICSD.

Índices no início do refinamento: $R_{\text{Bragg}} = 99,68\%$; $R_{\text{wp}} = 33,07\%$; $R_{\text{exp}} = 7,40\%$; $\chi^2 = 19,95$ e $S = 4,47$.

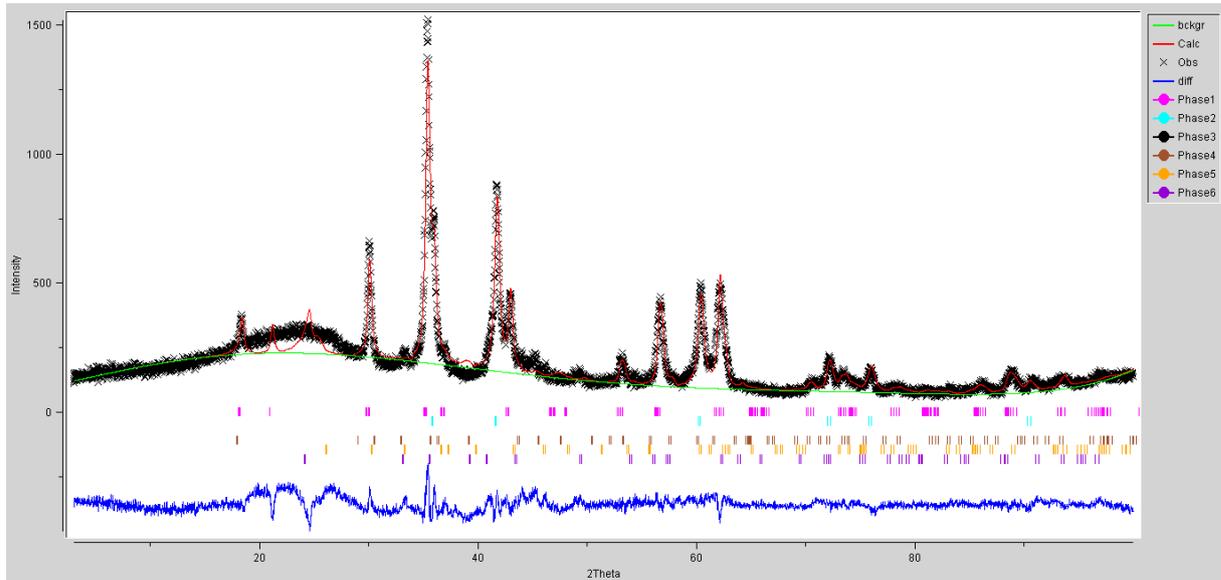
Figura 30 - Início do refinamento de Rietveld para a amostra MnFe700.



Fonte: O autor.

Índices finais de refinamento: $R_{\text{Bragg}} = 14,36\%$; $R_{\text{wp}} = 11,70\%$; $R_{\text{exp}} = 7,33\%$; $\chi^2 = 2,55$ e $S = 1,60$. O valor do R_{Bragg} diminuiu consideravelmente, mas ainda há significativa diferença entre as intensidades calculada e observada, já que, o difratograma apresenta picos largos (baixa cristalinidade), sugerindo que o resultado pode ser devido a uma boa coleta de dados.

Figura 31 - Gráfico de Rietveld após refinamento da amostra MnFe700.



Fonte: O autor.

A Tabela 13 apresenta a porcentagem e desvio padrão de cada fase da amostra.

Tabela 13 - Quantidade de cada fase presente na amostra MnFe700.

Fase	Fração (%)	Desvio padrão
Fe₃O₄	43,98	0,24x10⁻²
FeO	24,40	0,22x10 ⁻²
Mn ₂ O ₃	17,29	0,00
Mn ₃ O ₄	< 1,00	0,077x10 ⁻²
MnO(OH)	10,88	0,63x10 ⁻²
α-Fe ₂ O ₃	3,89	0,15x10 ⁻²

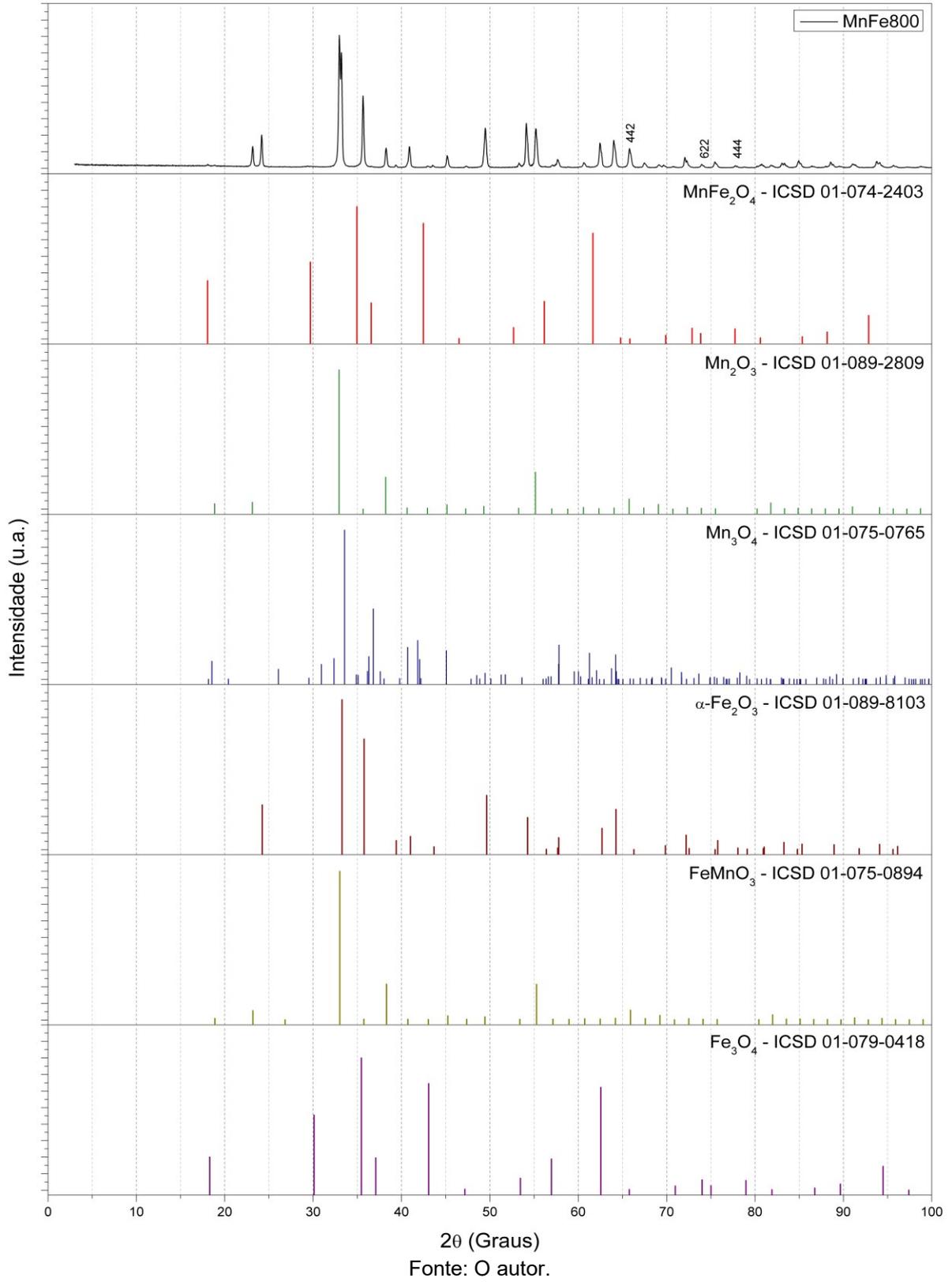
Fonte: O autor.

5.3.1.6 Amostra MnFe800

A amostra MnFe800 apresentou seis fases (Figura 32), sendo α-Fe₂O₃ a fase majoritária, compondo a amostra em 53,18%. A fase esperada, MnFe₂O₄ [442], [622], [444] está identificada no difratograma e compõe a amostra em menos de 1,00%.

O Quadro 8 apresenta cada fase presente na amostra com seu sistema cristalino e grupo espacial.

Figura 32 - Difratoograma de raios X da amostra MnFe800 juntamente com as cartas cristalográficas de cada fase presente na amostra.



Quadro 8 - Características das fases presentes na amostra MnFe800.

Fase	Sistema cristalino	Grupo espacial
MnFe ₂ O ₄	Cúbico tipo espinélio	F d -3 m S
Mn ₂ O ₃	Cúbico	I a -3
Mn ₃ O ₄	Ortorrômbico	P b c m
α-Fe ₂ O ₃	Trigonal	R -3 c H
FeMnO ₃	Cúbico	I a -3
Fe ₃ O ₄	Cúbico	F d -3 m S

Fonte: O autor. Dados obtidos do banco de estruturas cristalinas ICSD.

A Tabela 14 apresenta os ângulos 2θ onde ocorreu sobreposição dos picos das fases.

Tabela 14 - Distância interplanar de ângulos 2θ que apresentaram sobreposição na amostra MnFe800.

2θ (Graus)	Fase	Índices de Miller			Distância interplanar (Å)
		h	k	l	
23,15	Mn ₂ O ₃	2	1	1	3,85
	FeMnO ₃	2	1	1	3,85
32,97	Mn ₂ O ₃	2	2	2	2,72
	FeMnO ₃	2	2	2	2,71
35,65	Mn ₂ O ₃	2	1	3	2,52
	α-Fe ₂ O ₃	1	1	0	2,51
	FeMnO ₃	1	3	2	2,51
38,25	Mn ₂ O ₃	0	4	0	2,35
	FeMnO ₃	0	4	0	2,35
43,00	Mn ₂ O ₃	4	2	0	2,11
	FeMnO ₃	4	0	2	2,10
	Fe ₃ O ₄	4	0	0	2,10

45,19	Mn ₂ O ₃	2	3	3	2,00
	FeMnO ₃	3	2	3	2,00
47,33	Mn ₂ O ₃	2	4	2	1,92
	FeMnO ₃	4	2	2	1,92
49,48	Mn ₃ O ₄	1	1	4	1,84
	FeMnO ₃	1	3	4	1,84
53,31	Mn ₂ O ₃	2	1	5	1,72
	FeMnO ₃	1	5	2	1,72
	Fe ₃ O ₄	4	2	2	1,71
57,71	Mn ₃ O ₄	1	1	5	1,60
	α-Fe ₂ O ₃	0	1	8	1,60
60,66	Mn ₂ O ₃	6	1	1	1,53
	FeMnO ₃	6	1	1	1,52
62,49	Mn ₃ O ₄	1	4	4	1,49
	FeMnO ₃	6	2	0	1,49
	Fe ₃ O ₄	4	4	0	1,48
64,06	Mn ₂ O ₃	5	4	1	1,45
	Mn ₃ O ₄	0	6	3	1,45
	α-Fe ₂ O ₃	0	3	0	1,45
	FeMnO ₃	5	4	1	1,45
65,82	MnFe ₂ O ₄	4	4	2	1,42
	Mn ₃ O ₄	1	6	1	1,42
	FeMnO ₃	2	6	2	1,42
	Fe ₃ O ₄	3	5	1	1,42

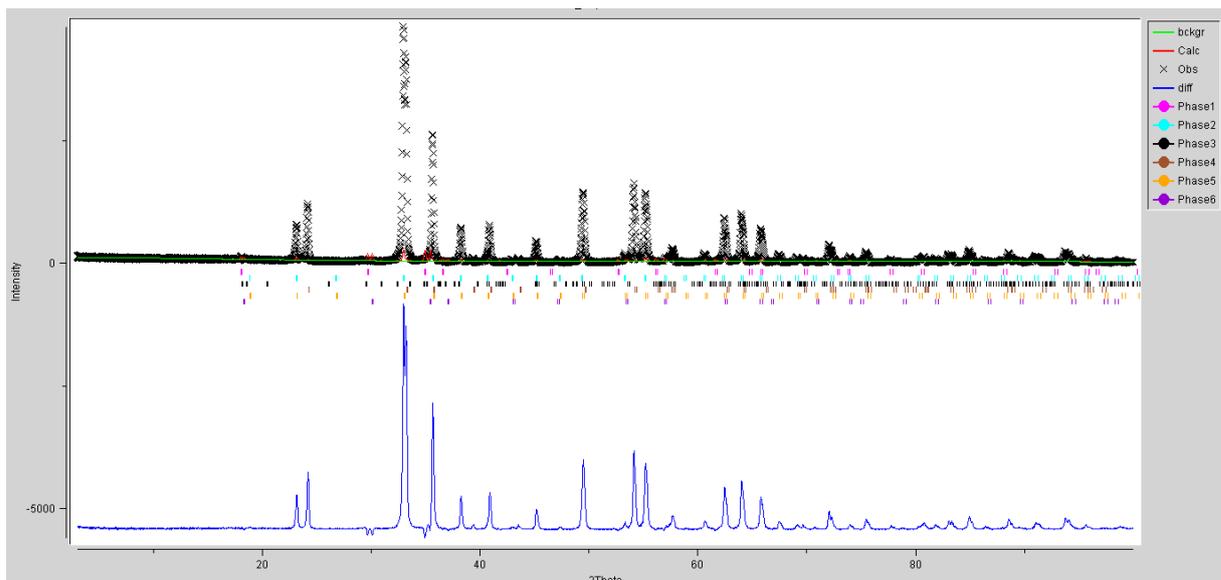
67,50	Mn ₂ O ₃	6	3	1	1,39
	Mn ₃ O ₄	2	2	2	1,38
	FeMnO ₃	6	3	1	1,39
69,12	Mn ₂ O ₃	4	4	4	1,36
	Mn ₃ O ₄	2	3	1	1,36
	FeMnO ₃	4	4	4	1,36
70,74	Mn ₂ O ₃	4	5	3	1,33
	Mn ₃ O ₄	0	4	6	1,34
	FeMnO ₃	4	5	3	1,33
72,09	Mn ₃ O ₄	1	6	2	1,31
	α-Fe ₂ O ₃	1	0	10	1,31
73,98	MnFe ₂ O ₄	6	2	2	1,28
	Mn ₂ O ₃	2	7	1	1,28
	FeMnO ₃	7	1	2	1,28
	Fe ₃ O ₄	3	3	5	1,28
75,48	Mn ₂ O ₃	6	2	4	1,26
	Mn ₃ O ₄	3	3	3	1,26
	α-Fe ₂ O ₃	2	1	7	1,26
80,75	MnFe ₂ O ₄	5	5	1	1,19
	Mn ₃ O ₄	2	3	4	1,19
83,07	Mn ₃ O ₄	1	3	7	1,16
	α-Fe ₂ O ₃	0	2	10	1,16
84,92	Mn ₂ O ₃	2	8	0	1,14
	Mn ₃ O ₄	1	5	6	1,14
	α-Fe ₂ O ₃	0	0	12	1,14

	FeMnO ₃	0	2	8	1,14
91,05	Mn ₂ O ₃	6	6	2	1,08
	Mn ₃ O ₄	2	6	2	1,08
95,67	Mn ₂ O ₃	8	3	3	1,04
	Mn ₃ O ₄	2	3	6	1,04
	α-Fe ₂ O ₃	1	1	12	1,04

Fonte: O autor. Dados obtidos do banco de estruturas cristalinas ICSD.

Índices no início do refinamento: $R_{\text{Bragg}} = 96,51\%$; $R_{\text{wp}} = 71,80\%$; $R_{\text{exp}} = 9,05\%$; $\chi^2 = 62,95$ e $S = 7,93$.

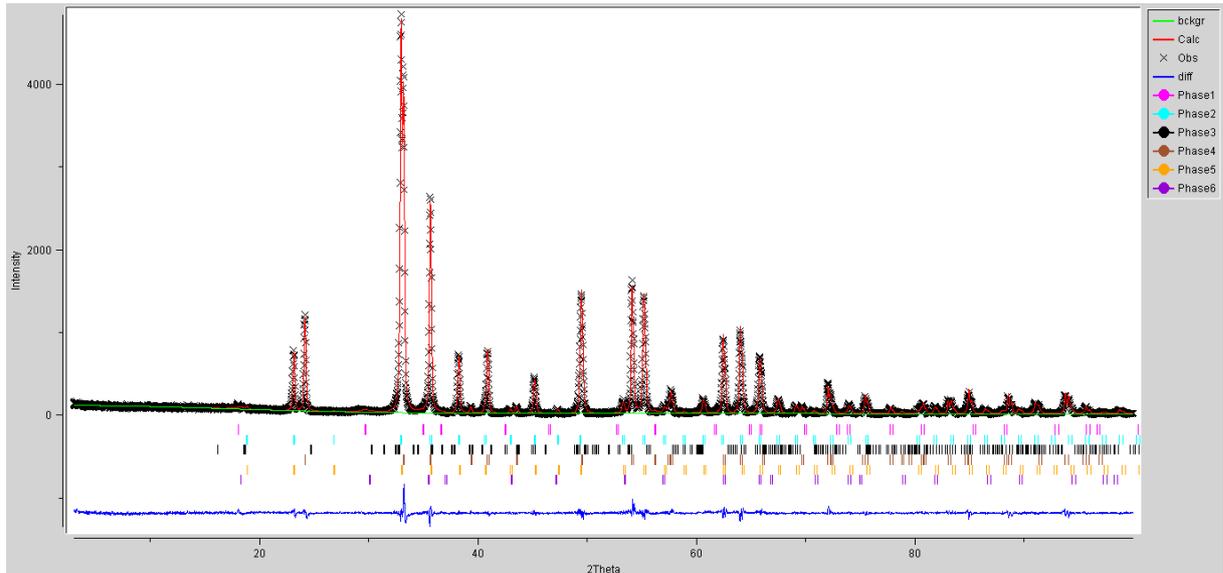
Figura 33 - Início do refinamento de Rietveld para a amostra MnFe800.



Fonte: O autor.

Índices finais de refinamento: $R_{\text{Bragg}} = 3,85\%$; $R_{\text{wp}} = 10,00\%$; $R_{\text{exp}} = 8,94\%$; $\chi^2 = 1,25$ e $S = 1,12$. Os valores dos parâmetros diminuíram significativamente, visto que, a amostra apresenta um difratograma com picos mais definidos. Os valores de R_{wp} e R_{exp} ficaram muito próximos, ou seja, o resultado obtido com o refinamento está próximo do esperado.

Figura 34 - Gráfico de Rietveld após refinamento da amostra MnFe800.



Fonte: O autor.

A Tabela 15 apresenta a porcentagem e desvio padrão de cada fase da amostra.

Tabela 15 - Quantidade de cada fase presente na amostra MnFe800.

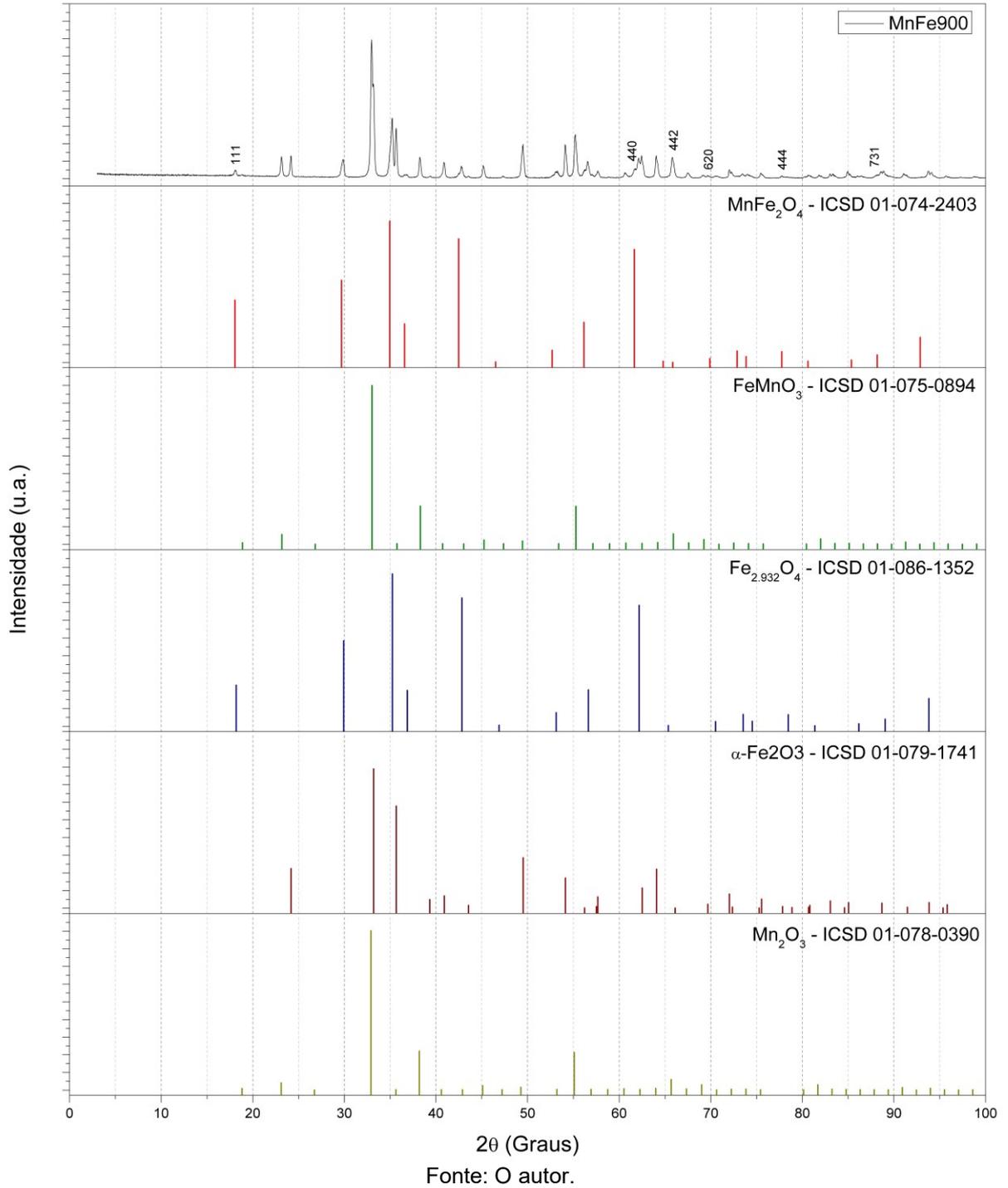
Fase	Fração (%)	Desvio padrão
MnFe₂O₄	< 1,00	0,018x10⁻²
Mn ₂ O ₃	32,22	0,10x10 ⁻²
Mn ₃ O ₄	2,28	0,072x10 ⁻²
α-Fe₂O₃	53,18	0,074x10⁻²
FeMnO ₃	11,60	0,13x10 ⁻²
Fe ₃ O ₄	< 1,00	0,018x10 ⁻²

Fonte: O autor.

5.3.1.7 Amostra MnFe900

A amostra MnFe900 apresentou cinco fases (Figura 35), sendo α-Fe₂O₃ a fase majoritária, compondo a amostra em 31,25%. A fase esperada, MnFe₂O₄ [111], [440], [442], [620], [444], [731] está identificada no difratograma e compõe a amostra em 2,18%.

Figura 35 - Difratoograma de raios X da amostra MnFe900 juntamente com as cartas cristalográficas de cada fase presente na amostra.



O Quadro 9 apresenta cada fase presente na amostra com seu sistema cristalino e grupo espacial. A Tabela 16 apresenta os ângulos 2θ onde ocorreu sobreposição dos picos das fases.

Quadro 9 - Características das fases presentes na amostra MnFe900.

Fase	Sistema cristalino	Grupo espacial
MnFe ₂ O ₄	Cúbico tipo espinélio	F d -3 m S
FeMnO ₃	Cúbico	I a -3
Fe _{2.932} O ₄	Cúbico	F d -3 m Z
α-Fe ₂ O ₃	Trigonal	R -3 c H
Mn ₂ O ₃	Cúbico	I a -3

Fonte: O autor. Dados obtidos do banco de estruturas cristalinas ICSD.

Tabela 16 - Distância interplanar de ângulos 2θ que apresentaram sobreposição na amostra MnFe900.

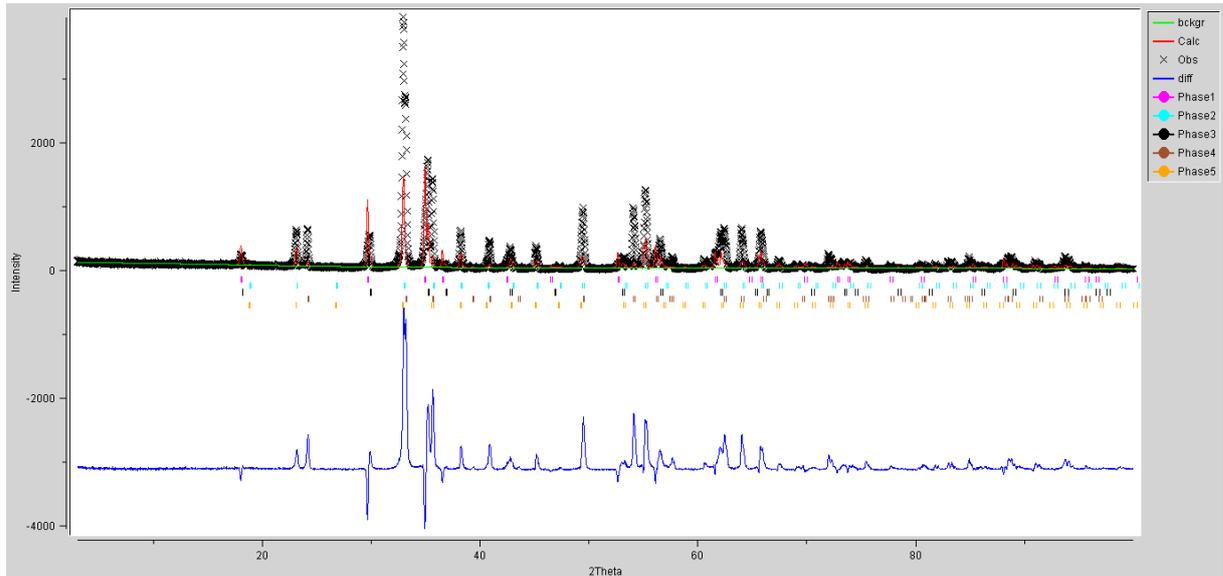
2θ (Graus)	Fase	Índices de Miller			Distância interplanar (Å)
		h	k	l	
23,13	FeMnO ₃	2	1	1	3,84
	Mn ₂ O ₃	2	1	1	3,85
35,68	FeMnO ₃	3	2	1	2,51
	α-Fe ₂ O ₃	1	1	0	2,52
	Mn ₂ O ₃	3	2	1	2,52
42,80	Fe _{2.932} O ₄	4	0	0	2,11
	Mn ₂ O ₃	4	0	2	2,11
49,47	FeMnO ₃	4	1	3	1,84
	α-Fe ₂ O ₃	0	2	4	1,84
53,18	Fe _{2.932} O ₄	2	2	4	1,72
	Mn ₂ O ₃	2	1	5	1,72
62,51	FeMnO ₃	6	2	0	1,49
	α-Fe ₂ O ₃	2	1	4	1,49

64,08	FeMnO ₃	4	1	5	1,45
	α-Fe ₂ O ₃	0	3	0	1,45
65,83	MnFe ₂ O ₄	4	4	2	1,42
	FeMnO ₃	6	2	2	1,42
69,74	MnFe ₂ O ₄	6	2	0	1,35
	α-Fe ₂ O ₃	2	0	8	1,35
70,56	Fe _{2,932} O ₄	2	6	0	1,34
	Mn ₂ O ₃	3	4	5	1,33
72,10	Fe ₂ O ₃	1	0	10	1,31
	Mn ₂ O ₃	4	0	6	1,31
77,76	MnFe ₂ O ₄	4	4	4	1,23
	α-Fe ₂ O ₃	3	0	6	1,23
84,96	FeMnO ₃	2	0	8	1,14
	α-Fe ₂ O ₃	1	3	4	1,14
88,05	MnFe ₂ O ₄	7	3	1	1,11
	FeMnO ₃	2	2	8	1,11

Fonte: O autor. Dados obtidos do banco de estruturas cristalinas ICSD.

Índices no início do refinamento: $R_{\text{Bragg}} = 69,69\%$; $R_{\text{wp}} = 56,72\%$; $R_{\text{exp}} = 9,12\%$;
 $\chi^2 = 38,71$ e $S = 6,22$

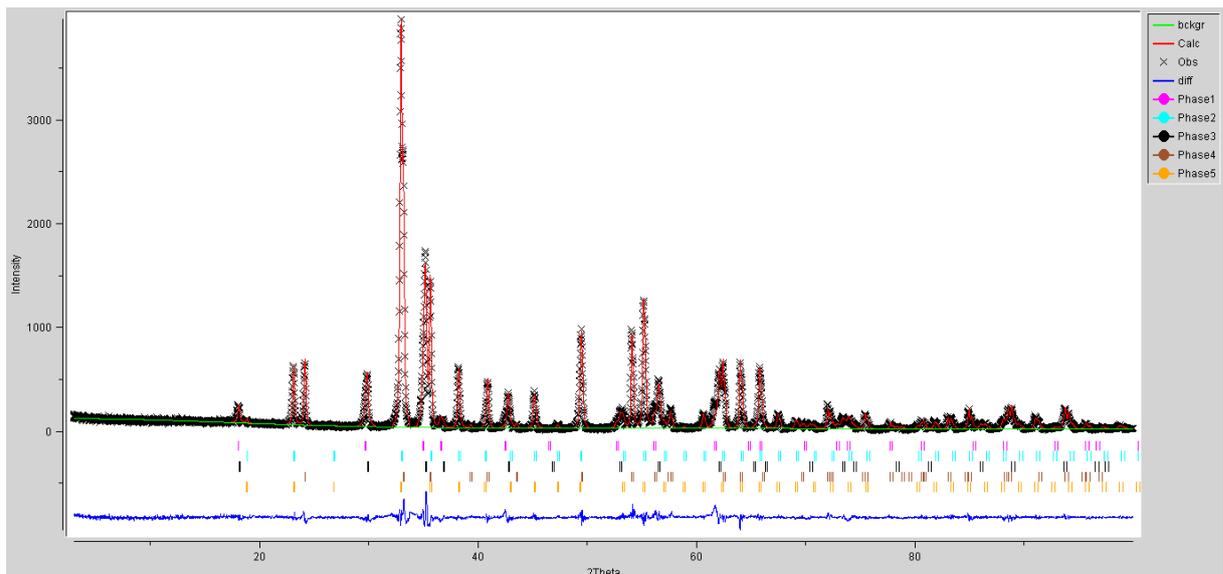
Figura 36 - Início do refinamento de Rietveld para a amostra MnFe900.



Fonte: O autor.

Índices finais de refinamento: $R_{\text{Bragg}} = 5,37\%$; $R_{\text{wp}} = 11,90\%$; $R_{\text{exp}} = 9,05\%$; $\chi^2 = 1,73$ e $S = 1,32$. Os índices de refinamento diminuíram consideravelmente e os valores de R_{wp} e R_{exp} ficaram muito próximos, indicando que o resultado do refinamento ficou próximo ao esperado, já que o difratograma apresenta picos mais definidos (alta cristalinidade).

Figura 37 - Gráfico de Rietveld após refinamento da amostra MnFe900.



Fonte: O autor.

A Tabela 17 apresenta a porcentagem e desvio padrão de cada fase da amostra.

Tabela 17 - Quantidade de cada fase presente na amostra MnFe900.

Fase	Fração (%)	Desvio padrão
MnFe₂O₄	2,18	0,045x10⁻²
FeMnO ₃	26,47	0,20x10 ⁻²
Fe _{2.932} O ₄	22,81	0,15x10 ⁻²
α-Fe₂O₃	31,25	0,14x10⁻²
Mn ₂ O ₃	17,29	0,22x10 ⁻²

Fonte: O autor.

5.3.1.8 Amostra MnFe1000

A amostra MnFe1000 apresentou seis fases (Figura 38), sendo Mn₂O₃ a fase majoritária, compondo a amostra em 45,36%. A fase esperada, MnFe₂O₄ [620], [551] está identificada no difratograma e compõe a amostra em 3,00%.

O Quadro 10 apresenta cada fase presente na amostra com seu sistema cristalino e grupo espacial. A Tabela 18 apresenta os ângulos 2θ onde ocorreu sobreposição dos picos das fases.

Quadro 10 - Características das fases presentes na amostra MnFe1000.

Fase	Sistema cristalino	Grupo espacial
MnFe ₂ O ₄	Cúbico tipo espinélio	F d -3 m S
α-Fe ₂ O ₃	Trigonal	R -3 c H
Fe _{2.936} O ₄	Cúbico	F d -3 m Z
FeMnO ₃	Cúbico	I a -3
Mn ₂ O ₃	Cúbico	I a -3
Fe ₃ O ₄	Ortorrômbico	I m m a

Fonte: O autor. Dados obtidos do banco de estruturas cristalinas ICSD.

Figura 38 – Difratoograma de raios X da amostra MnFe1000 juntamente com as cartas cristalográficas de cada fase presente na amostra.

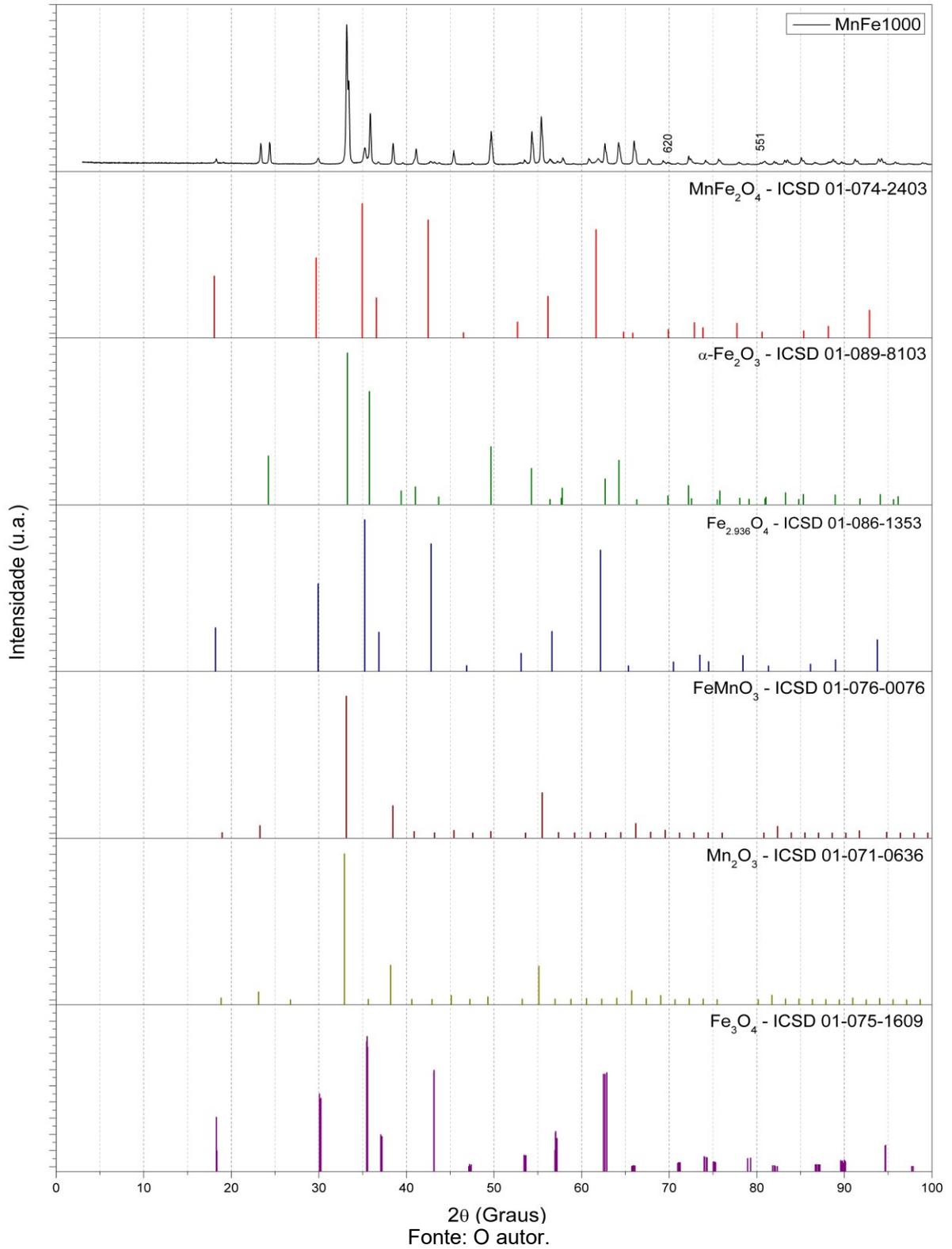


Tabela 18 - Distância interplanar de ângulos 2θ que apresentaram sobreposição na amostra MnFe1000.

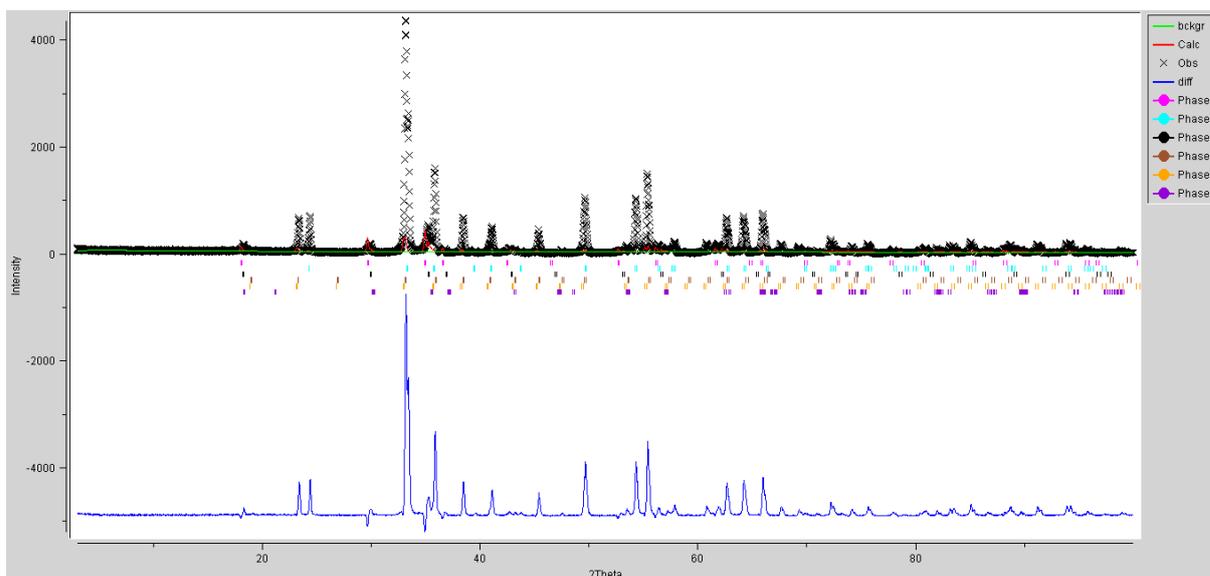
2θ (Graus)	Fase	Índices de Miller			Distância interplanar (Å)
		h	k	l	
18,27	Fe _{2.936} O ₄	1	1	1	4,87
	Fe ₃ O ₄	0	1	1	4,85
29,93	Fe _{2.936} O ₄	2	2	0	2,98
	Fe ₃ O ₄	0	2	0	2,97
33,19	Fe ₂ O ₃	1	0	4	2,69
	FeMnO ₃	2	2	2	2,70
43,22	FeMnO ₃	4	0	2	2,09
	Fe ₃ O ₄	2	2	0	2,10
49,67	Fe ₂ O ₃	0	2	4	1,84
	FeMnO ₃	4	3	1	1,84
53,53	FeMnO ₃	2	1	5	1,71
	Fe ₃ O ₄	2	0	4	1,71
57,26	FeMnO ₃	3	3	4	1,61
	Fe ₃ O ₄	3	0	3	1,61
62,68	Fe ₂ O ₃	2	1	4	1,48
	FeMnO ₃	6	2	0	1,48
	Fe ₃ O ₄	2	2	4	1,48
66,01	FeMnO ₃	2	2	6	1,41
	Fe ₃ O ₄	4	1	1	1,41
69,88	MnFe ₂ O ₄	6	2	0	1,35
	Fe ₂ O ₃	2	0	8	1,35

72,26	Fe ₂ O ₃	1	0	10	1,31
	Mn ₂ O ₃	4	0	6	1,31
80,90	Fe ₂ O ₃	3	1	2	1,19
	FeMnO ₃	1	6	5	1,19
83,22	Fe ₂ O ₃	0	2	10	1,16
	Mn ₂ O ₃	5	4	5	1,16

Fonte: O autor. Dados obtidos do banco de estruturas cristalinas ICSD.

Índices no início do refinamento: $R_{\text{Bragg}} = 90,92\%$; $R_{\text{wp}} = 70,21\%$; $R_{\text{exp}} = 10,29\%$; $\chi^2 = 46,56$ e $S = 6,82$.

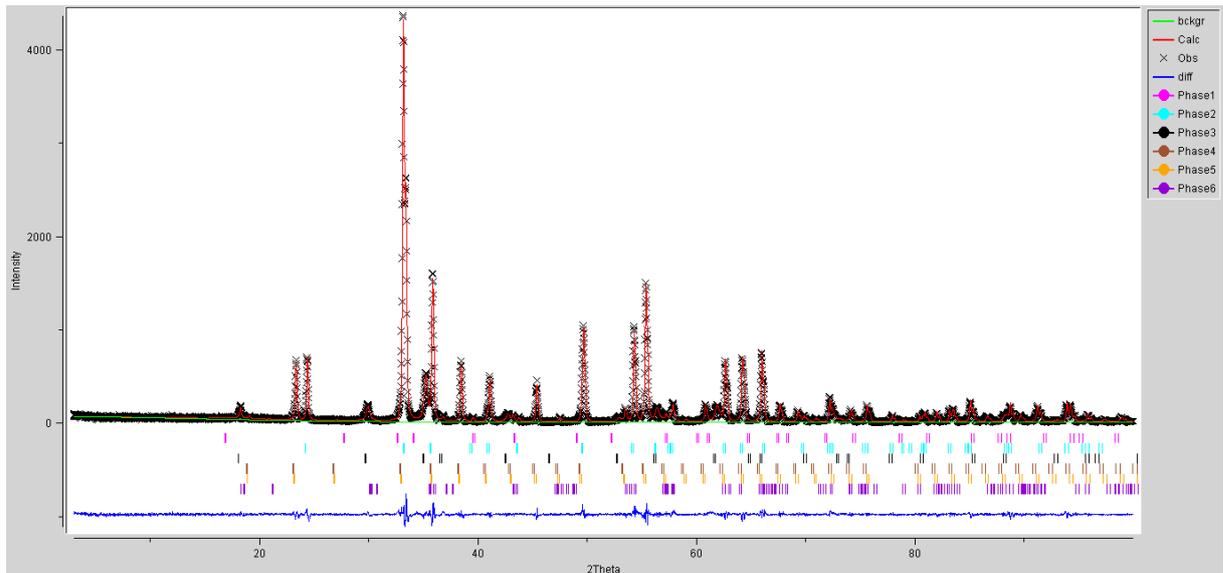
Figura 39 - Início do refinamento de Rietveld para a amostra MnFe1000.



Fonte: O autor.

Índices finais de refinamento: $R_{\text{Bragg}} = 3,49\%$; $R_{\text{wp}} = 11,15\%$; $R_{\text{exp}} = 10,18\%$; $\chi^2 = 1,20$ e $S = 1,10$. Os índices de refinamento diminuíram consideravelmente e os valores de R_{wp} e R_{exp} ficaram muito próximos, indicando que o resultado do refinamento ficou próximo ao esperado, já que o difratograma apresenta picos mais definidos (alta cristalinidade).

Figura 40 - Gráfico de Rietveld após refinamento da amostra MnFe1000.



Fonte: O autor.

A Tabela 19 apresenta a porcentagem e desvio padrão de cada fase da amostra.

Tabela 19 - Quantidade de cada fase presente na amostra MnFe1000.

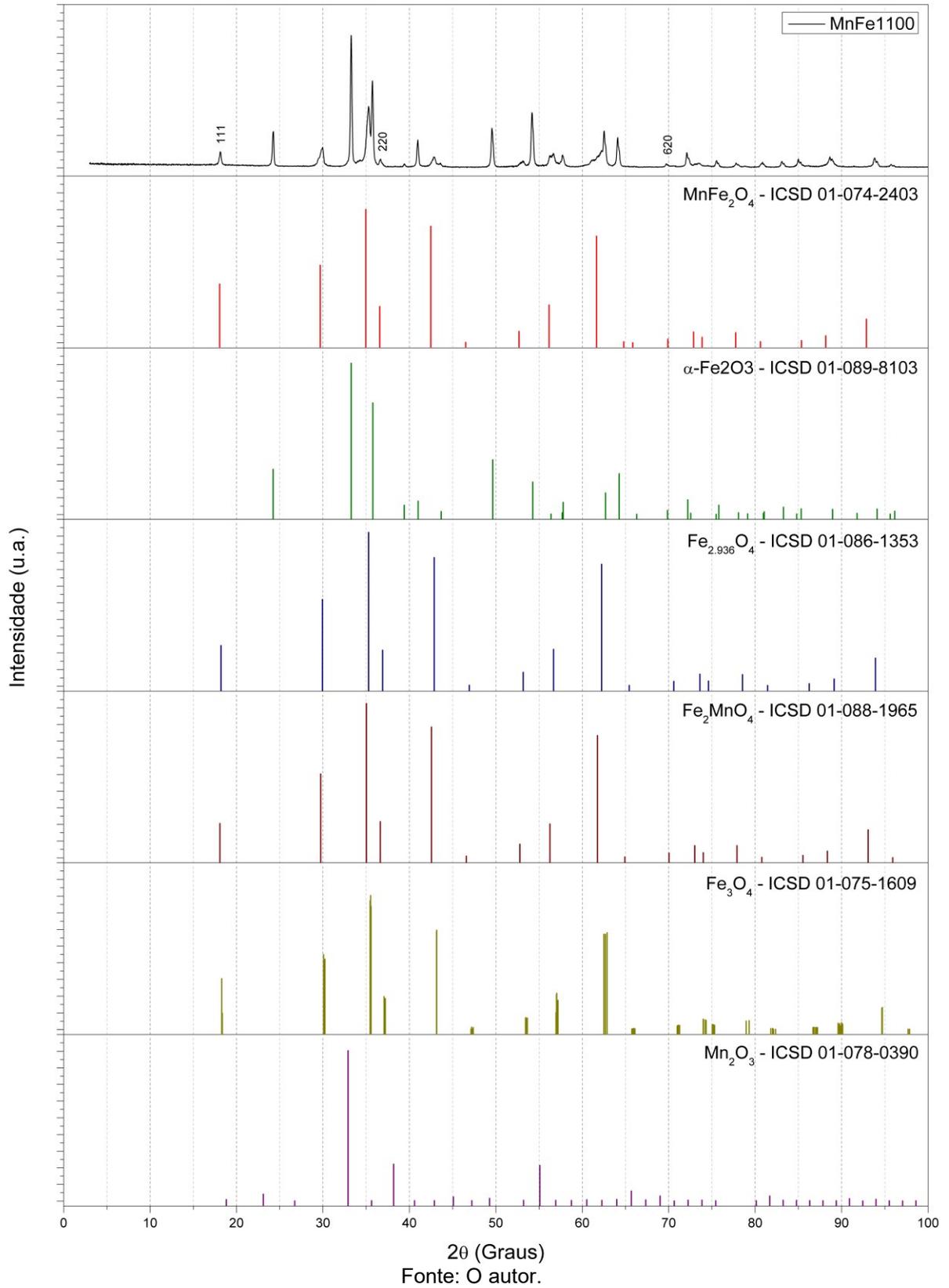
Fase	Fração (%)	Desvio padrão
MnFe₂O₄	3,00	0,088x10⁻²
α-Fe ₂ O ₃	35,10	0,13x10 ⁻²
Fe _{2.932} O ₄	10,07	0,12x10 ⁻²
FeMnO ₃	4,08	0,11x10 ⁻²
Mn₂O₃	45,36	0,14x10⁻²
Fe ₃ O ₄	2,39	0,13x10 ⁻²

Fonte: O autor.

5.3.1.9 Amostra MnFe1100

A amostra MnFe1100 apresentou seis fases (Figura 41), sendo α-Fe₂O₃ a fase majoritária, compondo a amostra em 48,35%. A fase esperada, MnFe₂O₄ [111], [222], [620] está identificada no difratograma e compõe a amostra em menos de 1,00%.

Figura 41 - Difratoograma de raios X da amostra MnFe1100 juntamente com as cartas cristalográficas de cada fase presente na amostra.



O Quadro 11 apresenta cada fase presente na amostra com seu sistema cristalino e grupo espacial.

Quadro 11 - Características das fases presentes na amostra MnFe1100.

Fase	Sistema cristalino	Grupo espacial
MnFe ₂ O ₄	Cúbico tipo espinélio	F d -3 m S
α-Fe ₂ O ₃	Trigonal	R -3 c H
Fe _{2.936} O ₄	Cúbico	F d -3 m Z
Fe ₂ MnO ₄	Cúbico	F d -3 m Z
Fe ₃ O ₄	Ortorrômbico	I m m a
Mn ₂ O ₃	Cúbico	I a -3

Fonte: O autor. Dados obtidos do banco de estruturas cristalinas ICSD.

A Tabela 20 apresenta os ângulos 2θ onde ocorreu sobreposição dos picos das fases.

Tabela 20 - Distância interplanar de ângulos 2θ que apresentaram sobreposição na amostra MnFe1100.

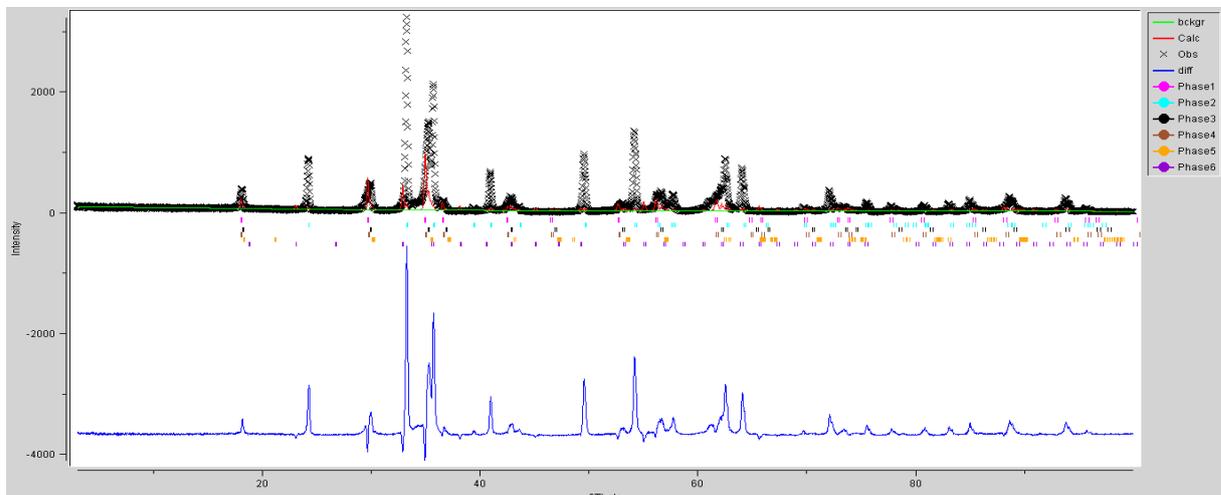
2θ (Graus)	Fase	Índices de Miller			Distância interplanar (Å)
		h	k	l	
18,12	MnFe ₂ O ₄	1	1	1	4,91
	Fe ₂ MnO ₄	1	1	1	4,91
29,93	Fe _{2.936} O ₄	2	2	0	2,98
	Fe ₃ O ₄	0	2	0	2,97
36,64	MnFe ₂ O ₄	2	2	2	2,46
	Fe ₂ MnO ₄	2	2	2	2,45
42,88	Fe _{2.936} O ₄	0	0	4	2,11
	Mn ₂ O ₃	4	2	0	2,11
53,18	Fe _{2.936} O ₄	4	2	2	1,72
	Mn ₂ O ₃	1	2	5	1,72

56,23	$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$	2	1	1	1,63
	Fe_2MnO_4	1	5	1	1,64
62,56	$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$	2	1	4	1,48
	Fe_3O_4	0	4	0	1,49
69,74	MnFe_2O_4	2	6	0	1,35
	$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$	2	0	8	1,35
72,11	$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$	1	0	10	1,31
	Mn_2O_3	6	0	4	1,31
75,51	$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$	2	2	0	1,26
	Mn_2O_3	4	6	2	1,26
93,80	$\text{Fe}_{2.936}\text{O}_4$	0	0	8	1,05
	Mn_2O_3	0	8	4	1,05

Fonte: O autor. Dados obtidos do banco de estruturas cristalinas ICSD.

Índices no início do refinamento: $R_{\text{Bragg}} = 86,02\%$; $R_{\text{wp}} = 65,27\%$; $R_{\text{exp}} = 9,72\%$;
 $\chi^2 = 45,06$ e $S = 6,71$.

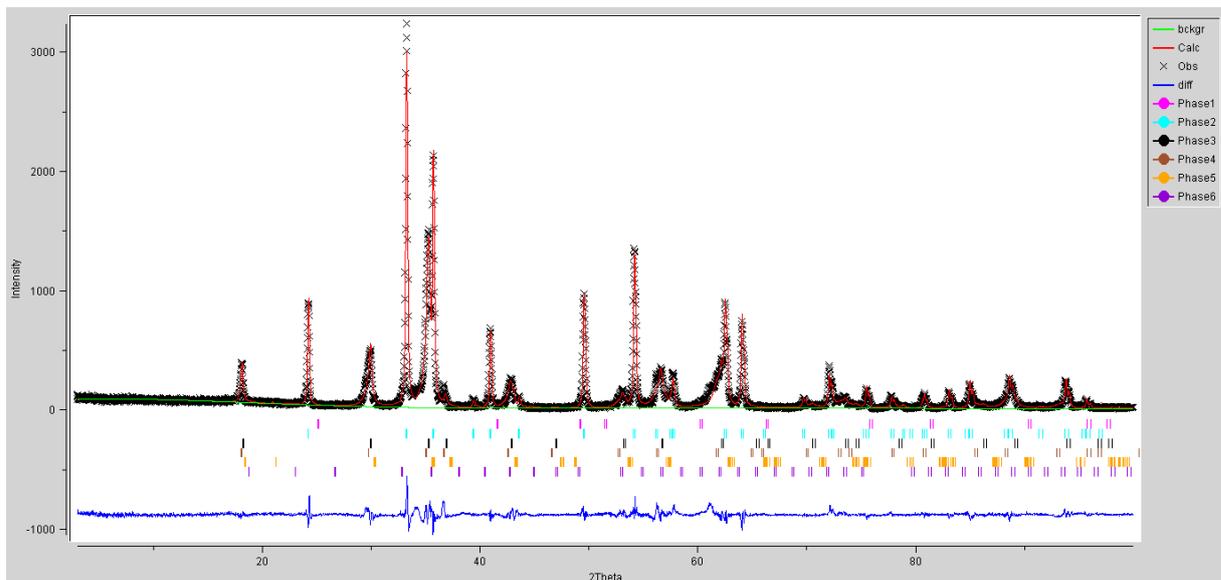
Figura 42 - Início do refinamento de Rietveld para a amostra MnFe1100.



Fonte: O autor.

Índices finais de refinamento: $R_{\text{Bragg}} = 7,62\%$; $R_{\text{wp}} = 14,21\%$; $R_{\text{exp}} = 9,62\%$; $\chi^2 = 2,18$ e $S = 1,10$. O valor do R_{Bragg} diminuiu consideravelmente, indicando que há pouca diferença entre as intensidades dos difratogramas calculado e observado. Os valores de R_{wp} e R_{exp} ficaram muito próximos, indicando que o resultado do refinamento ficou próximo ao esperado, já que o difratograma apresenta picos mais definidos (alta cristalinidade).

Figura 43 - Gráfico de Rietveld após refinamento da amostra MnFe1100.



Fonte: O autor.

A Tabela 21 apresenta a porcentagem e desvio padrão de cada fase da amostra.

Tabela 21 - Quantidade de cada fase presente na amostra MnFe1100.

Fase	Fração (%)	Desvio padrão
MnFe₂O₄	< 1,00	0,024x10⁻²
α-Fe₂O₃	48,35	0,16x10⁻²
Fe _{2.932} O ₄	16,40	0,27x10 ⁻²
Fe ₂ MnO ₄	18,24	0,21x10 ⁻²
Fe ₃ O ₄	13,62	0,44x10 ⁻²
Mn ₂ O ₃	3,25	0,20x10 ⁻²

Fonte: O autor.

5.3.1.10 Amostra MnFe1200

A amostra MnFe1200 apresentou sete fases (Figura 44), sendo $\text{Fe}_{2.936}\text{O}_4$ a fase majoritária, compondo a amostra em 49,48%. A fase esperada, MnFe_2O_4 [440] está identificada no difratograma e compõe a amostra em 13,32%.

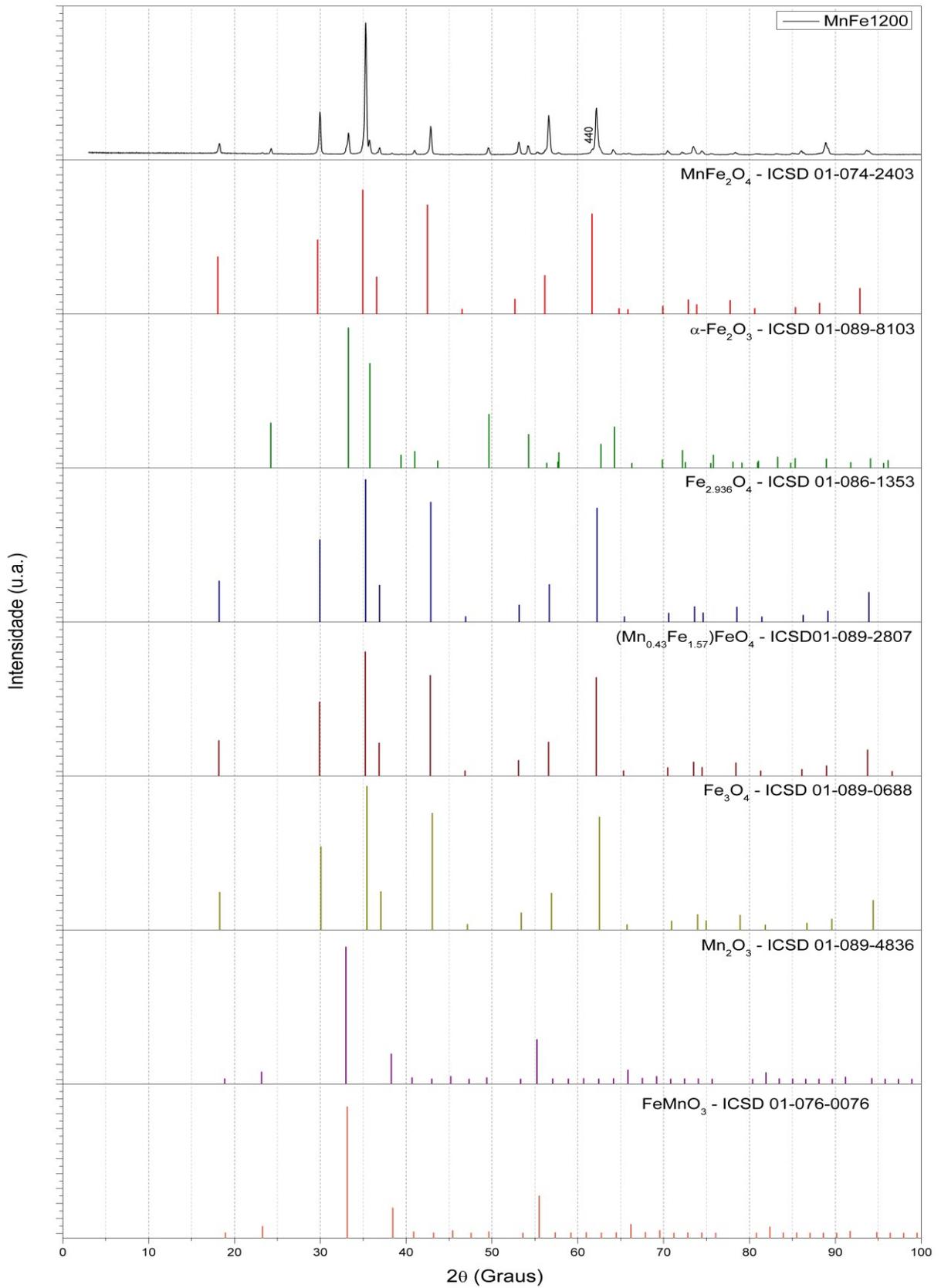
O Quadro 12 apresenta cada fase presente na amostra com seu sistema cristalino e grupo espacial. A Tabela 22 apresenta os ângulos 2θ onde ocorreu sobreposição dos picos das fases.

Quadro 12 - Características das fases presentes na amostra MnFe1200.

Fase	Sistema cristalino	Grupo espacial
MnFe_2O_4	Cúbico tipo espinélio	F d -3 m S
$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$	Trigonal	R -3 c H
$\text{Fe}_{2.936}\text{O}_4$	Cúbico	F d -3 m Z
$(\text{Mn}_{0.43}\text{Fe}_{1.57})\text{FeO}_4$	Cúbico	F d -3 m S
Fe_3O_4	Cúbico	F d -3 m Z
Mn_2O_3	Cúbico	I a -3
FeMnO_3	Cúbico	I a -3

Fonte: O autor. Dados obtidos do banco de estruturas cristalinas ICSD.

Figura 44 - Difratograma de raios X da amostra MnFe1200 juntamente com as cartas cristalográficas de cada fase presente na amostra.



Fonte: O autor.

Tabela 22 - Distância interplanar de ângulos 2θ que apresentaram sobreposição na amostra MnFe1200.

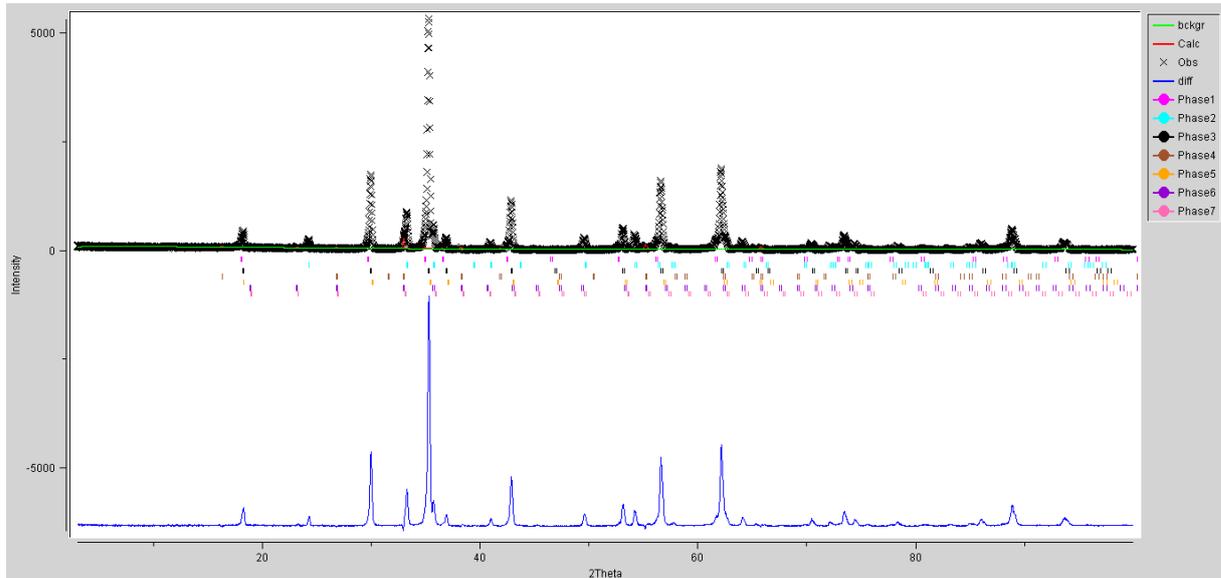
2θ (Graus)	Fase	Índices de Miller			Distância interplanar (Å)
		h	k	l	
18,23	Fe _{2.936} O ₄	1	1	1	4,87
	Fe ₃ O ₄	1	1	1	4,85
	(Mn _{0.43} Fe _{1.57})FeO ₄	1	1	1	4,88
29,96	Fe _{2.936} O ₄	2	2	0	2,98
	Fe ₃ O ₄	2	2	0	2,97
	(Mn _{0.43} Fe _{1.57})FeO ₄	2	2	0	2,99
35,28	Fe _{2.936} O ₄	3	1	1	2,54
	(Mn _{0.43} Fe _{1.57})FeO ₄	3	1	1	2,55
35,80	α -Fe ₂ O ₃	1	1	0	2,51
	FeMnO ₃	3	1	2	2,50
36,91	Fe _{2.936} O ₄	2	2	2	2,44
	Fe ₃ O ₄	2	2	2	2,43
	(Mn _{0.43} Fe _{1.57})FeO ₄	2	2	2	2,44
42,87	Fe _{2.936} O ₄	4	0	0	2,11
	Mn ₂ O ₃	4	0	2	2,10
	(Mn _{0.43} Fe _{1.57})FeO ₄	4	0	0	2,11
45,28	Mn ₂ O ₃	3	3	2	2,00
	FeMnO ₃	3	3	2	2,00
49,60	α -Fe ₂ O ₃	0	2	4	1,84
	FeMnO ₃	1	4	3	1,84
53,14	Fe _{2.936} O ₄	4	2	2	1,72
	(Mn _{0.43} Fe _{1.57})FeO ₄	4	2	2	1,72

56,63	$\text{Fe}_{2,936}\text{O}_4$	3	3	3	1,62
	$(\text{Mn}_{0,43}\text{Fe}_{1,57})\text{FeO}_4$	3	3	3	1,63
62,17	$\text{Fe}_{2,936}\text{O}_4$	4	4	0	1,49
	$(\text{Mn}_{0,43}\text{Fe}_{1,57})\text{FeO}_4$	4	4	0	1,49
64,14	$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$	3	0	0	1,45
	Mn_2O_3	5	4	1	1,45
65,33	$\text{Fe}_{2,936}\text{O}_4$	5	3	1	1,43
	$(\text{Mn}_{0,43}\text{Fe}_{1,57})\text{FeO}_4$	5	3	1	1,43
70,48	$\text{Fe}_{2,936}\text{O}_4$	6	2	0	1,33
	$(\text{Mn}_{0,43}\text{Fe}_{1,57})\text{FeO}_4$	6	2	0	1,34
73,47	$\text{Fe}_{2,936}\text{O}_4$	5	3	3	1,29
	$(\text{Mn}_{0,43}\text{Fe}_{1,57})\text{FeO}_4$	5	3	3	1,29
74,47	$\text{Fe}_{2,936}\text{O}_4$	6	2	2	1,27
	$(\text{Mn}_{0,43}\text{Fe}_{1,57})\text{FeO}_4$	6	2	2	1,27
	FeMnO_3	2	7	1	1,27
88,86	$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$	2	2	6	1,10
	$(\text{Mn}_{0,43}\text{Fe}_{1,57})\text{FeO}_4$	5	5	3	1,10

Fonte: O autor. Dados obtidos do banco de estruturas cristalinas ICSD.

Índices no início do refinamento: $R_{\text{Bragg}} = 98,20\%$; $R_{\text{wp}} = 71,26\%$; $R_{\text{exp}} = 10,01\%$;
 $\chi^2 = 50,62$ e $S = 7,11$.

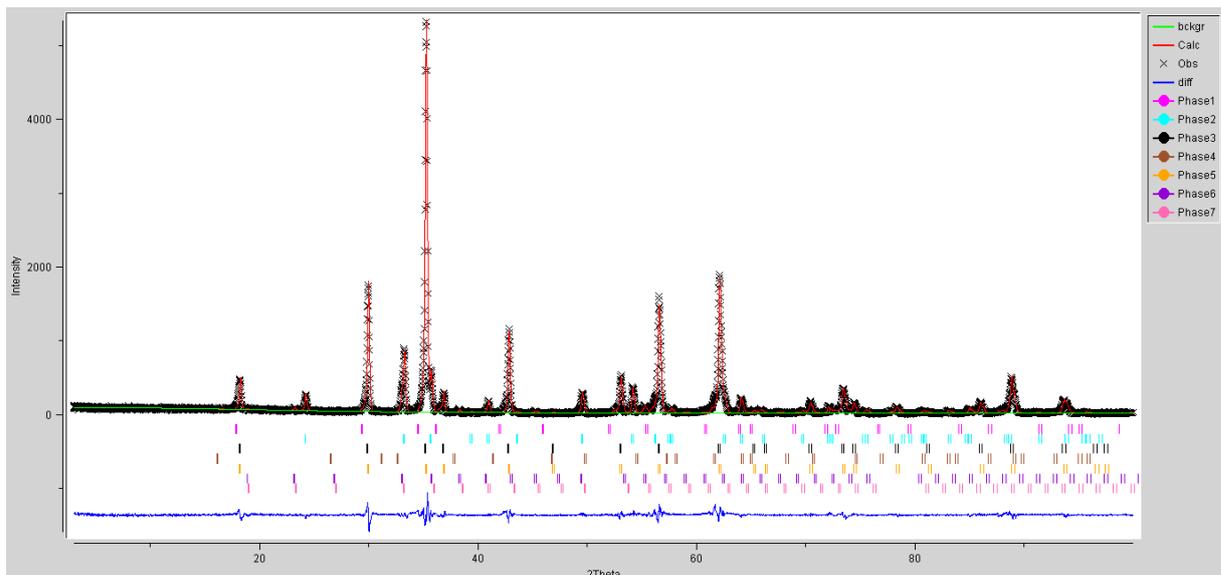
Figura 45 - Início do refinamento de Rietveld para a amostra MnFe1200.



Fonte: O autor.

Índices finais de refinamento: $R_{\text{Bragg}} = 11,64\%$; $R_{\text{wp}} = 14,15\%$; $R_{\text{exp}} = 9,91\%$; $\chi^2 = 2,04$ e $S = 1,43$. O valor do R_{Bragg} diminuiu consideravelmente, indicando que há pouca diferença entre as intensidades dos difratogramas calculado e observado. Os valores de R_{wp} e R_{exp} ficaram muito próximos, indicando que o resultado do refinamento ficou próximo ao esperado, já que o difratograma apresenta picos mais definidos (alta cristalinidade).

Figura 46 - Gráfico de Rietveld após refinamento da amostra MnFe1200.



Fonte: O autor.

A Tabela 23 apresenta a porcentagem e desvio padrão de cada fase da amostra.

Tabela 23 - Quantidade de cada fase presente na amostra MnFe1200.

Fase	Fração (%)	Desvio padrão
MnFe₂O₄	13,32	0,19x10⁻²
α -Fe ₂ O ₃	15,13	0,11x10 ⁻²
Fe_{2.932}O₄	49,48	0,12x10⁻²
(Mn _{0.43} Fe _{1.57})FeO ₄	< 1,00	0,013x10 ⁻²
Fe ₃ O ₄	18,04	0,18x10 ⁻²
Mn ₂ O ₃	3,21	0,084x10 ⁻²
FeMnO ₃	< 1,00	0,068x10 ⁻²

Fonte: O autor.

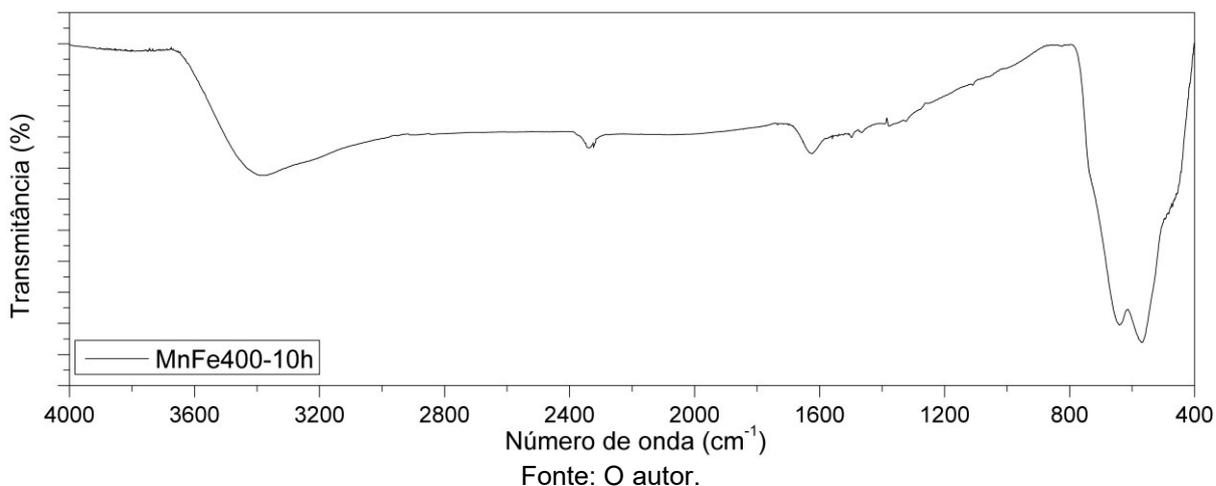
É possível observar que os difratogramas tendem a ficar mais definidos com o aumento da temperatura. As amostras MnFe400-10h, MnFe800, MnFe900, MnFe1000, MnFe1100 e MnFe1200 apresentaram picos de MnFe₂O₄ de estrutura do tipo espinélio.

A partir do Refinamento de Rietveld foi possível quantificar as fases presentes nas amostras. Os dados tendem a ser mais confiáveis quando os difratogramas apresentam alta cristalinidade, já que o método de Rietveld é indicado para o refinamento de estruturas cristalinas. Todas as amostras apresentaram fase majoritária e proporção distintas.

5.3.2 ESPECTROSCOPIA DE ABSORÇÃO NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO COM TRANSFORMADA DE FOURIER

A análise de espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier foi realizada para verificar as bandas referente à ligação metal-oxigênio. A Figura 47 apresenta o espectro de FTIR da amostra MnFe400-10h.

Figura 47 – Espectro de absorção no infravermelho da amostra MnFe400-10h.



A partir da análise do espectro da amostra MnFe400-10h, podemos observar a presença de uma banda larga em torno de 3380 cm^{-1} atribuída ao estiramento do grupo O-H e deformação angular O-H referente à água adsorvida pela estrutura. Confirmada com banda de baixa intensidade na região de 1620 cm^{-1} e pelos resultados do estudo térmico (MENDES, 2019).

A banda presente na região de 2330 cm^{-1} sugere a presença de deformação angular de CO_2 , provavelmente adsorvido na superfície do sólido (BRAGA et.al., 2010; POMAROLLI, 2020).

Bandas na região de $1000 - 400\text{ cm}^{-1}$ de sólidos são atribuídas às vibrações de íons na rede do cristal. O principal intervalo é entre $700 - 400\text{ cm}^{-1}$ que corresponde à estiramentos de sítios tetraédricos e octaédricos na estrutura cristalina, respectivamente. Bandas localizadas na região de $700 - 500\text{ cm}^{-1}$ referem-se às vibrações das ligações $M_{\text{tetra}} \leftrightarrow \text{O}$ e bandas na região de $500 - 400\text{ cm}^{-1}$ referem-se à vibrações das ligações $M_{\text{octa}} \leftrightarrow \text{O}$. O espectro da amostra MnFe400-10h apresenta uma banda intensa em 570 cm^{-1} que dividiu-se em duas (640 e 570 cm^{-1}) referente à vibrações do metal em sítio tetraédrico e uma banda em torno de 480 cm^{-1} referente à vibrações do metal em sítio octaédrico (RIBEIRO, 2008; STOIA et.al., 2017). Esses resultados corroboram a análise de DRX, visto que, a amostra apresenta uma mistura de óxidos em sua composição.

As figuras 48 e 49 apresentam o espectro de FTIR para as amostras MnFe400 e MnFe500 respectivamente, que ainda possuem matéria orgânica em sua composição, apresentando um espectro mais próximo ao do quelato (MnFe8-HQ). A

Tabela 24 apresenta as bandas observadas nos espectros e suas referidas atribuições.

Figura 48 - Espectro de absorção no infravermelho da amostra MnFe400.

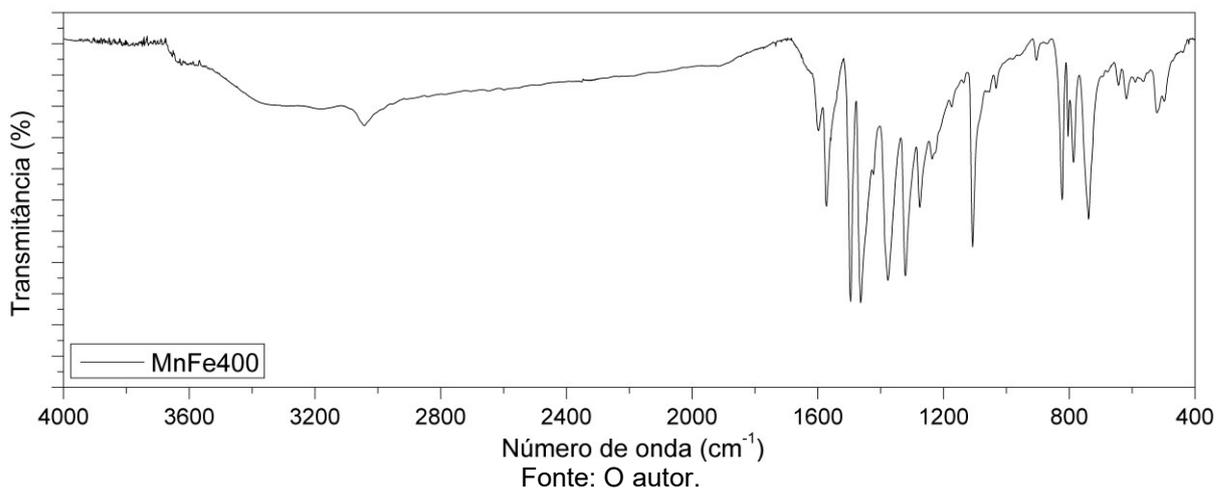


Figura 49 - Espectro de absorção no infravermelho da amostra MnFe500.

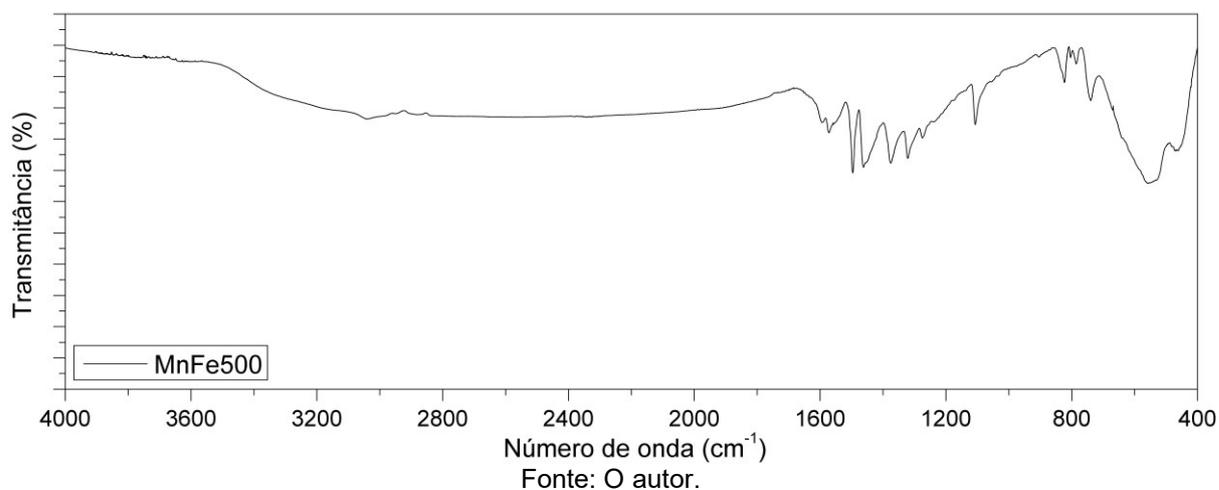


Tabela 24 - Atribuições das bandas de FTIR para as amostras MnFe400 e MnFe500.

MnFe400	MnFe500	Atribuição
3041	3044	O-H Estiramento
1598	1593	O-H Deformação Angular
1572	1572	C=C Estiramento
1495	1495	C=C Estiramento
1464	1458	C=C Estiramento
1424	-	C=C Estiramento

1375	1372	C-N
1320	1320	C-N
1276	1274	C=C Estiramento
1235	-	C-N
1173	-	O-H Deformação Angular
1134	-	C-H Deformação Angular
1108	1105	C-O
1053	-	O-H Deformação Angular
1032	-	O-H Deformação Angular
903	-	C-H
823	825	C-C
786	786	C-H Deformação Fora do Plano
740	740	M-O
644	-	M-O
617	-	M-O
589	-	M-O
563	558	M-O
519	-	M-O
498	467	M-O
436	-	M-O

Fonte: Adaptado de SHABAKA, et.al., 1990; RETIZLAF, 2019.

As amostras MnFe400 e MnFe500 apresentam bandas na região de 3040 cm^{-1} referente ao estiramento grupo O-H em fase da amostra e deformação angular O-H referente à água adsorvida pelo composto e comprovada por banda de baixa intensidade na região de 1600 cm^{-1} .

A região de 1570 a 780 cm^{-1} sugere a presença de compostos orgânicos nas duas amostras. Na amostra MnFe400 é possível perceber uma quantidade maior de bandas quando comparada à amostra MnFe500, indicando que o aumento da temperatura tende a diminuir a quantidade de compostos orgânicos presentes na amostra.

A amostra MnFe400 apresentou bandas em 740, 644, 617, 589, 563 e 519 cm^{-1} referente às vibrações das ligações $\text{M}_{\text{octa}} \leftrightarrow \text{O}$ e bandas em 498 e 436 cm^{-1} referente às vibrações das ligações $\text{M}_{\text{tetra}} \leftrightarrow \text{O}$. A amostra MnFe500 apresentou bandas em 740

e 568 cm^{-1} referente às vibrações das ligações $M_{\text{octa}}\leftrightarrow\text{O}$ e banda em 467 cm^{-1} referente às vibrações das ligações $M_{\text{tetra}}\leftrightarrow\text{O}$ (RIBEIRO, 2008; STOIA et.al., 2017). Esses resultados corroboram a análise de DRX, visto que, a amostra MnFe400 apresenta fase com a presença de água em sua composição e picos pouco definidos, sugerindo a presença de matéria orgânica. A amostra MnFe500 apresentou uma mistura de óxidos em sua composição e um pico pouco definido e não identificado no difratograma, sugerindo a presença de matéria orgânica.

Da Figura 50 à Figura 56 são apresentados os espectros de FTIR para as amostras MnFe600, MnFe700, MnFe800, MnFe900, MnFe1000, MnFe1100 e MnFe1200. Todas estas apresentam bandas referente às vibrações tetraédricas e octaédricas do metal na estrutura cristalina. A Tabela 25 apresenta as bandas observadas nos espectros e suas referidas atribuições.

Figura 50 - Espectro de absorção no infravermelho da amostra MnFe600.

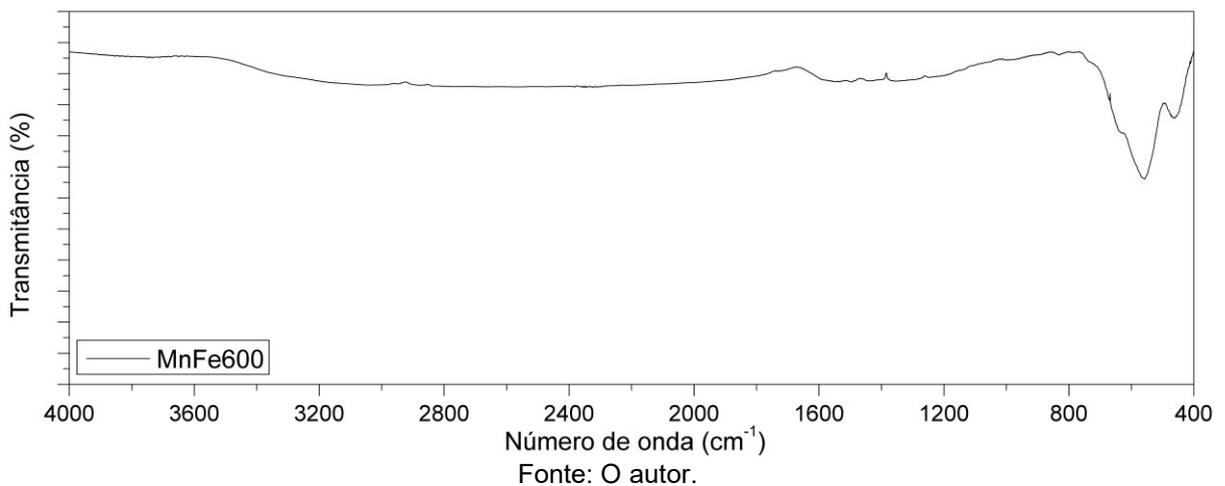


Figura 51- Espectro de absorção no infravermelho da amostra MnFe700.

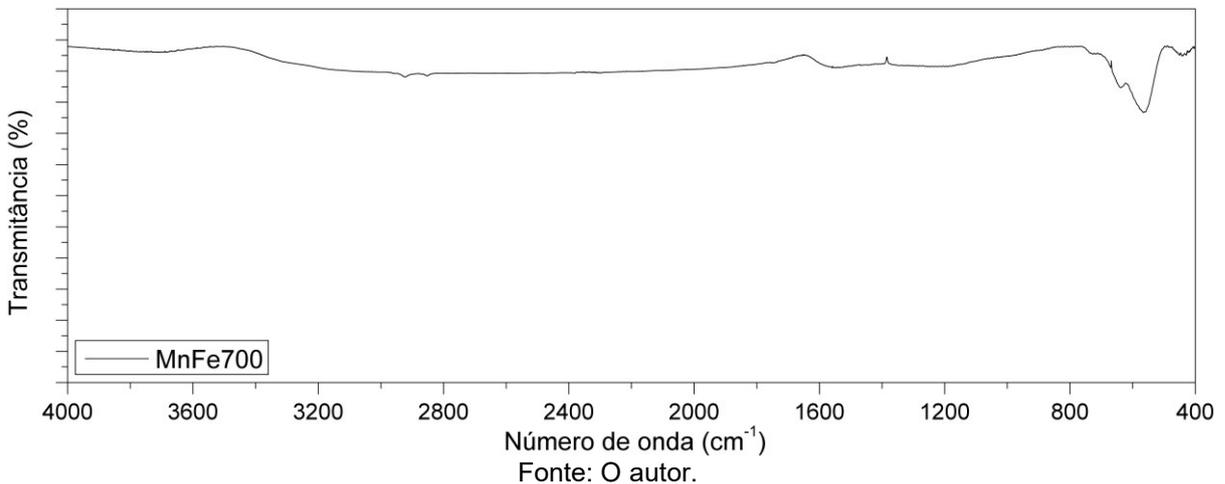


Figura 52 - Espectro de absorção no infravermelho da amostra MnFe800.

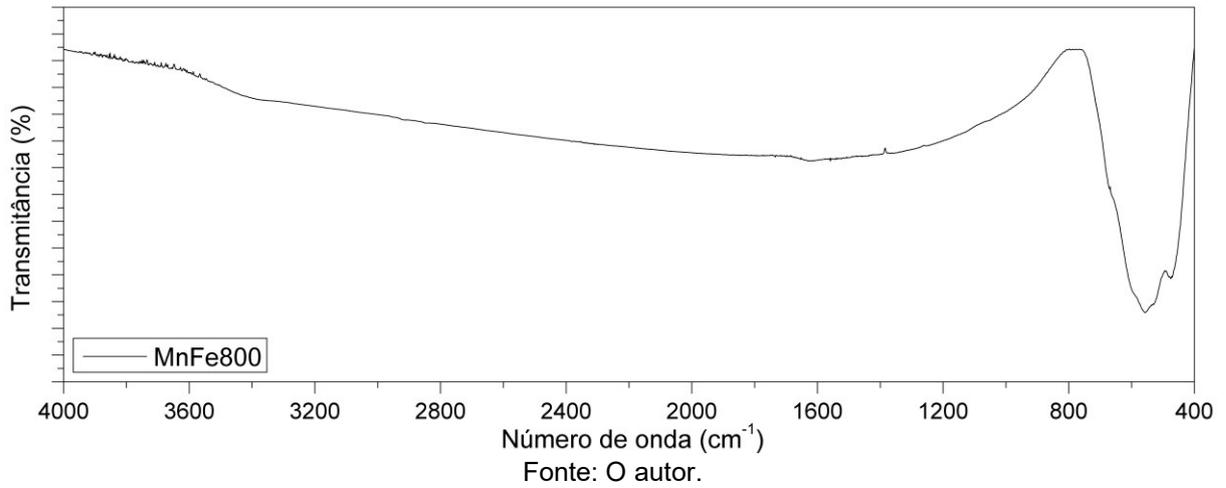


Figura 53 - Espectro de absorção no infravermelho da amostra MnFe900.

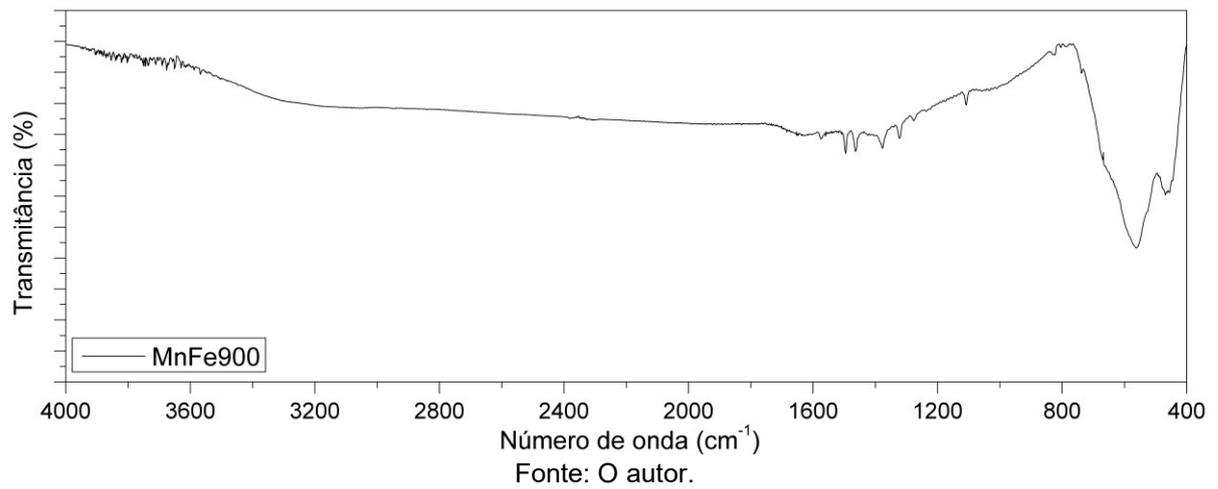


Figura 54 - Espectro de absorção no infravermelho da amostra MnFe1000.

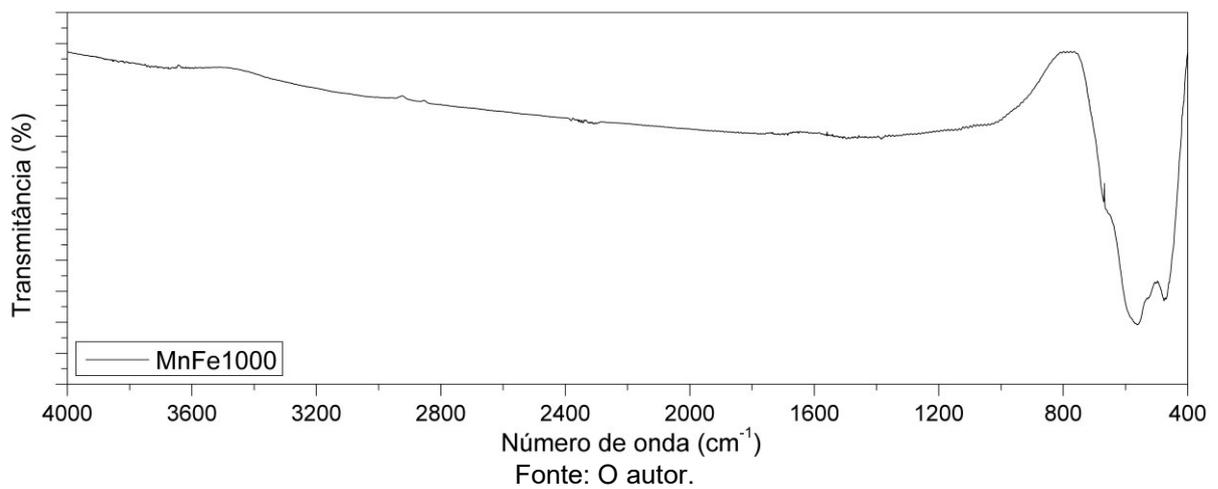


Figura 55 - Espectro de absorção no infravermelho da amostra MnFe1100.

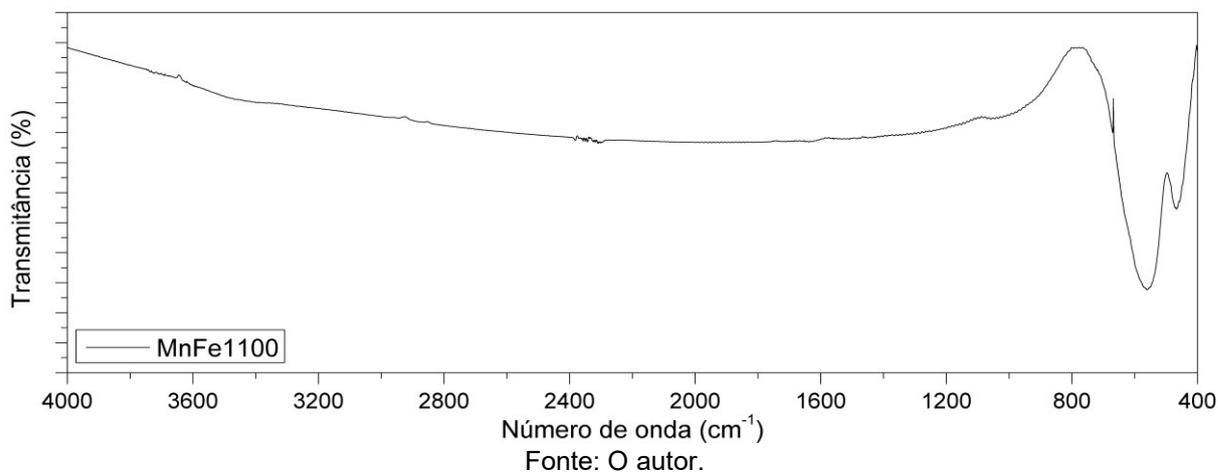


Figura 56 - Espectro de absorção no infravermelho da amostra MnFe1200.

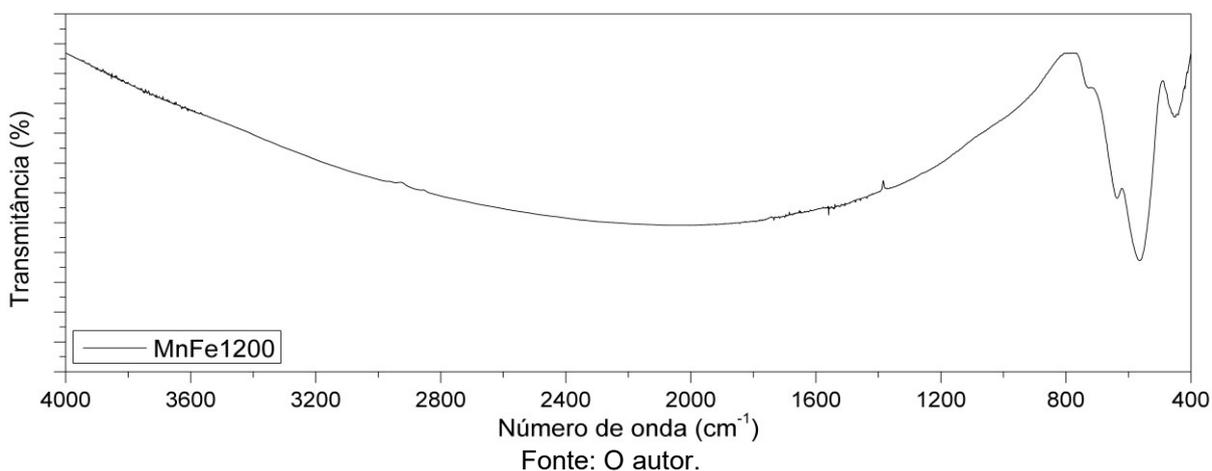


Tabela 25 - Atribuições das bandas de FTIR das amostras MnFe600, MnFe700, MnFe800, MnFe900, MnFe1000, MnFe1100 e MnFe1200.

Amostras	Bandas (cm ⁻¹)	Faixa (cm ⁻¹)	Atribuição	Tipo
MnFe600	3200			Vibração de estiramento
MnFe700	3270	3600-3200	O-H	estiramento
MnFe600	1550	1600	O-H	Deformação angular
MnFe700	1558			
MnFe700	726			
MnFe900	737	1000-700	M-O	Vibrações metal-oxigênio
MnFe1100	999			
MnFe1200	726			

MnFe600	634-557			
MnFe700	638-561			
MnFe800	557-530	700-500	$M_{tetra} \leftrightarrow O$	Vibrações do metal em sítio tetraédrico da rede cristalina.
MnFe900	562-660			
MnFe1000	640-565-524			
MnFe1100	668-561			
MnFe1200	639-564			
MnFe600	457			
MnFe700	434			
MnFe800	470	500-400	$M_{octa} \leftrightarrow O$	Vibrações do metal em sítio octaédrico da rede cristalina.
MnFe900	468-457-445			
MnFe1000	470			
MnFe1100	469			
MnFe1200	449			

Fonte: O autor.

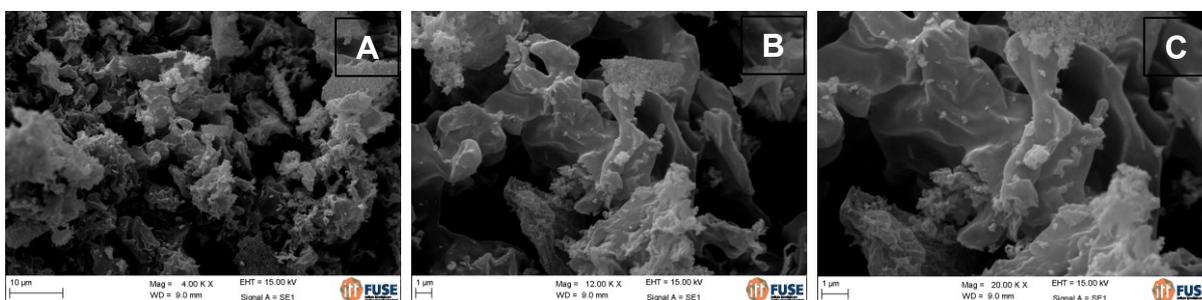
As amostras apresentaram bandas em 3200 cm^{-1} e 3270 cm^{-1} referente ao estiramento do grupo O-H e deformação angular O-H em 1550 cm^{-1} e 1558 cm^{-1} referente à água adsorvida. As demais bandas são referentes às vibrações do metal nas amostras: 726, 737 e 999 cm^{-1} (vibrações M-O); 524, 530, 557, 561, 562, 564, 565, 634, 638, 639, 640, 660 3 668 cm^{-1} (vibrações do metal em sítios tetraédricos da rede cristalina; 434, 445, 449, 457, 468, 469 e 470 cm^{-1} (vibrações do metal em sítios octaédricos da rede cristalina) (RIBEIRO, 2008; TROMBINI, 2014; MORAES, 2017; STOIA et.al., 2017). Esses resultados corroboram a análise de DRX, visto que, todas as amostras apresentam uma mistura de óxidos em sua composição.

5.3.3 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA COM ESPECTROSCOPIA DE DISPERSÃO DE RAIOS X (MEV/EDS)

As imagens de MEV foram utilizadas para avaliar a morfologia das amostras e com os resultados do EDS foi possível realizar uma análise semiquantitativa dos elementos que as compõem.

A Figura 57 apresenta as imagens de MEV da amostra MnFe400-10h com ampliações de (A) 4kx, (B) 12kx e (C) 20kx.

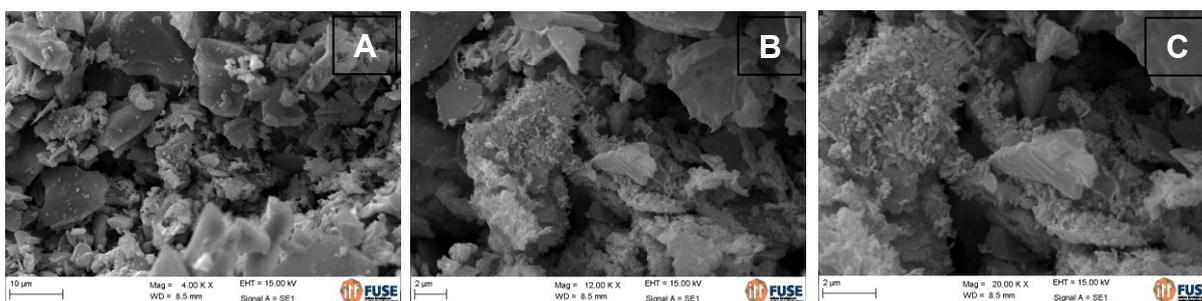
Figura 57 – Micrografias eletrônicas de varredura da amostra MnFe400-10h.



Fonte: O autor.

A Figura 58 apresenta as imagens de MEV da amostra MnFe400 com ampliações de (A) 4kx, (B) 12kx e (C) 20kx.

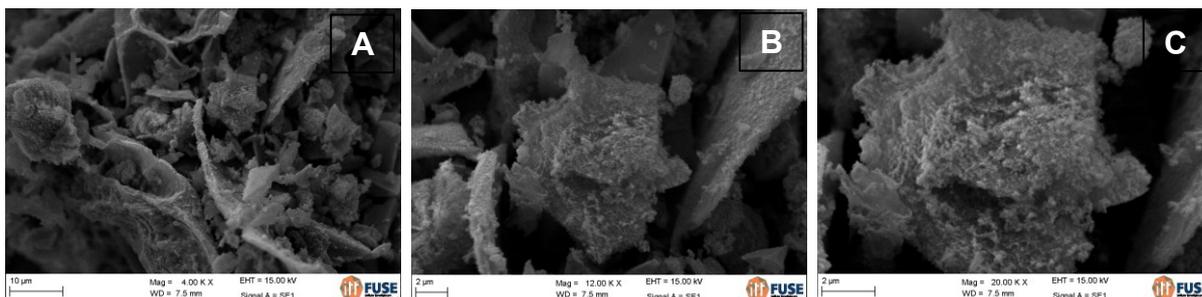
Figura 58 - Micrografias eletrônicas de varredura da amostra MnFe400.



Fonte: O autor.

A Figura 59 apresenta as imagens de MEV da amostra MnFe500 com ampliações de (A) 4kx, (B) 12kx e (C) 20kx.

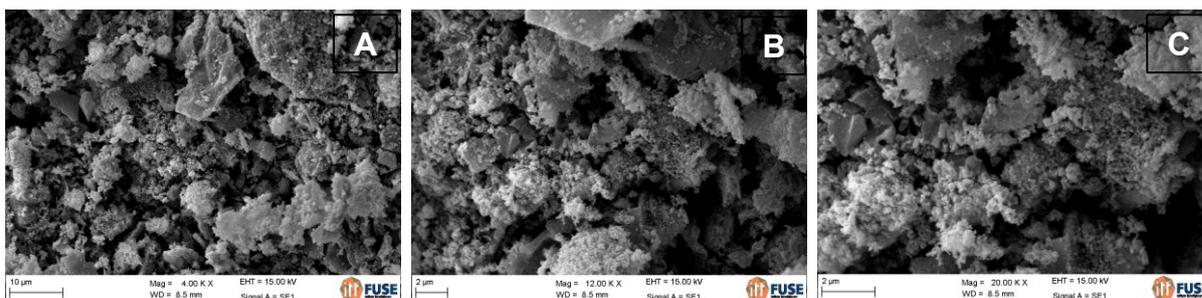
Figura 59 - Micrografias eletrônicas de varredura da amostra MnFe500.



Fonte: O autor.

A Figura 60 apresenta as imagens de MEV da amostra MnFe600 com ampliações de (A) 4kx, (B) 12kx e (C) 20kx.

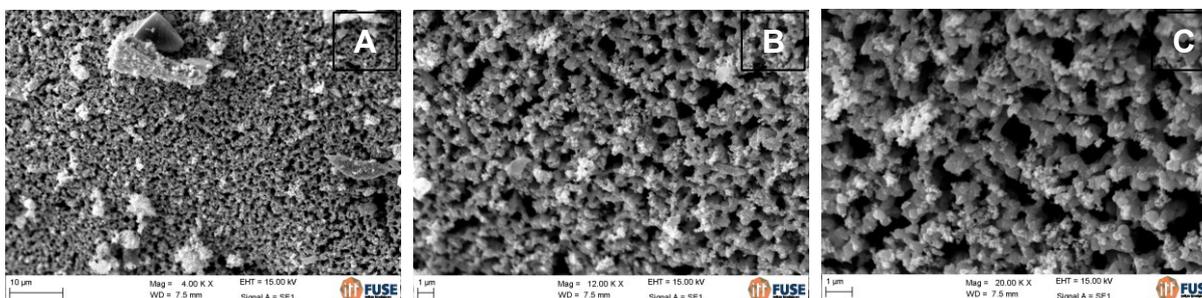
Figura 60 - Micrografias eletrônicas de varredura da amostra MnFe600.



Fonte: O autor.

A Figura 61 apresenta as imagens de MEV da amostra MnFe700 com ampliações de (A) 4kx, (B) 12kx e (C) 20kx.

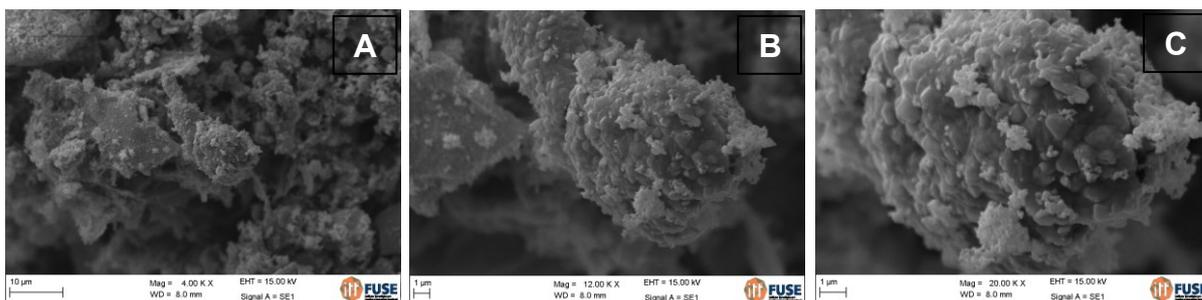
Figura 61 - Micrografias eletrônicas de varredura da amostra MnFe700.



Fonte: O autor.

A Figura 62 apresenta as imagens de MEV da amostra MnFe800 com ampliações de (A) 4kx, (B) 12kx e (C) 20kx.

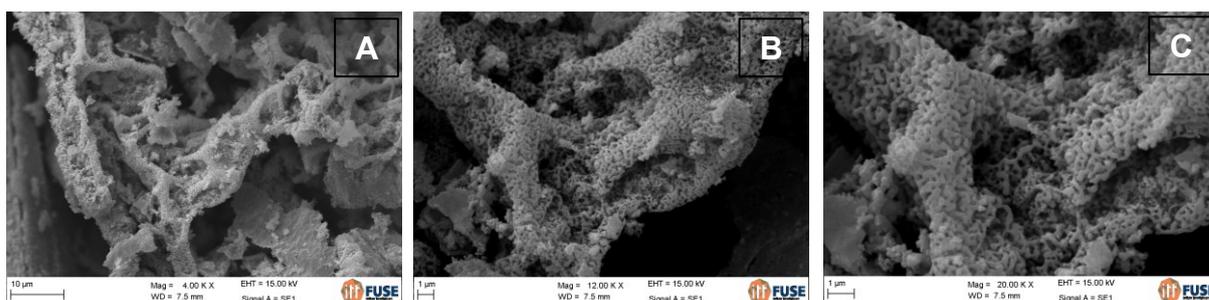
Figura 62 - Micrografias eletrônicas de varredura da amostra MnFe800.



Fonte: O autor.

A Figura 63 apresenta as imagens de MEV da amostra MnFe900 com ampliações de (A) 4kx, (B) 12kx e (C) 20kx.

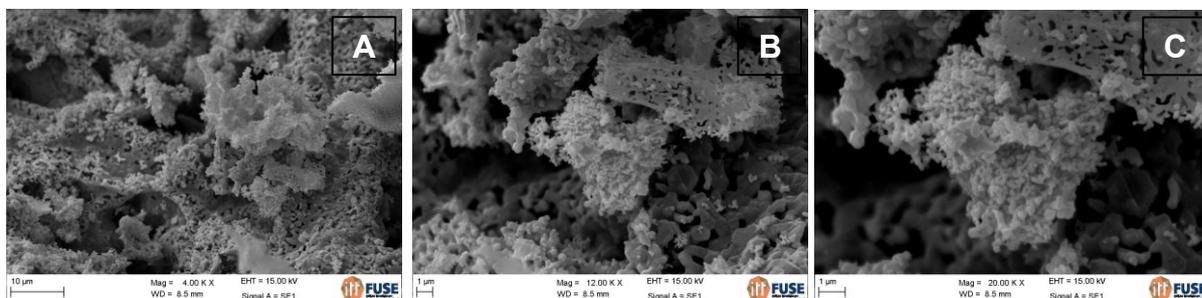
Figura 63 - Micrografias eletrônicas de varredura da amostra MnFe900.



Fonte: O autor.

A Figura 64 apresenta as imagens de MEV da amostra MnFe1000 com ampliações de (A) 4kx, (B) 12kx e (C) 20kx.

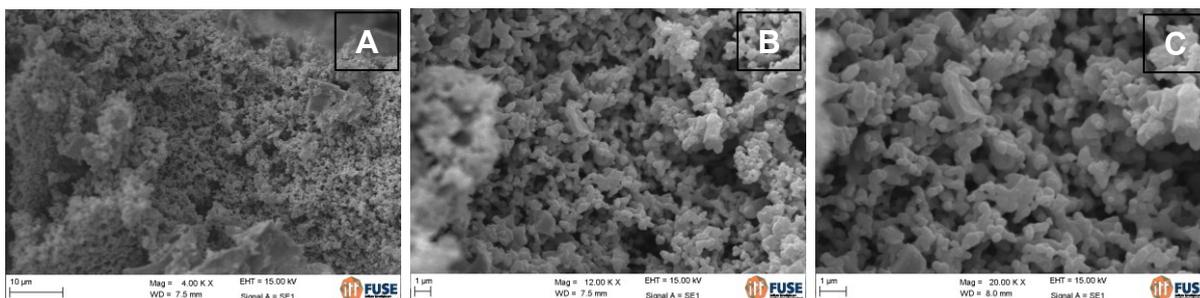
Figura 64 - Micrografias eletrônicas de varredura da amostra MnFe1000.



Fonte: O autor.

A Figura 65 apresenta as imagens de MEV da amostra MnFe1100 com ampliações de (A) 4kx, (B) 12kx e (C) 20kx.

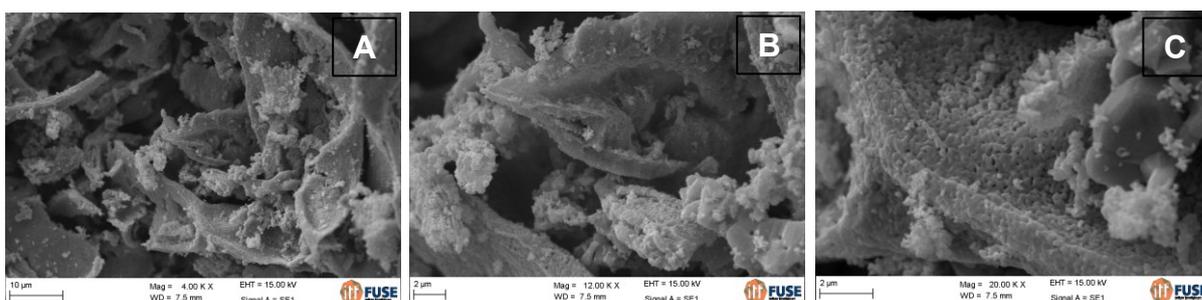
Figura 65 - Micrografias eletrônicas de varredura da amostra MnFe1100.



Fonte: O autor.

A Figura 66 apresenta as imagens de MEV da amostra MnFe1200 com ampliações de (A) 4kx, (B) 12kx e (C) 20kx.

Figura 66 - Micrografias eletrônicas de varredura da amostra MnFe1200.



Fonte: O autor.

De modo geral, as micrografias eletrônicas de varredura das amostras descrevem a formação de policristais, ou seja, a formação de estruturas distintas. Uma parte das partículas compõe uma espécie de aglomerados e a outra parte forma uma estrutura lamelar, semelhante a uma folha, sem estrutura definida.

É possível observar que conforme ocorre o aumento da temperatura, as partículas tendem a ficar mais próximas. Isso possivelmente ocorre devido à interação magnética das partículas (HOSNI, et.al. 2017; RETIZLAF, 2019).

A Tabela 26 apresenta a composição elementar semiquantitativa de todas as amostras, para uma melhor comparação e análise.

Tabela 26 - Composição elementar semiquantitativa das amostras.

	Elementos (%)				Total (%)
	Fe	Mn	O	C	
MnFe400-10h	57,93	29,05	13,02	-	100,00
MnFe400	31,58	16,56	18,47	33,39	100,00
MnFe500	46,38	25,32	19,75	8,55	100,00
MnFe600	53,29	25,69	21,03	-	100,00
MnFe700	50,09	27,22	22,69	-	100,00
MnFe800	49,20	34,16	16,65	-	100,00
MnFe900	62,28	26,76	10,96	-	100,00
MnFe1000	51,79	33,17	15,05	-	100,00
MnFe1100	60,13	31,46	8,41	-	100,00
MnFe1200	55,03	28,94	16,03	-	100,00

Fonte: O autor.

A amostra MnFe400 apresentou carbono em maior quantidade em sua composição, o que sugere a presença de matéria orgânica na amostra. A proporção de ferro é aproximadamente o dobro da proporção do manganês, seguindo a estequiometria 2:1. Esse resultado corrobora a análise de DRX e FTIR. O difratograma apresenta picos pouco definidos e há a presença de pico que não foi possível ser identificado, podendo ser referente à matéria orgânica. O espectro de absorção no infravermelho da amostra apresenta bandas referente à ligação metal-oxigênio e aos grupamentos da 8-HQ.

A amostra MnFe500 também apresentou proporção aproximada de Fe:Mn 2:1 e uma quantidade pequena de carbono, sugerindo a presença de matéria orgânica. Esses resultados corroboram as análises de DRX e FTIR. O difratograma da amostra apresenta picos pouco definidos e pico na região de $8,0^\circ$ (2θ) que não foi possível ser identificado, podendo ser referente à matéria orgânica. O espectro de absorção no infravermelho da amostra apresenta bandas referente à ligação metal-oxigênio e aos grupamentos da 8-HQ, com diminuição da intensidade das bandas desses grupamentos quando comparada à amostra MnFe400, sugerindo que o aumento da temperatura tende a diminuir a quantidade de matéria orgânica.

As amostras MnFe600, MnFe700, MnFe900, MnFe1000, MnFe1100 e MnFe1200 também apresentam porcentagem de Fe sendo, aproximadamente, o dobro da porcentagem de Mn. Esses resultados corroboram as análises de DRX e FTIR, visto que essas amostras apresentaram uma mistura de óxidos em sua composição.

6 CONCLUSÕES

O processo de síntese simultânea do quelato ocorreu com êxito, visto que, pelas análises de DRX, FTIR e MEV/EDS foi possível realizar a comparação com os resultados dos quelatos sintetizados individualmente e observar que ocorreu a precipitação dos quelatos de Mn(8-HQ)_2 e Fe(8-HQ)_3 e que seguiu-se a estequiometria 2:1 Fe:Mn da síntese.

O estudo do comportamento térmico sugere que nas temperaturas entre 400 e 550 °C ainda ocorre eventos de perda de massa, o que indica que não houve total decomposição do material nessas temperaturas.

Com relação ao óxido, os resultados de DRX sugerem a formação de mais de uma fase para todas as amostras e com o refinamento pelo método de Rietveld foi possível quantificá-las. Observa-se picos de espinélio MnFe_2O_4 nas amostras MnFe400-10h, MnFe800, MnFe900, MnFe1000, MnFe1100 e MnFe1200. No entanto, essa fase ocorreu em pouca quantidade para todas as temperaturas, sendo a maior quantidade na amostra MnFe1200 com 13,32% de espinélio MnFe_2O_4 . Com a análise semiquantitativa de EDS foi possível verificar a proporção aproximada de 2:1 Fe:Mn para praticamente todas as amostras, seguindo-se a estequiometria da ferrita.

Por fim, por ser uma metodologia simples, o processo de síntese pode ser bastante promissor para produção do espinélio MnFe_2O_4 . Entretanto, em função dos resultados obtidos sugere-se como trabalhos futuros, ajustar a metodologia em relação à valores de pH, velocidade de agitação, temperatura de síntese e razão de aquecimento.

REFERÊNCIAS

- ALVES, V. A.; SILVA, L. A. da; BOODTS, J. F. C. Análise por difração de raios X de filmes de óxidos cerâmicos compostos por IrO₂/TiO₂/CeO₂. **Química Nova**, São Paulo, v. 23, n. 5, p. 608-613, 2000.
- ALMEIDA, E. S.; EIRAS, S. de P.; Estudo da Extração Líquido-Líquido de Íons Al³⁺ com 8-Hidroxiquinolina e Fase Única dos Solventes Água-Etanol-Clorofórmio. **Horizonte Científico**, vol.5, n. 2, 2011.
- AMORIM, B. F. **Síntese e caracterizações estrutural e magnética das ferritas de cobalto-manganês (Co_{1-x}Mn_xFe₂O₄ E Co_{1,2}Fe_{1,8-x}Mn_xO₄)**. Tese (Doutorado em Física) - Universidade Federal do Rio Grande do Norte - UFRN, Natal, 2015.
- ANDRADE, A. V. C. **Aplicação do método de Rietveld na análise da influência de aditivos na estrutura, microestrutura e formação de fases em cerâmicas PZN preparadas por solução orgânica de citratos**. Dissertação (Mestrado em Química) - Universidade Estadual Paulista – UNESP, Araraquara, 1997.
- ANDREOLA, R. **Conformação de molas cerâmicas por moldagem por injeção em baixa pressão**. Dissertação (Mestrado em Engenharia e Ciência dos Materiais) - Universidade de Caxias do Sul – UCS, Caxias do Sul, 2007.
- ANTONIO, S. G. **Aplicação da difração de raios X por policristais e do método de Rietveld de refinamento de estruturas cristalinas no estudo de polimorfos cristalinos de fármacos**. Tese (Doutorado em Química) - Universidade Estadual Paulista – UNESP, Araraquara, 2010.
- BAHADUR, D. Current trends in applications of magnetic ceramic materials. **Materials Science Centre: Indian Institute of Technology**, v. 15, p. 431-439, 1992.
- BARRÓN, V.; TORRENT, J. Use of the Kubelka-Munk theory to study the influence of iron oxides on soil color. **Journal Soil Science**, v. 37, p. 499-510, 1986.
- BARRÓN, V.; MONTEALEGRE, L. Iron oxides and color of triassic sediments: Application of the Kubelka-Munk theory. **American Journal of Science**, v 286, p. 792-802, 1986.
- BASTOS, R. M. P. **Nanotecnologia: uma revolução no desenvolvimento de novos produtos**. Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação em Engenharia de Produção) - Universidade Federal de Juiz de Fora - UFJF, Minas Gerais, 2006.
- BEDIN C. F. **Coprecipitados de alumínio e cério com 8-hidroxiquinolina: obtenção e comportamento térmico**. Dissertação (Mestrado em Química) - Universidade Tecnológica Federal do Paraná - UTFPR, Pato Branco, 2014.
- BEN-DOR, E. Quantitative remote sensing of soil properties. **Advances in Agronomy**, Tel-Aviv: Elsevier, v. 75, p. 173-243, 2002.

BRAGA, T. P.; SALES, B. M. C.; PINHEIRO, A. N.; SOUZA, A. F.; HERRERA, W. T.; BAGGIO-SAITOVITCH, E; VALENTINI, A. **Síntese e caracterização de ferrita de cobalto e níquel contendo nanopartículas dispersos em óxido de silício**. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA E CIÊNCIA DOS MATERIAIS, 19., 2010, Campos do Jordão. Disponível em:

https://inis.iaea.org/collection/NCLCollectionStore/_Public/42/046/42046201.pdf
Acesso em: 30 julho 2020.

CARTA, D.; CASULA, M. F.; FALQUI, A.; LOCHE, D.; MOUNTJOY, G.; SANGREGORIO, C.; CORRIAS, A. A Structural and Magnetic Investigation of the Inversion Degree in Ferrite Nanocrystals MFe_2O_4 (M = Mn, Co, Ni), **Journal of Physical Chemistry C**, v.113, n. 20 p. 8606- 8615, 2009.

CARTA, D.; CASULA, M. F.; FLORIS, P.; FALQUI, A.; MOUNTJOY, G.; BONI, A.; SANGREGORIO, C.; CORRIAS, A. Synthesis and Microstructure of Manganese Ferrite Colloidal Nanocrystals, **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 12, n.19, p. 5074 -5083, 2010.

CARVALHO, D. G. **Propriedades magnéticas de nanopartículas de ferritas mistas de manganês e zinco**. Tese (Doutorado em Ciência dos Materiais) - Instituto Militar de Engenharia - IME, Rio de Janeiro, 2015.

DEDAVID, B. A.; GOMES, C. I.; MACHADO, G. **Microscopia eletrônica de varredura: aplicações e preparação de amostras: materiais poliméricos, metálicos e semicondutores [recurso eletrônico]** – Porto Alegre: PUCRS, 2007.

DENARI, G. B.; CAVALHEIRO, E. T. G.; **Material de Apoio ao curso teórico/prático: Princípios e aplicações de Análise Térmica**. Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos – SP, 2012.

EKAWA, B. **Obtenção de alumina a partir de latas de alumínio utilizando diferentes digestões e 8-hidroxiquinolina como agente quelante**. Dissertação (Mestrado em Química) - Universidade Tecnológica Federal do Paraná. UTFPR, Pato Branco, 2016.

ENGELTER, C.; JACKSON, G. E.; KNIGHT, C. L.; THORNTON, D. A. Spectra-Structure correlations from the infrared spectra of some transition metal complexes of 8-hydroxyquinoline. **Journal of Molecular Structure**, Amsterdam: Elsevier, v. 213, p. 133-144, 1989.

FAVERO, T. **Processo de obtenção e caracterização de ZnO por decomposição térmica de 8-hidroxiquinolinatos**. Dissertação (Mestrado em Química) - Universidade Tecnológica Federal do Paraná - UTFPR, Pato Branco, 2018.

FIGUEIREDO, J. A. P. **Síntese e caracterização de nanocompósitos constituídos por nanopartículas de ferrita de cobalto e polianilina**. Dissertação (Mestrado em Física) – Universidade Federal de Lavras – UFLN, Lavras, 2018.

FONSECA, D.; COUTO, R. O. P.; MENZEL, A. R. **Desenvolvimento de métodos analíticos para derivados da Quinolina**. In: JORNADA DE INICIAÇÃO CIENTÍFICA, 4. Rio de Janeiro. Anais. Rio de Janeiro: CETEM/CNPq, 1996.

GERON, E. L. B. **Obtenção, caracterização e estudo do comportamento térmico de quelatos mistos de Ce e Mn com 8-Hidroxiquinolina**. Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação em Química) - Universidade Tecnológica Federal do Paraná – UTFPR, Pato Branco, 2018.

HOLLER, F. J.; SKOOG, D. A.; CROUCH, S. R. **Princípios de análise instrumental**. 6. ed. Porto Alegre: Bookman, 2009.

HOSNI, N.; ZEHANI, K.; BARTOLI, T.; BESSAIS, L.; MAGHRAOUI-MEHERZI, H.; Semi-hard magnetic properties nanoparticles of cobalt ferrite synthesized by the co-precipitation process. **Journal of Alloys and Compounds**, Elsevier, v. 694, p. 1295-1301, 2017.

JENKINS, R.; GOULD, R.W.; GEDCKE, D. **Quantitative X-ray Spectrometry**. 2. ed. New York: Marcel Dekker, 1995.

JUNIOR, J. M.; NOBILE, F. O. **Geologia e Mineralogia**. São Paulo, 2008.

JUNIOR, G. G. G. **Refinamento de Rietveld aplicado a cerâmicas supercondutoras de alta temperatura crítica do sistema Bi-Ca-Sr-Cu-Pb-O**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Metalúrgica e de Materiais) - Universidade Federal do Rio de Janeiro - UFRJ, Rio de Janeiro, 2009.

KONIG, U; POLLMANN, H; ANGELICA, R. S. O Refinamento de Rietveld como um método para o controle de qualidade de minérios de ferro. **REM: Revista Escola de Minas**, Ouro Preto, v. 55, n. 2, p. 111-114, 2002.

KOVTUNENKO, P. V. Defect Formation in Spinels in Oxygen Nonstoichiometry (a review). **Glass and ceramics**. v. 54, n. 5, p. 143-148, 1997.

LEE, J. D. **Química Inorgânica não tão concisa**. 5. ed. São Paulo: Edgard Blücher, 1999.

LUNGU, A.; MALAESCU, I.; MARIN, C. N.; VLAZAN, P.; SFIRLOAGA, P. The electrical properties of manganese ferrite powders prepared by two different methods. **Physica B: Condensed Matter**, v. 462, p. 80-85, 2015.

MACKENZIE, R. Nomenclature for Thermal Analysis IV (Recommendations 1985), **Pure and Applied Chemistry**, v. 57, n. 11 p. 1737 - 1740, 1985.

MAGEE, R. J.; GORDON, L. **The infrared spectra of chelate compounds-I: A study of some metal chelate compounds of 8-Hydroxyquinoline in the region 625 to 5000 cm⁻¹**. Northern Ireland: Pergamon Press Ltd., v. 10, p. 851-859, 1963.

MAGEE, R. J.; GORDON, L. **The infrared spectra of chelate compounds-I: A study of some metal chelate compounds of 8-Hydroxyquinoline in the region 625 to 250 cm⁻¹**. Northern Ireland: Pergamon Press Ltd., v. 10, p. 961-966, 1963.

MARTINS, M. L. **Síntese e caracterização de ferrita de manganês e zinco visando aplicação como agente de contraste em diagnóstico médico (Biosusceptometria de Corrente Alternada)**. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia de Materiais) - Universidade Estadual Paulista - UNESP, Botucatu, 2011.

MENDES, M. de S. L.; RAMOS, G. S. M.; NEVES, M. A. F. e S.; PEDROSA, M. S. Síntese e caracterização de material nanoparticulado a base de γ -Fe₂O₃ e Fe₃O₄. **Perspectivas da Ciência e Tecnologia**, v. 11, p. 55-67, 2019.

MERCK; **Ficha de Informações de Segurança de Produtos Químicos - FISPQ de Acordo com a NBR 14725-4: 2015**.

MORAES, N. C. **Síntese e caracterização de compósitos de ferrita de manganês/carvão ativado**. Dissertação (Mestrado em Ciência de Materiais) - Instituto Militar de Engenharia - IME, Rio de Janeiro, 2017.

NANDAPURE A. I., KONDAWAR S. B, SAWADH P. S., NANDAPURE B. I. Effect of zinc substitution on magnetic and electrical properties of nanocrystalline nickel ferrite synthesized by refluxing method. **Physica B: Condensed Matter**, v. 407, p. 1104 – 1107, 2012.

NASERI, M. G.; SAION, E. B.; AHANGAR, H. A.; HASHIM, M.; SHAARI, A. H. Synthesis and Characterization of Manganese Ferrite Nanoparticles by Thermal Treatment Method. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v.323, p. 1745–1749, 2011.

OLIVEIRA, V. D. **A Síntese e caracterização magnética e elétrica da ferrita de manganês**. Tese (Doutorado em Materiais para Engenharia) - Universidade Federal de Itajubá - UNIFEI, Itajubá, 2016.

OLIVEIRA, L. R. **Síntese e Caracterização de Nanofluidos para aplicação em sistemas térmicos**. Tese (Doutorado em Engenharia Mecânica) - Universidade Federal de Uberlândia - UFU, Uberlândia, 2018;

PAIVA, A. C. L. A.; SILVA, V. J.; VIEIRA, D. A.; GAMA, L.; COSTA, A. C. F. M. Síntese e Caracterização de Pós de Ferrita Mn-Zn: Efeito da Substituição do Mn²⁺ pelo Fe²⁺ e da Quantidade de H₂O. **Revista Eletrônica de Materiais e Processos**, v.3 n.1, p. 25-30, 2008.

PINHO, L. C. A. B. **Materiais magnéticos e suas aplicações**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Electrotécnica e de Computadores) – Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto – FEUP, Porto, 2009.

POMAROLLI, L. C.; Royer, B.; Lima, A. F.; Cerqueira, D. A. Produção de nanocompósitos poliméricos magnetizados visando a adsorção de íons chumbo (II) de solução aquosa. **Revista Virtual de Química**, v. 12, n. 3, p. 616-628, 2020.

PRESSOTTO, P. **Desenvolvimento de novos materiais cerâmicos a partir de resíduos da mineração de serpentinito: obtenção e caracterização.** Dissertação (Mestrado em Engenharia e Ciência dos Materiais) - Universidade Federal do Paraná – UFPR, Curitiba, 2012.

REZNITSKII, L. A.; GUZEI, A. S. Preferred Energy of Ions and Energy Characteristics of Coordination Polyhedra. **Itogi Nauki Tekhniki**, v. 4, p. 79 – 115, 1978.

RIBEIRO, Thatiana Gonçalves Diegues. **Síntese e caracterização de nanopartículas magnéticas de óxidos mistos de $MnFe_2O_4$ recobertas com quitosana. Estudos da influência da dopagem com Gd^{3+} nas propriedades estruturais e magnéticas.** Dissertação (Mestrado em Ciência na área de Tecnologia Nuclear - Materiais) - Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares - IPEN, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2008.

REINERI, D. **Síntese e caracterização dos coprecipitados de cálcio e alumínio com 8-hidroxiquinolina e avaliação catalítica na reação de transesterificação.** Dissertação (Mestrado em Química) - Universidade Tecnológica Federal do Paraná - UTFPR, Pato Branco, 2015.

RETIZLAF, A. **Obtenção de ferrita de cobalto pelo processo de síntese e decomposição térmica de 8-hidroxiquinolinatos.** Dissertação (Mestrado em Química) - Universidade Tecnológica Federal do Paraná - UTFPR, Pato Branco, 2019.

SALVI, S. T. B. **Polimorfismo em medicamentos genéricos e similares.** Dissertação (Mestrado em Química) - Universidade Estadual Paulista – UNESP, Araraquara, 2011.

SANTOS, C. O. P. **Aplicações do método de Rietveld.** São Paulo: Instituto de Química, UNESP, 2009.

SARGENTELLI V. Nanociência: Aplicações Tecnológicas em Química, Saúde, Agricultura e Meio Ambiente: Uma Sinopse, **Ambiente: Gestão e Desenvolvimento**, v. 4, n.1, 2012.

SCHAFFER, F. R. **Nanoestruturas de TiO_2 : Síntese, caracterização e aplicação.** Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação em Química) - Universidade Federal do Rio Grande do Sul - UFRGS, Porto Alegre - RS, 2011.

SHABAKA, A. A.; FADLY, M.; EL GHANDOUR, M. A.; ABDEL KERIM, F. M. IR spectroscopic study of some oxine transition metal complexes. **Journal Of Materials Science**, v. 25, n. 4, p. 2193-2198, 1990.

SILVA, F. H. M. **Estudo da estrutura local de nanopartículas de ferrita de manganês por xanes e difração de neutrons e Raios X.** Dissertação (Mestrado em Física) - Universidade de Brasília – UnB, Brasília, 2011.

STOIA, M.; MUNTEAN, E.; PACURARIU, C.; MIHALI, C. Thermal behavior of $MnFe_2O_4$ and $MnFe_2O_4/C$ nanocomposite synthesized by a solvothermal method. **Termochimica Acta**, Elsevier, v. 652, p. 1-8, 2017.

TEIXEIRA, V. G.; COUTINHO, F. M. B.; GOMES, A. S. Principais métodos de caracterização da porosidade de resinas à base de divinilbenzeno. **Química Nova**, São Paulo: v. 24, n. 6, p. 808-818, 2001.

TEIXEIRA, C. E. **Sobre a teoria da difração de raios-X em estruturas tridimensionais**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Metalúrgica, Materiais e de Minas) - Universidade Federal de Minas Gerais – UFMG, Belo Horizonte, 2014.

TROMBINI, D. C. **Influência da $NiFe_2O_4$ na formação da fase β em compósitos magnétoelétricos a base de PVDF**. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia Ambiental) - Universidade Federal da Grande Dourados - UFGD, Dourados, 2014.

VOGEL, A. I.; **Química Analítica Qualitativa**, 5. Ed, São Paulo, 1981.

YANG, A.; CHINNASAMY, C. N.; GRENECHE, J. M.; CHEN, Y. J.; YOON, S. D.; CHEN, Z. H.; HSU, K. L.; CAI, Z. J.; ZIEMER, K.; VITTORIA, C.; HARRIS, V. G. Enhanced Néel temperature in Mn ferrite nanoparticles linked to growth-rate-induced cation inversion, **Nanotechnology**, v. 20, n.18, p.1-9, 2009.

YAO C.; ZENG Q.; GOYA G. F.; TORRES T.; LIU J.; WU H.; GE M.; ZENG Y.; WANG Y.; JIANG J. Z. $ZnFe_2O_4$ Nanocrystals: Synthesis and magnetic properties. **Journal of Physical Chemistry C**, n° 111, n.33, p. 12274 -12278, 2007.

YOUNG, R. A. **The Rietveld method**; International Union of Crystallography, Oxford, New York: Oxford University Press, 1993.

YURDAKUL, s., ARICI, K. Synthesis and vibrational spectra of metal halide complexes of 8-hydroxyquinoline in relation to their structures. **Journal of Molecular Structure**, Ankara: Elsevier, v. 691, p. 45-49, 2004.

ZHANG, Z. J.; WANG, Z. L.; CHAKOUMAKOS, B. C.; YIN, J. S. Temperature Dependence of Cation Distribution and Oxidation State in Magnetic Mn-Fe Ferrite Nanocrystals. **Journal of the American Chemical Society**, v. 120, n. 8 p. 1800-1804, 1998.

ZORZI, J. E. **Conformação de cerâmicas de alta tecnologia com formas complexas**. Dissertação (Mestrado em Engenharia) - Universidade Federal do Rio Grande do Sul – UFRGS, Porto Alegre, 1996.

ZOREL, Jr. H.E; RIBEIRO, C. A.; CRESPI, M. S. Preparação, Caracterização e estudo do Comportamento Térmico de Bis(8-Hidroxiquinolitas) Manganês (II), Cobalto (II) e Níquel (II). **Associação Brasileira de Química**. n° 4, v. 47, p. 377-384, 1998.