

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
ESCOLA DE ENGENHARIA DE LORENA – EEL

JOAQUIM MATHEUS FREIRE FERREIRA

Preparação de óxidos de zinco e manganês, via precipitação em solução homogênea, para utilização na agricultura como adubo foliar.

Lorena

2009

JOAQUIM MATHEUS FREIRE FERREIRA

Preparação de óxidos de zinco e manganês, via precipitação em solução homogênea, para utilização na agricultura como adubo foliar.

Dissertação apresentada à Escola de Engenharia de Lorena da Universidade de São Paulo para obtenção de título de Mestre em Engenharia química.

Área de Concentração: Química Fina e Novos Materiais.

Orientadora: Prof^ª. Dr^ª. Maria Lúcia Caetano Pinto da Silva.

Lorena

2009

AUTORIZO A REPRODUÇÃO E DIVULGAÇÃO TOTAL OU PARCIAL DESTES TRABALHOS, POR QUALQUER MEIO CONVENCIONAL OU ELETRÔNICO, PARA FINS DE ESTUDO E PESQUISA, DESDE QUE CITADA A FONTE.

CATALOGAÇÃO NA PUBLICAÇÃO
Assessoria de Documentação e Informação
Escola de Engenharia de Lorena – EEL/USP

Ferreira, Joaquim Matheus Freire

Preparação de óxidos de zinco e manganês, via precipitação em solução homogênea, para utilização na agricultura como adubo foliar/ Joaquim Matheus Freire Ferreira; orientadora Maria Lúcia Caetano Pinto da Silva. —Lorena, 2009.

123f.: fig..

Dissertação (Mestrado – Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química. Área de Concentração: Química Fina e Novos Materiais) - Escola de Engenharia de Lorena da Universidade de São Paulo

1. Carbonato de manganês 2. Hidroxicarbonato de zinco 3. Precipitação em solução homogênea 4. Experimentos - Planejamento I.Título. II. Silva, Maria Lúcia Caetano , Orient.

CDU – 66.091.1

Dedicatória

À Kathleen, Vinicius e Francisco.

AGRADECIMENTOS.

A DEUS, pela inspiração, por me insuflar animo e persistência. Por me levar no colo quando eu não tinha mais força.

Aos meus padrinhos, a Senhora Virgem Aparecida e a São Francisco de Assis.

Ao meu amor, minha companheira, Kathleen.

A minha mamãe, pela inspirada crítica, repreensões e incentivos. Pelo seu exemplo de luta e superação.

À Prof^a. Dr^a. Maria Lucia Caetano Pinto da Silva, por não desistir deste aluno, pela gentileza e amizade.

Aos meus amigos, pela força, exemplo e ajuda: Liana, Fatima, Wolney, João Paulo e Lívia.

A COMPO do Brasil S/A pelo auxílio financeiro neste trabalho.

A todas as pessoas que me auxiliaram, e não estão citadas neste breve agradecimento, meu sincero: Muito Obrigado !

Senhor, fazei-me instrumento de vossa paz.
Onde houver ódio, que eu leve o amor;
Onde houver ofensa, que eu leve o perdão;
Onde houver discórdia, que eu leve a união;
Onde houver dúvida, que eu leve a fé;
Onde houver erro, que eu leve a verdade;
Onde houver desespero, que eu leve a esperança;
Onde houver tristeza, que eu leve a alegria;
Onde houver trevas, que eu leve a luz.
Ó Mestre, Fazei que eu procure mais
Consolar, que ser consolado;
compreender, que ser compreendido;
amar, que ser amado.
Pois, é dando que se recebe,
é perdoando que se é perdoado,
e é morrendo que se vive para a vida eterna.

(São Francisco de Assis)

RESUMO

FERREIRA, J. M. F., **Preparação de óxidos de zinco e manganês, via precipitação em solução homogênea, para utilização na agricultura como adubo foliar.** 2009. 123 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Escola de Engenharia de Lorena, Universidade de São Paulo, Lorena-SP, 2009.

A agricultura no Brasil vem se destacando ao longo dos anos como uma das principais atividades econômicas do país. A grande extensão em área, o clima favorável, os investimentos em pesquisa e o aumento da população mundial, vem auxiliando o Brasil a se destacar como celeiro mundial. O grande desafio, portanto, para uma agricultura sustentável é produzir mais sem desmatar os fragmentos ainda existentes de mata original. Para isso, uma das linhas de pesquisa que apresenta grande perspectiva de desenvolvimento é a de pesquisa do uso de fertilizantes que possam promover um suprimento eficiente das exigências nutricionais das plantas respeitando a atual exigência de proteção ao meio-ambiente. Este trabalho apresenta uma metodologia de preparação de óxidos de zinco e manganês hidratados para serem utilizados em formulações de adubos foliares. Utilizou-se para isto o método de precipitação em solução homogênea utilizando o experimento fatorial fracionado saturado Plackett – Burman como ferramenta de trabalho. Inicialmente estudou-se a influência de fatores como: tipo de agente precipitante, rotação do agitador mecânico, excesso do agente precipitante e ordem de adição dos reagentes, pois influenciam diretamente na precipitação dos compostos. Estudou-se a distribuição do tamanho das partículas geradas, tomando esta variável resposta como parâmetro para a otimização da metodologia de síntese. Com os resultados obtidos pelo Planejamento Plackett – Burman observou-se que o fator excesso de agente precipitante pouco influenciou na variável resposta. A partir dos fatores que mais influenciaram, montou-se nova matriz, agora com planejamento fatorial completo 2^3 . Os fatores que mais influenciaram a variável resposta foram o tipo do agente precipitante, a ordem de adição dos reagentes e rotação do agitador mecânico. Observou-se portanto, com auxílio dos efeitos, a importância de cada fator na variável resposta. Os materiais obtidos foram caracterizados, por meio de difração de raios-X (DRX), análise térmica (TG), espectroscopia de infra-vermelho com transformada de Fourier (FTIR), microscopia eletrônica de varredura (MEV) e espectrofotometria de absorção atômica por chama (AAS). A distribuição do tamanho de partículas foi de 17,01 μm para o hidroxicarbonato de zinco e 5,32 μm para o carbonato de manganês. O hidroxicarbonato de zinco apresentou um teor de zinco em torno de 54,0 %, e, nesta matriz experimental, foi possível chegar a um modelo com bom ajuste para esta síntese. O carbonato de manganês, por sua vez, apresentou um teor de Manganês em torno de 44,0 % e características adequadas de granulometria para ser utilizado como adubo foliar.

Palavras Chaves: Carbonato de manganês, Hidroxicarbonato de zinco, Precipitação em solução homogênea, Planejamento de experimentos.

ABSTRACT

Ferreira, J. M. F. **Preparing of Zinc oxide and manganese, by precipitation in homogenous solution, for agriculture usage as leaf fertilizer.** 2009 Dissertation (Master of Science in Chiminal Engeneering) – Escola de Engenharia de Lorena, Universidade de São Paulo, Lorena-SP, 2009.

The agriculture in Brazil has been standing out throughout the years as one of the main economical activities of the country. The great extension of the area, the favorable climate, the investments in research and the increase of the world population, has been assisting Brazil to stand out as a world barn. The great challenge, therefore, to a supportable agriculture is to produce more without deforesting the fragments still existing of original forest. That is, one of the methods of research which presents great perspective of development is the research of the use of fertilizer which can promote an efficient supply of the plants nutritional demanding respecting the current environmental protection demand. This work presents a methodology of mustered zinc and manganese oxide preparation to be used in formulations of leaf fertilizer. It was used for it, the precipitation in homogeneous solution method, using the fractioned factorial saturated experiment Packet-Burman as a work tool. Initially, it was studied the influence of the factors as: the type of precipitant agent, rotation of the mechanical shaker, excess of precipitant agent and the order of the addictions of the agents, for they influence directly in the compounds precipitation. It was studied the distribution of the size of the generated particles, taking this changeable response as a standard to a optimizing of the synthesis methodology. With the results obtained by the Planning Placket-Burman it was observed that the factor precipitant agent excess has little influenced the changeable response. From the factors on which most influenced them, it was set a new nuance up, now with a completed factorial planning 2. The factors which more influenced the changeable response were the type of precipitant agent, the order of reagent addiction and the rotation of the mechanic shaker. It was observed, therefore, with the help of the effects, the importance of each factor in the changeable response. The materials obtained were characterized, through the X-Ray diffraction(XRD), thermal analysis(TG), spectroscopy of infrared with transformed of Fourier(FTIR), eletronic microscopy with sweeping (MEV) and espectrophotometry of atomic absortion by flame (ASS). The distribution of the size of particles was 17,01 μm to the hidroxycarbonate of zinc and 5,32 μm to the carbonate of manganese. The hydroxycarbonate of Zinc has presented a level of Zinc around 54,0% and, in this experimental matrix, it was possible to get to a model with a good tuning for this synthesis. The manganese carbonate, on the other hand, has presented a level of manganese around 44,0% and adequate characteristics of particle sizes for being used as foliar fertilizer.

Key-words: manganese carbonate, zinc Hidroxycarbonate, Precipitation in homogeneous solution, Planning of experiments.

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1 – MICROGRAFIA DA SUPERFÍCIE FOLIAR, AMPLIAÇÃO DE 1000 VEZES. (EICHERT, BUKHARDT, 2001).....	30
FIGURA 2 - REPRESENTAÇÃO ESQUEMÁTICA DA PREPARAÇÃO DOS COMPOSTOS DE ZINCO E DE MANGANÊS HIDRATADO.....	50
FIGURA 3 – HISTOGRAMAS DOS EFEITOS PRINCIPAIS E EFEITOS FANTASMAS PARA OS COMPOSTOS DE ZINCO	61
FIGURA 4 – HISTOGRAMAS DOS EFEITOS PRINCIPAIS E EFEITOS FANTASMAS PARA OS COMPOSTOS DE MANGANÊS.	61
FIGURA 5 – DIFRATOGRAMA DE RAIOS-X DO HIDROXICARBONATO DE ZINCO – SÍNTESE 1.....	67
FIGURA 6 – DIFRATOGRAMA DE RAIOS-X DO HIDROXICARBONATO DE ZINCO – SÍNTESE 2.....	67
FIGURA 7 – DIFRATOGRAMA DE RAIOS-X DO HIDROXICARBONATO DE ZINCO – SÍNTESE 3.....	68
FIGURA 8 – DIFRATOGRAMA DE RAIOS-X DO HIDROXICARBONATO DE ZINCO – SÍNTESE 4.....	68
FIGURA 9 – DIFRATOGRAMA DE RAIOS-X DO HIDROXICARBONATO DE ZINCO – SÍNTESE 5.....	69
FIGURA 10 – DIFRATOGRAMA DE RAIOS-X DO HIDROXICARBONATO DE ZINCO – SÍNTESE 6.	69
FIGURA 11 – DIFRATOGRAMA DE RAIOS-X DO HIDROXICARBONATO DE ZINCO – SÍNTESE 7.	70
FIGURA 12 – DIFRATOGRAMA DE RAIOS-X DO HIDROXICARBONATO DE ZINCO – SÍNTESE 8.	70
FIGURA 13 – DIFRATOGRAMA DE RAIOS-X DO CARBONATO DE MANGANÊS – SÍNTESE 1.....	72
FIGURA 14 – DIFRATOGRAMA DE RAIOS-X DO CARBONATO DE	

MANGANÊS – SÍNTESE 2.....	72
FIGURA 15 – DIFRATOGRAMA DE RAIOS-X DO CARBONATO DE MANGANÊS – SÍNTESE 3.....	73
FIGURA 16 – DIFRATOGRAMA DE RAIOS-X DO CARBONATO DE MANGANÊS – SÍNTESE 4.....	73
FIGURA 17 – DIFRATOGRAMA DE RAIOS-X DO CARBONATO DE MANGANÊS – SÍNTESE 5.....	74
FIGURA 18 – DIFRATOGRAMA DE RAIOS-X DO CARBONATO DE MANGANÊS – SÍNTESE 6.....	74
FIGURA 19 – DIFRATOGRAMA DE RAIOS-X DO CARBONATO DE MANGANÊS – SÍNTESE 7.....	75
FIGURA 20 – DIFRATOGRAMA DE RAIOS-X DO CARBONATO DE MANGANÊS – SÍNTESE 8.....	75
FIGURA 21 – CURVA TG DO HIDROXICARBONATO DE ZINCO – SÍNTESE 1.....	78
FIGURA 22 – CURVA TG DO HIDROXICARBONATO DE ZINCO – SÍNTESE 2.....	79
FIGURA 23 – CURVA TG DO HIDROXICARBONATO DE ZINCO – SÍNTESE 3.....	79
FIGURA 24 – CURVA TG DO HIDROXICARBONATO DE ZINCO – SÍNTESE 4.....	80
FIGURA 25 – CURVA TG DO HIDROXICARBONATO DE ZINCO – SÍNTESE 5.....	80
FIGURA 26 – CURVA TG DO HIDROXICARBONATO DE ZINCO – SÍNTESE 6.....	81
FIGURA 27 – CURVA TG DO HIDROXICARBONATO DE ZINCO – SÍNTESE 7.....	81
FIGURA 28 – CURVA TG DO HIDROXICARBONATO DE ZINCO – SÍNTESE 8.....	82

FIGURA 29 – CURVA TG DO CARBONATO DE MANGANÊS – SÍNTESE 1..	84
FIGURA 30 – CURVA TG DO CARBONATO DE MANGANÊS – SÍNTESE 2..	84
FIGURA 31 – CURVA TG DO CARBONATO DE MANGANÊS – SÍNTESE 3..	85
FIGURA 32 – CURVA TG DO CARBONATO DE MANGANÊS – SÍNTESE 4..	85
FIGURA 33 – CURVA TG DO CARBONATO DE MANGANÊS – SÍNTESE 5..	86
FIGURA 34 – CURVA TG DO CARBONATO DE MANGANÊS – SÍNTESE 6..	86
FIGURA 35 – CURVA TG DO CARBONATO DE MANGANÊS – SÍNTESE 7..	87
FIGURA 36 – CURVA TG DO CARBONATO DE MANGANÊS – SÍNTESE 8..	87
FIGURA 37 – ESPECTRO DE INFRA-VERMELHO COM TRANSFORMADA DE FOURIER DO HIDROXICARBONATO DE ZINCO, SÍNTESE 1.	89
FIGURA 38 – ESPECTRO DE INFRA-VERMELHO COM TRANSFORMADA DE FOURIER DO HIDROXICARBONATO DE ZINCO, SÍNTESE 2.	89
FIGURA 39 – ESPECTRO DE INFRA-VERMELHO COM TRANSFORMADA DE FOURIER DO HIDROXICARBONATO DE ZINCO, SÍNTESE 3.	90
FIGURA 40 – ESPECTRO DE INFRA-VERMELHO COM TRANSFORMADA DE FOURIER DO HIDROXICARBONATO DE ZINCO, SÍNTESE 4.	90
FIGURA 41 – ESPECTRO DE INFRA-VERMELHO COM TRANSFORMADA DE FOURIER DO HIDROXICARBONATO DE ZINCO, SÍNTESE 5.	91
FIGURA 42 – ESPECTRO DE INFRA-VERMELHO COM TRANSFORMADA DE FOURIER DO HIDROXICARBONATO DE ZINCO, SÍNTESE 6.	91
FIGURA 43 – ESPECTRO DE INFRA-VERMELHO COM TRANSFORMADA DE FOURIER DO HIDROXICARBONATO DE ZINCO, SÍNTESE 7.	92
FIGURA 44 – ESPECTRO DE INFRA-VERMELHO COM TRANSFORMADA DE FOURIER DO HIDROXICARBONATO DE ZINCO, SÍNTESE 8.	92
FIGURA 45 – MICROGRAFIA DO CARBONATO DE MANGANÊS, SÍNTESE 1, COM AMPLIAÇÃO DE 5000 X.	96
FIGURA 46 – MICROGRAFIA DO CARBONATO DE MANGANÊS, SÍNTESE 1, COM AMPLIAÇÃO DE 10000 X.	96

FIGURA 47 – MICROGRAFIA DO CARBONATO DE MANGANÊS, SÍNTESE 1, COM AMPLIAÇÃO DE 20000 X.	97
FIGURA 48 – MICROGRAFIA DO CARBONATO DE MANGANÊS, SÍNTESE 2, COM AMPLIAÇÃO DE 5000 X.	97
FIGURA 49 – MICROGRAFIA DO CARBONATO DE MANGANÊS, SÍNTESE 2, COM AMPLIAÇÃO DE 10000 X.	98
FIGURA 50 – MICROGRAFIA DO CARBONATO DE MANGANÊS, SÍNTESE 2, COM AMPLIAÇÃO DE 20000 X.	98
FIGURA 51 – MICROGRAFIA DO CARBONATO DE MANGANÊS, SÍNTESE 3, COM AMPLIAÇÃO DE 5000 X.	99
FIGURA 52 – MICROGRAFIA DO CARBONATO DE MANGANÊS, SÍNTESE 3, COM AMPLIAÇÃO DE 10000 X.	99
FIGURA 53 – MICROGRAFIA DO CARBONATO DE MANGANÊS, SÍNTESE 3, COM AMPLIAÇÃO DE 20000 X.	100
FIGURA 54 – MICROGRAFIA DO CARBONATO DE MANGANÊS, SÍNTESE 4, COM AMPLIAÇÃO DE 5000 X.	100
FIGURA 55 – MICROGRAFIA DO CARBONATO DE MANGANÊS, SÍNTESE 4, COM AMPLIAÇÃO DE 10000 X.	101
FIGURA 56 – MICROGRAFIA DO CARBONATO DE MANGANÊS, SÍNTESE 4, COM AMPLIAÇÃO DE 20000 X.	101
FIGURA 57 – MICROGRAFIA DO CARBONATO DE MANGANÊS, SÍNTESE 5, COM AMPLIAÇÃO DE 5000 X.	102
FIGURA 58 – MICROGRAFIA DO CARBONATO DE MANGANÊS, SÍNTESE 5, COM AMPLIAÇÃO DE 10000 X.	102
FIGURA 59 – MICROGRAFIA DO CARBONATO DE MANGANÊS, SÍNTESE 5, COM AMPLIAÇÃO DE 20000 X.	103
FIGURA 60 – MICROGRAFIA DO CARBONATO DE MANGANÊS, SÍNTESE 6, COM AMPLIAÇÃO DE 5000 X.	103
FIGURA 61 – MICROGRAFIA DO CARBONATO DE MANGANÊS, SÍNTESE 6, COM AMPLIAÇÃO DE 10000 X.	104

FIGURA 62 – MICROGRAFIA DO CARBONATO DE MANGANÊS, SÍNTESE 6, COM AMPLIAÇÃO DE 20000 X.	104
FIGURA 63 – MICROGRAFIA DO CARBONATO DE MANGANÊS, SÍNTESE 7, COM AMPLIAÇÃO DE 5000 X.	105
FIGURA 64 – MICROGRAFIA DO CARBONATO DE MANGANÊS, SÍNTESE 7, COM AMPLIAÇÃO DE 10000 X.	105
FIGURA 65 – MICROGRAFIA DO CARBONATO DE MANGANÊS, SÍNTESE 7, COM AMPLIAÇÃO DE 20000 X.	106
FIGURA 66 – MICROGRAFIA DO CARBONATO DE MANGANÊS, SÍNTESE 8, COM AMPLIAÇÃO DE 5000 X.	106
FIGURA 67 – MICROGRAFIA DO CARBONATO DE MANGANÊS, SÍNTESE 8, COM AMPLIAÇÃO DE 10000 X.	107
FIGURA 68 – MICROGRAFIA DO CARBONATO DE MANGANÊS, SÍNTESE 8, COM AMPLIAÇÃO DE 20000 X.	107
FIGURA 69 – MICROGRAFIA DO HIDROXICARBONATO DE ZINCO, SÍNTESE 1, COM AMPLIAÇÃO DE 1000 X.	109
FIGURA 70 – MICROGRAFIA DO HIDROXICARBONATO DE ZINCO, SÍNTESE 1, COM AMPLIAÇÃO DE 5000 X.	109
FIGURA 71 – MICROGRAFIA DO HIDROXICARBONATO DE ZINCO, SÍNTESE 2, COM AMPLIAÇÃO DE 1000 X.	110
FIGURA 72 – MICROGRAFIA DO HIDROXICARBONATO DE ZINCO, SÍNTESE 2, COM AMPLIAÇÃO DE 5000 X.	110
FIGURA 73 – MICROGRAFIA DO HIDROXICARBONATO DE ZINCO, SÍNTESE 3, COM AMPLIAÇÃO DE 1000 X.	111
FIGURA 74 – MICROGRAFIA DO HIDROXICARBONATO DE ZINCO, SÍNTESE 3, COM AMPLIAÇÃO DE 5000 X.	111
FIGURA 75 – MICROGRAFIA DO HIDROXICARBONATO DE ZINCO, SÍNTESE 4, COM AMPLIAÇÃO DE 1000 X.	112
FIGURA 76 – MICROGRAFIA DO HIDROXICARBONATO DE ZINCO, SÍNTESE 4, COM AMPLIAÇÃO DE 5000 X.	112

FIGURA 77 – MICROGRAFIA DO HIDROXICARBONATO DE ZINCO, SÍNTESE 5, COM AMPLIAÇÃO DE 1000 X.....	113
FIGURA 78 – MICROGRAFIA DO HIDROXICARBONATO DE ZINCO, SÍNTESE 5, COM AMPLIAÇÃO DE 5000 X.....	113
FIGURA 79 – MICROGRAFIA DO HIDROXICARBONATO DE ZINCO, SÍNTESE 6, COM AMPLIAÇÃO DE 1000 X.....	114
FIGURA 80 – MICROGRAFIA DO HIDROXICARBONATO DE ZINCO, SÍNTESE 6, COM AMPLIAÇÃO DE 5000 X.....	114
FIGURA 81 – MICROGRAFIA DO HIDROXICARBONATO DE ZINCO, SÍNTESE 7, COM AMPLIAÇÃO DE 1000 X.....	115
FIGURA 82 – MICROGRAFIA DO HIDROXICARBONATO DE ZINCO, SÍNTESE 7, COM AMPLIAÇÃO DE 5000 X.....	115
FIGURA 83 – MICROGRAFIA DO HIDROXICARBONATO DE ZINCO, SÍNTESE 8, COM AMPLIAÇÃO DE 1000 X.....	116
FIGURA 84 – MICROGRAFIA DO HIDROXICARBONATO DE ZINCO, SÍNTESE 8, COM AMPLIAÇÃO DE 5000 X.....	116

LISTA DE TABELAS

TABELA 1 – SÉRIE HISTÓRICA DA ÁREA PLANTADA (EM MIL HECTARES).....	22
TABELA 2 – PRODUTIVIDADE MÉDIA EM LAVOURAS TEMPORÁRIAS (KG HA ⁻¹).....	22
TABELA 3 – SÉRIE DA EVOLUÇÃO DA ÁREA COLHIDA (MIL HA) DE LAVOURAS SELECIONADAS DO BRASIL.	23
TABELA 4 - FERTILIZANTES MAIS USADOS CONTENDO MICRONUTRIENTES (FERREIRA, 2001).	25
TABELA 5 – COMPOSIÇÃO DAS PLANTAS E CLASSIFICAÇÃO DE NUTRIENTES (OLIVEIRA, 2003).....	26
TABELA 6 – VALORES DE EXPORTAÇÃO DE NUTRIENTES PARA A CULTURA DA LARANJA. (MALAVOLTA, E. 1987)	27
TABELA 7 - FATORES DE CONTROLE E NÍVEIS PARA PRECIPITAÇÃO DOS COMPOSTOS DE ZINCO E DE MANGANÊS HIDRATADOS (ZNO.N H ₂ O), (MNO.N H ₂ O).....	47
TABELA 8 – MATRIZ PARA À ANÁLISE EXPLORATÓRIA DA PREPARAÇÃO DOS ÓXIDOS DE ZINCO E DE MANGANÊS HIDRATADOS.	47
TABELA 9 – FATORES DE CONTROLE E NÍVEIS PARA PRECIPITAÇÃO DOS COMPOSTOS DE ZINCO E DE MANGANÊS HIDRATADOS (ZNO.N H ₂ O), (MNO.N H ₂ O).....	48
TABELA 10 – MATRIZ PARA O PLANEJAMENTO 2 ³ DA PREPARAÇÃO DOS ÓXIDOS DE ZINCO E DE MANGANÊS HIDRATADOS.	48
TABELA 11 – DISTRIBUIÇÃO DO TAMANHO DE PARTÍCULAS PARA OS COMPOSTOS DE ZINCO PLANEJAMENTO PLACKET -BURMAN.	57
TABELA 12 – DISTRIBUIÇÃO DO TAMANHO DE PARTÍCULAS PARA OS COMPOSTOS DE MANGANÊS, PLANEJAMENTO PLACKET -BURMAN....	58

TABELA 13 – DISTRIBUIÇÃO DO TAMANHO DE PARTÍCULAS PARA OS COMPOSTOS DE ZINCO PLANEJAMENTO 2^3	58
TABELA 14 – DISTRIBUIÇÃO DO TAMANHO DE PARTÍCULAS PARA OS COMPOSTOS DE MANGANÊS, PLANEJAMENTO 2^3	58
TABELA 15 – MATRIZ EXPERIMENTAL PLACKET – BURMAN E CÁLCULO DOS EFEITOS PRODUTOS A BASE DE ZINCO.....	59
TABELA 16 – MATRIZ EXPERIMENTAL PLACKET – BURMAN E CÁLCULO DOS EFEITOS PRODUTOS A BASE DE MANGANÊS.....	60
TABELA 17 - ANÁLISE DE VARIANÇA DOS FATORES PARA OS COMPOSTOS DE ZINCO (ANOVA)	62
TABELA 18 - ANÁLISE DE VARIANÇA DOS FATORES PARA OS COMPOSTOS DE MANGANÊS. (ANOVA).	63
TABELA 19 – MATRIZ EXPERIMENTAL 2^3 E CÁLCULO DOS EFEITOS PRODUTOS A BASE DE ZINCO.	63
TABELA 20 – MATRIZ EXPERIMENTAL 2^3 E CÁLCULO DOS EFEITOS PRODUTOS A BASE DE MANGANÊS	64
TABELA 21 - ANÁLISE DE VARIANÇA DOS FATORES PARA OS COMPOSTOS DE ZINCO (ANOVA)	65
TABELA 22 - ANÁLISE DE VARIANÇA DOS FATORES PARA OS COMPOSTOS DE MANGANÊS. (ANOVA)	65
TABELA 23- PARÂMETROS OBTIDOS DAS CURVAS TERMOGRAVIMÉTRICAS (TG) PARA OS MATERIAIS PREPARADOS, COM PERDA DE MASSA (M_p), INTERVALO DE TEMPERATURA (ΔT), TEMPERATURA DE MAIOR VELOCIDADE DE PERDA DE MASSA OBTIDA PELA CURVA DIFERENCIAL (DM) E GRAU DE HIDRATAÇÃO (N).	77
TABELA 24- PARÂMETROS OBTIDOS DAS CURVAS TERMOGRAVIMÉTRICAS (TG) PARA OS MATERIAIS PREPARADOS, COM PERDA DE MASSA (M_p), INTERVALO DE TEMPERATURA (ΔT), TEMPERATURA DE MAIOR VELOCIDADE DE PERDA DE MASSA OBTIDA PELA CURVA DIFERENCIAL (DM).	83

TABELA 25 – TEORES DO HIDROXICARBONATO DE ZINCO MATRIZ EXPERIMENTAL 2³.....	93
TABELA 26 – TEORES DO CARBONATO DE MANGANÊS MATRIZ EXPERIMENTAL 2³.....	94

SUMARIO

1 INTRODUÇÃO.....	21
1.1 A AGRICULTURA NO BRASIL.....	21
1.1.1 Os vegetais e seus constituintes	24
1.1.2 Exportação de Nutrientes na Citricultura.	27
1.1.3 Adubação Foliar.	28
1.1.4 Produtos para a Agricultura.	29
2 REVISÃO BIBLIOGRAFICA	33
2.1 FORMAÇÃO DE PRECIPITADOS	33
2.2 OBTENÇÃO DE COMPOSTOS A BASE DE ZINCO.	38
2.3 OBTENÇÃO DE COMPOSTOS A BASE DE MANGANÊS.....	41
3 OBJETIVO	43
4 MATERIAIS E MÉTODOS.....	44
4.1 MATERIAIS UTILIZADOS.....	44
4.1.1 Reagentes	44
4.1.2 Equipamentos	44
4.2 METODOLOGIA.	46
4.2.1 Planejamento de Experimentos.....	46
4.2.1.1 Planejameto Saturado Placket-Burman.....	46
4.2.1.2 Planejamento Experimental 2 ³	48
4.2.2 Preparação dos Óxidos de Zinco e de Manganês Hidratados.	49
4.3 CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS.....	52

4.3.1 Difractometria de raios X (DRX).....	52
4.3.2 Termogravimetria (TG).....	52
4.3.3 Distribuição do Tamanho de Partícula (DTP).....	53
4.3.4 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	54
4.3.5 Espectrometria de Absorção Atômica (AAS)	54
4.3.6 Espectroscopia de Absorção no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR).....	54
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	56
5.1 PREPARAÇÃO DOS COMPOSTOS DE ZINCO E MANGANÊS.....	56
5.2 ANÁLISE ESTATÍSTICA DOS RESULTADOS.	57
5.2.1 Caracterização dos Materiais por Espalhamento de Laser, (Variável Resposta). .	57
5.2.2 Tratamento Estatístico Dos Dados.....	59
5.2.2.1 Matriz Do Planejamento Placket – Burman.....	59
5.2.2.2 Matriz Do Planejamento Experimental 2 ³	63
5.3 CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS POR DIFRATOMETRIA DE RAIOS – X.....	66
5.3.1 Compostos de Zinco.	66
5.3.2 Compostos de Manganês.	71
5.4 CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS POR TERMOGRAVIMETRIA.....	76
5.4.1 Hidroxicarbonato De Zinco.....	76
5.4.2 Carbonato de Manganês.....	82
5.5 CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS POR INFRA-VERMELHO COM TRANSFORMADA DE FOURIER (FTIR)	88
5.6 CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS POR ESPECTROMETRIA DE ABSORÇÃO ATÔMICA.	93
5.6.1 Hidroxicarbonato de Zinco	93
5.6.2 – Carbonato de Manganês.....	93

5.7 CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS POR MICROSCOPIA ELETRONICA DE VARREDURA.	95
5.7.1 Carbonato De Manganês.	95
5.7.2 Hidroxicarbonato De Zinco.	108
6 CONCLUSÃO	117
7 REFERÊNCIAS	119

1 INTRODUÇÃO

1.1 A AGRICULTURA NO BRASIL.

As atividades agrícolas no Brasil têm representado, na última década, grande parte da geração de riquezas, contribuindo positivamente para o PIB e aumento das exportações.

Em 2003 na qual a produção industrial brasileira apresentou grande desaquecimento, a participação do agronegócio no PIB subiu de 29% para 31%. Já o ministério da agricultura estimou em 33% o percentual.

Esta crescente participação tem sido resultado das sucessivas safras recordes e da retração de outros setores da economia. Sua presença, porém, é difícil de ser detectada porque o agronegócio inclui ramificações que vão além da agricultura e da pecuária, tradicionalmente classificados em um único setor.

A população mundial cresce exponencialmente ao longo dos anos, e com este crescimento, faz-se necessário o desenvolvimento de novas tecnologias que possam suprir as necessidades básicas dos milhões de novos indivíduos habitantes do planeta. Este crescimento é explicado pelo aumento da expectativa de vida no decorrer dos anos e inversamente a diminuição dos índices de mortalidade infantil.

Todas as áreas do conhecimento vêm evoluindo com os anos, a fim de propor uma melhor qualidade de vida para o indivíduo. Dentre as diversas áreas, a agricultura vem desenvolvendo um papel importantíssimo, buscando tecnologias mais limpas, maior produtividade e um nível de tecnificação mais evoluído.

Com a expansão das fronteiras agrícolas, em especial o ecossistema da Região dos Cerrados, vem sendo devastado continuamente, deixando espécies endêmicas ocultas para a pesquisa científica. Na Tabela 1 pode-se visualizar a evolução da área plantada, e como consequência disso, o desmatamento em vários estados do Brasil.

Tabela 1 – Série histórica da área plantada (em mil Hectares).

<i>REGIÃO/UF</i>	<i>2001/02</i>	<i>2002/03</i>	<i>2003/04</i>	<i>2004/05</i>	<i>2005/06</i>	<i>2006/07</i>	<i>2007/08¹</i>
CENTRO OESTE	10.682,2	12.242,6	14.426,3	15.648,4	14.807,7	14.229,1	15.347,0
MT	5.451,6	6.225,4	7.538,4	8.564,2	8.066,7	7.712,4	8.603,5
MS	1.935,5	2.416,2	2.765,3	2.949,0	2.869,5	2.815,2	2.928,0
GO	3.209,9	3.505,1	4.017,0	4.015,5	3.752,0	3.577,6	3.691,2
DF	85,2	95,9	105,6	119,7	119,5	123,9	124,3

(1) Dados Preliminares

Assim para a agricultura atual é mais sustentável e economicamente viável obter uma maior produtividade por área plantada a aumentar as fronteiras agrícolas.

Estudos envolvendo o melhoramento genético de cultivares, desenvolvimento de defensivos agrícolas mais eficientes no combate às pragas atuais, climatização dos diferentes híbridos nas diferentes regiões no Brasil, pesquisas aprofundadas em fisiologia vegetal e atendimento das exigências nutricionais das plantas, tem levado os agricultores a atingir altos níveis de produtividade. Na Tabela 2 mostra a produtividade média nacional encontrada em algumas culturas selecionadas.

Tabela 2 – Produtividade média em lavouras temporárias (Kg ha⁻¹).

<i>Cultura</i>	<i>2001/02</i>	<i>2002/03</i>	<i>2003/04</i>	<i>2004/05</i>	<i>2005/06</i>	<i>2006/07</i>	<i>2007/08 (1)</i>
Algodão	2.690	3.010	3.099	2.906	3.181	3.563	3.812
Amendoim	2.017	2.070	2.213	2.329	2.367	2.200	2.631
Arroz	3.300	3.254	3.511	3.378	3.884	3.813	4.195
Aveia	1.110	1.460	1.374	1.328	1.448	1.176	2.090
Centeio	1.055	1.308	1.346	1.308	1.535	1.372	1.338
Cevada	1.524	2.700	2.678	2.762	2.795	2.287	2.684
Feijão	699	732	695	771	822	817	882
Girassol	1.350	1.306	1.557	1.381	1.399	1.405	1.312
Mamona	574	673	646	975	703	602	758
Milho	2.868	3.585	3.296	2.867	3.279	3.655	3.970
Soja	2.567	2.816	2.329	2.245	2.419	2.823	2.816
Sorgo	1.629	2.307	2.242	1.988	2.108	2.125	2.354
Trigo	1.420	2.375	2.375	2.121	2.063	1.176	2.090

É possível visualizar uma tendência de crescimento da produtividade na maioria das culturas. Na Tabela 3 tem-se a evolução da área colhida das principais culturas.

Tabela 3 – Série da Evolução da área colhida (mil Ha) de lavouras selecionadas do Brasil.

<i>Cultura</i>	<i>2001/02</i>	<i>2002/03</i>	<i>2003/04</i>	<i>2004/05</i>	<i>2005/06</i>	<i>2006/07</i>	<i>2007/08 (1)</i>
Algodão	747,7	735,1	1.100,0	1.179,4	856,2	1.096,8	1.077,4
Amendoim	93,9	84,5	98,2	129,5	113,1	102,6	115,2
Arroz	3.219,6	3.186,1	3.654,4	3.916,3	3.017,8	2.967,4	2.874,9
Aveia	256,5	267,2	299,2	326,2	356,8	321,4	106,1
Centeio	5,5	2,6	2,6	2,6	4,3	4,3	3,7
Cevada	154,1	112,5	137,1	140,0	142,9	90,0	98,3
Feijão	4.269,7	4.378,7	4.287,4	3.949,2	4.223,6	4.087,8	3.993,3
Girassol	52,6	43,2	55,1	50,1	66,9	75,4	113,9
Mamona	126,1	128,3	166,2	215,1	147,9	155,6	162,7
Milho	12.318,8	13.226,2	12.783,0	12.208,2	12.963,9	14.054,9	14.775,7
Soja	16.329,0	18.474,8	21.375,8	23.301,1	22.749,4	20.686,8	21.313,0
Sorgo	489,9	735,5	898,3	788,6	731,9	704,4	843,5
Trigo	2.051,6	2.464,2	2.464,2	2.756,3	2.361,8	1.757,5	1.848,8

Uma das linhas de pesquisa que apresenta grande perspectiva de desenvolvimento para o aumento e melhor qualidade da produção agrícola é a de pesquisa do uso de fertilizantes que possam promover um suprimento eficiente das exigências nutricionais das plantas respeitando a atual exigência de proteção ao meio-ambiente.

1.1.1 Os vegetais e seus constituintes

Os vegetais ao longo da linha evolucionária se estabeleceram na base da cadeia alimentar e são classificados como seres autotróficos, ou seja, são capazes de produzir sua própria fonte de energia. Por meio de reações bioquímicas complexas, pode-se citar como exemplo a fotossíntese, que transforma elementos mineralizados em cadeias orgânicas de complexidade variada. Contudo, existem dois grandes grupos de nutrientes que se distanciam muito entre si levando em conta as concentrações dos elementos que constituem os vegetais, são eles: macronutrientes e micronutrientes.

Os micronutrientes são elementos químicos essenciais para o crescimento das plantas, mas são exigidos em quantidades muito menores do que os macronutrientes primários, nitrogênio, fósforo e potássio (NPK). Os micronutrientes são boro, cloro, cobre, ferro, manganês, molibdênio e zinco.

As deficiências de micronutrientes têm aumentado em algumas culturas. Algumas causas deste fato são as maiores produtividades das culturas com o aumento na demanda dos nutrientes, o uso de fertilizantes NPK de alta concentração com pequenas quantidades de micronutrientes como contaminantes e a diminuição do uso de esterco de curral em vários solos agrícolas.

As fontes de micronutrientes variam de modo considerável no que se refere ao seu estado físico, reatividade química, custo e disponibilidade para as plantas. Algumas das fontes mais utilizadas são produtos inorgânicos e orgânicos constituídos de quelatos sintéticos, complexos orgânicos e “fritas” (produtos vítreos moídos – FTE). As fontes mais comuns de micronutrientes utilizadas na agricultura são as apresentadas na Tabela 4. A grande maioria provém de fontes inorgânicas.

Tabela 4 - Fertilizantes mais usados contendo micronutrientes (FERREIRA, 2001).

<i>Elemento</i>	<i>Fonte</i>	<i>Solubilidade em água</i>	<i>Concentração do elemento</i> g Kg ⁻¹
BORO	H ₃ BO ₃	Solúvel	170
	Na ₂ B ₄ O ₇ .5H ₂ O	Solúvel	150
	Na ₂ B ₄ O ₇ .10H ₂ O	Solúvel	110
	NaCaB ₅ O ₉ .8H ₂ O	Pouco Solúvel	100
	Ca ₂ B ₆ O ₁₁ .5H ₂ O	Insolúvel	100
COBRE	CuSO ₄ .5H ₂ O	Solúvel	250
	CuO	Insolúvel	500 – 750
FERRO	FeSO ₄ .7H ₂ O	Solúvel	200
	Fe ₂ (SO ₄) ₃ .9H ₂ O	Solúvel	200
	FeHEDTA	Solúvel	50 – 90
	FeEDDHA	Solúvel	60
MANGANÊS	MnSO ₄ .4H ₂ O	Solúvel	240
	MnO	Insolúvel	410 – 680
	Oxi-sulfato de Mn	Variável	300 – 500
MOLIBDÊNIO	Na ₂ MoO ₄ .2H ₂ O	Solúvel	390
	(NH ₄) ₂ MoO ₄ .2H ₂ O	Solúvel	490
	MoO ₃	Insolúvel	660
ZINCO	ZnSO ₄ .H ₂ O	Solúvel	360
	Complexo ZnSO ₄ -NH ₃	Solúvel	100 – 150
	ZnO	Insolúvel	600 – 780
	Oxi-sulfato de Zn	Variável	180 – 500
	Zn EDTA	Solúvel	60 – 140

Como é possível visualizar na Tabela 4 as fontes inorgânicas incluem óxidos, carbonatos e sais metálicos tais como sulfatos, cloretos e nitratos. Os sulfatos são os sais metálicos mais comuns e são comercializados na forma cristalina, em solução ou granulados. As soluções amoniacais de ZnSO₄ ou ZnCl₂ são geralmente aplicadas em fertilizantes polifosfatados de solo. Os óxidos de manganês e os de zinco também são usados, sendo comercializados na forma de pó fino ou granular. Em decorrência do ZnO e do MnO serem insolúveis em água, sua eficiência imediata para as culturas é bastante baixa quando aplicada ao solo na forma granulada. Além disso, a forma bivalente do manganês irá oxidar para a forma tetravalente não disponível, apresentando assim muito pouco efeito residual para as culturas seguintes. O óxido de Manganês (IV) não deve ser usado como fonte de manganês para nutrição das plantas via raiz, pelo fato do Mn⁺⁴ não

ser assimilado pelas plantas. Os oxi-sulfatos são geralmente subprodutos industriais, que são parcialmente acidulados com ácido sulfúrico e comercializados na forma granulada. A porcentagem de manganês ou de zinco solúvel em água nos oxi-sulfatos é diretamente relacionada ao grau de acidulação pelo ácido sulfúrico.

As concentrações dos principais elementos constituintes de um vegetal e sua classificação em macroelemento ou microelemento, estão na Tabela 5. De forma a padronizar os estudos destes elementos, a composição das plantas é indicada a partir da análise base seca dos vegetais.

Tabela 5 – Composição das plantas e classificação de nutrientes (OLIVEIRA, 2003).

<i>Elemento</i>	<i>Forma Disponível</i>	<i>Concentração base seca (mmol Kg⁻¹)</i>
<i>Macronutrientes</i>		
Hidrogênio	H ₂ O	60000
Carbono	CO ₂	40000
Oxigênio	O ₂	30000
Nitrogênio	NO ₃ ⁻ , NH ₄ ⁺	1000
Potássio	K ⁺	250
Cálcio	Ca ²⁺	125
Magnésio	Mg ²⁺	80
Fósforo	HPO ₄ ⁻ , HPO ₄ ²⁻	60
Enxofre	SO ₄ ²⁻	30
<i>Micronutrientes</i>		
Cloro	Cl ⁻	3,0
Boro	BO ₃ ³⁻	2,0
Ferro	Fe ²⁺ , Fe ³⁺	2,0
Manganês	Mn ²⁺	1,0
Zinco	Zn ²⁺	0,3
Cobre	Cu ²⁺	0,1
Níquel	Ni ²⁺	0,05
Molibdênio	MoO ₄ ²⁻	0,001

A falta desses elementos pode ser percebida pelo aparecimento de sintomas típicos nas plantas, as chamadas deficiências de minerais, bem conhecidas dos agricultores pela queda de produtividade das lavouras (OLIVEIRA, 2003).

1.1.2 Exportação de Nutrientes na Citricultura.

A cultura de citros tem grande importância na balança comercial do Brasil. Grande parte da produção é exportada como suco concentrado e seus derivados. Assim, justifica-se aumentar a produtividade nas plantações atuais a fim de, com a mesma área, obter maior produtividade. A Tabela 6 mostra os valores de exportação de nutrientes para a produtividade de 60 a 90 toneladas de frutosa⁻¹.

Tabela 6 – Valores de Exportação de Nutrientes para a cultura da Laranja. (MALAVOLTA, E. 1987)

<i>Nutrientes</i>	<i>Símbolo</i>	<i>Valores exportados (Kg ha⁻¹)</i>
Nitrogênio	N	2,0
Fósforo	P ₂ O ₅	0,46
Potássio	K ₂ O	1,8
Magnésio	Mg	0,13
Cálcio	Ca	0,5
Enxofre	S	0,00014
Boro	B	0,0022
Cobre	Cu	0,0012
Ferro	Fe	0,0066
Zinco	Zn	0,0028
Manganês	Mn	0,0009
Molibdênio	Mo	0,000008

Com base nos valores apresentados na Tabela 6, faz-se necessário o desenvolvimento de formulações de adubos para suprir as necessidades das várias culturas existentes.

1.1.3 Adubação Foliar.

As práticas agrícolas visam à preservação das características físicas do solo e as suas propriedades químicas somente devem ser alteradas quando necessário (PERES, 2005). Os nutrientes necessários para um correto desenvolvimento das plantas podem ser aplicados no solo, sendo incorporados à solução nutritiva do solo, e absorvidos pelas raízes ou podem ser aplicados nas próprias folhas por meio da adubação foliar. Na adubação foliar existe uma difusão dos nutrientes pela cutícula da folha, difusão esta que pode ser otimizada com o uso de agentes surfatantes.

Krähmer (2004) avaliou a absorção de Mn em trigo, realizando o fornecimento deste nutriente via solo e via aplicação foliar, em aplicações concentradas e múltiplas. O solo utilizado no experimento possuía teores mínimos de Mn. O experimento avaliou o teor de manganês na folha das plantas (mg/Kg^{-1}) e a produtividade em (g de semente por vaso). Foram realizados cinco tratamentos: A - 1000 mg Mn por vaso via solo, B – 20 mg Mn por vaso via foliar, C – 30 mg Mn por Vaso via foliar, D – 4 X 5 mg Mn por vaso via foliar e E – 6 X 5 mg Mn por vaso via foliar. A maior produtividade foi obtida no tratamento E 30 mg de semente enquanto o pior tratamento foi o via solo 10 mg de semente. A fonte de manganês utilizada foi o sulfato de manganês.

Na adubação foliar usam-se formulações contendo um alto teor do nutriente que se deseja disponibilizar para a planta. A diluição para os valores desejáveis é feita na própria propriedade rural. Esta diluição é feita com auxílio de tanques de pulverização específicos, capazes de homogeneizar os produtos em água, formando assim uma calda. Esta calda é aplicada na plantação através de hastes e bicos de aplicação previamente calibrados. Esta técnica permite uma melhor distribuição do nutriente para as plantas. A adubação de solo gera uma área não uniforme, porque a quantidade de micronutrientes é da ordem de g ha^{-1} para a maioria das culturas comerciais. Dessa forma, a adubação

foliar é importante para garantir a melhor uniformidade da área. A adubação foliar também é importante quando a interação entre o solo e nutrientes resulta na inativação desses últimos e conseqüente ausência de absorção pela planta. Assim, surge a necessidade de pesquisa, desenvolvimento e produção em escala de formulações que possuam concentrações mais adequadas de elementos essenciais para as plantas.

A indústria de fertilizantes vem pesquisando e desenvolvendo processos para a fabricação de vários óxidos para fins agrícolas na modalidade de adubação foliar.

1.1.4 Produtos para a Agricultura.

Existem várias formas de disponibilizar um certo nutriente ou defensivo agrícola nas lavouras comerciais existentes na atualidade. Faz-se referência, aos tipos de formulações que a indústria em parceria com os órgãos de pesquisa vem desenvolvendo.

Dentre elas pode-se citar :

- Concentrados solúveis;
- Concentrados emulsionáveis;
- Suspoemulsões;
- Emulsões concentradas;
- Suspensões concentradas;
- Pós molháveis;
- Grânulos dispersíveis em água;

Em cada caso pode-se citar vantagens e desvantagens, linhas de aplicação e abrangência. Neste trabalho foi dado ênfase ao estudo dos parâmetros das formulações do tipo suspensões concentradas.

De modo geral, as formulações do tipo suspensão concentrada se caracterizam pela dispersão de um princípio ativo insolúvel em um determinado meio contínuo, e sua

estabilização física pro meio da utilização de surfatantes e estabilizantes. As suspensões concentradas são compostas a partir da água como meio contínuo, possuem altos teores do ativo de interesse, o ativo se apresenta na forma de partículas insolúveis dispersas, estas partículas, por sua vez, de granulometria bem definida e uniforme. Esta granulometria é de extrema importância para a estabilização da formulação, assim como para a eficiência na nutrição das plantas. A Figura 1 mostra uma micrografia da superfície foliar, sendo possível verificar a existência e a dimensão de um estômato, organela responsável pelas trocas gasosas, absorção de água e entrada de nutrientes. Para que a eficiência da utilização de óxidos como fertilizantes foliares ocorra, é necessário que o tamanho das partículas seja menor que o tamanho do estômato da cultura alvo da aplicação.

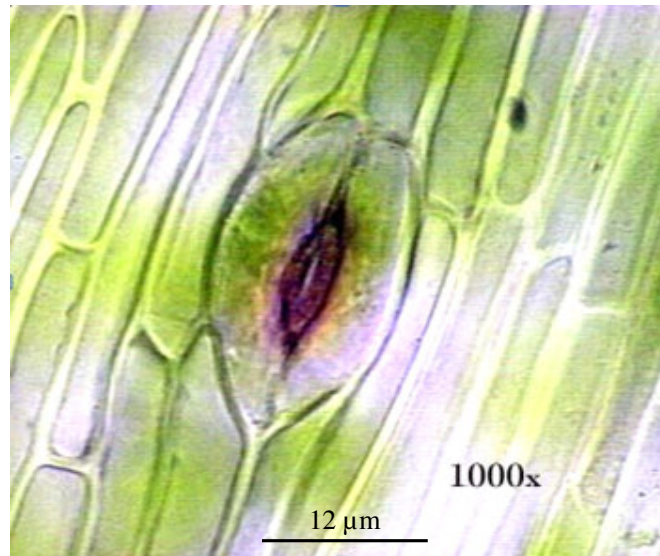


Figura 1 – Micrografia da superfície foliar, ampliação de 1000 vezes. (EICHERT, BUKHARDT, 2001)

Quanto menor a partícula do composto fertilizante menor será a ocorrência de decantação e posteriores problemas de qualidade do produto final. Isto é alcançado com a utilização de surfatante, estabilizantes reológicos e um sistema robusto de moagem de

partículas em fase líquida. Esta moagem se faz necessária pelo fato dos materiais utilizados atualmente para estas formulações apresentarem tamanho de partículas acima do desejado, sendo necessária então sua redução.

Com esta redução de tamanho pode-se citar propriedades, tais como: alta dispersibilidade em calda, rápida utilização do ativo pela planta e ausência de problemas na aplicação (entupimento de bicos de pulverização, devido ao fenômeno de floculação dos componentes da formulação).

Com estas características, este tipo de formulação se apresenta como uma opção atual para o fornecimento eficiente de micronutrientes necessários para as mais diversas culturas. Verifica-se que com estas formulações é possível otimizar a operação de transporte, devido a alta concentração de ativos. A baixa reatividade auxilia a compatibilidade com defensivos quando em caldas. O Ministério da Agricultura com auxílio do setor privado, tem atualizado a legislação que rege este setor. Atualmente já se conta com métodos de análise atualizados, levando em conta o avanço das técnicas analíticas, a necessidade dos agricultores e a dinâmica do mercado globalizado. A seguir encontram-se alguns destes documentos:

- Decreto 4954, de 15/01/2004: Aprova o Regulamento da Lei no 6.894, de 16 de dezembro de 1980, que dispõe sobre a inspeção e fiscalização da produção e do comércio de fertilizantes, corretivos, inoculantes ou biofertilizantes destinados à agricultura, e dá outras providências
- Instrução Normativa 28, de 31/07/2007: Aprova os Métodos Analíticos Oficiais para Fertilizantes Minerais, Orgânicos, Organo-Minerais e Corretivos, disponíveis na Coordenação-Geral de Apoio Laboratorial - CGAL/SDA/MAPA, na Biblioteca Nacional de Agricultura – BINAGRI e no sítio do Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento.

- Instrução Normativa 27, de 05/06/2006: Dispõe sobre fertilizantes, corretivos, inoculantes e biofertilizantes, para serem produzidos, importados ou comercializados, que deverão atender aos limites estabelecidos nos Anexos I, II, III, IV e V desta Instrução Normativa no que se refere às concentrações máximas admitidas para agentes fitotóxicos, patogênicos ao homem, animais e plantas, metais pesados tóxicos, pragas e ervas daninhas.

No caso específico deste projeto as micro partículas geradas a partir da precipitação em solução homogênea (PSH) passarão posteriormente por um processo de formulação, com adição dos surfatantes, a fim de garantir a sua estabilidade. Este teste de formulação será realizado pela empresa COMPO do Brasil S/A não fazendo parte dos objetivos deste trabalho. Espera-se com esta técnica excluir a etapa de moagem em fase líquida, etapa de maior custo para este tipo de formulação.

2 REVISÃO BIBLIOGRAFICA

2.1 FORMAÇÃO DE PRECIPITADOS

A utilização de ativos com alto teor do elemento de interesse é uma realidade na agricultura atual. Desta forma a tecnologia da utilização de compostos insolúveis na formulação de produtos para nutrição de planta vem se mostrando uma alternativa real e bem sucedida (MOREIRA, 2006). Estes compostos podem ser extraídos da natureza, purificados e manufaturados de forma a atender as exigências de performance (EICHERT, 1998), como também podem ser gerados com as características desejadas (PAGNANELLI, 2007). Uma técnica utilizada em larga escala para a formação de materiais inorgânicos é a de precipitação em meio aquoso (ARAGÓN; VICENTE; TIRADO, 2007).

Não é possível enunciar regras aplicáveis a todos os casos de precipitação. Porém, pela aplicação dos princípios enumerados abaixo, pode-se obter um precipitado específico de acordo com sua utilização (VOGEL, 1992).

- A precipitação deve ser feita em solução diluída, levando-se em conta a solubilidade do precipitado, o tempo necessário para a filtração e as operações posteriores a que a precipitação será submetida (BACAN, 1992). Desta forma os erros provenientes da co-precipitação serão minimizados.
- Os reagentes devem ser misturados lentamente e com agitação constante. Assim manter-se-á baixo o grau de supersaturação e favorecer-se-á o crescimento de cristais. Em geral basta um ligeiro excesso de reagentes; em casos excepcionais talvez seja necessário um grande excesso. Em algumas circunstâncias, a ordem de mistura dos reagentes pode ser importante. A precipitação pode ser feita em

condições que aumentem a solubilidade do precipitado, o que contribui para reduzir o grau de supersaturação.

- A precipitação se faz em soluções quentes, desde que a solubilidade e a estabilidade do precipitado permitam. Uma ou ambas as soluções devem ser aquecidas até um pouco abaixo do ponto de ebulição ou até outra temperatura mais favorável. Nas temperaturas mais altas: (a) a solubilidade cresce com a conseqüente redução do grau de supersaturação, (b) a coagulação é favorecida quando em solução diluída, e (c) a velocidade de cristalização se eleva, o que leva a cristais mais bem formados.
- Os precipitados cristalinos devem ser digeridos durante tempo necessário, preferencialmente de um dia para o outro, exceto em casos em que possa ocorrer a pós-precipitação. Como regra, é desejável a digestão num banho de vapor de água. Este processo diminui o efeito da co-precipitação e conduz o precipitado a ser filtrado com maior facilidade.
- O precipitado deve ser lavado com a solução diluída apropriada de um eletrólito. A água pura tende a provocar peptização.
- Se o precipitado ainda estiver contaminado, em conseqüência da coprecipitação, ou de outras causas, é possível, muitas vezes, reduzir o erro mediante a dissolução num solvente apropriado seguido pela reprecipitação. A quantidade de substâncias estranhas presentes na segunda precipitação será pequena e conseqüentemente a quantidade de impurezas arrastada pelo precipitado será menor.

Os cristais formados no decorrer de uma precipitação dependem principalmente de dois fatores importantes: a taxa de nucleação e a taxa de crescimento do cristal (VOGEL, 1992).

A taxa de nucleação pode ser definida pelo número de núcleos formados na unidade de tempo. Se a taxa for elevada, um grande número de cristais será formado, porém, nenhum deles crescerá muito, isto é, será formado um precipitado de partículas reduzidas. A taxa de nucleação depende do grau de supersaturação da solução.

A taxa de crescimento do cristal é outro fator que influencia o tamanho dos cristais formados no decorrer da precipitação. Se a velocidade for alta, os cristais serão grandes. A taxa de crescimento do cristal depende do grau de saturação. É aconselhável, entretanto, criar condições para que a supersaturação seja moderada, permitindo apenas a formação de um número relativamente reduzido de núcleos, os quais possam, por sua vez, crescer para formar grandes cristais.

É conveniente agora analisar a influência da digestão no processo de precipitação. Usualmente, faz-se a digestão deixando-se o precipitado em repouso durante 12 a 24 h, à temperatura ambiente, ou, em alguns casos, aquecendo-se o precipitado durante um certo tempo, em contato com o líquido onde foi formado. Na precipitação em solução homogênea, a digestão será utilizada até que todo o agente precipitante seja consumido. A digestão tem por objetivo proporcionar a precipitação completa, e gerar condições de melhor filtragem. Ocorrem pelo menos duas modificações durante a etapa de envelhecimento:

- Partículas muito pequenas que têm solubilidade mais elevada que as partículas maiores, depois da precipitação, tenderão a retornar à solução e serão, ao cabo, redepósitadas nas partículas de maior dimensão;
- Os cristais que se formam rapidamente, tem possivelmente uma forma irregular. Com a digestão, os cristais tendem a adquirir forma mais regular e também ficar mais densos.

O resultado líquido da digestão é usualmente a redução do grau de coprecipitação e o aumento do tamanho das partículas, o que torna fácil a filtração (VOGEL, 1992). Mediante a variação de velocidade da reação que produz o precipitante na solução homogênea, é possível alterar a aparência física do precipitado (VOGEL, 1992).

A precipitação em solução homogênea (PSH) é um método de preparação de materiais, no qual precipitante não é adicionado, e sim lentamente gerado por uma reação química no seio da solução. Com isto há a formação lenta e organizada do material insolúvel no meio reacional, eliminando efeitos indesejáveis de concentração que estão associados aos processos convencionais de precipitação. Neste método de preparação denomina-se precursor a substância química que irá, através de algum evento químico ou físico, gerar o agente precipitante no meio reacional.

SERNA e colaboradores (1978), estudaram as variáveis que afetam a PSH do hidróxido de alumínio gel por carbonato de amônio. Variáveis como o aumento da temperatura, diminuição da concentração dos reagentes e diminuição da taxa de adição do titulante favorecem as condições de preparação do material melhorando a sua reprodutividade.

BLENDELL e colaboradores (1984) utilizaram formamida e uréia como agentes precipitantes na PSH para preparação de alumina de alta pureza. Partículas esféricas e com tamanho homogêneo foram produzidas, indicando baixo grau de nucleação na solução do precipitante e auto-crescimento das partículas nucleadas.

GODOI e colaboradores (1999) utilizaram cloreto de ítrio, cloreto de ferro, uréia, hidróxido de amônio, polivinilpirrolidona (PVP), como agente precipitante na precipitação da ferrita de ítrio, utilizando a técnica de PSH. Foram adicionados ao sistema uréia e amônia em diferentes concentrações para promover a precipitação.

Foram obtidas nanopartículas de ferrita de ítrio por meio do método de coprecipitação. As variações das concentrações do agente precipitante, dos sais precursores e adição do PVP mostraram alterações na mobilidade eletroforética das partículas.

SONG e KANG (2000) estudaram a preparação do óxido de estanho (SnO_2) em forma de pó, para ser usado como sensores químicos gasosos, utilizando dois métodos de precipitação: em solução homogênea, com uréia como agente precipitante e a convencional, adicionando-se hidróxido de amônio. Os óxidos preparados por precipitação em solução homogênea apresentaram partículas mais homogêneas e áreas superficiais maiores ($24 - 44 \text{ m}^2 / \text{g}$) se comparados com os materiais obtidos pela precipitação convencional ($15 - 18 \text{ m}^2 / \text{g}$). Esse trabalho mostrou que o método da precipitação em solução homogênea produz materiais com área superficial específica maior, esperando aumentar a sensibilidade para sensores químicos gasosos.

AIZAWA e colaboradores (1999) estudaram a preparação de partículas de apatita esférica [$\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$] pela precipitação em solução homogênea em presença de íons magnésio bem como sua capacidade de troca iônica frente a íons nocivos (Pb^{+2} , Cd^{+2} e Ni^{+2}). O estudo demonstrou que os materiais obtidos sem a adição de magnésio, apresentaram partículas fibrosas de tamanho entre 30 e 60 μm , enquanto que nos materiais obtidos com pequenas adições de magnésio, apresentaram partículas esféricas de tamanho $\sim 10\mu\text{m}$. A capacidade de troca iônica foi melhor para os materiais obtidos sem adição de magnésio. A capacidade de troca iônica frente aos íons nocivos da apatita contendo pequenas quantidades de magnésio foi: $\text{Pb}^{2+} \gg \text{Cd}^{2+} > \text{Ni}^{2+}$.

SILVA e colaboradores (2001), estudaram a preparação do $\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ pelos métodos da precipitação convencional (PC) e da precipitação em solução homogênea (PSH). Observou-se que na precipitação em solução homogênea os precipitados de

$\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ são mais facilmente filtráveis, cuja área superficial específica foi de 91 m^2/g para o material obtido pelo método PC e 199 m^2/g para o método PSH.

2.2 OBTENÇÃO DE COMPOSTOS A BASE DE ZINCO.

A literatura apresenta várias formas de obtenção do óxido de zinco e do hidróxido de zinco finamente divididos.

MOREIRA e colaboradores (2006), estudaram o efeito da moagem em fase líquida na microestrutura de óxidos de zinco, manganês e cobre. Os óxidos comerciais foram submetidos a um processo de formulação, que consistia em dispersão do ativo em uma fase contínua juntamente com surfatantes, moagem em fase líquida e adensamento. Foram realizadas análises de distribuição do tamanho de partícula (DTP) e microscopia eletrônica de varredura (MEV) dos óxidos antes e depois do processo de moagem em fase líquida. Observou-se que o processo de moagem foi eficiente na redução do diâmetro das partículas e constatou-se também por MEV que as partículas observadas eram aglomerados de partículas menores.

DAMONTE e colaboradores (2004) apresentaram as características estruturais e ópticas do óxido de zinco submetido a moagem mecânica. Utilizou-se óxido de zinco comercial com aproximadamente 500 nm, e pureza de 99,0 %. Utilizou-se um cilindro de aço de 8 cm^3 preenchido com esferas igualmente de aço. Um moinho oscilatório vertical foi utilizado para transferir energia mecânica às esferas, e assim, reduzir o tamanho das partículas. A rotação foi mantida em 25 Hz, e alíquotas do material foram retiradas em diversos tempos de moagem. As técnicas de difração de raios-X (DRX) e de MEV comprovaram que a maior parte das partículas estava abaixo de 20 nm. O espectro de fotoluminescência comprovou a formação de defeitos na microestrutura do material com o processo de moagem mecânica.

TSUZUKI e McCORMICK (2001) estudaram a síntese de óxido de zinco utilizando uma técnica de reação no estado sólido ativada por um processo de moagem em moinhos de bolas. Foram utilizados grânulos de cloreto de zinco anidro com pureza de 99,5 %, carbonato de sódio com pureza 99,0 % e cloreto de sódio com pureza de 99,8 %. O cloreto de zinco e o carbonato de sódio são os reagentes, o cloreto de sódio é utilizado como diluente. Os três materiais são colocados em um recipiente de aço junto com esferas de aço de 6,4 mm, numa relação de 1:10, uma parte da mistura e uma parte do material. Foi utilizada uma atmosfera de gás argônio de alta pureza no decorrer da moagem. O material é exposto ao ar após o processo de ativação pela moagem no moinho de bolas. Após este processo o material foi lavado e seco a 60°C. O material foi caracterizado utilizando a análise termogravimétrica, microscopia eletrônica de transmissão (MET), área superficial específica pelo método BET e DRX. Não foram observados pontos exotérmicos ou endotérmicos na curva DTA, e foi observada a redução de 6,0 % da massa da amostra entre 170°C - 380°C devido à decomposição do carbonato de zinco em óxido de zinco e gás carbônico. A imagem gerada por MET evidenciou partículas com um tamanho em torno de 26,2 nm. A área superficial específica encontrada foi de 47,3 m²/g. Segundo os autores, o procedimento pode ser utilizado para a produção de óxido de zinco finamente dividido em larga escala.

SIGOLI e colaboradores (2000) verificaram a influência das concentrações dos anions presentes no material de partida contendo os cátions zinco, na morfologia do hidroxicarbonato de zinco gerado a partir da técnica da precipitação em solução homogênea. Utilizou-se cloreto de zinco e nitrato de zinco e uréia com precursor do agente precipitante. Utilizou-se um rotavapor que proporcionou as condições necessárias para a termólise da uréia e homogeneidade da mistura. O hidroxicarbonato de zinco foi formado a partir das soluções contendo os sais solúveis de zinco na

presença de uréia a 90°C. Os autores variaram a concentração de uréia, de nitrato e de cloreto, mantendo constante a relação $[Zn^{2+}]/[uréia]$. A suspensão obtida foi lavada e secada em dessecador com sílica gel até peso constante. As amostras foram caracterizadas por MEV, espectroscopia vibracional na região do infravermelho e por DRX. Observou-se que altas concentrações do íon cloreto interferem negativamente na cristalinidade do material. Obtiveram-se agregados porosos e esféricos a partir de concentrações adequadas de cloreto de zinco, devido à sua menor coordenação e maior volume.

DHAGE e colaboradores (2005) sintetizaram partículas finas de óxido de zinco a partir de nitrato de zinco hidratado e hidróxido de amônio. A princípio o nitrato de zinco foi dissolvido em água destilada, posteriormente foi adicionado hidróxido de amônio até a formação do hidróxido de zinco. O gel resultante foi lavado até ausência de ânions, e posteriormente, foi acondicionado a um frasco com um condensador de água e mantido sobre agitação durante 6 h a uma temperatura entre 70°C - 90°C. O material foi secado e caracterizado pelas técnicas de DRX, área superficial específica pelo método BET e MET. De acordo com os autores, um material ultrafino foi obtido a partir deste método.

WU e JIANG (2005) obtiveram uma mistura de carbonato de zinco e óxido de zinco a partir de uma reação no estado sólido entre bicarbonato de amônio e sulfato de zinco hidratado. Utilizou-se também o fenilato de octilpolietilenoglicol como surfatante. Os materiais citados foram colocados em um almofariz e macerados a uma velocidade moderada. A mistura após a reação foi lavada com água até remoção completa de íons sulfato. O material foi exposto a 400°C por 90 min., a fim de iniciar a decomposição do carbonato de zinco a óxido de zinco. O óxido gerado foi analisado pelo método de complexometria, encontrando um teor de zinco de 80,25 % m/m. A análise por MET

evidenciou partículas em torno de 20 nm. A curva TG mostrou que houve uma perda de massa constante do material em função do tempo. Esta perda terminou em aproximadamente 400°C, ocorrendo a transformação do carbonato de zinco em óxido de zinco.

KANADE e colaboradores (2005) estudaram os efeitos da utilização de solventes não aquosos na preparação de óxido de zinco nano estruturado. Utilizou-se o metanol e o propilenoglicol como solventes partindo-se do acetato de zinco e ácido oxálico como reagentes nas reações estudadas. O intermediário buscado neste caso foi o oxalato de zinco, que é obtido por meio da adição lenta do ácido oxálico sobre o acetato de zinco sob uma agitação de 150 rpm a temperatura ambiente. A utilização de solventes orgânicos proporcionou a formação de óxido de zinco com partículas menores.

2.3 OBTENÇÃO DE COMPOSTOS A BASE DE MANGANÊS.

YANG e colaboradores (2006) estudaram a influência do ultra-som na preparação de carbonato de manganês, para posterior transformação a Mn_2O_3 . Foram estudados além da utilização do ultra-som, o efeito dos surfatantes SDS (Dodecil sulfato de sódio) e OAT (bis(2-etil-hexil) sulfossuccinato de sódio) na microestrutura do material formado. Utilizou-se como reagentes o cloreto de zinco hidratado, uréia, SDS e OAT. O material purificado foi submetido a 600°C, obtendo-se assim o Mn_2O_3 . O material gerado se apresentou com um tamanho de partícula da ordem de 5 nm.

LEI e colaboradores (2005) estudaram a síntese do precursor carbonato de manganês utilizando uma rota hidrotérmica de preparação. $KMnO_4$ e glicose foram dissolvidos em água deionizada e acondicionados em uma autoclave com capacidade de 60 mL. Após o resfriamento o produto foi devidamente lavado e secado a vácuo, para

posterior reação com hidróxido de sódio e ácido tartárico a 550°C, sob fluxo de ar e posteriormente atmosfera de argônio. O produto foi caracterizado por MEV e DRX. Os pesquisadores observaram que o pH do meio é um fator importante para a variável morfologia das partículas. As partículas geradas estão abaixo de 3 µm.

DIMESSO e colaboradores (1999) utilizaram a oxidação do metal manganês em ar a diferentes temperaturas e tempos de reação, com o objetivo de preparar partículas nano cristalinas do óxido correspondente. O metal manganês utilizado foi preparado utilizando a técnica de condensação de gás. Finalizada a preparação, o metal manganês foi colocado em um forno tubular e exposto a um fluxo de ar e oxigênio em diversas temperaturas e tempos. O material obtido foi caracterizado por TG, DRX, MEV e a área superficial específica pelo método BET. Observou-se que à temperaturas menores que 400°C há a formação da fase Mn_3O_4 . O óxido gerado nestas condições apresenta um tamanho de partícula estimado de 27 nm.

JU e colaboradores (2006) obtiveram partículas nanométricas de Mn_2O_3 com morfologia regular utilizando a técnica de *spray pyrolysis*. Nesta técnica, as partículas precursoras são obtidas por meio da formação de um *spray* de uma solução contendo etileno glicol. Foi utilizado o acetato de manganês tetra hidratado como fonte de manganês. O *spray* gerado foi transferido para um forno, com possibilidade de variação de temperatura, para que houvesse a possibilidade de se estudar a cristalinidade e a morfologia do material gerado. Variou-se também a vazão de gás de arraste que fluía dentro do forno no decorrer da reação. O óxido gerado foi caracterizado por DRX e o tamanho médio das partículas de óxido de manganês foi estimada a partir da equação de Scherrer. Observou-se por MEV que as partículas variaram de 90nm a 250 nm dependendo da temperatura fixada. Observou-se também que a vazão de gás influencia na morfologia das partículas.

3 OBJETIVO

Este trabalho tem por objetivo desenvolver e otimizar as condições de preparo de óxido de zinco e óxido de manganês hidratados pelo método da precipitação em solução homogênea, visando materiais com granulometria bem definida e uniforme. Os tópicos principais são citados abaixo:

- Definir os principais fatores influentes na síntese de óxido de zinco e óxido de manganês, dentre eles: tipo do agente precipitante, rotação do agitador mecânico, concentração do agente precipitante e ordem de adição dos reagentes. Para isto será utilizado como ferramenta de trabalho o planejamento fatorial saturado Palcket-Burman, com a distribuição de tamanhos de partículas como variável resposta.
- Após esta definição, realizar a matriz experimental completa 2^n para obter o melhor modelo para minimizar o tamanho de partícula dos materiais gerados;
- Caracterizar os materiais gerados utilizando as técnicas de difração de raios-X (DRX), análise térmica (TG), espectrometria de absorção atômica por chama (AAS), Infra-vermelho com Transformada de Fourier (FTIR) e microscopia eletrônica de varredura (MEV).
- Definir o melhor arranjo experimental, tendo como objetivo a menor distribuição de tamanho de partícula.

4 MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 MATERIAIS UTILIZADOS

4.1.1 Reagentes

Foram utilizados os seguintes reagentes:

- Solução de cloreto de Zinco 24,00 % m/m de Zn (Obtido no comércio local – Técnico)
- Solução de cloreto de Manganês 14,00 % m/m de Mn (Obtido no comércio local – Técnico)
- Solução de Carbonato de Amônio (Subproduto da síntese de ftalocianinas, Fábrica da BASF Guaratinguetá SP, com teor de Bicarbonato de Amônio : 7,00 % m/m e teor de Carbonato de Amônio : 20,0 % m/m)
- Uréia Técnica, (Ultrafertil – Técnico)

4.1.2 Equipamentos

Foram utilizados os seguintes equipamentos:

- Banho termostaticado marca Quimis
- Becker encamisado de 600 mL
- Agitador mecânico com haste dispersora dentada Marca IKA
- Balança Analítica CHYO BALANCE CORPORATION, modelo JK-200
- Analisador de Tamanho de partículas, Malvern Instrument, modelo Máster Size.
- Os difratogramas foram obtidos em um difratômetro de raios-X da marca Shimadzu modelo XRD-6000, com fonte de radiação $\text{CuK}\alpha$, 30 kV, 40 mA, varredura 0,05 (2θ / 5 s) para valores de 2θ entre 10 e 70°.

- A análise térmica foi realizada em uma termobalança da marca Shimadzu modelo TG-50, com razão de aquecimento $20^{\circ}\text{C min}^{-1}$ em fluxo de nitrogênio, no intervalo de temperatura de 25 a 900°C .
- As micrografias foram obtidas em um microscópio eletrônico de varredura LEO1450 VP a baixo vácuo.
- As análises de teor de zinco e de manganês foram obtidas em um Espectrômetro de Absorção Atômica Varian modelo AA 140.
- Os espectros de infravermelho foram gerados por um espectrômetro Perkin Elmer Spectrum One, na região de 4000 a 500 cm^{-1} . Utilizou-se KBr para a confecção das pastilhas.

4.2 METODOLOGIA.

4.2.1 Planejamento de Experimentos.

4.2.1.1 Planejamento Saturado Plackett-Burman.

Para o estudo dos fatores que afetam a preparação dos óxidos de zinco e manganês hidratados, utilizou-se num primeiro momento, como análise exploratória, o método de planejamento fatorial fracionado Plackett-Burman. Neste tipo de planejamento é importante cumprir as seguintes etapas :

- Identificação do problema: Otimização da preparação dos óxidos de zinco e de manganês hidratados, por meio do estudo das diversas variáveis de preparação, na qual são calculados e analisados os efeitos principais e as interações das variáveis consideradas. Definiu-se então os fatores que mais influenciam na preparação do material, como descrito abaixo.
- Escolha dos fatores e dos níveis: A escolha será feita com base na literatura existente e na experiência do grupo de trabalho. Adotou-se como fatores A – Agente precipitante, B – Rotação do agitador mecânico, C – Concentração do Agente Precipitante e D – Ordem de adição dos reagentes.
- Seleção da variável resposta: variável resposta é o resultado a ser observado após a realização de todas as combinações dos fatores em todos os seus níveis. Neste trabalho, definiu-se como variável resposta a distribuição do tamanho de partícula dos óxidos gerados.

A Tabela 7 mostra os fatores e níveis utilizados no planejamento fatorial fracionado saturado Plackett-Burman. A Tabela 8 apresenta os oito experimentos do planejamento fatorial, sendo 4 fatores (A, B, C e D) principais e 3 fatores (E, F e G) fantasmas. A

Tabela 8 apresenta as combinações possíveis dos fatores propostos, gerando através dos cálculos a seguir apresentados os efeitos de cada fator. Contudo, este planejamento não permite ver efeitos de interação entre fatores.

Tabela 7 - Fatores de Controle e níveis para precipitação dos compostos de zinco e de manganês hidratados ($ZnO.n H_2O$), ($MnO.n H_2O$).

FATORES	NÍVEIS		
	-	+	
A	Tipo do agente precipitante	Carbonato de Amônio	Uréia
B	Rotação do Agitador mecânico	500 rpm	1000 rpm
C	Concentração do Agente precipitante	Excesso de 10 %	Excesso de 20 %
D	Ordem de Adição dos reagentes	I + II	II + I

I – Solução contendo metal, II – Agente precipitante.

Tabela 8 – Matriz para à análise exploratória da preparação dos óxidos de zinco e de manganês hidratados.

Experimentos	FATORES						
	Nº	A	B	C	D	E	F
1	+	+	+	-	+	-	-
2	+	+	-	+	-	-	+
3	+	-	+	-	-	+	+
4	-	+	-	-	+	+	+
5	+	-	-	+	+	+	-
6	-	-	+	+	+	-	+
7	-	+	+	+	-	+	-
8	-	-	-	-	-	-	-

4.2.1.2 Planejamento Experimental 2³.

A partir das conclusões extraídas do planejamento Plackett-Burman, confeccionou-se a matriz experimental 2³ com o intuito de calcular as possíveis interações entre fatores. Na Tabela 9 apresentam-se os fatores e níveis utilizados nesta etapa do trabalho:

Tabela 9 – Fatores de Controle e níveis para precipitação dos compostos de zinco e de manganês hidratados (ZnO.n H₂O), (MnO.n H₂O).

	FATORES	NÍVEIS	
		-	+
A	Tipo do agente precipitante	Carbonato de Amônio	Uréia
B	Rotação do Agitador mecânico	500 rpm	1000 rpm
C	Ordem de Adição dos reagentes	I + II	II + I

I – Solução contendo metal, II – Agente precipitante.

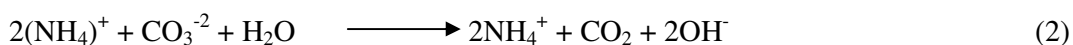
A Tabela 10 apresenta as combinações possíveis dos fatores propostos, gerando por meio dos cálculos os efeitos de cada fator e suas interações.

Tabela 10 – Matriz para o planejamento 2³ da preparação dos óxidos de zinco e de manganês hidratados.

Experimento	Fatores			
	Nº	A	B	C
1		+	+	-
2		+	+	+
3		+	-	-
4		+	-	+
5		-	+	-
6		-	+	+
7		-	-	-
8		-	-	+

4.2.2 Preparação dos Óxidos de Zinco e de Manganês Hidratados.

Os materiais foram preparados a partir de um sal inorgânico (cloretos metálicos) de alta solubilidade, contendo os metais de interesse. A uréia e o carbonato de amônio foram utilizados como agentes precipitantes, sendo que sua decomposição térmica acarretará a elevação do pH da solução ácida pela geração das hidroxilas, permitindo a lenta formação dos óxidos metálicos hidratados (Vogel, 1992). As equações (1) e (2) representam a reação de decomposição da uréia e do carbonato de amônio, respectivamente.



A Figura 2 mostra o fluxograma de preparação dos compostos de zinco e manganês hidratados. A secagem do material foi realizada em estufa a 50°C até peso constante.

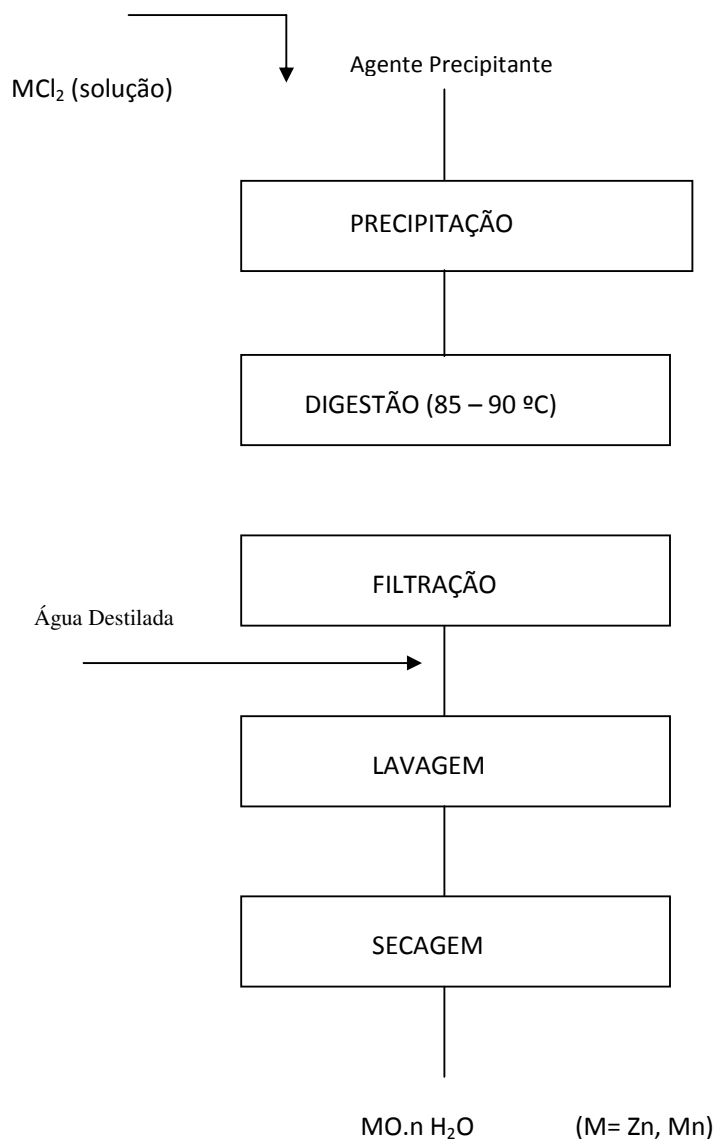


Figura 2 - Representação esquemática da preparação dos compostos de zinco e de manganês hidratado.

O tempo de digestão foi fixado em 3 h. As concentrações básicas do agente precipitante são de 32,72 g para uréia e 185 g de solução de carbonato de amônio, em ambos os casos. Nos experimentos em que a solução de carbonato de amônio foi adicionada no becker para posterior adição da solução contendo metal, a temperatura da solução de amônio foi mantida a 25°C. Este procedimento se fez necessário devido à volatilização da amônia a temperaturas superiores.

Em todos os experimentos em que a uréia foi o precursor do agente precipitante, foi feita uma solução da massa a ser utilizada no experimento somada a 50 mL de água destilada. Este procedimento foi necessário para a correta execução da matriz experimental.

Foram adicionados 195 g de solução de cloreto de manganês nos experimentos relacionados a síntese de carbonato de manganês e 135 g de cloreto de Zinco nos experimentos para síntese de carbonato de zinco. A massa básica de uréia foi de 32,72 g, e 185 g de solução de carbonato de amônio. Massa básica é a massa calculada a partir da estequiometria apresentada nas equações (1) e (2). A massa real de cada experimento irá variar devido ao fator excesso.

4.3 CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS.

Os materiais foram preparados e caracterizados por difratometria de raios X (DRX), microscopia eletrônica de varredura (MEV), termogravimetria (TG), espectrometria de absorção atômica (AAS), espectrometria de absorção no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) e distribuição do tamanho de partículas por espalhamento de laser (DTP).

4.3.1 Difractometria de raios X (DRX).

A espectroscopia de difração de raios-X é um método de identificação das fases cristalinas presentes em um material. Nesta análise, os materiais com um arranjo cristalino ordenado e repetitivo, apresentam difratogramas contendo picos e reflexões bem definidas. Por outro lado, os materiais amorfos, por não possuírem um arranjo cristalino regular, não apresentam difratogramas com reflexões. Portanto, esse método é de vital importância para determinar o tipo de estrutura dos óxidos preparados, pois quanto mais cristalino, melhor a capacidade de troca iônica [Clearfield, 1982]. Desta forma, foram obtidos os difratogramas de raios-X dos óxidos de nióbio (V) hidratados utilizando-se um difratômetro de raios-X, com fonte de radiação $\text{CuK}\alpha$ variando-se 2θ entre 10 e 70°.

4.3.2 Termogravimetria (TG)

Os óxidos hidratados preparados foram caracterizados por termogravimetria (TG/DTG) usando uma razão de aquecimento de $20^\circ\text{C min}^{-1}$ em fluxo de nitrogênio numa faixa de temperatura entre 25 a 900°C. A análise das curvas termogravimétrica

obtidas foram usadas para avaliação da perda de massa de voláteis nos materiais preparados, com o aumento da temperatura, e assim, podendo-se determinar a estequiometria do composto ($MO.nH_2O$, $M = Mn, Zn$). As curvas termogravimétrica derivativa obtidas foram utilizadas para calcular a faixa de temperatura em que ocorre a velocidade máxima de perda de massa.

Pode-se determinar o grau de hidratação do material por meio da expressão matemática (1) (TAGLIAFERRO; SILVA; SILVA, 2005).

$$18n = \frac{X.(M+ 18.n)}{100} \quad (18)$$

Sendo: M – peso molecular do composto resultante da análise
X – porcentagem de massa perdida.
n – numero de moléculas de água

4.3.3 Distribuição do Tamanho de Partícula (DTP).

A distribuição do tamanho de partículas foi determinada por meio da técnica de espalhamento de laser. As partículas são dispersas em um meio contínuo com auxílio de agitação, ultra-som e bombeamento, e passam por uma janela de vidro onde ficam expostas a um feixe de laser . As partículas de pó causam descontinuidades no filme líquido que flui pela janela de vidro do equipamento. Ao atingir uma quantidade de partículas, a luz incidente sofre uma interação, ocorrendo diferentes fenômenos (difração, refração, reflexão e absorção). Podem ser citadas duas teorias: a de espalhamento de Mie que apresenta uma solução matemática para o espalhamento de luz e a de Fraunhofer utilizada para partículas opacas e maiores que o comprimento de onda da luz utilizada na análise. (HILDERBRAND, 1999)

4.3.4 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A técnica da microscopia eletrônica de varredura (MEV) consiste no estudo das características físicas das amostras, fornecendo informações quanto à morfologia e composição dos materiais analisados.

As características físicas dos compostos são dependentes do processo de preparação. As amostras foram fixadas no porta-amostra com uma fita de carbono autocolante dupla face, sendo posteriormente recobertas com ouro para impedir o carregamento da amostra pelo feixe de elétrons, em alto vácuo.

4.3.5 Espectrometria de Absorção Atômica (AAS)

A espectrometria de absorção atômica é extremamente útil para a quantificação dos teores da maioria dos metais existente na natureza. Neste trabalho os compostos de zinco e de manganês foram digeridos com uma mistura de ácidos clorídrico e nítrico, (1:1), em chapa de aquecimento até total digestão dos sólidos. Após este processo foi adicionada água destilada, proporcionando fervura por aproximadamente 20 min. A solução resultante foi resfriada, transferida para balão volumétrico e avolumada para posteriores diluições.

4.3.6 Espectroscopia de Absorção no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR).

A espectroscopia no infravermelho baseia-se no fato de que as ligações químicas das substâncias possuem frequências de vibrações específicas, as quais correspondem aos níveis vibracionais das moléculas. Tais frequências dependem da forma da

superfície de energia potencial das moléculas, da geometria molecular, das massas dos átomos e, eventualmente, do acoplamento vibrônico.

Para absorver radiação infravermelha, uma molécula precisa sofrer uma variação no momento de dipolo como consequência do movimento vibracional ou rotacional. Apenas nessas circunstâncias o campo elétrico alternado da radiação pode interagir com a molécula e causar variações na amplitude de um de seus movimentos. O momento dipolar é determinado pela magnitude da diferença de carga e distância entre os dois centros de carga. Se a frequência da radiação coincidir exatamente com a frequência vibracional natural da molécula, ocorre uma transferência de energia afetiva e resulta em uma variação de amplitude da vibração molecular, sendo a absorção da radiação uma consequência. Do mesmo modo, a rotação de moléculas assimétricas em torno dos seus centros de massa resulta em uma variação periódica do dipolo que pode interagir com a radiação.

As análises foram conduzidas em um espectrômetro Perkin Elmer Spectrum One, na região de 4000 a 500 cm^{-1} . As amostras foram prensadas em pastilhas de KBr e, para cada análise, foram realizadas 32 varreduras.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO.

5.1 PREPARAÇÃO DOS COMPOSTOS DE ZINCO E MANGANÊS.

Todos os materiais obtidos da reação de uréia com cloreto de zinco, nos quatro pontos do planejamento de experimentos, apresentaram-se como sólido branco. A reação do cloreto de zinco com o carbonato de amônio apresentou aspecto diferente, quando variou-se a ordem de adição dos reagentes. Obteve-se um material mais homogêneo e com aspecto mais fino quando a solução de cloreto de zinco foi adicionada sobre a solução de carbonato de amônio contida no béquer encamisado.

As reações envolvendo o cloreto de manganês não apresentaram diferenças significativas no aspecto do material formado, quando alterou-se a ordem de adição dos reagentes. Porém, obteve-se materiais totalmente diferentes quando se alterou o agente precipitante da reação.

As reações com carbonato de amônio geraram precipitados bege, enquanto nas reações com uréia, os precipitados foram marrom.

O material não foi lavado após o resfriamento. Estudos preliminares mostraram que o processo de lavagem e secagem gera aglomerados que mascaram a análise de tamanho de partículas pelo método de espalhamento de laser. O objetivo final da aplicação deste material será na forma de uma suspensão aquosa, portanto, optou-se por manter o material em suspensão para realizar as análises de tamanho de partícula. É importante lembrar que para as outras caracterizações o material foi lavado até ausência de contaminantes.

5.2 ANÁLISE ESTATÍSTICA DOS RESULTADOS.

À análise estatística dos resultados foi feita a partir dos materiais sintetizados ainda em suspensão aquosa, utilizando como ferramenta analítica a técnica de distribuição do tamanho de partículas por espalhamento de laser, gerando a variável resposta para os planejamentos experimentais.

5.2.1 Caracterização dos Materiais por Espalhamento de Laser, (Variável Resposta).

Os materiais sintetizados ainda em suspensão, foram analisados por espalhamento de laser e os resultados de distribuição do tamanho de partículas, encontram-se nas Tabelas 11 e 12. Esta análise foi realizada para se definir o perfil completo das partículas que compõem o material. A análise por espalhamento de laser atualmente é a mais difundida e usual para caracterização da distribuição de tamanho de partículas em suspensão (PAPINI, 2003). Trata-se de uma análise simples e rápida. Neste trabalho optou-se por utilizar o parâmetro D80, ou seja, 80 % das partículas possuem seu maior diâmetro abaixo de 17,27 (Tabela 11, experimento 11).

Tabela 11 – Distribuição do Tamanho de Partículas para os compostos de Zinco Planejamento Placket - Burman.

<i>N° do Experimento</i>	<i>Distribuição do tamanho de partículas (μm)</i>			
	1°Leitura	2°Leitura	Média	Desvio
1	17,27	17,43	17,35	0,06
2	29,61	29,48	29,55	0,05
3	37,33	37,18	37,26	0,06
4	14,56	14,56	14,56	0,00
5	40,53	40,61	40,57	0,03
6	33,54	33,72	33,63	0,07
7	22,51	22,69	22,60	0,07
8	21,55	21,44	21,49	0,04

A Tabela 12 apresenta-se os resultados encontrados no planejamento Placket-Burman para os compostos de manganês, observa-se que o melhor resultado foi encontrado no experimento 1.

Tabela 12 – Distribuição do Tamanho de Partículas para os compostos de Manganês, Planejamento Placket -Burman.

<i>N° do Experimento</i>	<i>Distribuição do tamanho de partículas (µm)</i>			
	1°Leitura	2°Leitura	Média	Desvio
1	5,68	5,84	5,76	0,06
2	20,46	20,26	20,36	0,08
3	21,44	21,57	21,50	0,05
4	20,87	20,99	20,93	0,05
5	15,68	15,60	15,64	0,03
6	12,61	12,79	12,70	0,07
7	17,23	17,40	17,32	0,07
8	10,02	9,79	9,91	0,09

Como já discutido, a partir dos resultados encontrados no na matriz saturada Placket-Burman foi confeccionada a matriz experimental completa 2^3 , os resultados estão demonstrados nas Tabelas 13 e 14. Para os compostos de zinco o melhor resultados foi encontrado no experimento 4, Tabela 13. Na tabela 14 vê-se que experimento 1 apresentou o melhor resultado de distribuição de tamanho de partículas.

Tabela 13 – Distribuição do Tamanho de Partículas para os compostos de Zinco Planejamento 2^3 .

<i>N° do Experimento</i>	<i>Distribuição do tamanho de partículas (µm)</i>			
	1°Leitura	2°Leitura	Média	Desvio
1	16,94	17,08	17,01	0,10
2	28,98	28,89	28,94	0,07
3	39,04	38,92	38,98	0,09
4	13,68	13,74	13,71	0,04
5	37,41	37,5	37,46	0,06
6	33,05	33,19	33,12	0,10
7	22,32	22,32	22,32	0,00
8	21,36	21,5	21,43	0,10

Tabela 14 – Distribuição do Tamanho de Partículas para os compostos de Manganês, planejamento 2^3 .

<i>N° do Experimento</i>	<i>Distribuição do tamanho de partículas (μm)</i>			
	1°Leitura	2°Leitura	Média	Desvio
1	5,34	5,31	5,32	0,02
2	17,15	17,09	17,12	0,04
3	20,49	20,37	20,43	0,09
4	19,28	19,41	19,35	0,09
5	14,96	14,87	14,92	0,06
6	12,24	12,22	12,23	0,01
7	15,06	15,20	15,13	0,10
8	9,54	9,58	9,56	0,03

5.2.2 Tratamento Estatístico Dos Dados.

5.2.2.1 Matriz Do Planejamento Placket – Burman.

Com os resultados de distribuição do tamanho de partículas extraídos da tabela 11, foi possível calcular os efeitos principais para os compostos de zinco, e são apresentados na Tabela 15.

Tabela 15 – Matriz experimental Placket – Burman e cálculo dos efeitos produtos a base de zinco.

								RESULTADO		
	A	B	C	D	E	F	G	μm		
1	1	1	1	-1	1	-1	-1	17,35	EA	8,11
2	1	1	-1	1	-1	-1	1	29,55	EB	-12,22
3	1	-1	1	-1	-1	1	1	37,26	EC	1,17
4	-1	1	-1	-1	1	1	1	14,56	ED	8,93
5	1	-1	-1	1	1	1	-1	40,57	EE	-1,20
6	-1	-1	1	1	1	-1	1	33,63	EF	3,24
7	-1	1	1	1	-1	1	-1	22,60	EG	3,24
8	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	21,49		

Os valores de distribuição de tamanhos de partículas da Tabela 12, para os compostos de manganês foram utilizados para o cálculo dos efeitos apresentados na Tabela 16.

O estudo dos sinais dos efeitos significativos indica que, para minimizar o valor da variável resposta, deve-se manter os fatores A e D no nível baixo (-). Como o fator B apresentou sinal negativo, a minimização da variável resposta ocorrerá com a manutenção deste fator no nível alto (+).

O sinal positivo expresso nos efeitos A e B indica que a média dos valores da variável resposta quando os fatores foram mantidos no nível alto (+) foi maior. Assim a minimização da variável resposta, foco deste trabalho, ocorre com a utilização de solução de carbonato de amônio, e a ordem de adição I+II, sendo I a solução contendo metal e II a solução do agente precipitante.

Para a agitação mecânica, a media dos valores da variável resposta no nível baixo foi menor, portanto, o tamanho de partícula será minimizado com B no nível alto.

Tabela 16 – Matriz experimental Plackett – Burman e cálculo dos efeitos produtos a base de manganês.

	A	B	C	D	E	F	G	RESULTADO		
									μm	
1	1	1	1	-1	1	-1	-1	5,76	EA	0,61
2	1	1	-1	1	-1	-1	1	20,36	EB	1,15
3	1	-1	1	-1	-1	1	1	21,50	EC	-2,39
4	-1	1	-1	-1	1	1	1	20,93	ED	1,20
5	1	-1	-1	1	1	1	-1	15,64	EE	-3,52
6	-1	-1	1	1	1	-1	1	12,70	EF	6,67
7	-1	1	1	1	-1	1	-1	17,32	EG	6,72
8	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	9,91		

Sendo:

- A ... Tipo do agente precipitante
- B ... Rotação do Agitador Mecânico
- C ... Excesso de Agente Precipitante
- D ... Ordem de adição dos reagentes
- E ... Coluna Fantasma
- F ... Coluna Fantasma
- G ... Coluna Fantasma

Utilizando o resultado dos efeitos foi possível criar os gráficos mostrados nas Figuras 3 e 4.

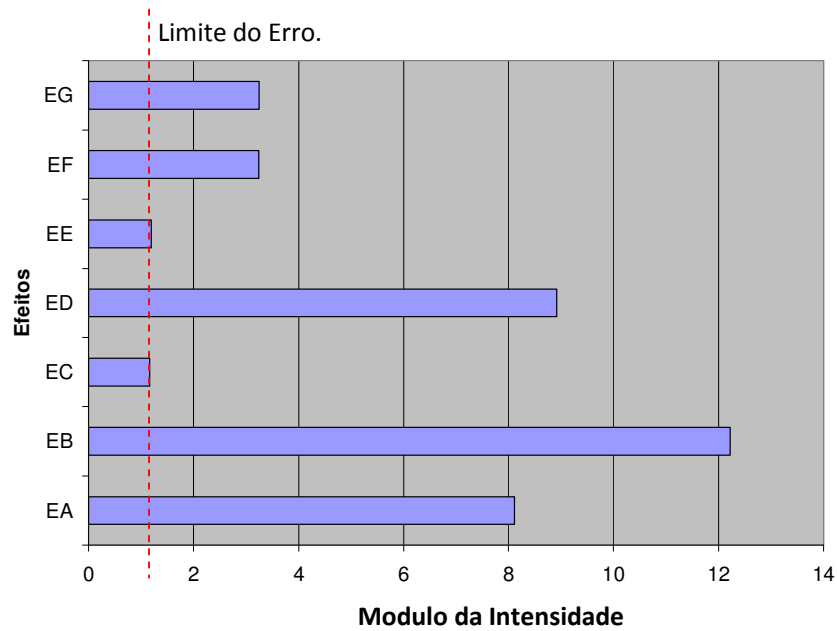


Figura 3 – Histogramas dos efeitos principais e efeitos fantasmas para os compostos de zinco

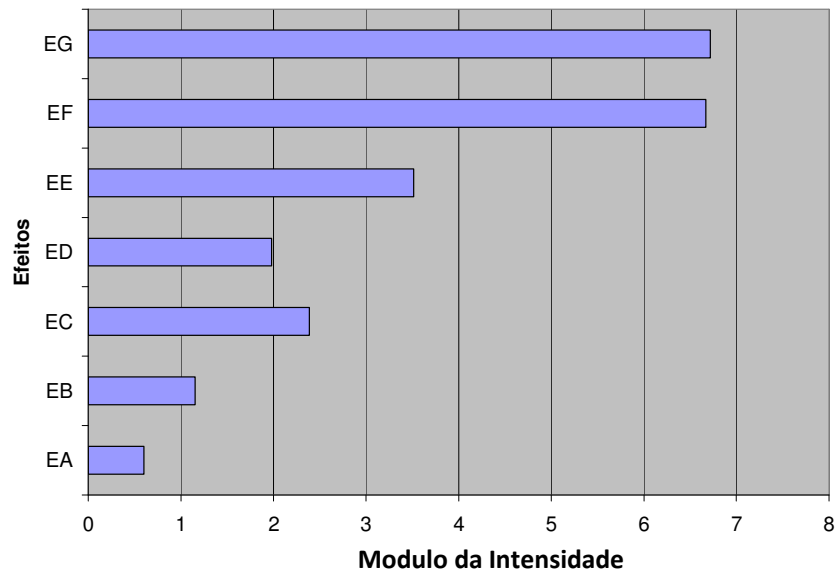


Figura 4 – Histogramas dos efeitos principais e efeitos fantasmas para os compostos de manganês.

É possível observar de forma clara na Figura 3 que os fatores A, B e D são significativos na preparação do composto de zinco apresentada neste trabalho. Os efeitos destes fatores foram consideravelmente maiores que o efeito do erro estimado.

O mesmo não ocorre com os efeitos encontrados na síntese dos compostos de manganês, uma vez que a Figura 4 mostra que os efeitos mais significativos estão nas

colunas dos efeitos fantasmas. Não se observou influência de nenhum dos fatores na variável resposta distribuição do tamanho de partícula. Isto se deve ao efeito das variáveis fantasmas, E, F e G apresentarem módulo da intensidade maior que o módulo das intensidades das variáveis principais.

Montou-se as Tabelas ANOVA para os dois experimentos onde utilizou-se a matriz experimental 2^3 , afim de comprovar os resultados obtidos.

Pela Tabela 17, pode-se observar um coeficiente de correlação de 0,9295 para a matriz experimental da síntese de compostos à base de zinco. Foi possível comprovar que o fator mais influente neste experimento foi o B, agitação mecânica, seguido pelo D, ordem de adição dos reagentes e por fim pelo A, tipo do agente precipitante. O valor de R^2 calculado expressa que o erro experimental na execução dos experimentos foi pequeno.

Tabela 17 - Análise de Variância dos Fatores para os Compostos de Zinco (ANOVA)

	<i>Soma</i>	<i>Graus de</i>	<i>Média</i>	<i>F</i>	<i>p</i>
	<i>Quadrática</i>	<i>Liberdade</i>	<i>Quadrática</i>		
Fatores					
A	131.58	1	131.58	8.79	0.0593
B	298.85	1	298.85	19.96	0.0209
C	2.73	1	2.73	0.18	0.6983
D	159.22	1	159.22	10.64	0.0471
Residuo	44.91	3	14.97		
Total	637.29	7			
$R^2 = 0,9295$					

Valores com 95,0 % de confiança

A Tabela 18 apresenta a comprovação da falta de ajuste, ou seja, a falta de influência dos fatores estudados na síntese dos compostos a base de manganês. O coeficiente de correlação foi de 0,0999, e os efeitos das variáveis fantasmas foram mais significativos que os efeitos principais.

Tabela 18 - Análise de Variância dos fatores para os compostos de manganês. (ANOVA).

	<i>Soma</i> <i>Quadrática</i>	<i>Graus de</i> <i>Liberdade</i>	<i>Média</i> <i>Quadrática</i>	<i>F</i>	<i>p</i>
Fatores					
A	0.72	1	0.72	0.011	0.9243
B	2.66	1	2.66	0.039	0.8557
C	11.41	1	11.41	0.17	0.7095
D	7.82	1	7.82	0.12	0.7568
Resíduo	203.92	3	67.97		
Total	226.54	7			
$R^2 = 0,0999$					

Valores com 95,0 % de confiança.

5.2.2.2 Matriz Do Planejamento Experimental 2³.

Com os resultados alcançados no planejamento fatorial Placket – Burman, montou-se a matriz fatorial experimental 2³, conforme Tabela 19. Os fatores A, tipo do agente precipitante; B, rotação do agitador mecânico; e C, ordem de adição dos reagentes foram combinados de forma a testar todas as interações possíveis. Neste planejamento excluiu-se o fator excesso do agente precipitante, pelo fato do mesmo não influenciar na variável reposta, Tabela 15. Na Tabela 19 encontram-se os resultados da distribuição do diâmetro de partícula para os 8 experimentos da matriz 2³. O experimento número 4 apresentou a menor distribuição do tamanho de partículas.

Tabela 19 – Matriz experimental 2³ e cálculo dos efeitos produtos a base de zinco.

				RESULTADO		
	A	B	C	µm		
1	+	+	-	17,01	EA	4,06
2	+	+	+	28,94	EB	-6,11
3	+	-	-	38,98	EC	4,46
4	+	-	+	13,71		
5	-	+	-	37,46		
6	-	+	+	33,12		
7	-	-	-	22,32		
8	-	-	+	21,43		

Nota-se também que os efeitos dos fatores se mantiveram próximos em grandeza, mantendo a proporção observada no planejamento fatorial saturado realizado previamente. Os sinais positivos para os fatores A e C, e o sinal negativo para o fator B mostram que as tendências de melhor ajuste se mantiveram conforme já discutido, isto é utilização de carbonato de âmnio com agente precipitante, a agitação no nível alto e a ordem de adição I+II, sendo I a solução contendo metal e II a solução do agente precipitante.

Os Resultados da distribuição dos tamanhos de partículas foram obtidos para os 8 experimentos por meio da técnica de espalhamento de laser.

A Tabela 20 apresenta os resultados de distribuição de tamanho de partícula encontrados para os experimentos da matriz experimental fatorial 2^3 , para o compósitos de manganês sintetizados. Nestes resultados observa-se que o menor tamanho de partículas foi encontrado no experimento 1, e a maior distribuição foi encontrada no experimento 3.

Tabela 20 – Matriz experimental 2^3 e cálculo dos efeitos produtos a base de manganês

	A	B	C	RESULTADO		
				μm		
1	+	+	-	5,324	EA	0,23
2	+	+	+	17,12	EB	0,29
3	+	-	-	20,432	EC	0,80
4	+	-	+	19,345		
5	-	+	-	14,915		
6	-	+	+	12,23		
7	-	-	-	15,132		
8	-	-	+	9,56		

Montou-se as tabelas ANOVA para os dois experimentos afim de avaliar o erro e a significancia dos resultados obtidos.

Pela Tabela 21, pode-se observar um coeficiente de correlação de 0,9429 para a matriz experimental da síntese de compostos à base de zinco. Foi possível comprovar que o fator mais influente neste experimento foi o fator B, agitação mecânica. O fator C, ordem de adição dos reagentes, e o fator A, tipo do agente precipitante apresentaram seus efeitos com a mesma ordem de grandeza. O valor de R^2 calculado (Tabela 21) expressa que o erro experimental foi pequeno.

Tabela 21 - Análise de variância dos fatores para os compostos de zinco (ANOVA)

	<i>Soma</i> <i>Quadrática</i>	<i>Graus de</i> <i>Liberdade</i>	<i>Média</i> <i>Quadrática</i>	<i>F</i>	<i>p</i>
Fatores					
A	257,9798	1	257,9798	24,18741	0,0004
B	599,0868	1	599,0868	56,16858	< 0,0001
C	275,4355	1	275,4355	25,82401	0,0003
Resíduo	127,99	4	10,66587		
Total	1260,493	7			
$R^2 = 0,9429$					

Valores com 95,0 % de confiança

A Tabela 22 apresenta a comprovação da falta de ajuste, ou seja, a falta de influência dos fatores na distribuição do tamanho de partículas estudada na síntese dos compostos a base de manganês. O coeficiente de correlação foi de 0,0303 e todos os fatores não apresentaram significância com 95,0 % de confiança.

Tabela 22 - Análise de variância dos fatores para os compostos de manganês. (ANOVA)

	<i>Soma</i> <i>Quadrática</i>	<i>Graus de</i> <i>Liberdade</i>	<i>Média</i> <i>Quadrática</i>	<i>F</i>	<i>p</i>
Fatores					
A	0,878906	1	0,878906	0,026374	0.8737
B	1,311025	1	1,311025	0,039341	0.8461
C	10,28485	1	10,28485	0,308622	0.5887
Resíduo	399,9	4	33,32506		
Total	412,3755	7			
$R^2 = 0,0303$					

Existem duas possibilidades para a ocorrência da falta de ajuste encontrada na matriz experimental 2^3 dos compostos de manganês: a primeira seria a não existência de influência dos fatores na variável resposta tamanho de partículas, e a segunda estaria relacionada aos níveis dos fatores não estarem localizados em regiões adequadas.

Para todos os cálculos estatísticos deste trabalho foi utilizado o programa computacional Design-Expert 6.0.6.

5.3 CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS POR DIFRATOMETRIA DE RAIOS – X.

5.3.1 Compostos de Zinco.

As Figuras 5 a 12 apresentam os difratogramas de raios - X dos compostos de Zinco preparados no planejamento fatorial 2^3 . Os difratogramas mostrados nas Figuras 5 a 8 evidenciam que os materiais sintetizados com uréia são mais cristalinos que os materiais sintetizados com carbonato de amônio. A síntese com uréia é mais lenta podendo gerar cristal com maior organização do retículo cristalino. Já na síntese com solução de carbonato de amônio ocorre uma precipitação rápida e desordenada gerando materiais com cristais menos organizados e assim menos cristalinos.

Todos os difratogramas foram comparado com o padrão JCPDS e observou-se a correspondência com a ficha N ° 14-0256, do hidroxicarbonato de zinco.

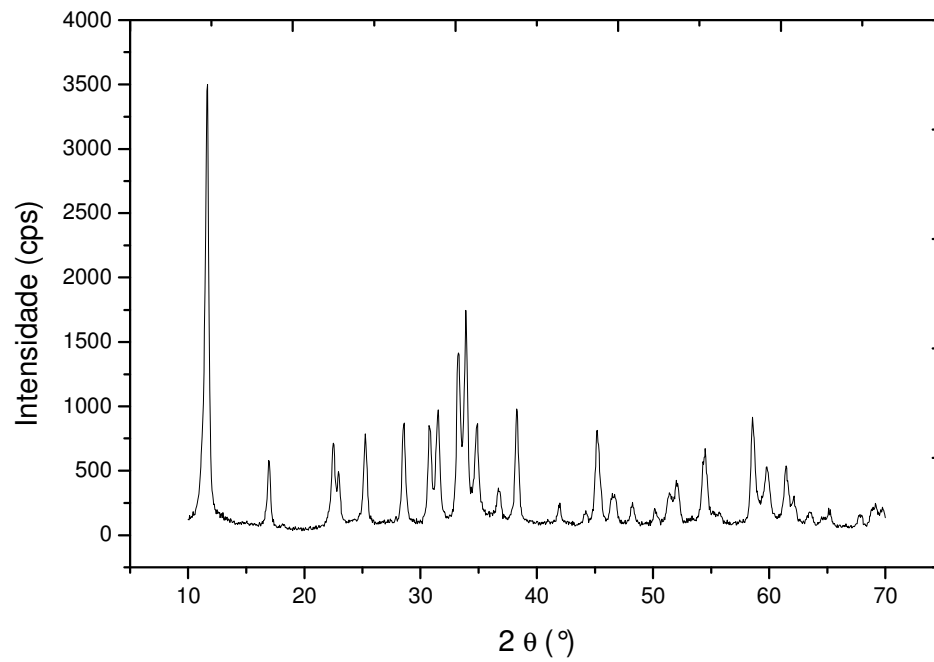


Figura 5 – Difratoograma de raios-X do hidroxicarbonato de zinco – Síntese 1.

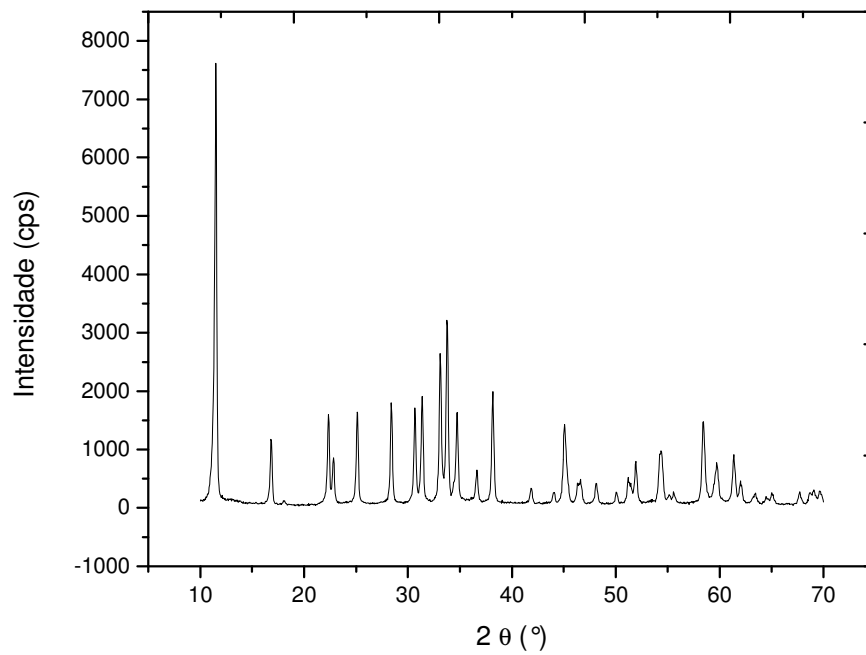


Figura 6 – Difratoograma de raios-X do hidroxicarbonato de zinco – Síntese 2.

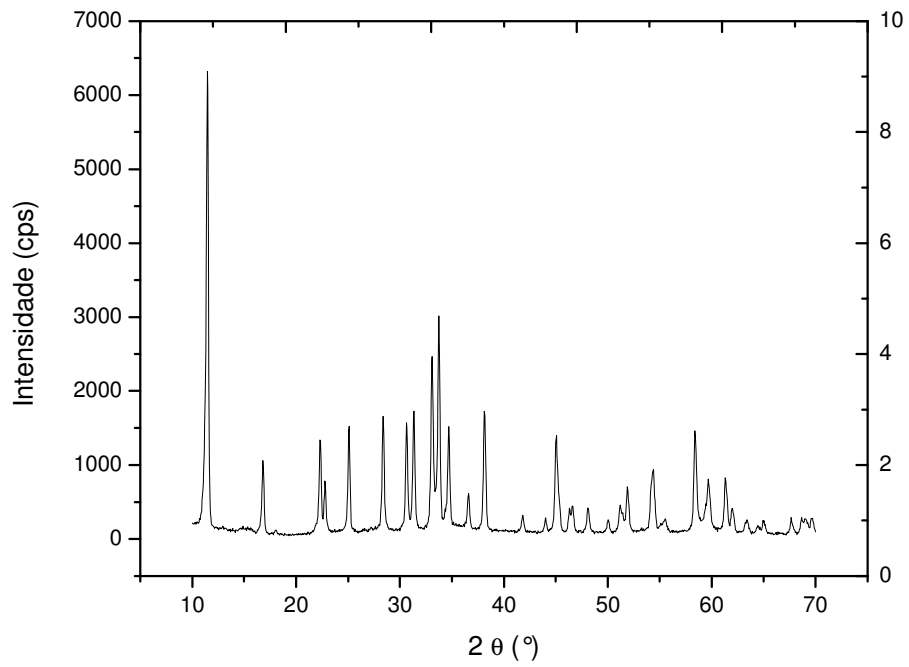


Figura 7 – Difratoograma de raios-X do hidroxicarbonato de zinco – Síntese 3.

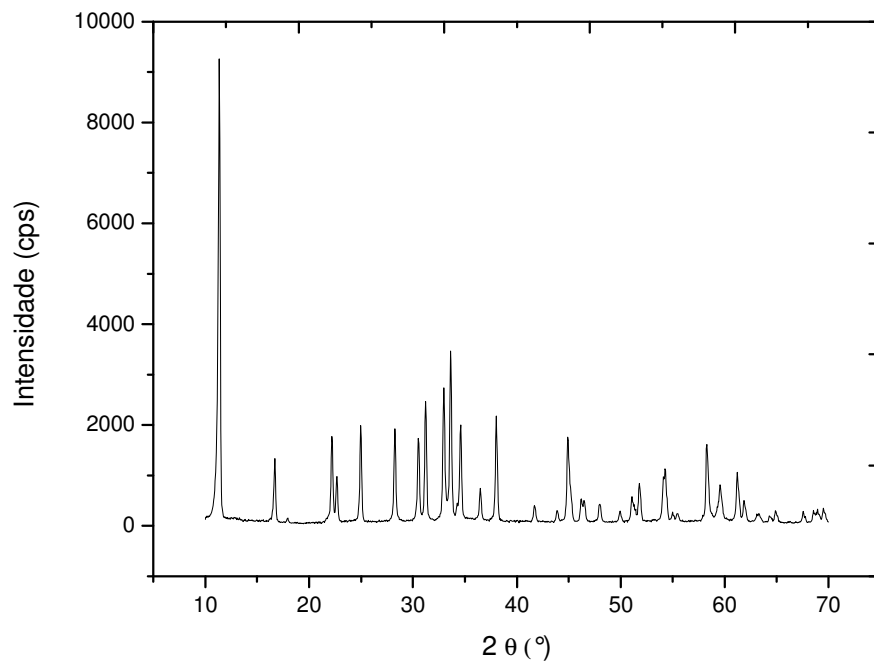


Figura 8 – Difratoograma de raios-X do hidroxicarbonato de zinco – Síntese 4.

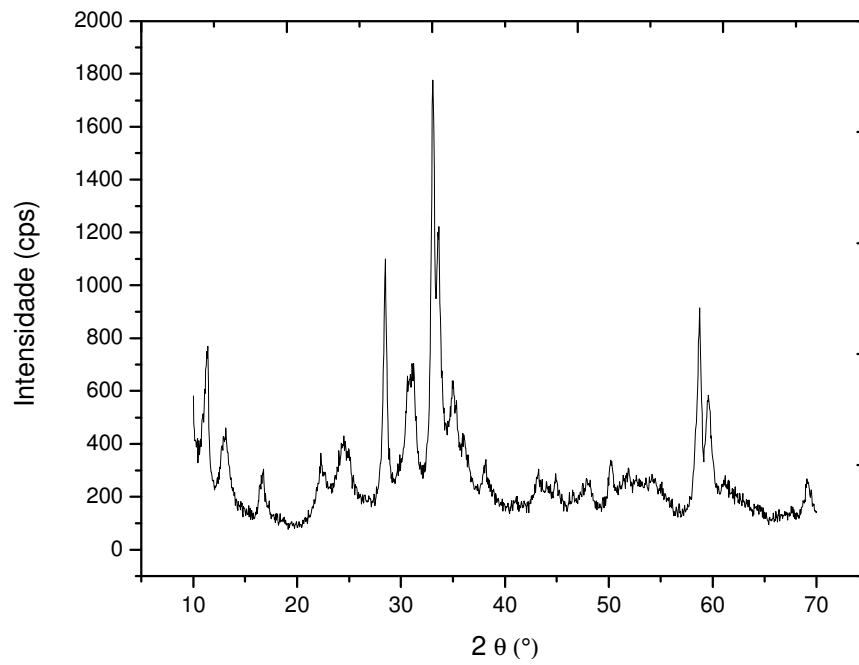


Figura 9 – Difratoograma de raios-X do hidroxicarbonato de zinco – Síntese 5.

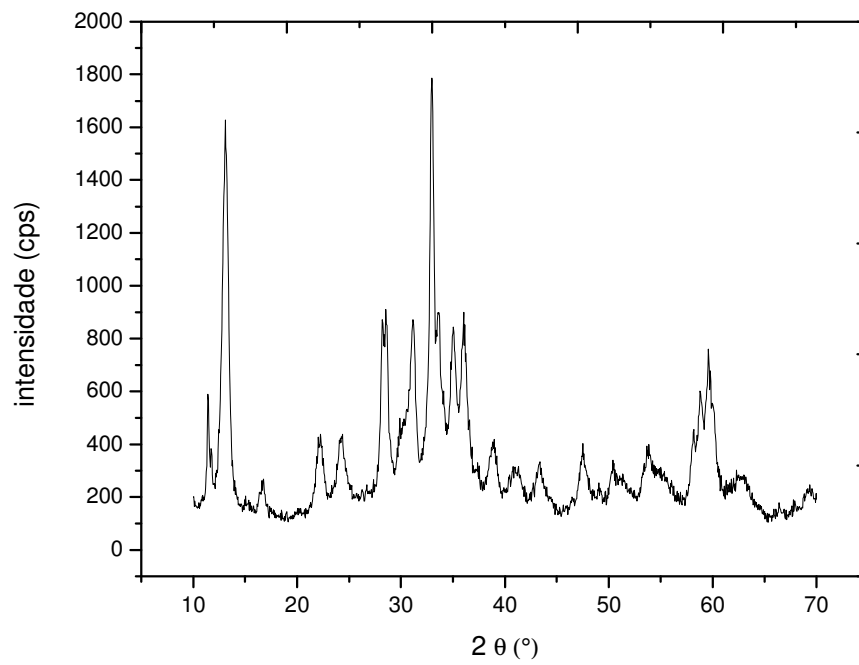


Figura 10 – Difratoograma de raios-X do hidroxicarbonato de zinco – Síntese 6.

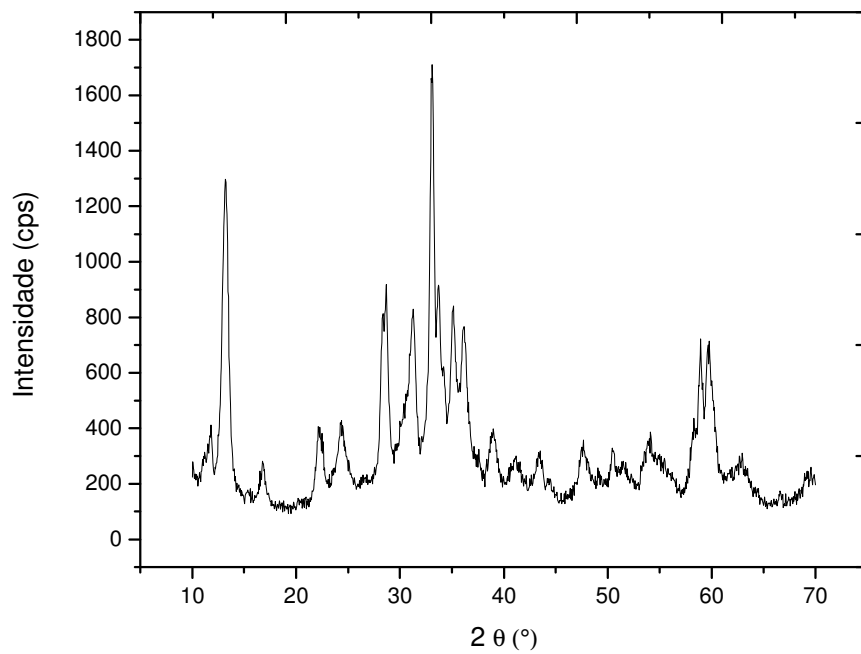


Figura 11 – Difratoograma de raios-X do hidroxicarbonato de zinco – Síntese 7.

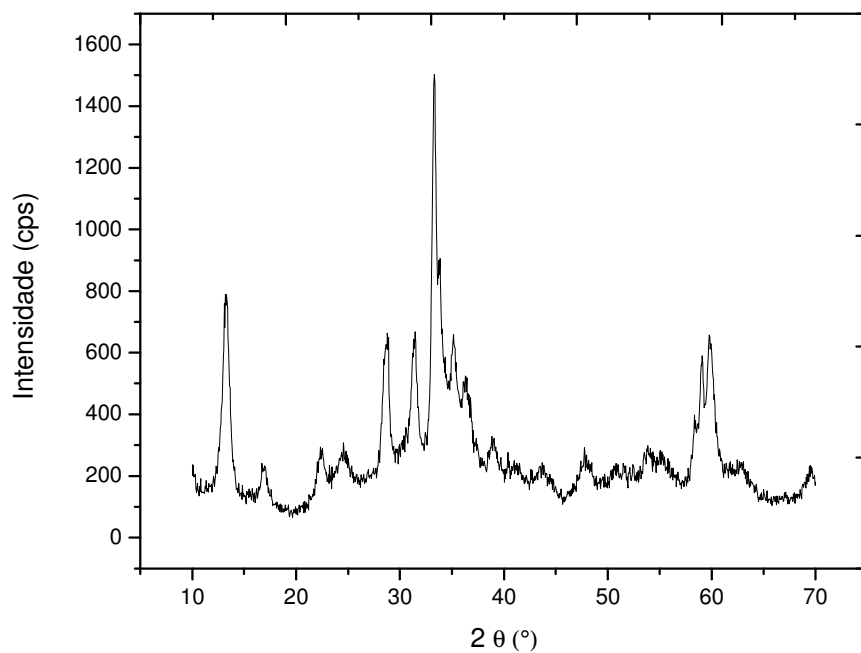


Figura 12 – Difratoograma de raios-X do hidroxicarbonato de zinco – Síntese 8.

5.3.2 Compostos de Manganês.

As Figuras 13 a 20 apresentam os difratogramas de raios - X dos compostos de manganês preparados no planejamento fatorial 2^3 . Pelos difratogramas (Figuras 10 – 17) pode-se observar que o agente precipitante não gerou materiais menos cristalinos, diferentemente do observado para os compostos de zinco.

Os difratogramas obtidos foram comparado com o padrão JCPDS e observou-se a correspondência com a ficha N ° 83 -1763, do carbonato de manganês, (LEI , 2005).

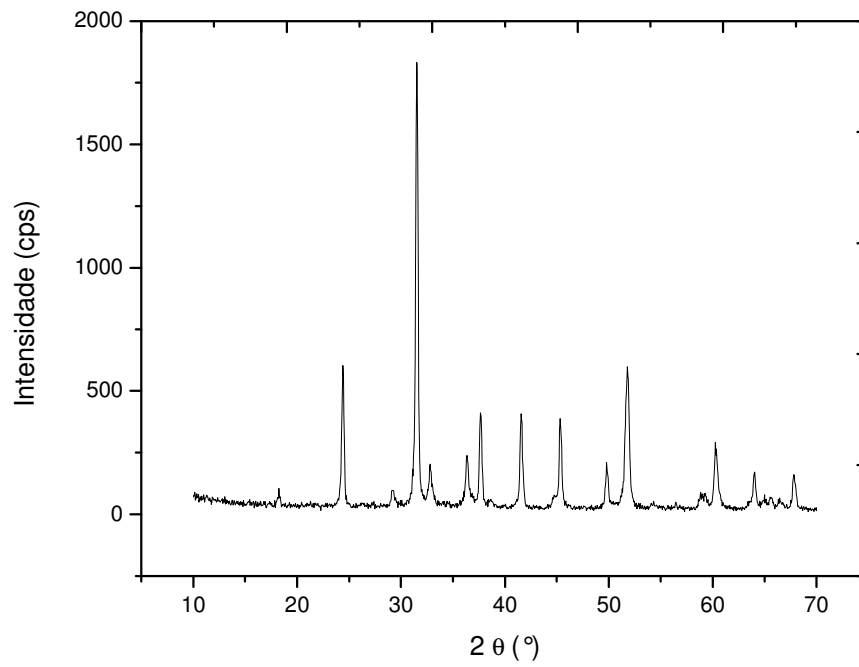


Figura 13 – Difratoograma de raios-X do carbonato de manganês – Síntese 1.

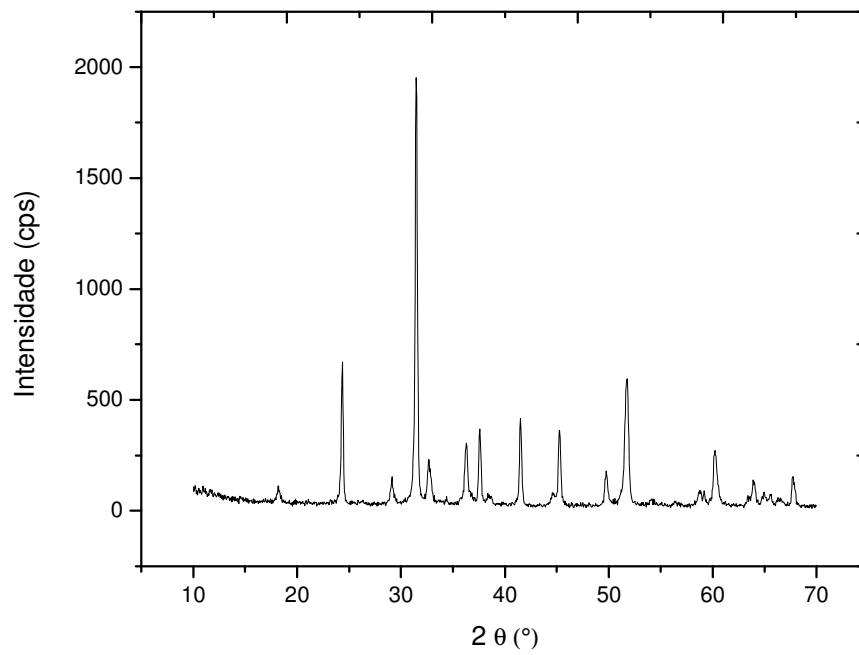


Figura 14 – Difratoograma de raios-X do carbonato de manganês – Síntese 2.

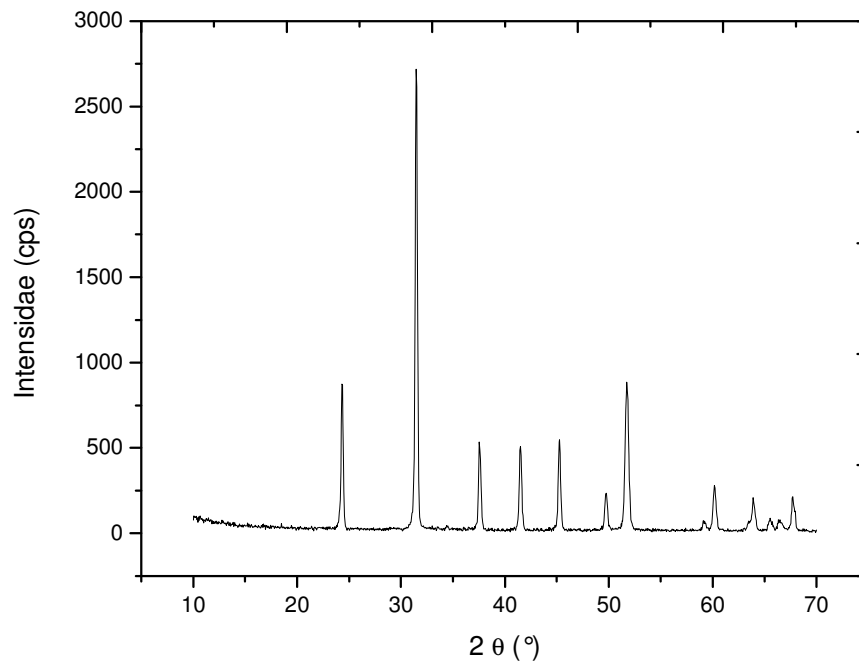


Figura 15 – Difratoograma de raios-X do carbonato de manganês – Síntese 3.

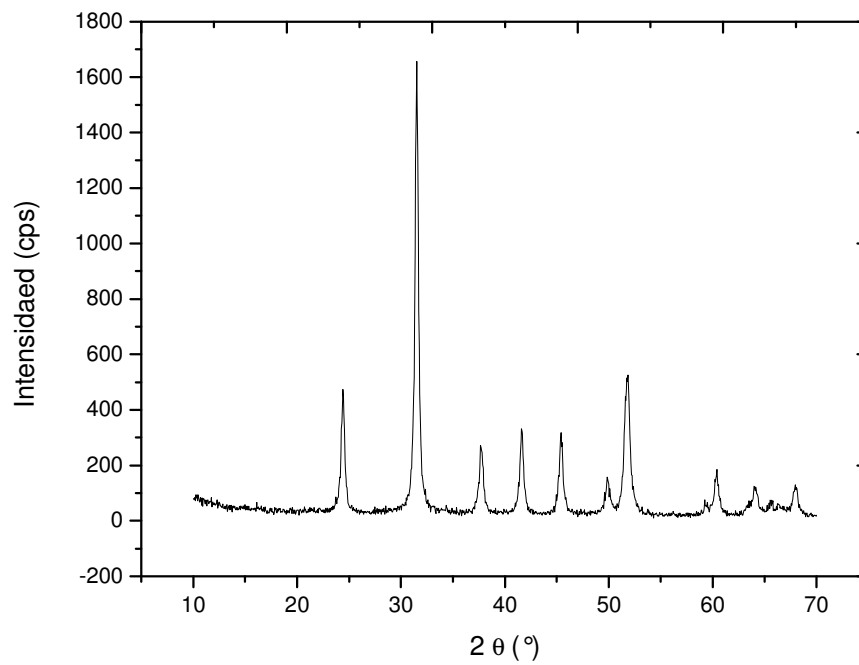


Figura 16 – Difratoograma de raios-X do carbonato de manganês – Síntese 4.

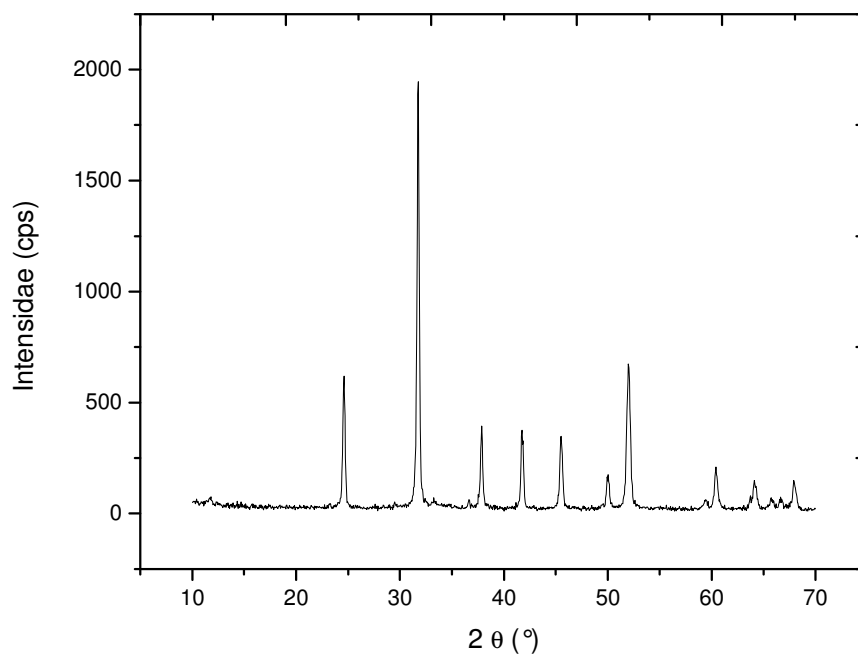


Figura 17 – Difratoograma de raios-X do carbonato de manganês – Síntese 5.

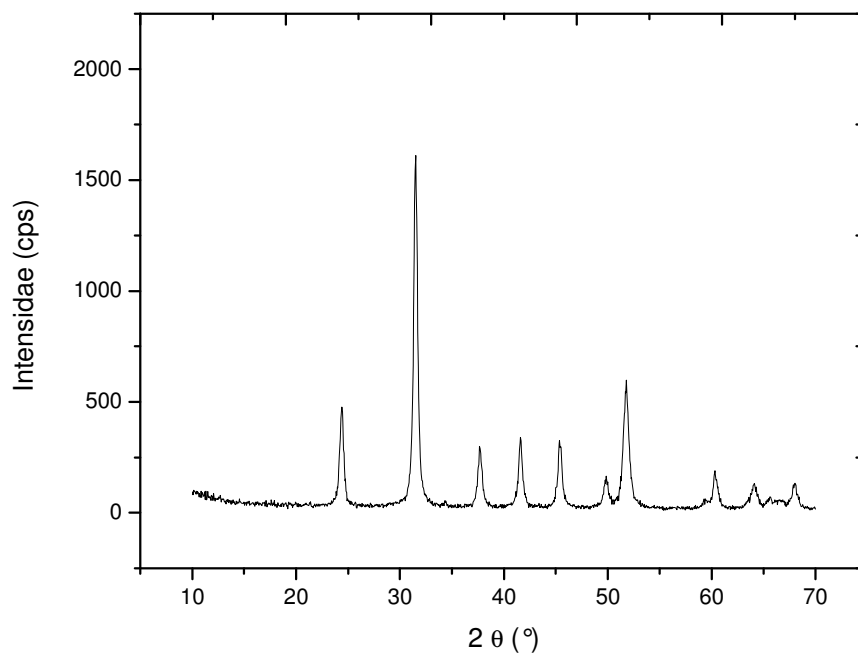


Figura 18 – Difratoograma de raios-X do carbonato de manganês – Síntese 6.

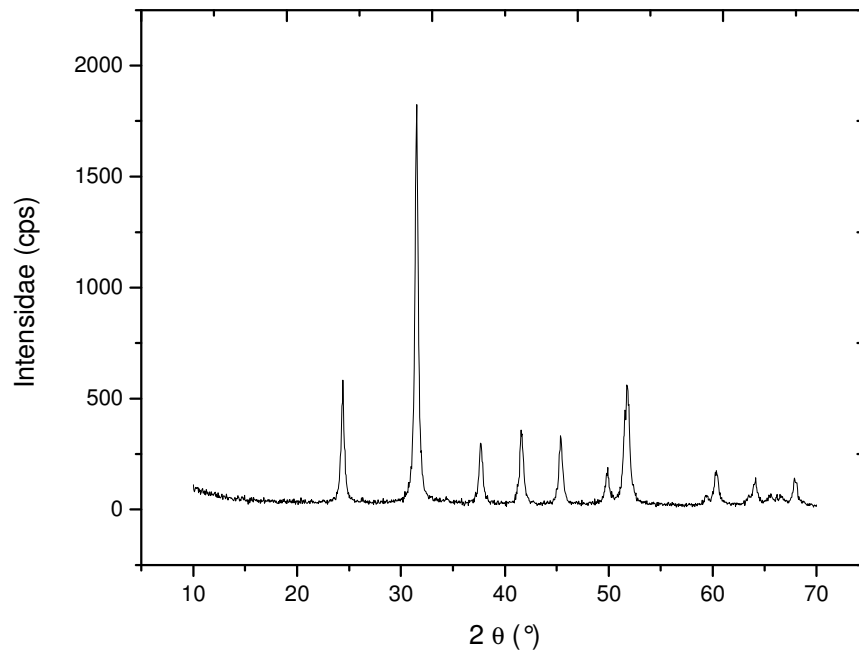


Figura 19 – Difratoograma de raios-X do carbonato de manganês – Síntese 7.

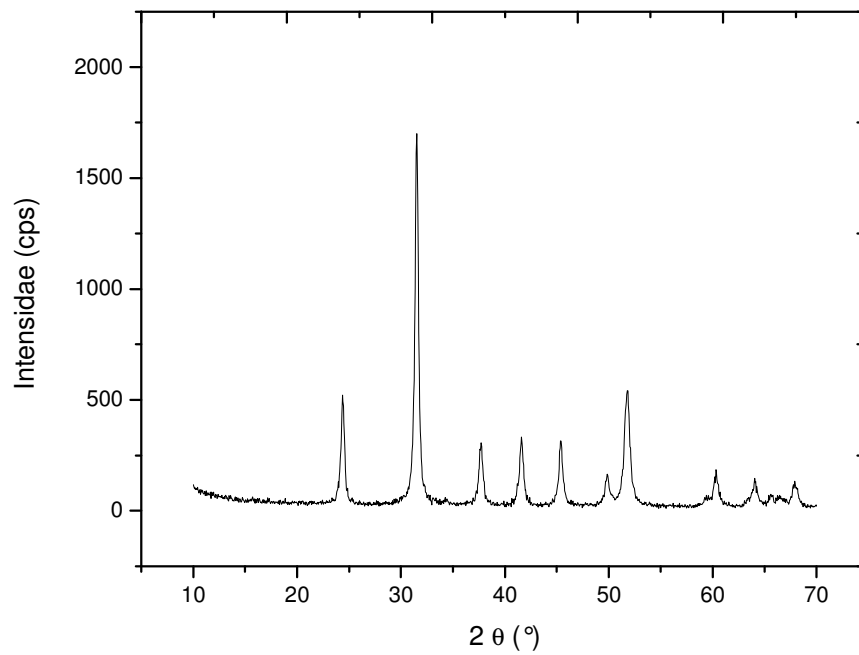


Figura 20 – Difratoograma de raios-X do carbonato de manganês – Síntese 8.

5.4 CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS POR TERMOGRAVIMETRIA.

Uma vez definidos por difração de raios-X quais os compostos sintetizados, utilizou-se a termogravimetria como técnica auxiliar (TG) para confirmar os resultados.

5.4.1 Hidroxicarbonato De Zinco.

A termogravimetria foi usada para determinação do grau de hidratação (n) e do perfil térmico dos materiais preparados. Observam-se duas etapas de perda de massa; a primeira entre as temperaturas de 50-250°C, como encontrado na literatura (LI, 2005) devido à eliminação de água total, e entre 250-600°C, evento decorrente da liberação de CO₂. A Equação 3 apresenta a reação global de pirólise do hidroxicarbonato de zinco (YUE-XIN, 2006). A massa de hidroxicarbonato de zinco utilizada para a confecção das curvas TG/DTG foi entre 5,0 e 10,0 mg. A perda de massa teórica no intervalo de 50-250°C é 19,32%, equivale a perda de água total do material. A segunda etapa de perda de massa correspondente ao intervalo de 250-600°C está relacionada à liberação de dióxido de carbono, e o resultado teórico é 16,02 %. Pode-se observar na Tabela 23 que os resultados teóricos se aproximam dos resultados experimentais para os materiais, exceto os das sínteses 6 e 8.



Com esses dados pode-se calcular o grau de hidratação (n) e, conseqüentemente sua fórmula estequiométrica, conforme Tabela 23. A fórmula estequiométrica geral para os compostos é ZnCO₃.nH₂O (TAGLIAFERRO, 2005).

Tabela 23- Parâmetros obtidos das curvas termogravimétricas (TG) para os materiais preparados, com perda de massa (M_p), intervalo de temperatura (ΔT), temperatura de maior velocidade de perda de massa obtida pela curva diferencial (dM) e grau de hidratação (n).

Material	ΔT (°C)	dM (°C)	M_p (%)	n
Síntese 1	50-250	189	18,5	1,03
	250-800	516	20,0	
			$\Sigma= 38,5$	
Síntese 2	50 -250	197	18,0	1,01
	250-800	495	16,5	
			$\Sigma= 32,5$	
Síntese 3	50-250	188	18,0	1,01
	250-800	485	16,5	
			$\Sigma=34,5$	
Síntese 4	50-250	166	20,5	1,15
	250-800	513	16,0	
			$\Sigma=36,5$	
Síntese 5	50 - 250	198	17,0	0,98
	250-800	490	16,0	
			$\Sigma=33,0$	
Síntese 6	50-250	152	11,0	1,31
	250-400	260	13,0	
	400-800	486	9,0	
			$\Sigma= 32,0$	
Síntese 7	50-250	161	21,0	1,18
	250-800	520	16,0	
			$\Sigma= 37,0$	
Síntese 8	50-250	146	7,7	1,32
	250-400	253	16,0	
	400-800	478	8,5	
			$\Sigma= 32,2$	

As Figuras 21 a 28 mostram as curvas TG/DTG dos materiais sintetizados. As curvas TG dos hidroxicarbonato de zinco preparados apresentam perda de massa em duas etapas distintas na faixa de temperatura de 25-800°C. Na Figura 21 pode-se observar pela DTG uma perda de massa com maior velocidade em 189° C e uma segunda em 516°C.

As Figuras 26 e 28 apresentam um resultado distinto dos demais. Na figura 26, observa-se que as curvas TG/DTG evidenciam três etapas de perda de massa, a primeira em aproximadamente 152°C, a segunda em 260°C e a terceira em 486°C. Nestes dois casos considerou-se as primeiras duas etapas como sendo eventos de perda de água, e a terceira etapa a degradação do carbonato, obtendo-se o óxido de zinco como produto final. O mesmo comportamento foi observado na Figura 28.

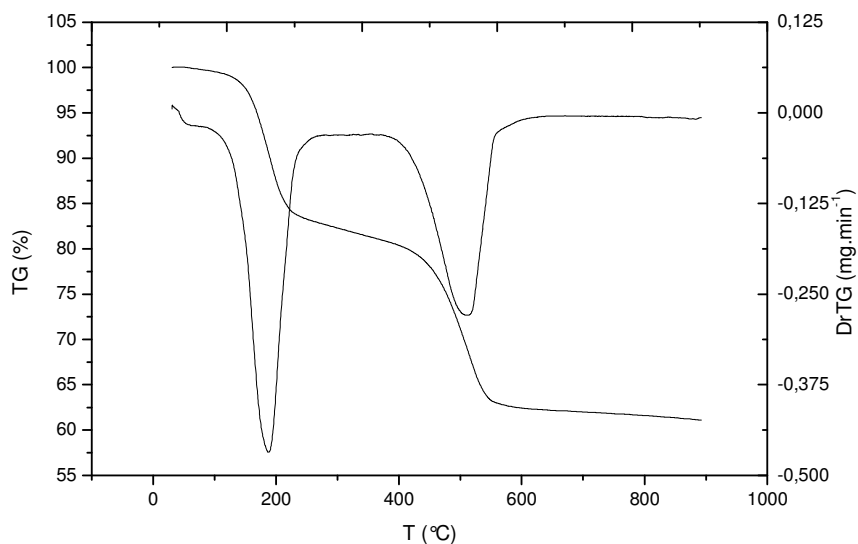


Figura 21 – Curva TG do hidroxicarbonato de zinco – Síntese 1.

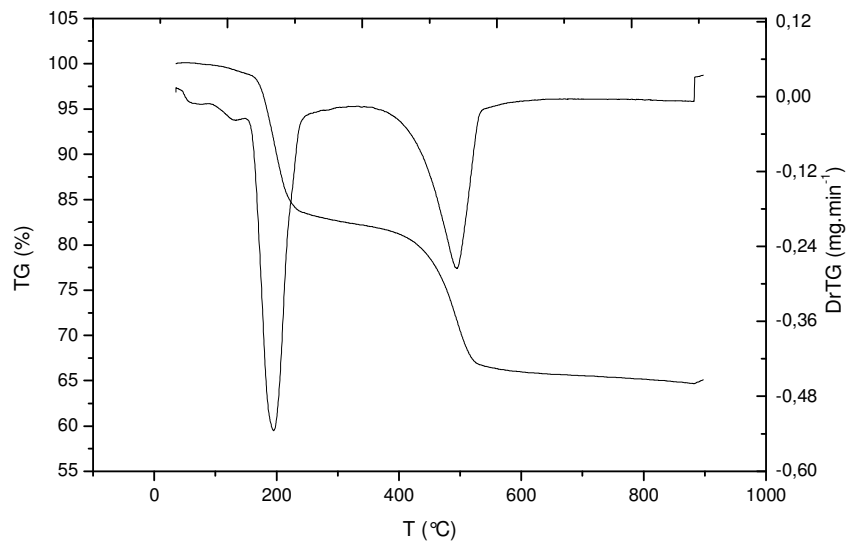


Figura 22 – Curva TG do hidroxicarbonato de zinco – Síntese 2.

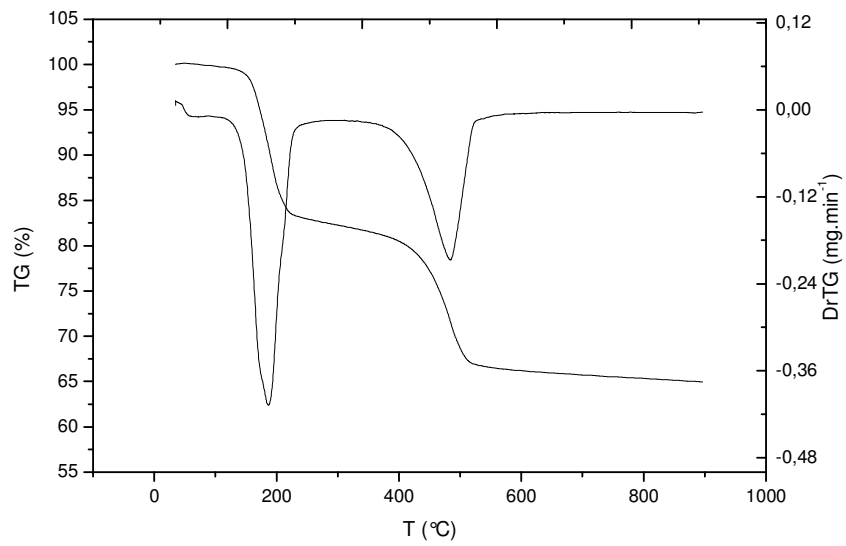


Figura 23 – Curva TG do hidroxicarbonato de zinco – Síntese 3.

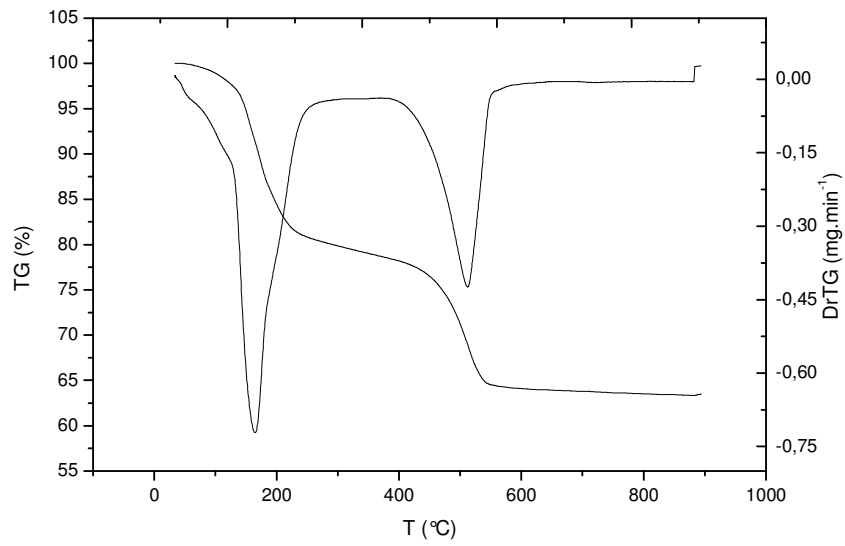


Figura 24 – Curva TG do hidroxicarbonato de zinco – Síntese 4.

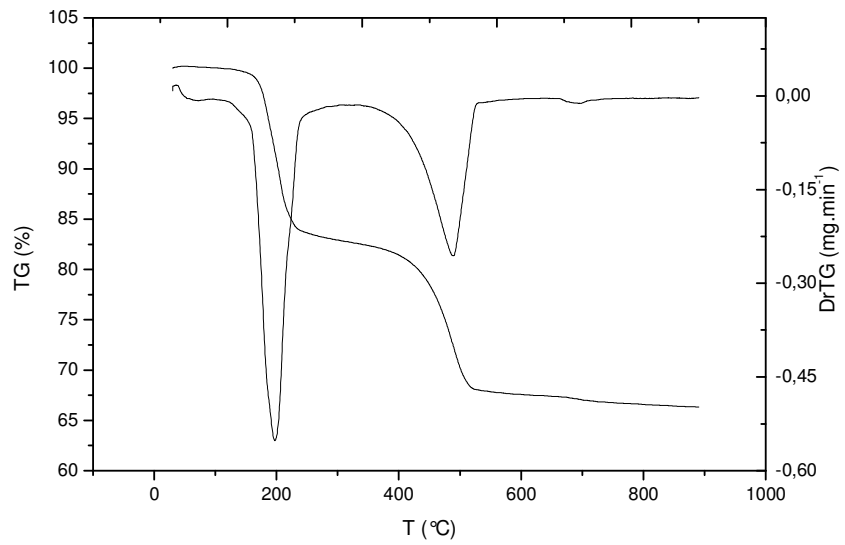


Figura 25 – Curva TG do hidroxicarbonato de zinco – Síntese 5.

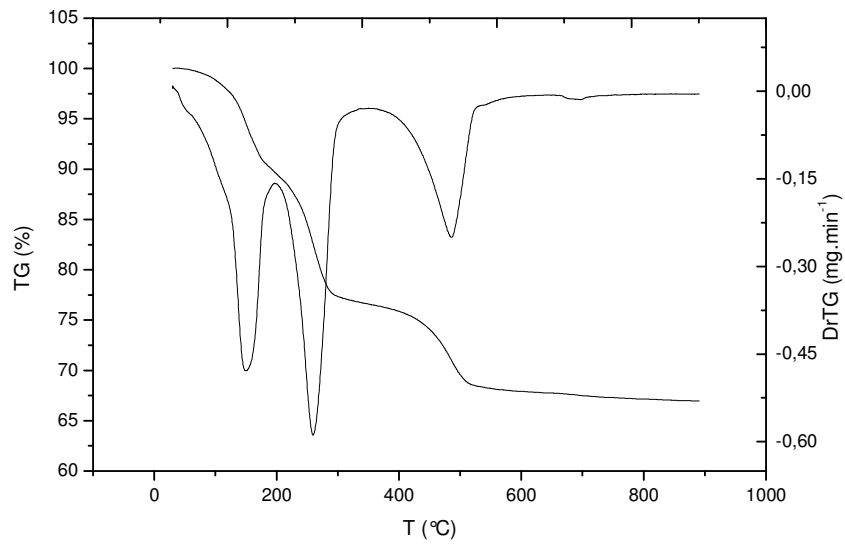


Figura 26 – Curva TG do hidroxicarbonato de zinco – Síntese 6.

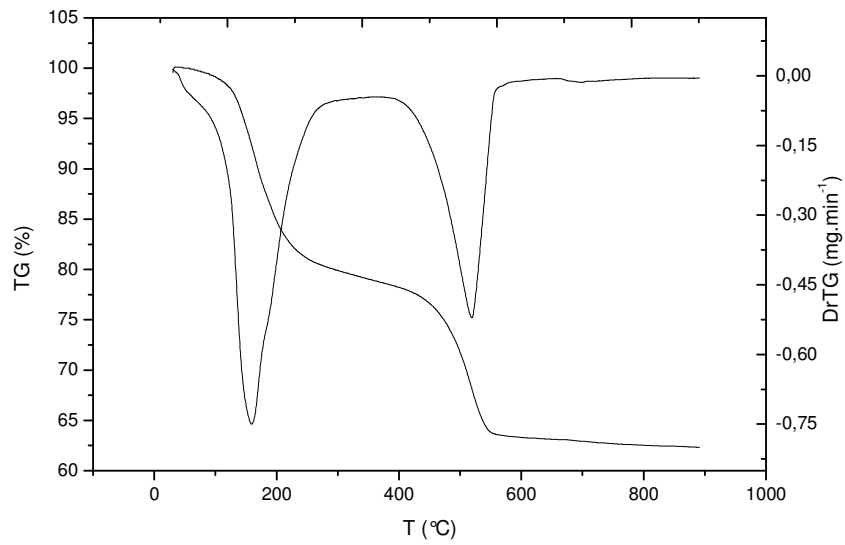


Figura 27 – Curva TG do hidroxicarbonato de zinco – Síntese 7.

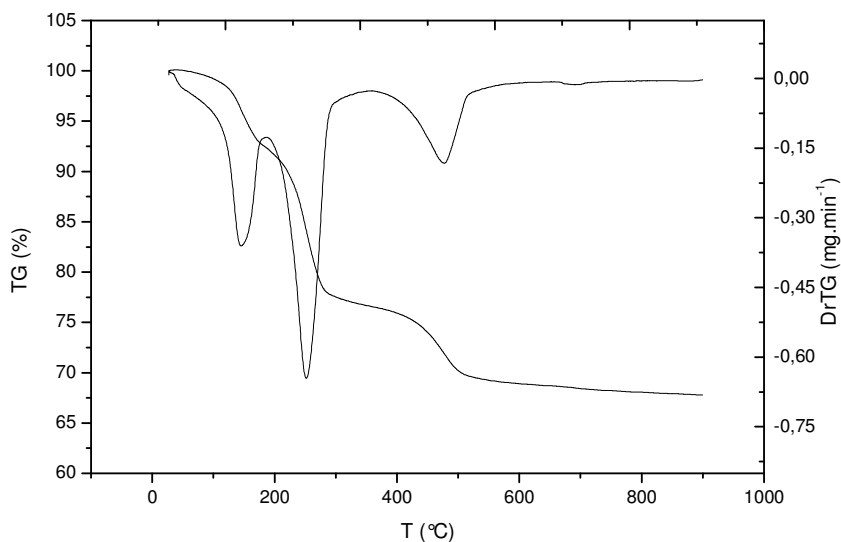


Figura 28 – Curva TG do hidroxicarbonato de zinco – Síntese 8.

5.4.2 Carbonato de Manganês.

O carbonato de manganês sintetizado apresentou perda de massa considerável entre 350 e 540°C, Figuras 29 a 36.

Os processos de decomposição apresentados foram conduzidos em atmosfera de N_2 como gás de arraste, a reação proposta para este processo encontra-se na equação (4) :



Efetuada-se o cálculo estequiométrico da Equação 4, tem-se a perda de massa teórica de 29,58 %. A Tabela 12 apresenta as com perda de massa (Mp), intervalo de temperatura (ΔT), temperatura de maior velocidade de perda de massa obtida pela curva diferencial (dM) e grau de hidratação (n), observadas nos 8 ensaios realizados a partir do planejamento fatorial 2^3 . Observa-se que os materiais sintetizados utilizando uréia como agente precipitante apresentam uma menor perda de massa que os materiais

precipitados com carbonato de amônio, um valor mais próximo do teórico calculado e apenas uma etapa de perda, com exceção da Síntese 3 que apresentou apenas uma etapa de perda.

Tabela 24- Parâmetros obtidos das curvas termogravimétricas (TG) para os materiais preparados, com perda de massa (M_p), intervalo de temperatura (ΔT), temperatura de maior velocidade de perda de massa obtida pela curva diferencial (dM).

Material	ΔT (°C)	dM (°C)	M_p (%)
Síntese 1	50-800	423,5	27,0
Síntese 2	50-800	408	25,0
Síntese 3	50-800	463	32,0
Síntese 4	50-800	435	31,0
Síntese 5	50-250	78	2,0
	250-500	425	29,0
	400-800	508	5,0
			$\Sigma= 32,0$
Síntese 6	50-250	67	3,0
	250-500	443	22,0
	400-800	516	10,0
			$\Sigma= 33,0$
Síntese 7	50-250	63	3,0
	250-500	423	26,0
	400-800	537	8,0
			$\Sigma= 37,0$
Síntese 8	50-250	79	3,0
	250-400	422	25,0
	400-800	516	6,0
			$\Sigma= 34,0$

As Figuras 29 a 36 apresentam as curvas TG/DTG do carbonato de manganês sintetizado utilizando o planejamento fatorial completo 2^3 . As figuras 33, a 36 se

diferenciam das demais devido a existência de duas perdas de massa. A Figura 35 mostra uma curva DTG distorcida evidenciando a saída de mais um produto no mesmo intervalo, porém com menor intensidade que os expressos nas figuras 32, 34 e 36.

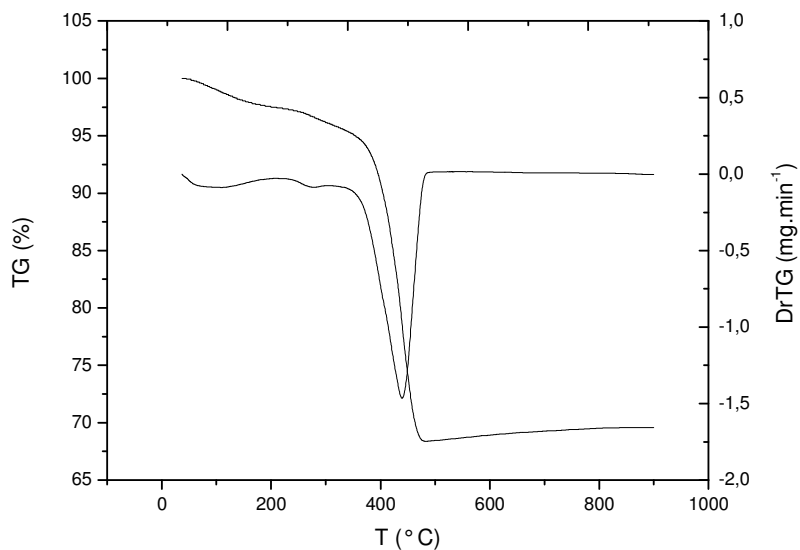


Figura 29 – Curva TG do carbonato de manganês – Síntese 1.

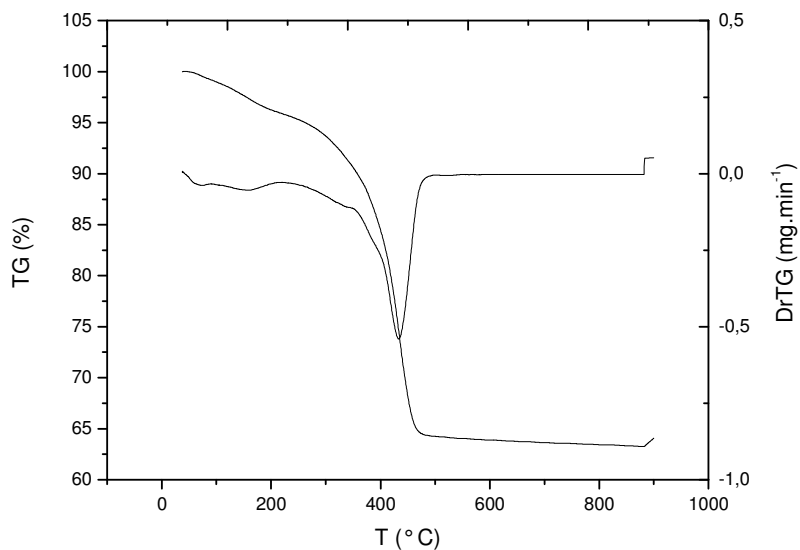


Figura 30 – Curva TG do carbonato de manganês – Síntese 2.

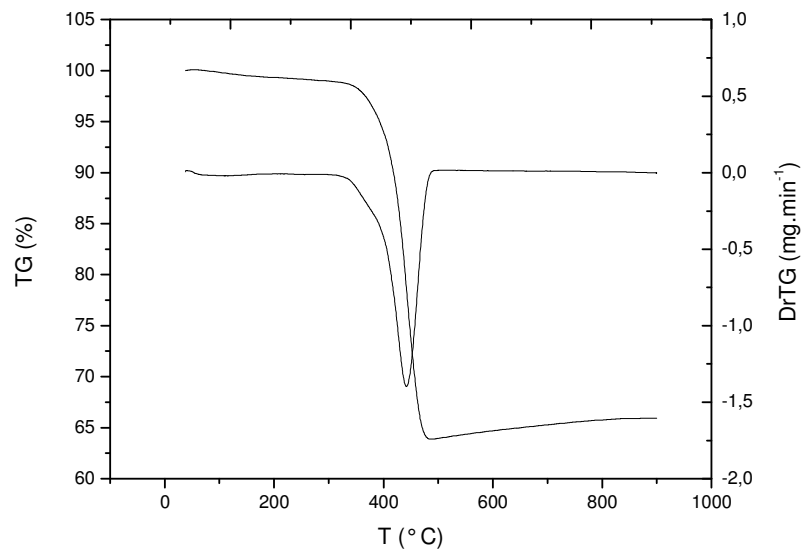


Figura 31 – Curva TG do carbonato de manganês – Síntese 3.

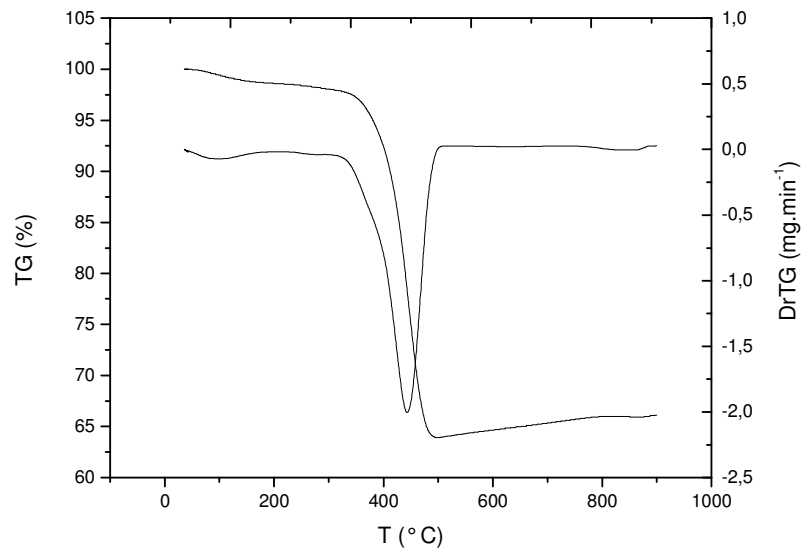


Figura 32 – Curva TG do carbonato de manganês – Síntese 4.

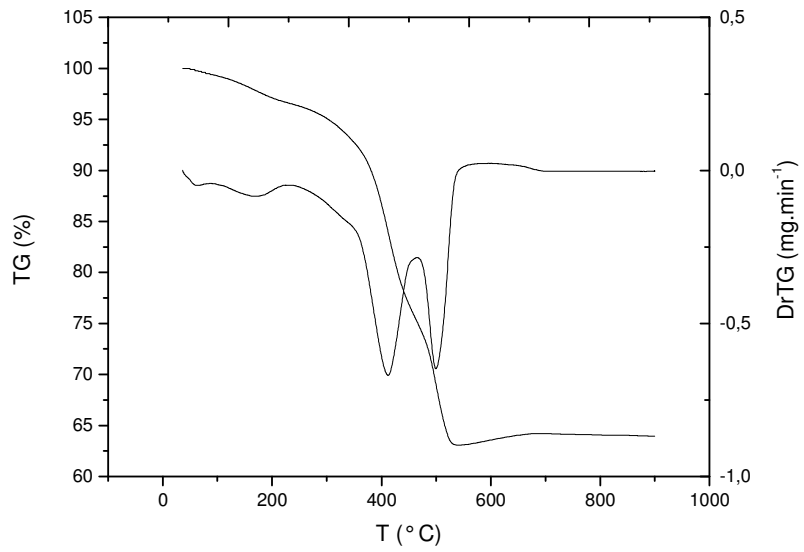


Figura 33 – Curva TG do carbonato de manganês – Síntese 5.

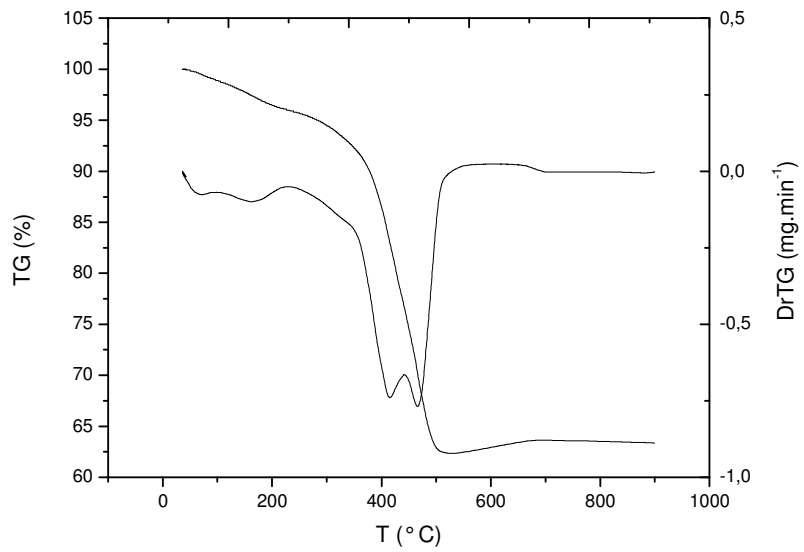


Figura 34 – Curva TG do carbonato de manganês – Síntese 6.

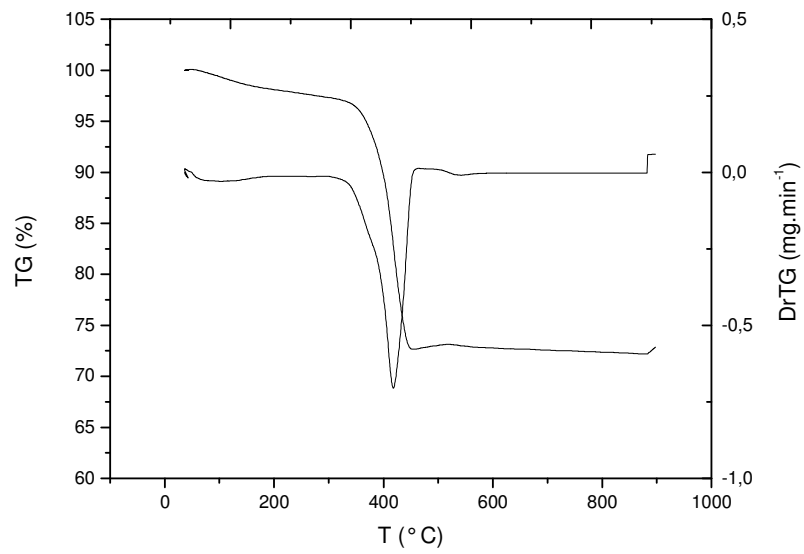


Figura 35 – Curva TG do carbonato de manganês – Síntese 7.

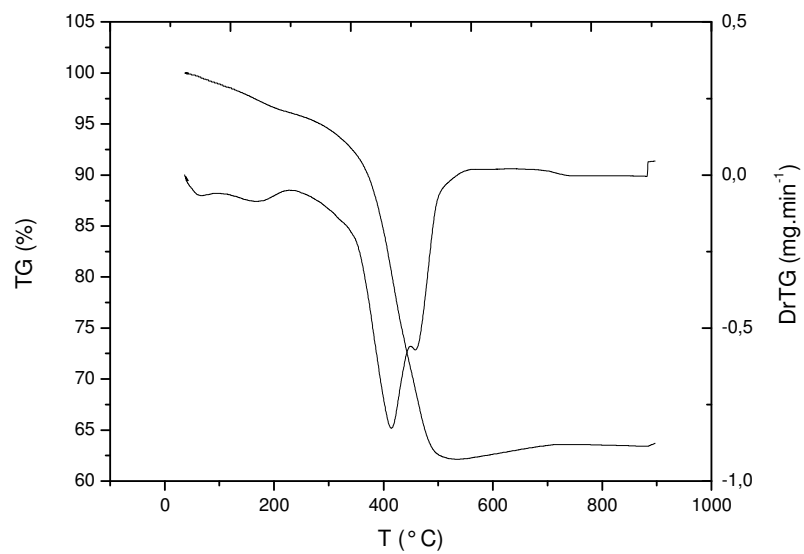


Figura 36 – Curva TG do carbonato de manganês – Síntese 8.

5.5 CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS POR INFRA-VERMELHO COM TRANSFORMADA DE FOURIER (FTIR)

A técnica de espectroscopia de infra-vermelho com transformada de Fourier foi utilizada para averiguar os resultados das curvas TG para as síntese 6 e 8 do hidroxicarbonato de zinco. Observa-se nas Figuras 26 e 28 um comportamento distinto das demais curvas TG, com isto foram realizadas as análises de FTIR para averificação de existência de algum contaminante.

As bandas referentes aos estiramentos do grupo O-H na região entre 3250 e 3600 cm^{-1} apresentam-se largas. Isto pode ser decorrente da existência de grupos OH de naturezas diferentes na estrutura do material, como por exemplo, água adsorvida na superfície do material, e água ligada a matriz inorgânica. Átomos de oxigênio destes grupos estão ligados a átomos de zinco hexacoordenados, oxigênio 1, e tetracordenados, oxigênio 2, apresentando comprimentos de ligação Zn-O diferentes. Isto provoca diferentes comprimentos de ligação com átomos de hidrogênio, resultando em interações diferenciadas de hidrogênio com outros átomos de oxigênio. Estas considerações indicam a existência de diversos grupos O-H—O com diferentes constantes de força de ligação, conseqüentemente originando bandas largas no infravermelho (LIU, 2008).

O desdobramento desta banda em aproximadamente 3600 cm^{-1} , está relacionada à existência de moléculas de água na superfície das partículas e entre as camadas internas do material. Abaixo de 500 cm^{-1} observa-se bandas desdobradas atribuídas às vibrações das ligações Zn-O, provavelmente devido aos diferentes comprimentos de ligação entre o zinco e o oxigênio (SIGOLI; PIRES; STUCHI; JAFELICCI; DAVOLOS, 2000).

A análise por FTIR não apresentou diferenças significativas entre as sínteses 5, 6, 7 e 8, para que fosse resolvido o problema observado pelas curvas TG das síntese 6 e 8 definindo o aparecimento do segundo evento.

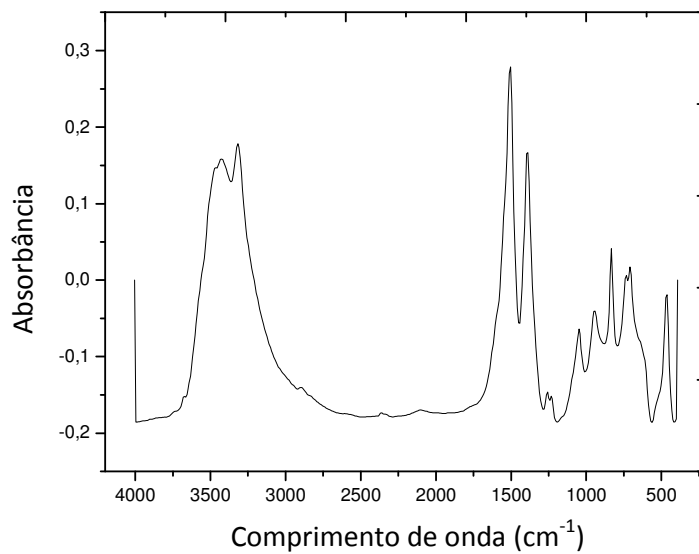


Figura 37 – Espectro de Infra-vermelho com transformada de Fourier do hidroxicarbonato de Zinco, Síntese 1.

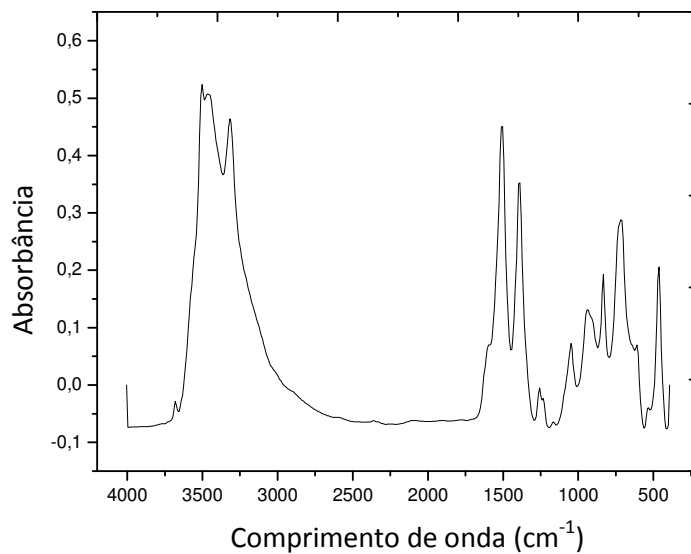


Figura 38 – Espectro de Infra-vermelho com transformada de Fourier do hidroxicarbonato de Zinco, Síntese 2.

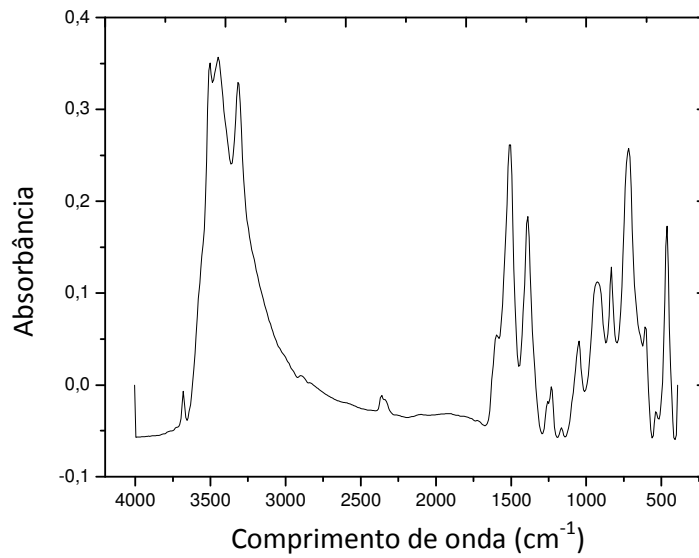


Figura 39 – Espectro de Infra-vermelho com transformada de Fourier do hidroxicarbonato de Zinco, Síntese 3.

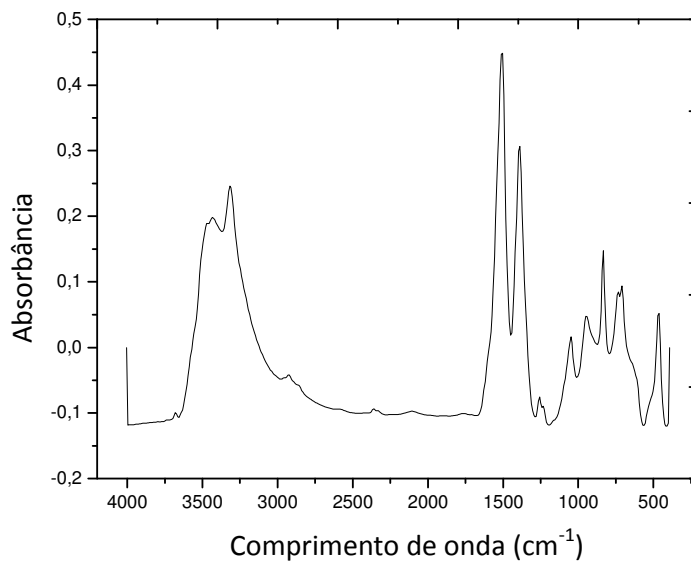


Figura 40 – Espectro de Infra-vermelho com transformada de Fourier do hidroxicarbonato de Zinco, Síntese 4.

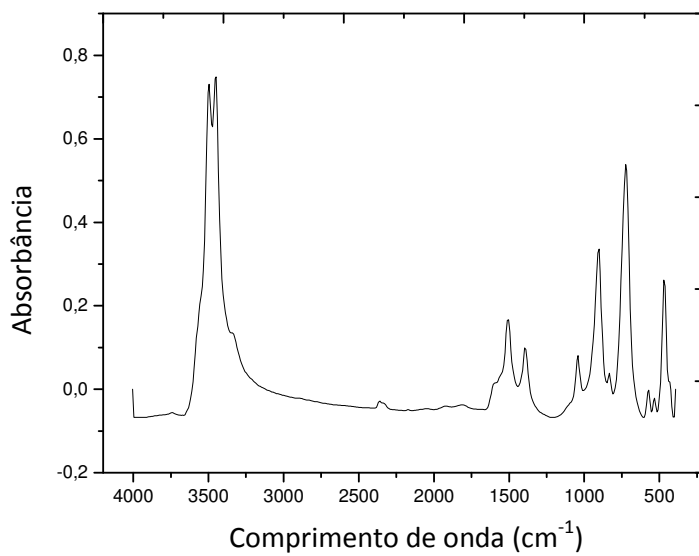


Figura 41 – Espectro de Infra-vermelho com transformada de Fourier do hidroxicarbonato de Zinco, Síntese 5.

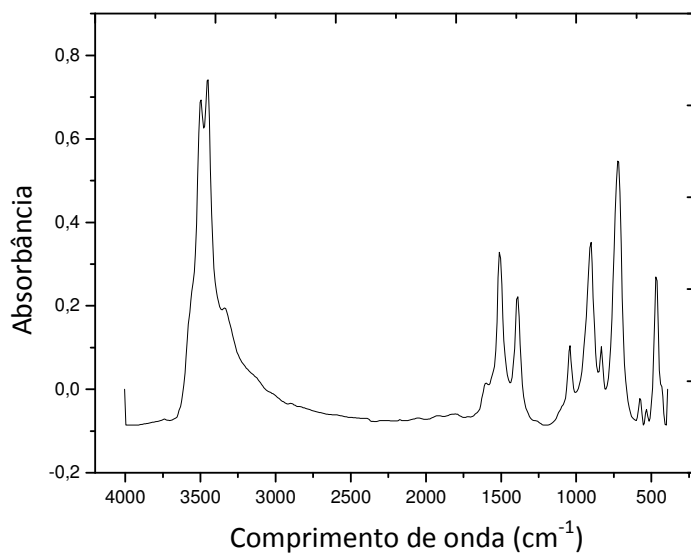


Figura 42 – Espectro de Infra-vermelho com transformada de Fourier do hidroxicarbonato de Zinco, Síntese 6.

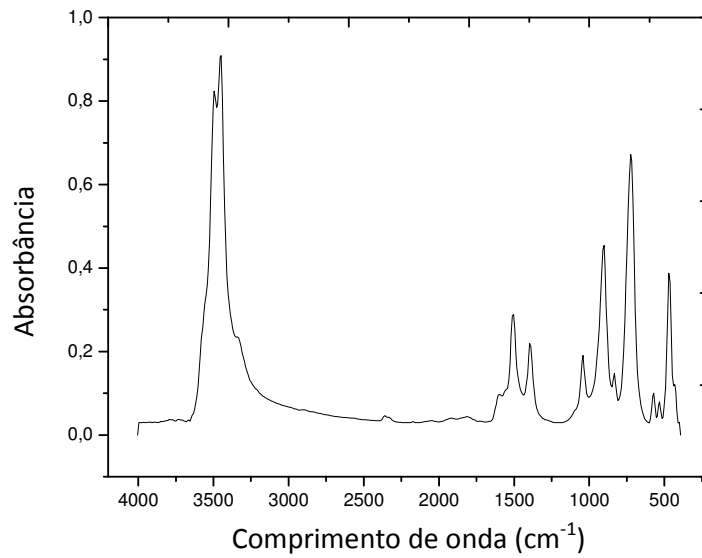


Figura 43 – Espectro de Infra-vermelho com transformada de Fourier do hidroxicarbonato de Zinco, Síntese 7.

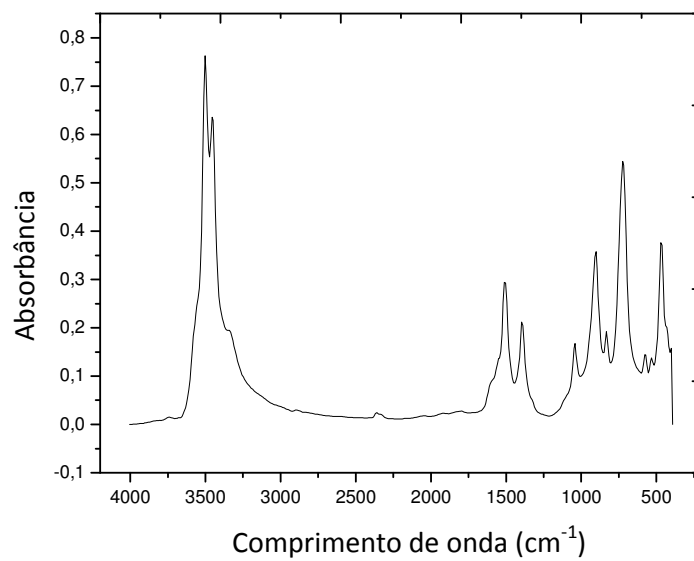


Figura 44 – Espectro de Infra-vermelho com transformada de Fourier do hidroxicarbonato de Zinco, Síntese 8.

5.6 CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS POR ESPECTROMETRIA DE ABSORÇÃO ATÔMICA.

5.6.1 Hidroxicarbonato de Zinco

O teor de zinco foi determinado por espectroscopia de absorção atômica encontrando os seguintes resultados:

Tabela 25 – Teores do Hidroxicarbonato de Zinco Matriz experimental 2³.

Síntese		Resultados		
Nº	1º Leitura (% Zn)	2º Leitura (% Zn)	Desvio (δ)	Pureza (%)
1	54,50	53,30	0,85	90,51
2	54,23	53,12	0,78	90,13
3	54,44	54,01	0,30	91,06
4	54,71	53,99	0,51	91,27
5	52,33	53,03	0,49	88,46
6	51,33	54,13	1,98	88,55
7	54,61	52,12	1,76	89,61
8	51,56	51,98	0,29	86,94

Com a espectrometria de absorção atômica, encontrou-se um teor de Zn variando entre 51,3 e 54,7 %, na base seca. Pelo cálculo estequiométrico, o hidroxicarbonato de Zinco ($ZnCO_3 \cdot nH_2O$) tem 59,55 % de Zn em sua molécula. Portanto na síntese realizada obtivemos um material com pureza entre 86,94 e 91,27 %, conforme visto na Tabela 25.

5.6.2 – Carbonato de Manganês

Para o carbonato de manganês tem-se que a porcentagem estequiométrica de Mn na molécula é de 47,80 %. Com esta informação tem-se que a pureza do material sintetizado variou de 91,47% a 93,55%, Tabela 26.

Observa-se que os materiais, síntese 1 a 4, apresentam maior pureza que os demais. Isto ocorreu devido à utilização do carbonato de amônio em solução como agente precipitante. Como a precipitação é rápida, devido à ocorrência de hidroxilas livres na solução do agente precipitante, a contaminação do cristal formado é maior. Para as demais sínteses, que utilizou-se a uréia, o agente precipitante (OH^-) é gerado de forma lenta no sistema, não proporcionando a contaminação dos intertícios do cristal formado, devido a formação lenta do cristal. Neste caso os contaminantes permanecem em solução.

Tabela 26 – Teores do Carbonato de Manganês Matriz experimental 2³.

Síntese		Resultados		
Nº	1º Leitura (% Mn)	2º Leitura (% Mn)	Desvio (δ)	Pureza (%)
1	44,57	44,66	0,06	93,34
2	44,89	44,54	0,24	93,55
3	44,63	44,78	0,10	93,53
4	44,71	44,69	0,01	93,51
5	44,3	44,1	0,14	92,47
6	44,5	44,04	0,32	92,62
7	43,3	44,15	0,60	91,47
8	44,31	44,13	0,12	92,51

5.7 CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS POR MICROSCOPIA ELETRONICA DE VARREDURA.

5.7.1 Carbonato De Manganês.

As micrografas apresentadas diferenciam-se de forma clara no que diz respeito ao agente precipitante utilizado na síntese

As Figuras de 45 a 56 mostram as micrografias do carbonato de manganês sintetizados a partir da reação de decomposição da uréia, usada como agente precipitante. Estas micrografias apresentam as partículas do carbonato de manganês na forma cúbica e retangular, com alta rugosidade menor tamanho de partícula e menos homogêneas. Observa-se nas Figuras 45, 46, 47, 51, 52, 53 correspondentes a síntese 1 e 3, uma morfologia distinta das demais no que diz respeito aos aspectos de formação das partículas. A ordem de adição neste caso foi o gotejamento do agente precipitante sobre a solução contendo metal. Este procedimento proporcionou a formação das partículas a partir de camadas, formando um material mais rugoso.

Nas Figuras 57 a 68 a morfologia do carbonato de manganês gerado é esférica com superfície pouco rugosa e com diâmetros de partículas abaixo de 2 μm . Estes materiais foram gerados utilizando o carbonato de amônio em solução, com agente precipitante. Os materiais das sínteses 5, 7 e 8 possuem partículas mais uniformes que o material da síntese 6. Na matriz do planejamento fatorial 2^3 , observa-se que nos experimentos 5 e 6 a agitação foi mantida no nível alto, enquanto que nos experimentos 7 e 8 no nível baixo. Este fator está intrinsecamente ligado a maior homogeneidade das partículas geradas. É possível observar maior homogeneidade dos materiais gerados pela síntese 5 devido a utilização da ordem de adição que proporciona uma reação onde o metal é gotejado a uma vazão constante sobre o agente precipitante. Isto pode ser comprovado

ao se analisar as micrografias apresentadas pelas Figuras 57, 60, 63 e 66, com ampliação de 5000 vezes.

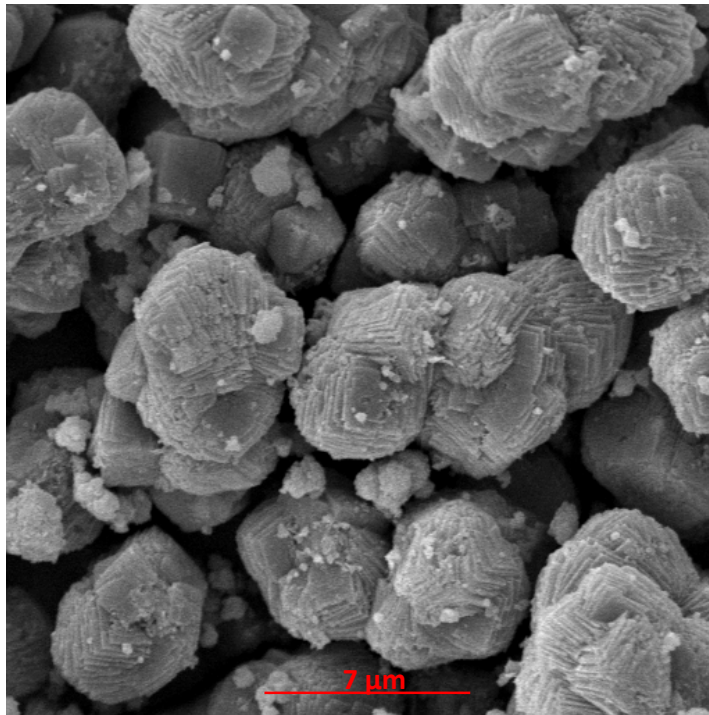


Figura 45 – Micrografia do carbonato de manganês, Síntese 1, com ampliação de 5000 x.

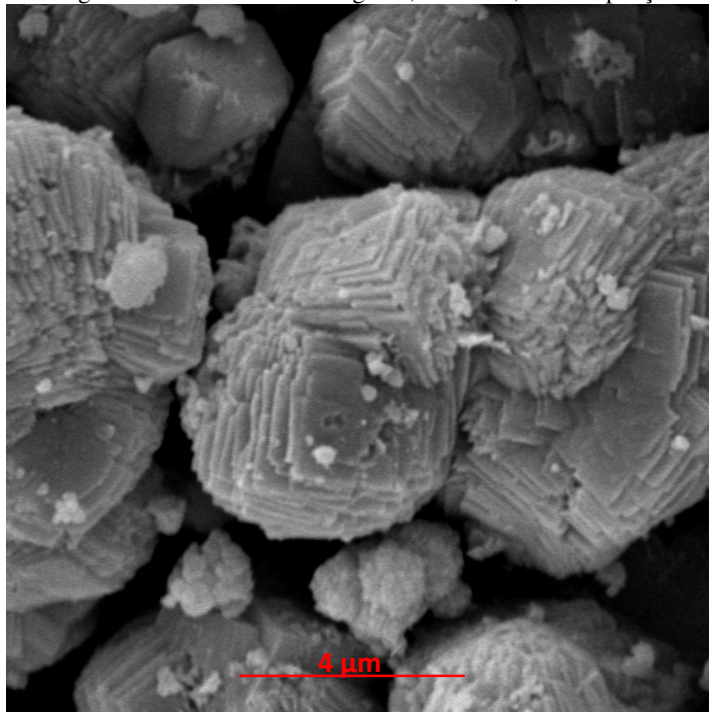


Figura 46 – Micrografia do carbonato de manganês, Síntese 1, com ampliação de 10000 x.

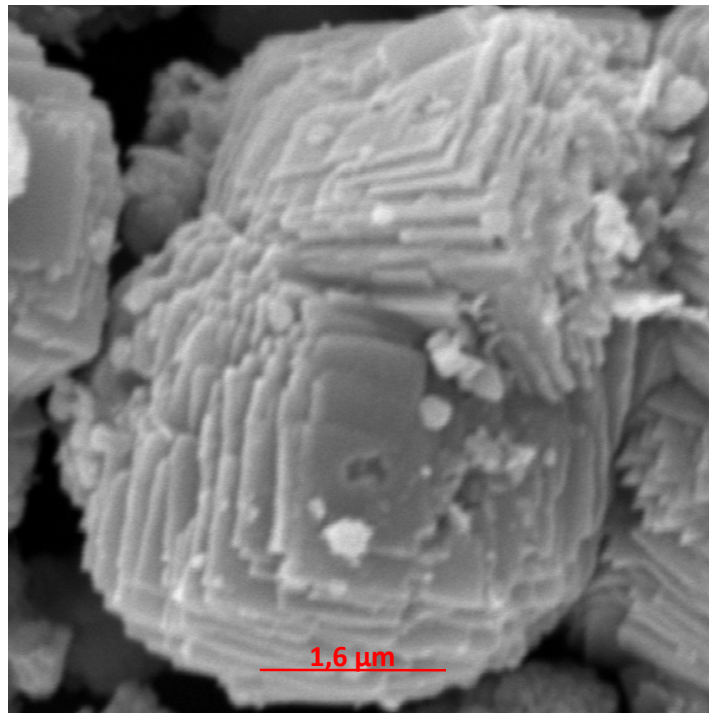


Figura 47 – Micrografia do carbonato de manganês, Síntese 1, com ampliação de 20000 x.

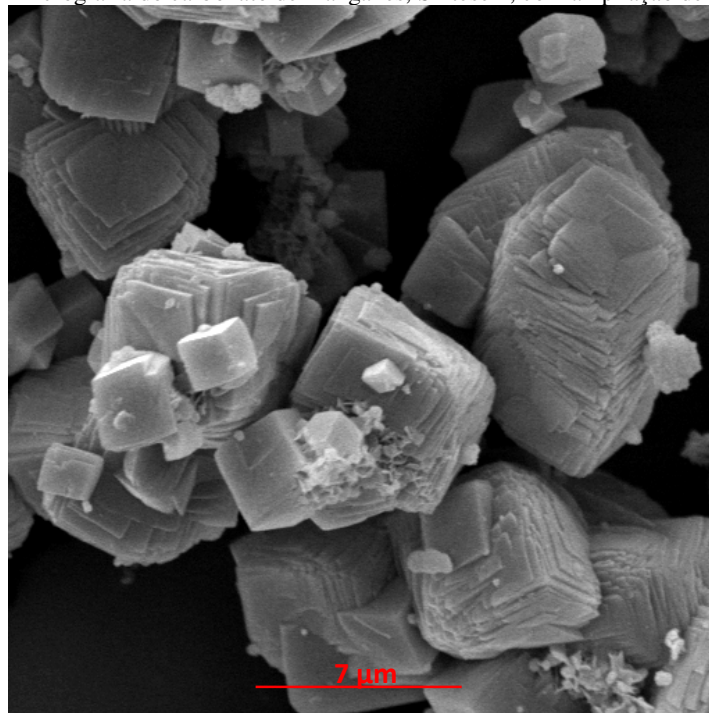


Figura 48 – Micrografia do carbonato de manganês, Síntese 2, com ampliação de 5000 x.

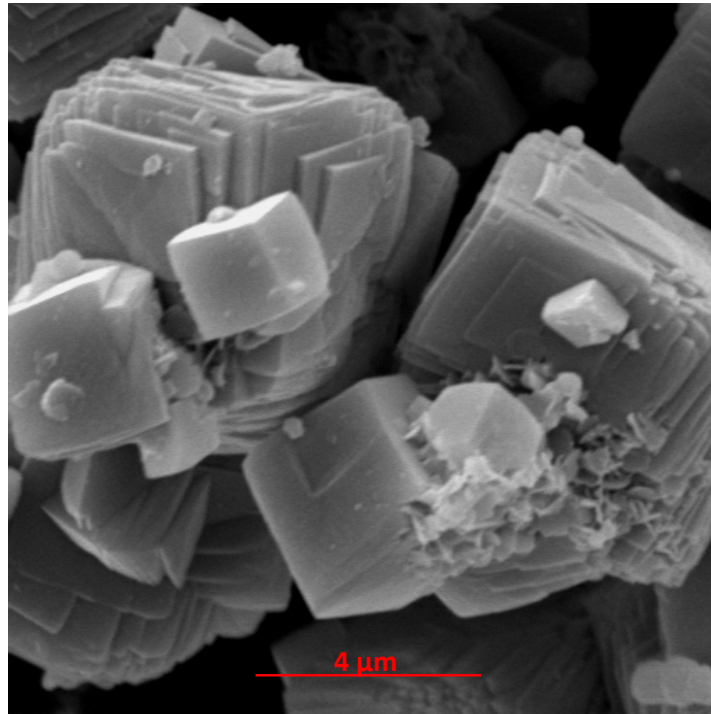


Figura 49 – Micrografia do carbonato de manganês, Síntese 2, com ampliação de 10000 x.

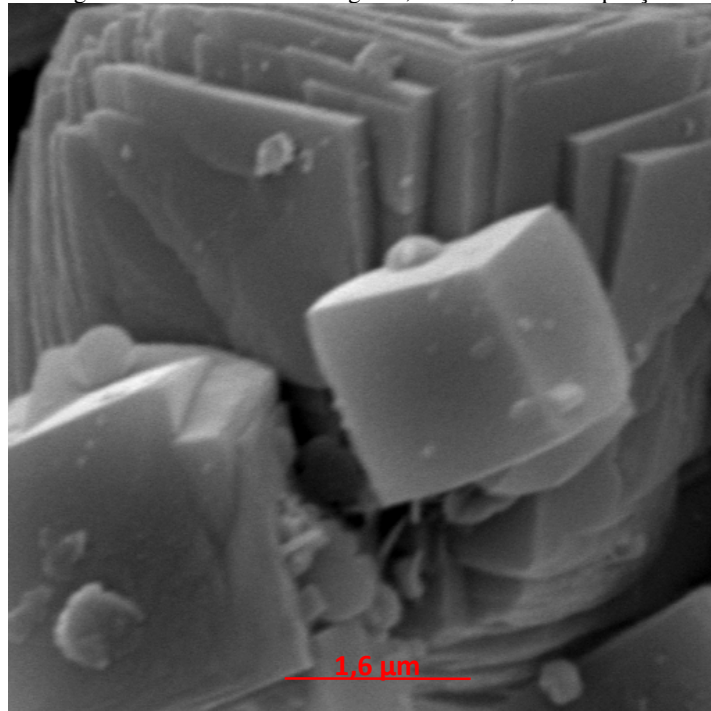


Figura 50 – Micrografia do carbonato de manganês, Síntese 2, com ampliação de 20000 x.

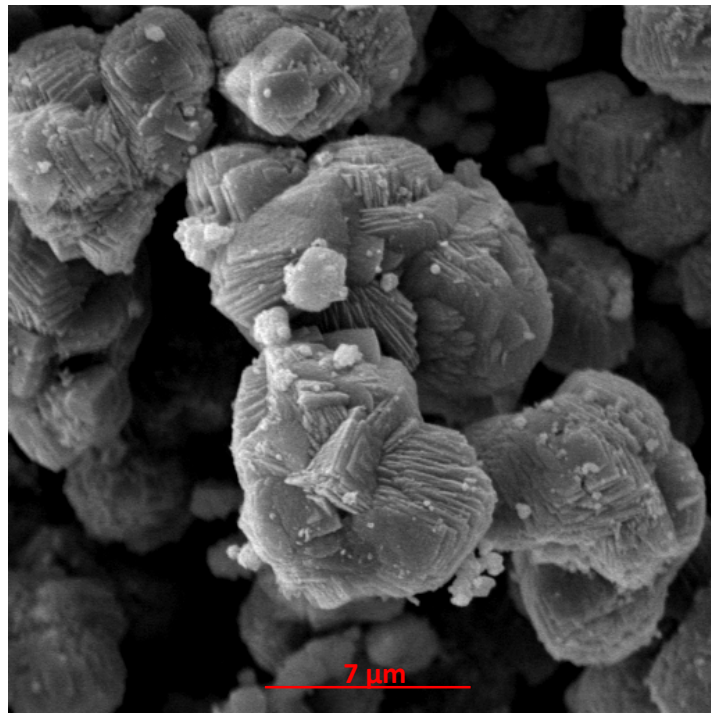


Figura 51 – Micrografia do carbonato de manganês, Síntese 3, com ampliação de 5000 x.

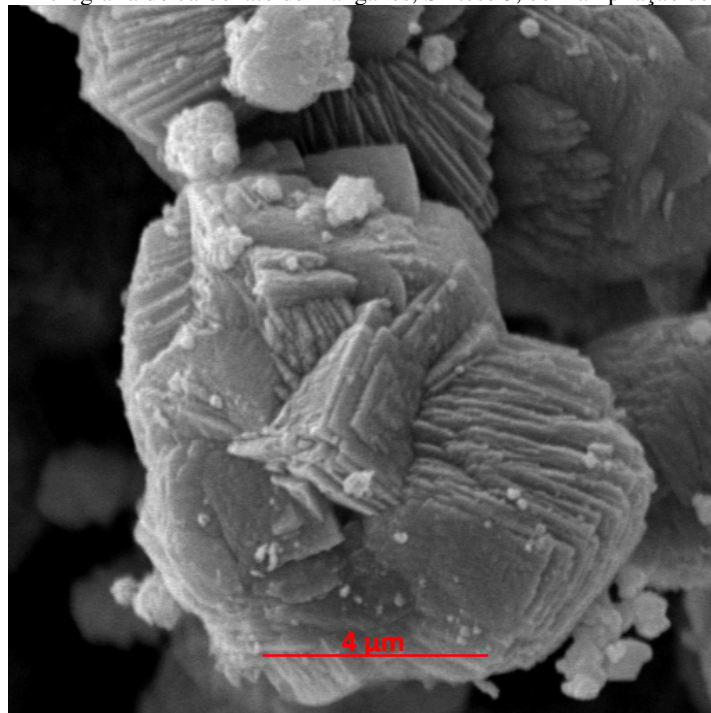


Figura 52 – Micrografia do carbonato de manganês, Síntese 3, com ampliação de 10000 x.

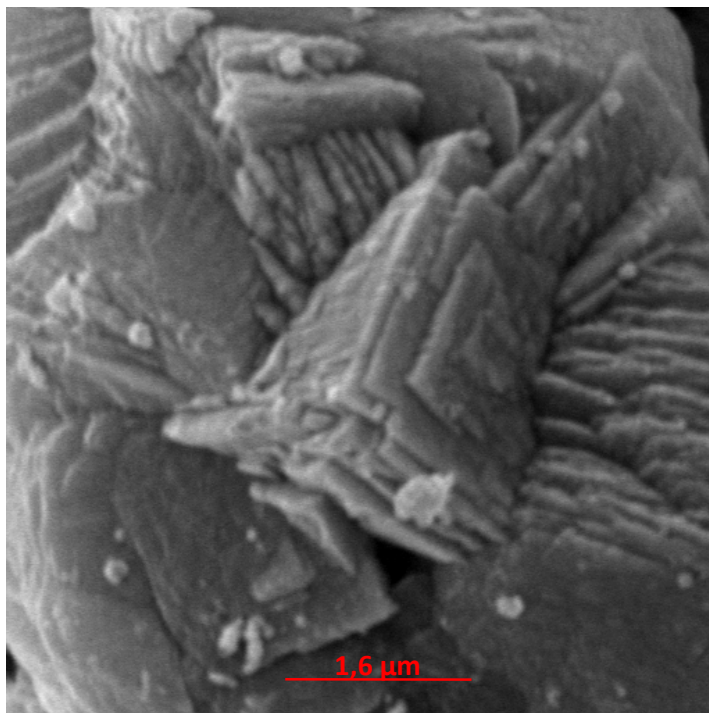


Figura 53 – Micrografia do carbonato de manganês, Síntese 3, com ampliação de 20000 x.

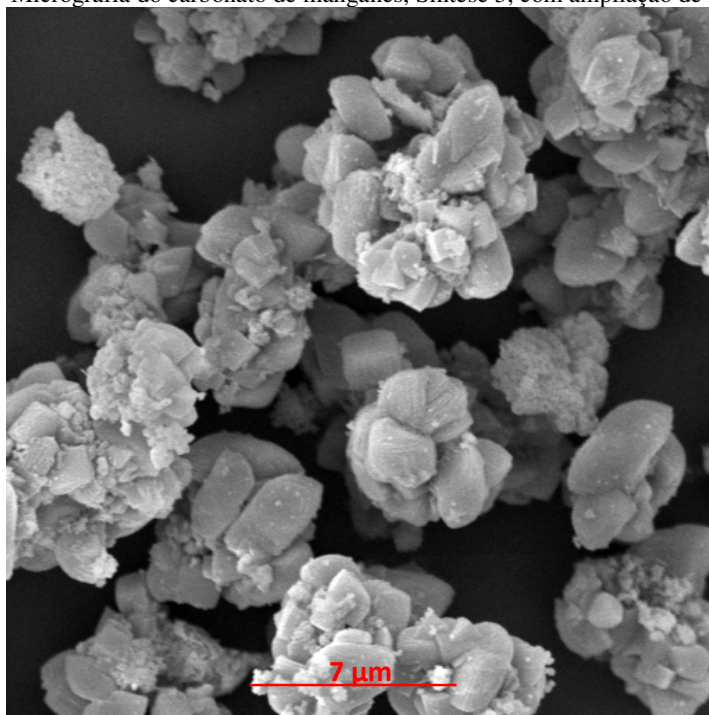


Figura 54 – Micrografia do carbonato de manganês, Síntese 4, com ampliação de 5000 x.

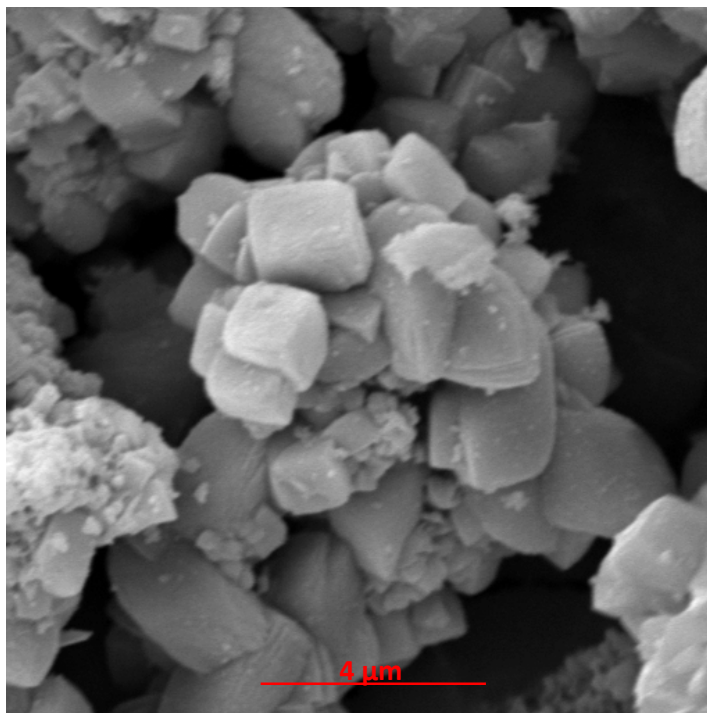


Figura 55 – Micrografia do carbonato de manganês, Síntese 4, com ampliação de 10000 x.

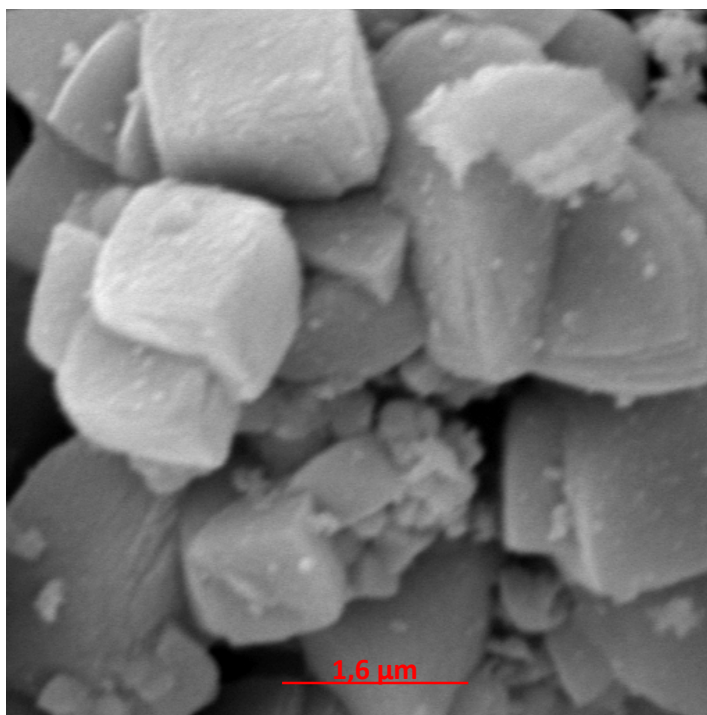


Figura 56 – Micrografia do carbonato de manganês, Síntese 4, com ampliação de 20000 x.

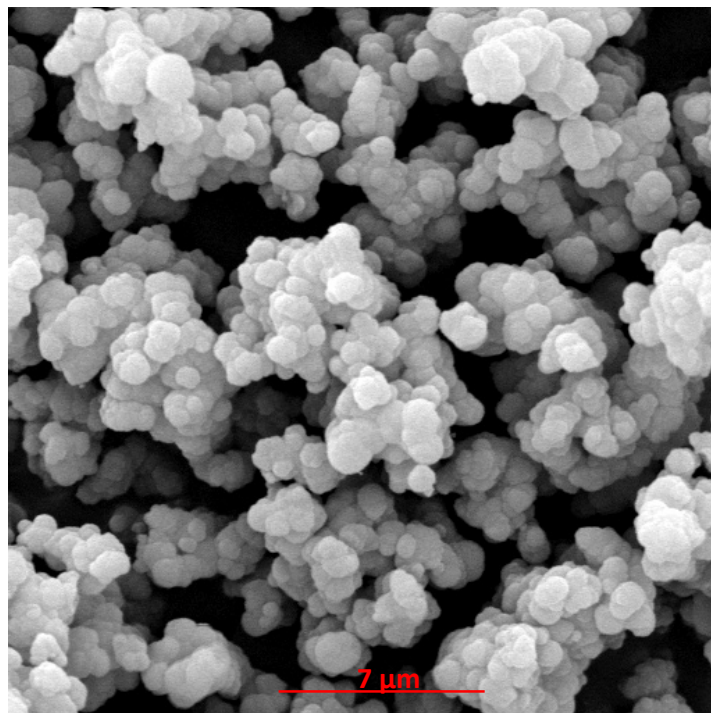


Figura 57 – Micrografia do carbonato de manganês, Síntese 5, com ampliação de 5000 x.

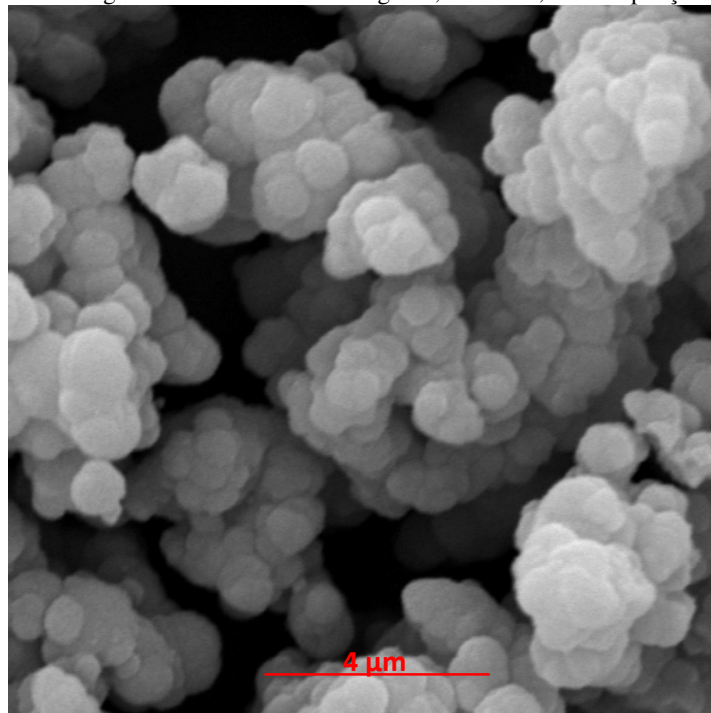


Figura 58 – Micrografia do carbonato de manganês, Síntese 5, com ampliação de 10000 x.

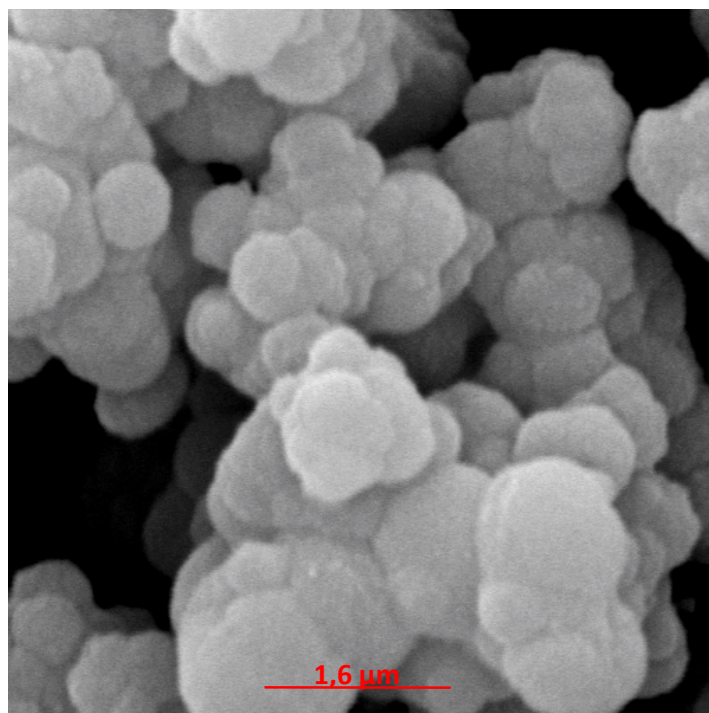


Figura 59 – Micrografia do carbonato de manganês, Síntese 5, com ampliação de 20000 x.

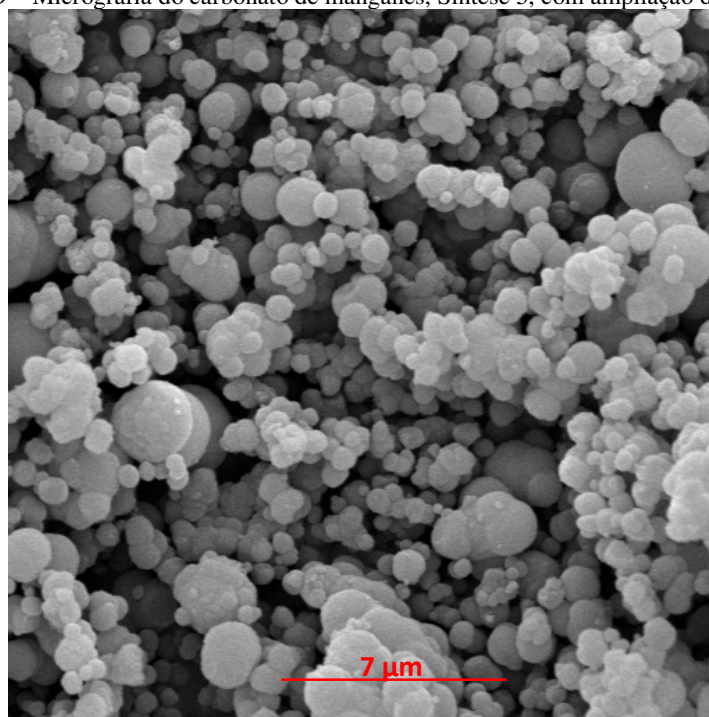


Figura 60 – Micrografia do carbonato de manganês, Síntese 6, com ampliação de 5000 x.

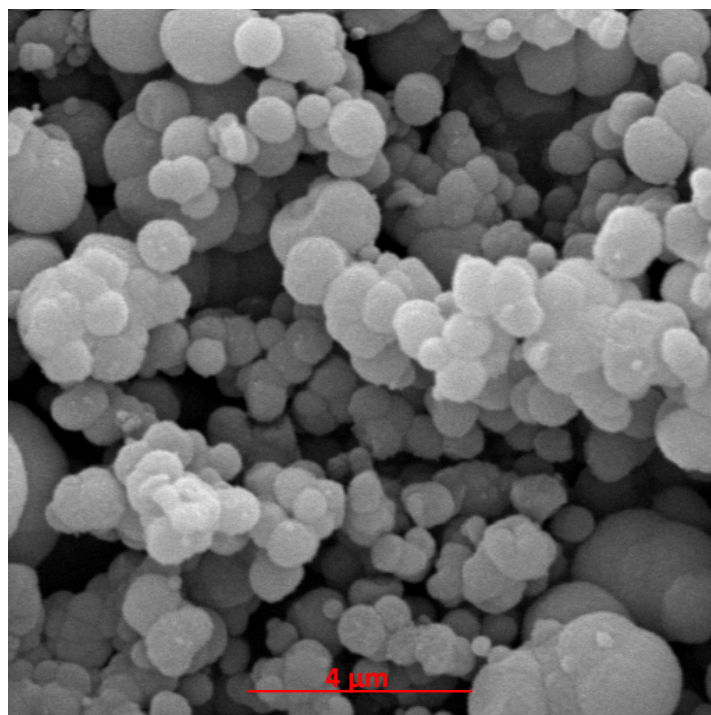


Figura 61 – Micrografia do carbonato de manganês, Síntese 6, com ampliação de 10000 x.

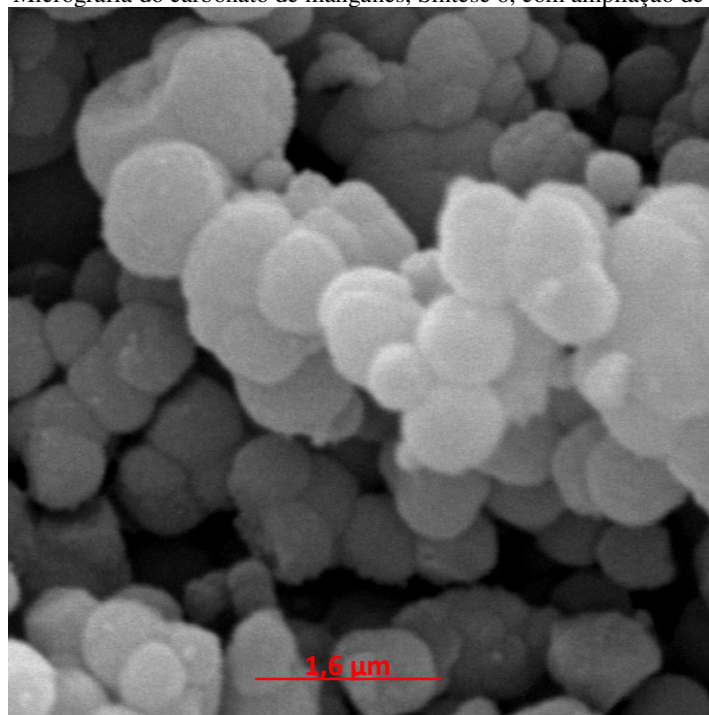


Figura 62 – Micrografia do carbonato de manganês, Síntese 6, com ampliação de 20000 x.

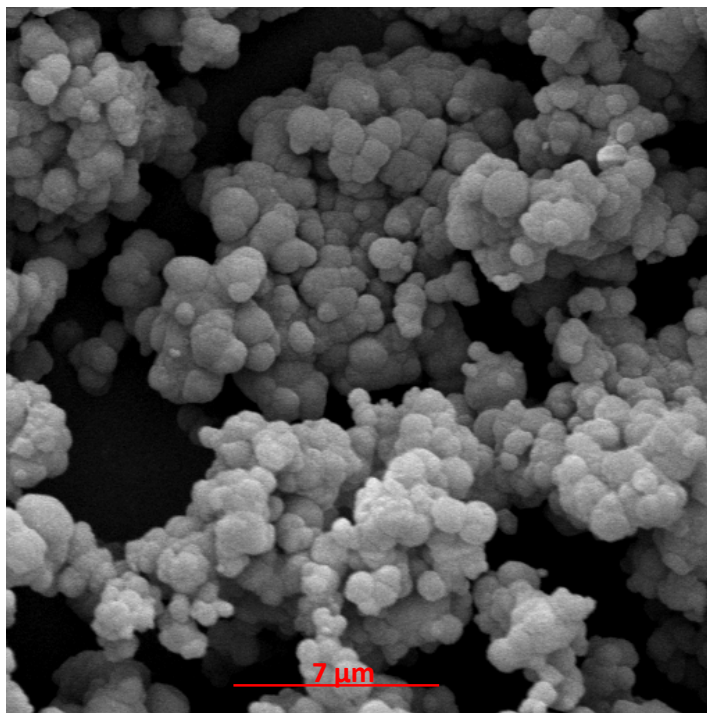


Figura 63 – Micrografia do carbonato de manganês, Síntese 7, com ampliação de 5000 x.

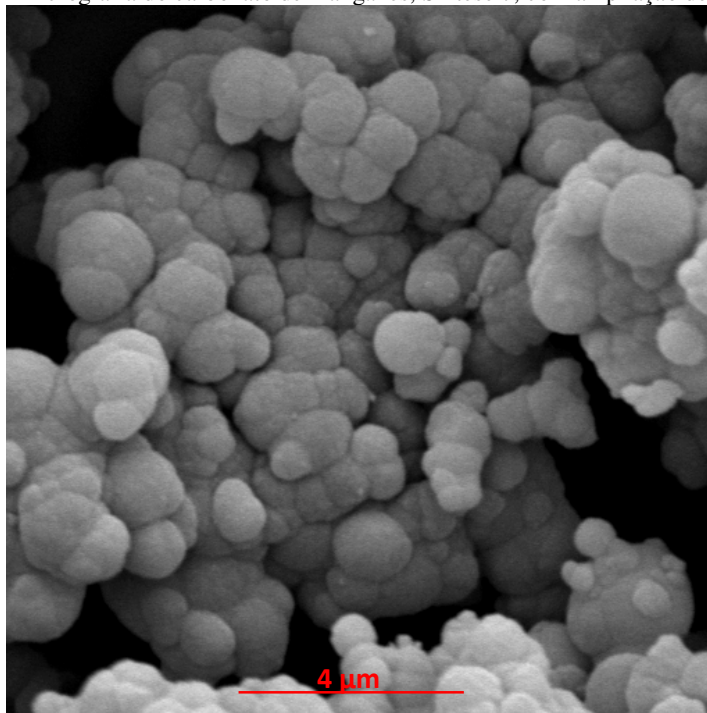


Figura 64 – Micrografia do carbonato de manganês, Síntese 7, com ampliação de 10000 x.

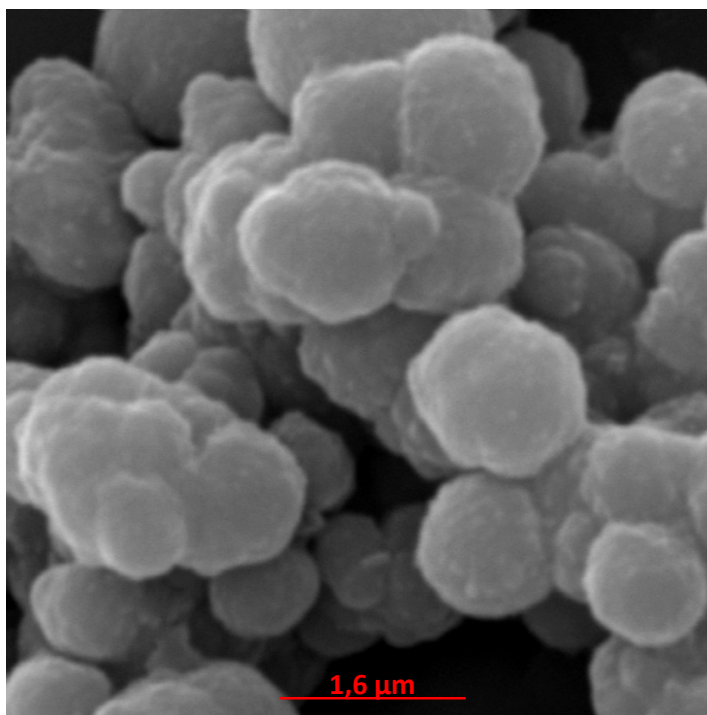


Figura 65 – Micrografia do carbonato de manganês, Síntese 7, com ampliação de 20000 x.

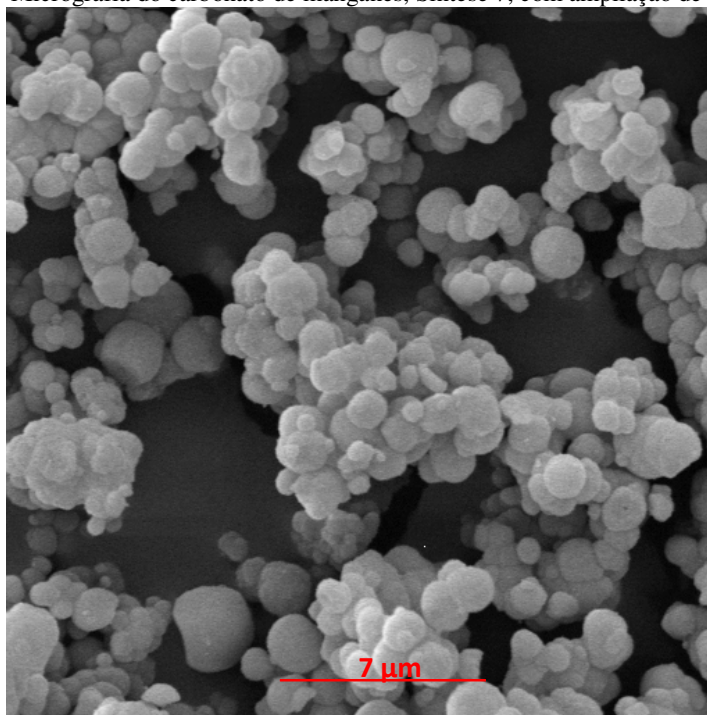


Figura 66 – Micrografia do carbonato de manganês, Síntese 8, com ampliação de 5000 x.

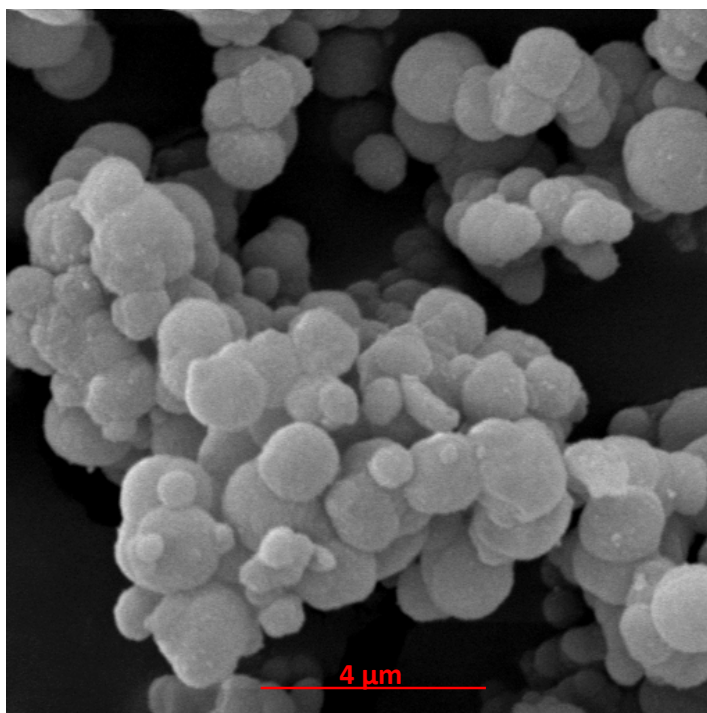


Figura 67 – Micrografia do carbonato de manganês, Síntese 8, com ampliação de 10000 x.

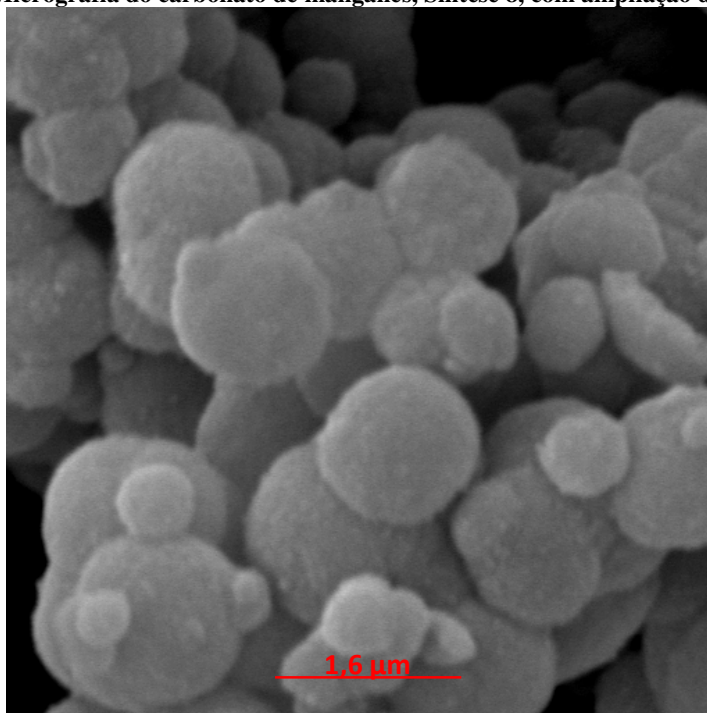


Figura 68 – Micrografia do carbonato de manganês, Síntese 8, com ampliação de 20000 x.

5.7.2 Hidroxicarbonato De Zinco.

As micrografias apresentadas nas Figuras 69 a 84 mostram o hidroxicarbonato de zinco sintetizado utilizando-se uréia como agente precipitante. Os materiais sintetizados apresentam-se na forma de aglomerados, sem forma definida. As Figuras 77 a 84 mostram as micrografias do hidroxicarbonato de zinco utilizando a solução de carbonato de amonio como agente precipitante. Os hidroxicarbonatos gerados utilizando solução de carbonato de amonio apresentam-se na forma de aglomerados com pequenas partículas, no geral menores que os obtidos utilizando-se uréia como agente precipitante. De modo geral pode-se afirmar que a síntese utilizando-se uréia como agente precipitante gerou materiais mais cristalinos com distribuição de tamanhos de partículas maior, se comparados aos materiais gerados a partir da solução de carbonato de amonio, comportamento concordante com o observado por meio do DRX.

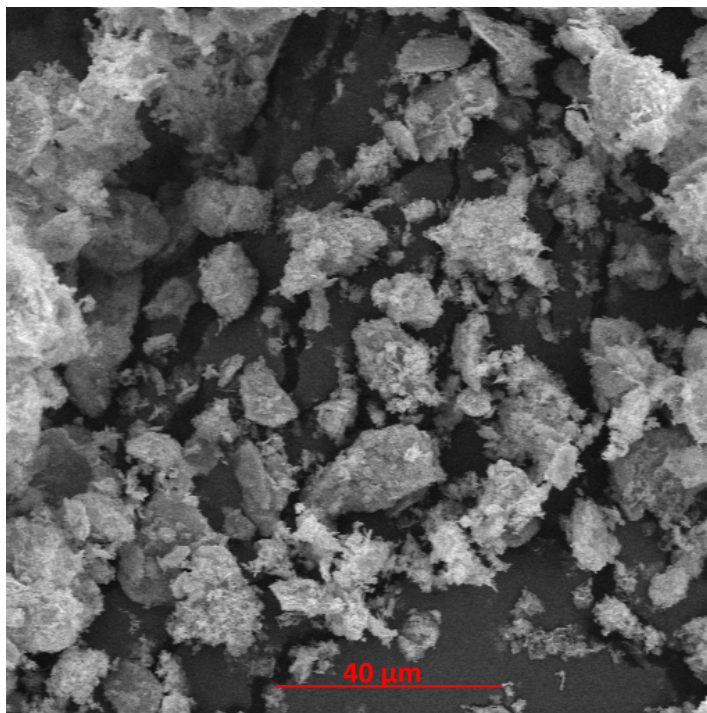


Figura 69 – Micrografia do hidroxicarbonato de zinco, Síntese 1, com ampliação de 1000 x.

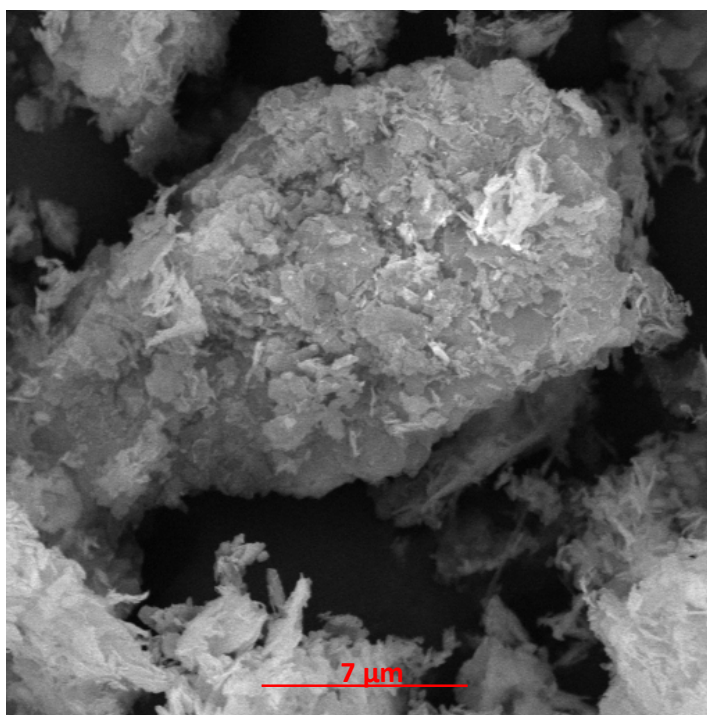


Figura 70 – Micrografia do hidroxicarbonato de zinco, Síntese 1, com ampliação de 5000 x.

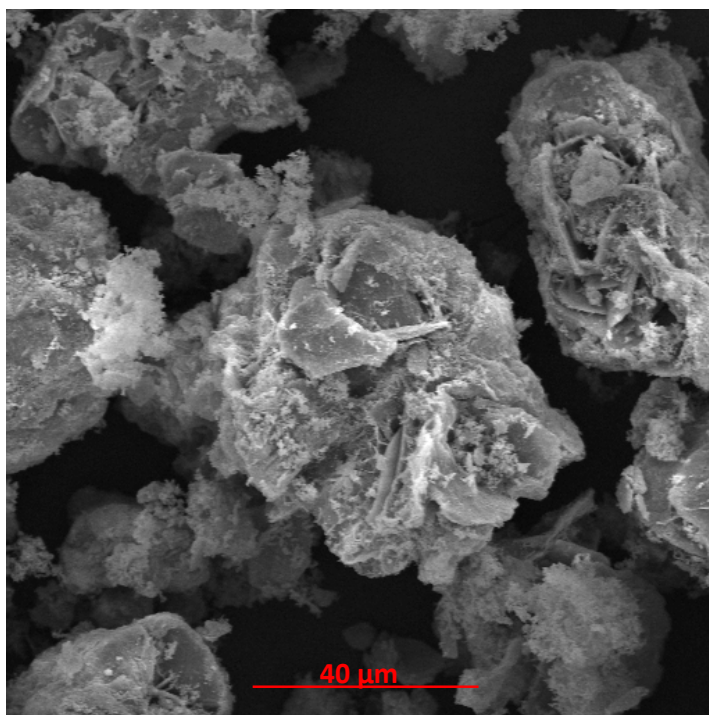


Figura 71 – Micrografia do hidroxicarbonato de zinco, Síntese 2, com ampliação de 1000 x.

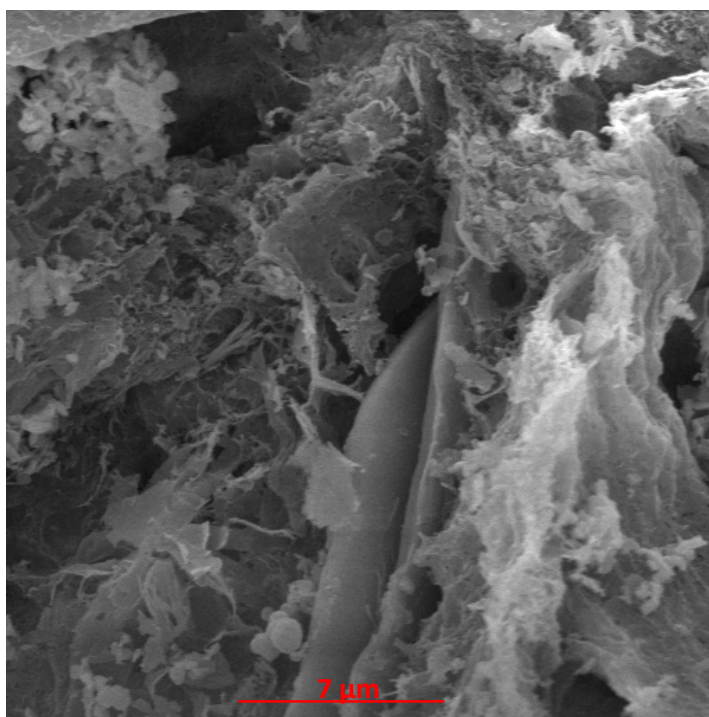


Figura 72 – Micrografia do hidroxicarbonato de zinco, Síntese 2, com ampliação de 5000 x.

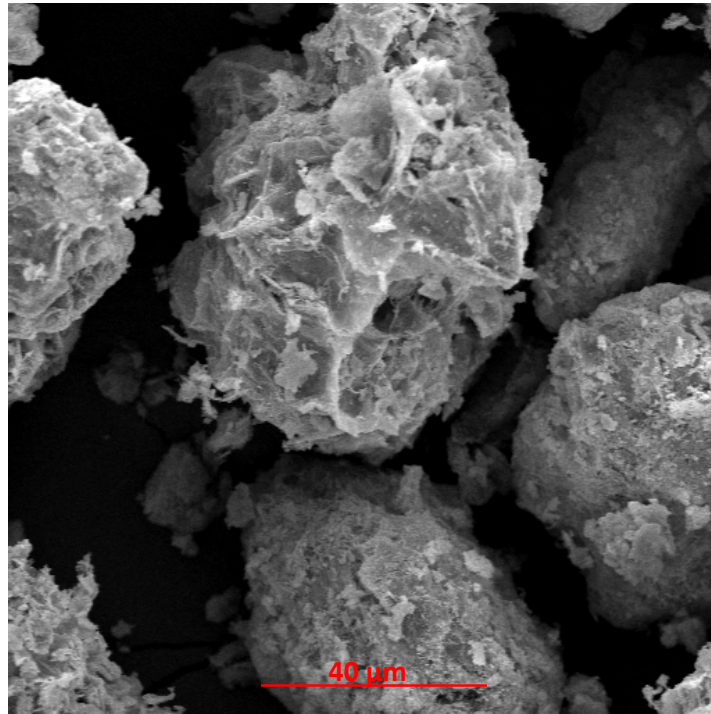


Figura 73 – Micrografia do hidroxicarbonato de zinco, Síntese 3, com ampliação de 1000 x.

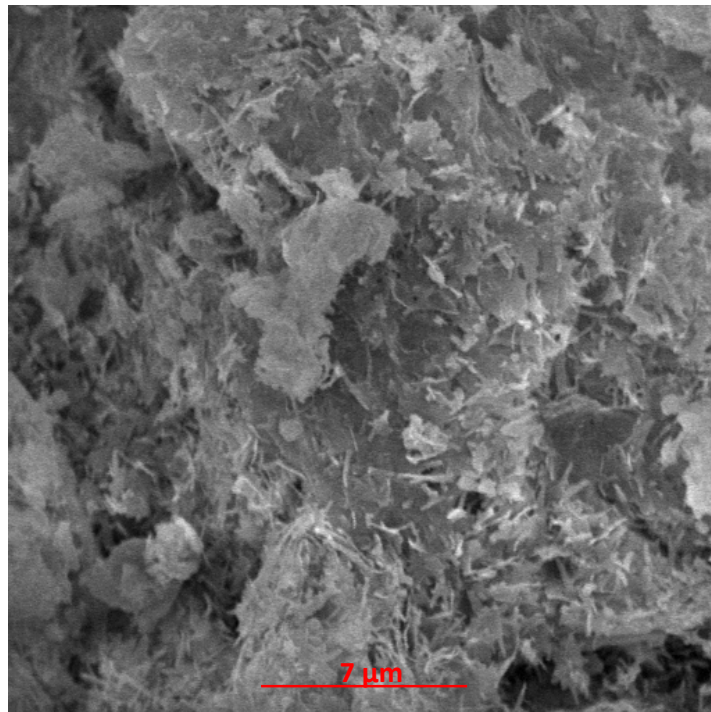


Figura 74 – Micrografia do hidroxicarbonato de zinco, Síntese 3, com ampliação de 5000 x.

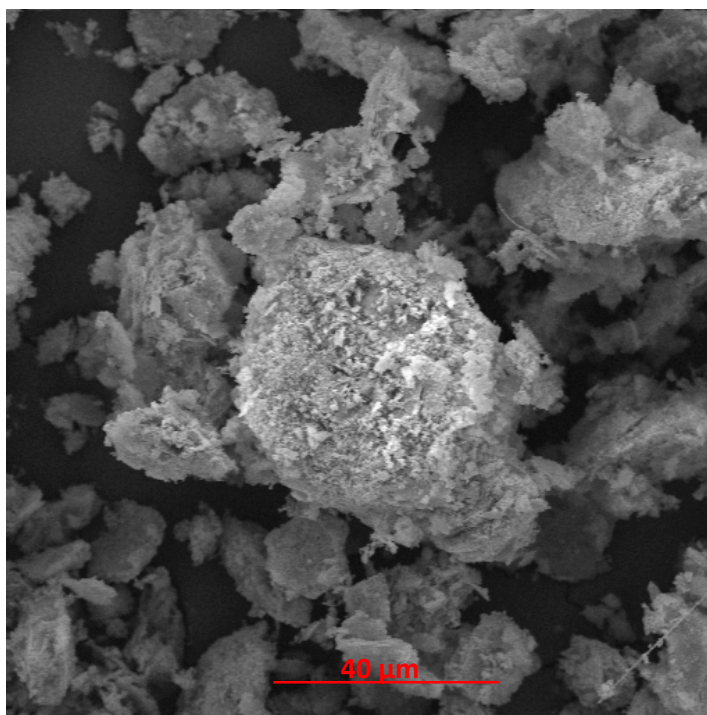


Figura 75 – Micrografia do hidroxicarbonato de zinco, Síntese 4, com ampliação de 1000 x.

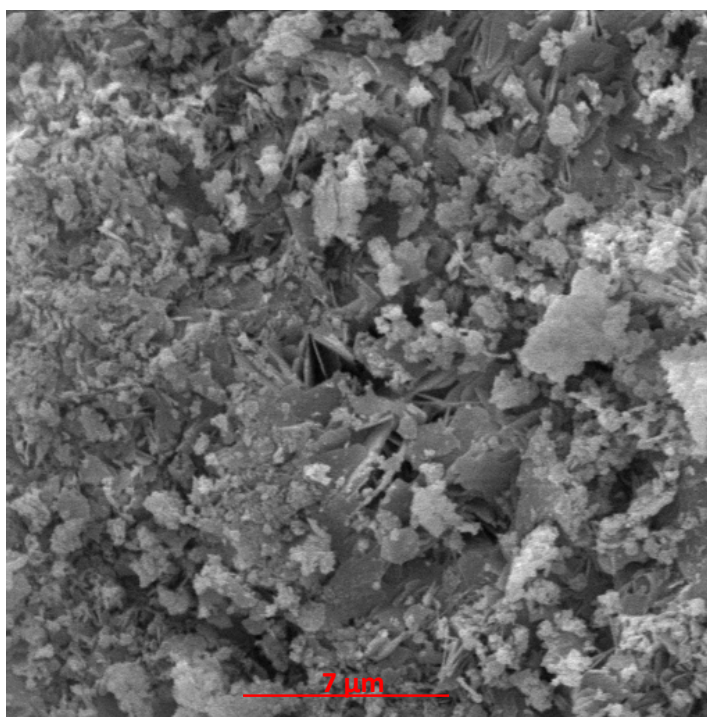


Figura 76 – Micrografia do hidroxicarbonato de zinco, Síntese 4, com ampliação de 5000 x.

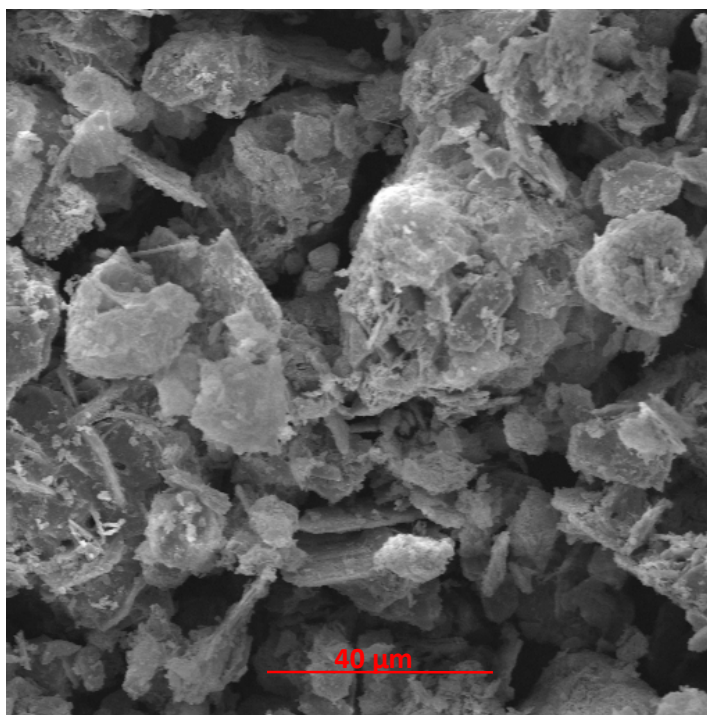


Figura 77 – Micrografia do hidroxicarbonato de zinco, Síntese 5, com ampliação de 1000 x.

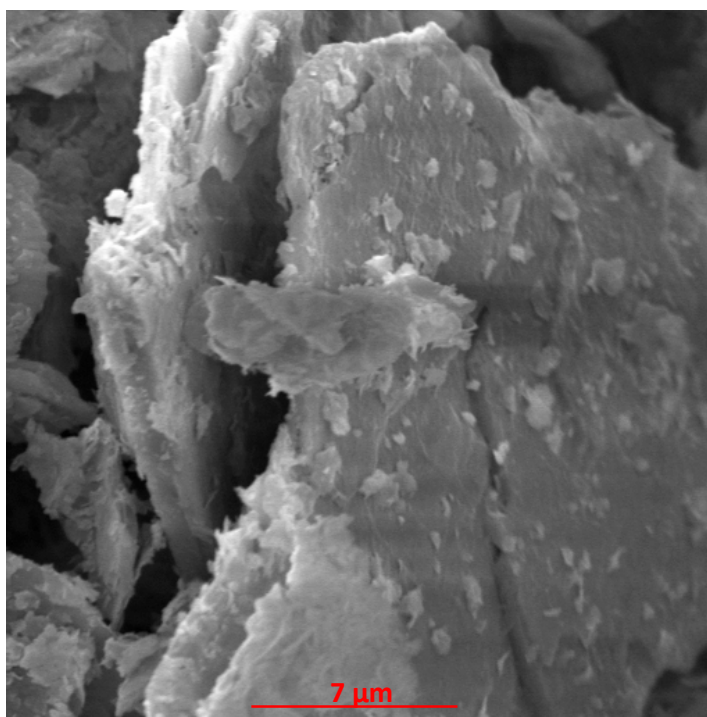


Figura 78 – Micrografia do hidroxicarbonato de zinco, Síntese 5, com ampliação de 5000 x.

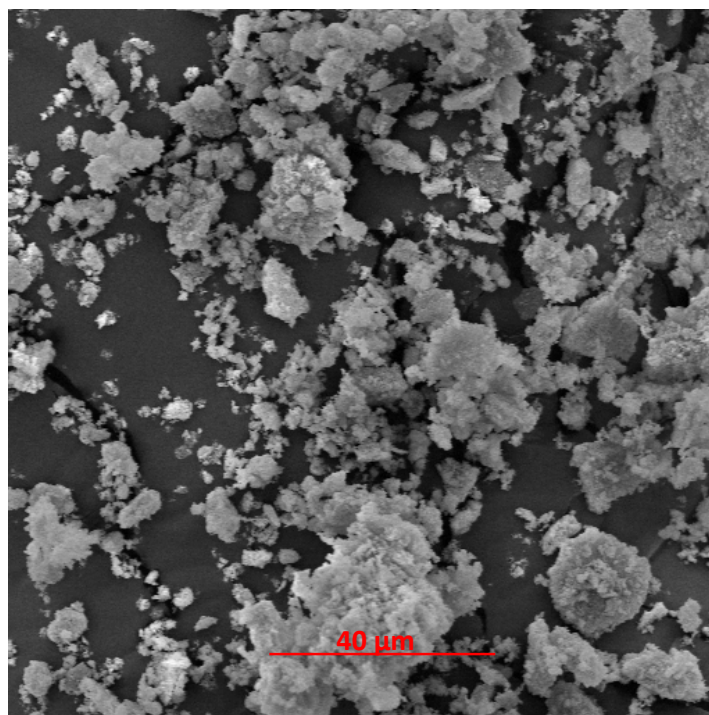


Figura 79 – Micrografia do hidroxicarbonato de zinco, Síntese 6, com ampliação de 1000 x.

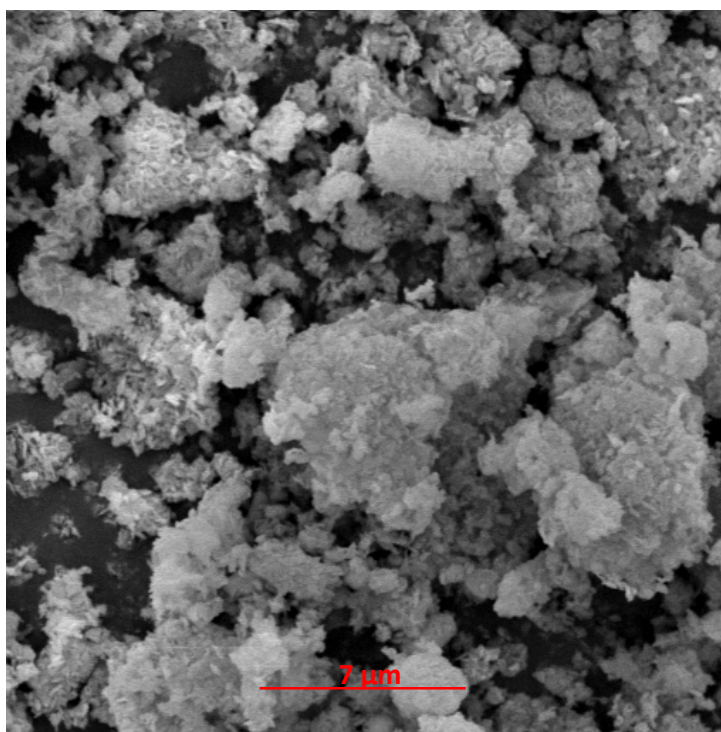


Figura 80 – Micrografia do hidroxicarbonato de zinco, Síntese 6, com ampliação de 5000 x.

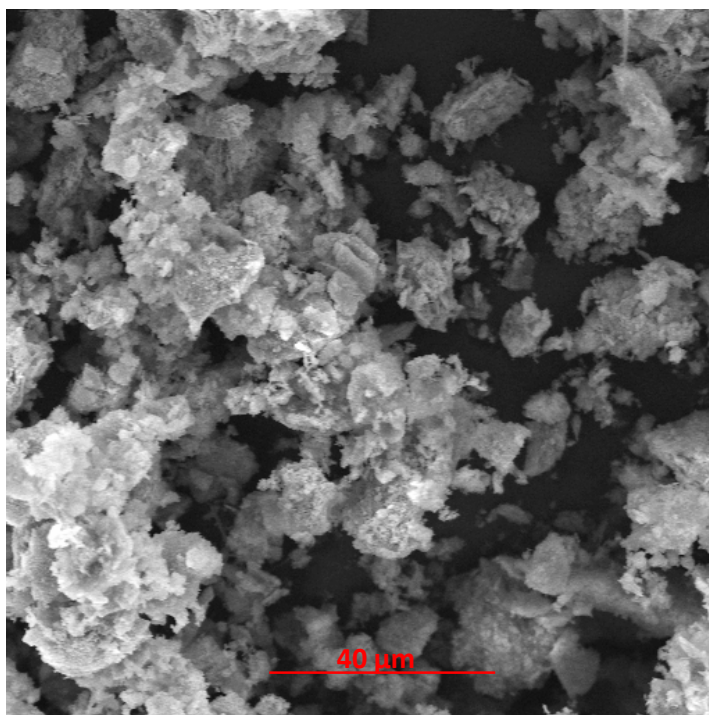


Figura 81 – Micrografia do hidroxicarbonato de zinco, Síntese 7, com ampliação de 1000 x.

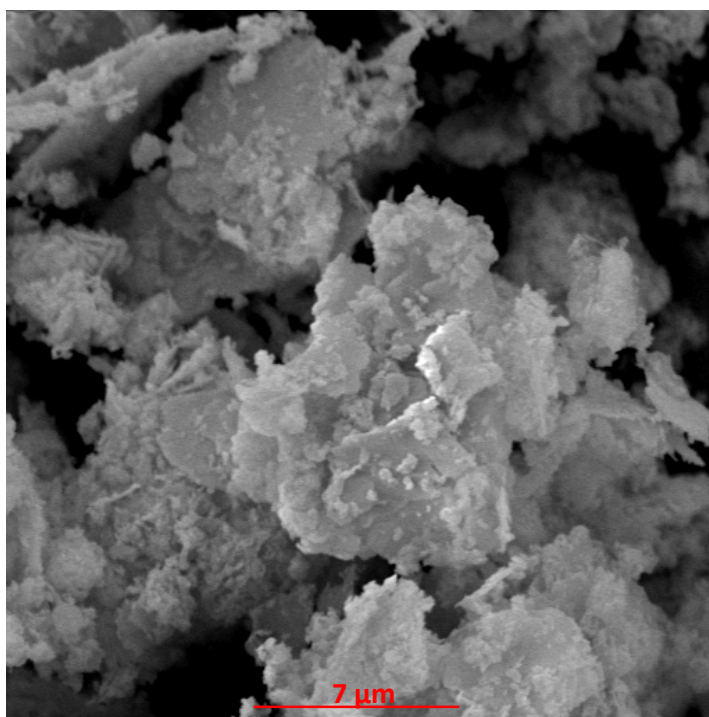


Figura 82 – Micrografia do hidroxicarbonato de zinco, Síntese 7, com ampliação de 5000 x.

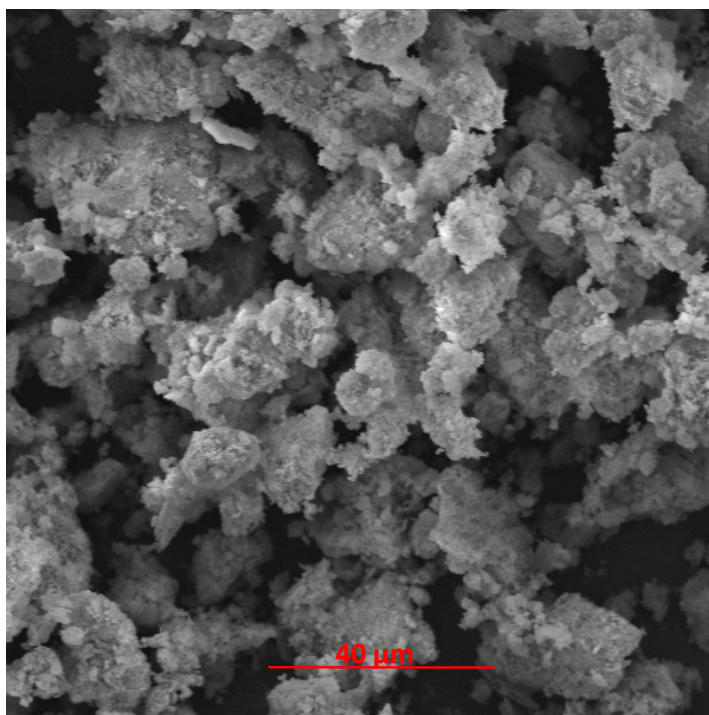


Figura 83 – Micrografia do hidroxicarbonato de zinco, Síntese 8, com ampliação de 1000 x.

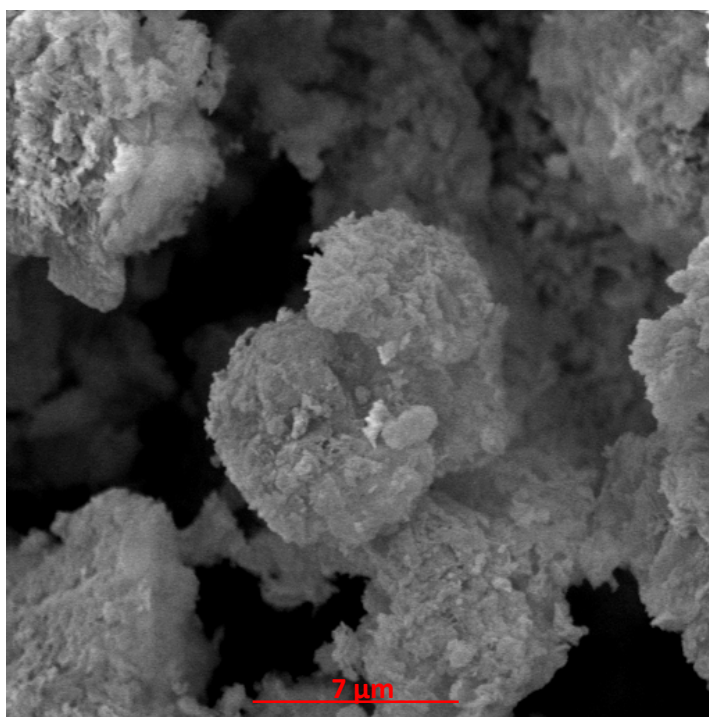


Figura 84 – Micrografia do hidroxicarbonato de zinco, Síntese 8, com ampliação de 5000 x.

6 CONCLUSÃO.

De posse de todas as caracterizações realizadas, conclui-se que a rota de síntese onde foi utilizado o cloreto de zinco como fonte de metal, uréia e carbonato de amônio como agente precipitante, gerou como principal produto o hidroxicarbonato de zinco. Este material mostrou-se menos cristalino quando sintetizado utilizando solução de carbonato de amônio.

As sínteses utilizando o cloreto de manganês como material de partida, uréia e carbonato de amônio como agentes precipitantes, geraram materiais cristalinos com características idênticas em todos os experimentos realizados. Após as caracterizações verificou-se que se tratava de carbonato de manganês.

Os hidroxicarbonato de zinco gerados apresentaram grau de hidratação em torno de 1,0. O carbonato de manganês apresentou-se anidro.

As análises químicas de teor de elemento, evidenciaram uma pureza entre 86,0% e 91,0% para o hidroxicarbonato de zinco, e de 91,0 % a 93,0 % para o carbonato de manganês.

O carbonato de manganês sintetizado utilizando uréia apresentou geometria cúbica e com superfície rugosa, enquanto que os materiais sintetizados com solução de carbonato de amônio apresentaram geometria esférica e com superfície da partícula pouco rugosa. A síntese utilizando carbonato de amônio gerou partículas com diâmetros menores.

As micrografias do hidroxicarbonato de zinco apresentaram-se na forma de aglomerados de pequenas partículas

De maneira conclusiva, verificou-se que não foi possível afirmar que os fatores utilizados na síntese do carbonato de manganês foram significativos para a otimização da distribuição do tamanho de partículas. Contudo, gerou-se na matriz experimental

matérias com distribuição de tamanhos de partículas e pureza de acordo com as necessidades fixadas pelo mercado.

A síntese do hidroxicarbonato de zinco foi conduzida de forma satisfatória através do planejamento de experimentos. Verificou-se que a agitação, a ordem de adição e o agente precipitante são fatores influentes neste processo.

7 REFERÊNCIAS

APTE, S.K.; NAIK, S.D.; SONAWANE, R.S.; KALE, B.B.; PAVASKAR, N., MANDALE, A.B.; DAS, B.K. Nanosize Mn_3O_4 (Hausmannite) by microwave irradiation method. **Materials Research Bulletin** 41 (2006) 647 – 654.

ARAGÓN, M.J.; VICENTE, C.P.; TIRADO, J.L. Submicronic particles of manganese carbonate prepared in reverse micelles: A new electrode material for lithium – ion batteries. **Electrochemistry Communications** v.9, p. 1744 – 1748, 2007

BACCAN N. et al. **Química Analítica Quantitativa Elementar**. 2 ed., [S.L.]: Editora Edgard Blucher, 1992.

BLENDEL, J.E.; BOWEN, H.K.; COBLE, R. L. High Purity Alumina by controlled Precipitation from Aluminum Sulfate Solutions. **Ceramic Bulletin**, v. 63, n° 6, p 797, 1984.

Conab – Campânia Nacional de Abastecimento, acessível www.conab.gov.br, acesso em 20/01/09, 10h15min.

DAMONTE, L. C.; ZÉLIS, L. A. M.; SOUCASE, M.A.; FENOLLOSA, H.; Nanoparticles of ZnO obtained by mechanical milling. **Powder Technology**, v. 148, p. 15-19, 2004.

DHAGE, S.R; PASRICHA, R.; RAVI, V.; Synthesis of fine particles of ZnO at 100°C. **Materials Letters**, v. 59, p. 779-781, 2005.

DIMESSO, L.; HEIDER, L.; HAHN, H.; Synthesis of nanocrystalline Mn-oxides by gas condensation. **Solid State Ionics**, v. 123, p. 39 – 46, 2003

EICHERT, T.; BURKHARDT, J. Quantification of stomatal uptake of ionic solutes using a new model system. **Journal of Experimental Botany**, v. 52, p. 771 -781, 2001.

EICHERT, T.; GOLDBACH H. E.; BURKHARDT, J. Evidence for the uptake of large anions through stomatal pores. **Botanica Acta**, v. 111, p. 461-466, 1998.

FERREIRA, M.E. **Micronutrientes e Elementos Tóxicos na Agricultura**. Jaboticabal: Editora Legis Summa Ltda-CNPQ/FAPESP/POTAFOS, 2001.

FROST, R.L.; MARTENS, W.N.; WAIN, D. L.; HALES, M. C.; Infrared and infrared emission spectroscopy of the zinc carbonate mineral smithsonite. **Espectrochimica Acta**, no prelo.

GODOI, R.H.M. et al, Partículas nanométricas de ferrita de Ítrio. **Química nova**, v. 22, n.6, p.783, 1999.

JU, S.H.; KIM, D.Y.; KOO, H.Y.; HONG, S.K.; JO, E.B.; KANG,Y.C.; The characteristics of nano-sized manganese oxide particles prepared by spray pyrolysis. **Journal of Alloys and Compounds**. v. 425, p. 411-415, 2006.

KANADE, K.G.; KALE B.B.; AIYER, R.C.; DAS B.K.; Effect of solvents on the synthesis of nano-size zinc oxide and its properties. **Materials Research Bulletin**. v.41, p. 590 – 600, 2006.

LEI, S.; TANG, K.; FANG, Z.; LIU, Q.; ZHENG, H.; Preparation of α - Mn_2O_3 and MnO from thermal decomposition of $MnCO_3$ and control of morphology. **Materials Letters**, v. 60, p. 53 – 56, 2006.

LIU, L. G.; LIN, C.C.; YANG, Y.J.; Formation of diamond by decarbonation of $MnCO_3$. **Solid State Communications**, v.118, p. 195 – 198, 2001.

LI, Z.; SHEN, X.; FENG, X.; WANG, P.; WU, Z. Non –isothermal kinetics studies on the thermal decomposition of zinc hydroxide carbonate. **Thermochimica Acta**, v.438 p. 102 -106, 2005.

MALAVOLTA E., **Manual de calagem e adubação das principais culturas**, São Paulo: Editora, 1987.

OLIVEIRA, E.C. **Introdução a Biologia Vegetal**, 2. ed, São Paulo: Editora da Universidade de São Paulo, 2003.

PAGNANELLI, F.; SAMBENEDETTO, C.; FURLANI, G.; VEGLIÒ F.; TORO, L.; Preparation and characterization of chemical manganese dioxide: Effect of the operating conditions. **Power Sources**, v.166, p.567 – 577, 2007.

PAPINI, C.J. Estudo Comparativo de Métodos de determinação do Tamanho de Partícula, 2003. Dissertação de mestrado, Instituto de Pesquisas Tecnológicas. São Paulo.

RODRIGUES, M.I.; IEMMA, A.F. **Planejamento de Experimentos e Otimização de Processos**, Campinas: Casa do Pão Editora, 2005.

SERNA, C. J.; WHITE, J. L.; HEM, S.L.; Factors Affecting Homogeneous Precipitation of Aluminum Hydroxide Gel , **J. Pharmaceutical Sci**, v. 67, p.1179, 1978.

SHAHEEN, W. M.; SELIM, M. M. Effect of thermal treatment on physicochemical properties of pure and mixed manganese carbonate and basic copper carbonate. **Thermochimica Acta**, v.322, p.117 – 128, 1998.

SIGOLI, F.A.; PIRES, A.M.; STUCHI, E.B.; JAFELICCI JR, M.; DAVOLOS, M.R. Morfologia e cristalinidade de hidroxicarbonato de zinco obtido via precipitação em solução homogênea: influência dos ânions cloreto e nitrato. **Química nova**, v.23, n.5, p. 627-631, 2000.

TAGLIAFERRO, G. V. **Estudo das variáveis de preparação do óxido de nióbio (v) hidratado para utilização em troca iônica**. Dissertação (Mestrado) – Faculdade de Engenharia Química de Lorena, Lorena-SP, 2003.

TAGLIAFERRO, G. V.; SILVA, G. L. J. P.; SILVA, M. L. C. P. Influência do agente precipitante na preparação de óxido de nióbio (v) hidratado pelo método da precipitação em solução homogênea. **Química Nova**, v 28, p.250-254, 2005.

TSUZUKI, T.; McCORMIK, P.G. ZnO nanoparticles synthesised by mechanochemical processing. **Scripta mater**. v.44, p.1731-1734, 2001.

UNESP. **Hidráulica e Irrigação**, Ilha Solteira-SP, Acessível: www.agr.feis.unesp.br, acesso em 19\05\05, 9h50min.

VIÉGAS, F., Rodriguez, O., **Citricultura brasileira**, Campinas: Editora Fundação Cargill, 1980.

VOGEL, A. I. **Análise Química Quantitativa**, 5° ed. Rio de Janeiro: Guanabara Koogan, 1992.

WANG, X., LI, Y., Hydrothermal reduction route to $\text{Mn}(\text{OH})_2$ and MnCO_3 nano crystals. **Materials Chemistry and Physics** v.82, p. 419 – 422, 2003.

WU, W., JIANG, Q., Preparation of nanocrystalline zinc carbonate and zinc oxide via solid-state reaction at room temperature. **Materials Letters**, v.60, p 2791 – 2794, 2006.

YANG, L. X., ZHU, Y.J., TONH, H., WANG, W.W., Submicrocubes and highly oriented assemblies of MnCO_3 synthesized by ultrasound agitation method and their thermal transformation to nanoporous Mn_2O_3 . **Ultrasonics Sonochemistry**, v.14 (2007) p. 259 – 265, 2007.

