



Serviço Público Federal  
Ministério da Educação  
**Fundação Universidade Federal de Mato Grosso do Sul**



**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA DOS MATERIAIS**

**Síntese e caracterizações estruturais, morfológicas e  
magnéticas de nanocristais de  $\text{FeMnO}_3$  através do método  
sol-gel**

**WESLEY JOSE MARIANO DE OLIVEIRA**

**Orientador:** Prof. Dr. John Carlos Mantilla Ochoa.

**INSTITUTO DE FÍSICA- INFI**

Cidade Universitária | Unidade 5 |

Fone 67 3345 7485

79070-900 | Campo Grande | MS

**WESLEY JOSE MARIANO DE OLIVEIRA**

**Síntese e caracterizações estruturais, morfológicas e magnéticas de  
nanocristais de  $\text{FeMnO}_3$  através do método sol-gel**

**Orientador:** Prof. Dr. John Carlos Mantilla Ochoa.

Dissertação de mestrado apresentada ao programa de Pós-Graduação em Ciência dos Materiais da Universidade Federal de Mato Grosso do Sul como parte dos requisitos necessários para obtenção do título de Mestre em Ciência dos Materiais.

Orientador Prof. Dr. John Carlos Mantilla Ochoa.

**CAMPO GRANDE**  
**Abril de 2025**



**Ata de Defesa de Dissertação**  
**Programa de Pós-Graduação em Ciência dos Materiais**  
**Mestrado**

Aos trinta dias do mês de abril do ano de dois mil e vinte e cinco, às nove horas e trinta minutos, na Videoconferência, da Fundação Universidade Federal de Mato Grosso do Sul, reuniu-se a Banca Examinadora composta pelos membros: John Carlos Mantilla Ochoa (UFMS), Alexandre Silva Santos (UNB) e Diogo Duarte dos Reis (UFMS), sob a presidência do primeiro, para julgar o trabalho do aluno: **WESLEY JOSE MARIANO DE OLIVEIRA**, CPF \*\*\*.470.321-\*\*, do Programa de Pós-Graduação em Ciência dos Materiais, Curso de Mestrado, da Fundação Universidade Federal de Mato Grosso do Sul, apresentado sob o título "**Síntese caracterização estrutural e magnética do sistema FeMnO3 sintetizado pelo método Sol-gel**" e orientação de John Carlos Mantilla Ochoa. O presidente da Banca Examinadora declarou abertos os trabalhos e agradeceu a presença de todos os Membros. A seguir, concedeu a palavra ao aluno que expôs sua Dissertação. Terminada a exposição, os senhores membros da Banca Examinadora iniciaram as arguições. Terminadas as arguições, o presidente da Banca Examinadora fez suas considerações. A seguir, a Banca Examinadora reuniu-se para avaliação, e após, emitiu parecer expresso conforme segue:

**EXAMINADOR**

Dr. John Carlos Mantilla Ochoa (Interno)

Documento assinado digitalmente  
**gov.br** JOHN CARLOS MANTILLA OCHOA  
Data: 30/04/2025 17:38:53-0300  
Verifique em <https://validar.itl.gov.br>

**AVALIAÇÃO**

Aprovado

Dr. Alexandre Silva Santos (Externo)

Documento assinado digitalmente  
**gov.br** ALEXANDRE SILVA SANTOS  
Data: 30/04/2025 16:01:42-0300  
Verifique em <https://validar.itl.gov.br>

Aprovado

Dr. Cicero Rafael Cena da Silva (Interno) (Suplente)

Documento assinado digitalmente  
**gov.br** DIOGO DUARTE DOS REIS  
Data: 30/04/2025 13:04:31-0300  
Verifique em <https://validar.itl.gov.br>

Dr. Diogo Duarte dos Reis (Interno)

Aprovado

Dr. Emanuel Jose Ferreira da Conceicao (Externo) (Suplente)

**RESULTADO FINAL:**

Aprovação

Aprovação com revisão

Reprovação

**OBSERVAÇÕES:**

Nada mais havendo a ser tratado, o Presidente declarou a sessão encerrada e agradeceu a todos pela presença.

**Assinaturas:**

Documento assinado digitalmente  
**gov.br** JOHN CARLOS MANTILLA OCHOA  
Data: 30/04/2025 17:44:01-0300  
Verifique em <https://validar.itl.gov.br>

Presidente da Banca Examinadora

Documento assinado digitalmente  
**gov.br** WESLEY JOSE MARIANO DE OLIVEIRA  
Data: 01/05/2025 20:14:25-0300  
Verifique em <https://validar.itl.gov.br>

Aluno

**INSTITUTO DE FÍSICA- INFI**

Cidade Universitária | Unidade 5 |

Fone 67 3345 7485

79070-900 | Campo Grande | MS

Aos meus pais, dedico este trabalho. Foi um dia de grande importância, mais um objetivo concluído em minha vida. Serei eternamente grato pela pessoa que me tornei. Ainda não cheguei ao meu objetivo, mas sei que estou no caminho certo.

## **Agradecimentos**

Agradeço primeiramente a Deus e a espiritualidade pelo processo desenvolvido até aqui, por vários motivos foram muitas pausas e vários recomeços e cada um deles foi um aprendizado novo.

Agradeço imensamente ao meu orientador professor Dr. John Mantilla, pelo apoio e paciência, foram muitos desafios e sempre pude contar com o seu apoio e direcionamento em todos os momentos deste desenvolvimento, sem este não teria conseguido, agradeço também a professora Ana Gomez por todo apoio e conhecimento durante esse projeto.

A minha esposa Iraci Mariano toda gratidão, agradeço o apoio, incentivo e compreensão com o tempo que fiquei longe direcionado aos meus estudos.

A minha Mãe Sra. Aparecida devo a minha vida a cada joelho no chão em oração em todos os momentos de dificuldade e incentivo a não desistir nunca, meu pai Paulo obrigado pelo apoio, agradeço toda a minha família que sempre torceu pelo meu sucesso.

Agradeço toda a equipe da Universidade Federal do Mato Grosso do Sul, Instituto de Física pelo apoio principalmente a equipe dos laboratórios e os professores envolvidos. Estendo o reconhecimento ao órgão de fomento Capes.

A equipe da Universidade de Brasília meus sinceros agradecimentos pelo aprendizado, professor José Coaquira, professor Sebastiao da Silva, professor Alexandre Santos, professor Emanuel Ferreira Conceição e toda equipe do Instituto de Física - UNB.

A todos que participaram direta ou indiretamente e não foram mencionados aqui, meus sinceros agradecimentos.

*“ Ap3s tantas batalhas perdidas, daqui para frente s3o lhe resta a vit3ria...”  
(Aparecida Mariano de Oliveira, minha m3e).*

## RESUMO

A versatilidade dos materiais nanoestruturado têm impulsionado a pesquisa em diversas áreas tecnológicas. Neste cenário, o composto  $\text{FeMnO}_3$  se destaca por suas promissoras aplicações em materiais superparamagnéticos, catálise de oxidação e termistores, além de seu potencial para sensores e baterias de íons de lítio. Com o objetivo de explorar essas características, o  $\text{FeMnO}_3$  foi sintetizado na forma de nanocomposto utilizando o método sol-gel pela rota Pechini. A síntese foi realizada em solução aquosa e baixa temperatura, isso assegurou um processo seguro e eficaz. A estequiometria bem definida utilizada na síntese corroborou para a confirmação da formação do composto. As propriedades do material foram sistematicamente investigadas, permitindo a determinação precisa de sua composição e a avaliação de suas propriedades por meio de um conjunto de técnicas de caracterização complementares. A espectroscopia Mössbauer e o refinamento Rietveld dos dados de difração de raios X indicaram uma predominância de bixbyite ( $\text{Fe}_{0,25}\text{Mn}_{0,75}$ ) $_2\text{O}_3$ , com uma proporção de 94%, além de uma fase minoritária de hematita (6%). Em microscopia eletrônica de transmissão e espectroscopia Raman, as fases  $\text{FeMnO}_3$  e hematita foram confirmadas. As medidas magnéticas indicaram uma transição paramagnética-ferrimagnética na fase majoritária. As informações obtidas por ressonância magnética mostraram um comportamento de vidro de spin na superfície, onde foi evidenciada uma transição do comportamento paramagnético para o comportamento de vidro de spin no sistema das nanopartículas de ( $\text{Fe}_{0,25}\text{Mn}_{0,75}$ ) $_2\text{O}_3$ . A espectroscopia UV-Vis apresentou um resultado compatível com o perfil de um material semicondutor, mostrando um gap de banda de aproximadamente 2,87 eV.

## ABSTRACT

The versatility of nanostructured materials has driven research in various technological fields. In this scenario, the  $\text{FeMnO}_3$  compound stands out for its promising applications in superparamagnetic materials, oxidation catalysis, and thermistors, in addition to its potential for sensors and lithium-ion batteries. With the aim of exploring these characteristics,  $\text{FeMnO}_3$  was synthesized as a nanocomposite using the sol-gel method via the Pechini route. The synthesis was carried out in an aqueous solution and at low temperature, which ensured a safe and effective process. The well-defined stoichiometry employed in the synthesis corroborated the confirmation of the compound's formation. The material's properties were systematically investigated, allowing for the precise determination of its composition and the evaluation of its properties through a set of complementary characterization techniques. Mössbauer spectroscopy and Rietveld refinement of X-ray diffraction data indicated a predominance of bixbyite ( $\text{Fe}_{0.25}\text{Mn}_{0.75}$ ) $_2\text{O}_3$ , with a proportion of 94%, in addition to a minor hematite phase (6%). Both  $\text{FeMnO}_3$  and hematite phases were confirmed by transmission electron microscopy and Raman spectroscopy. Magnetic measurements indicated a paramagnetic-ferrimagnetic transition in the major phase. Information obtained by magnetic resonance showed spin glass behavior on the surface, where a transition from paramagnetic to spin glass behavior was evidenced in the ( $\text{Fe}_{0.25}\text{Mn}_{0.75}$ ) $_2\text{O}_3$  nanoparticle system. UV-Vis spectroscopy yielded a result consistent with a semiconductor material profile, showing a band gap of approximately 2.87 eV.

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1- Reagentes utilizados para síntese dos materiais cerâmicos  $\text{FeMnO}_3$  \_\_\_\_ 32

Tabela 2 - Lista de parâmetros hiperfinos obtidos a partir dos ajustes dos espectros Mössbauer. \_\_\_\_\_ 53

Tabela 3 - Parâmetros estruturais e estatísticos obtidos a partir do refinamento Rietveld do DRX. \_\_\_\_\_ 56

## LISTA DE FIGURAS

<b>FIGURA 1</b> - (A) REPRESENTAÇÃO DA PEROVSKITA COMPOSTA POR UMA ESTRUTURA TRIDIMENSIONAL DO OCTAEDRO, (B) REPRESENTAÇÃO DA DISTORÇÃO DO OCTAEDRO _____	18
<b>FIGURA 2</b> - SUSCEPTIBILIDADE MAGNÉTICA EM FUNÇÃO DA TEMPERATURA . (B) ORIENTAÇÃO ALEATÓRIA DOS MOMENTOS MAGNÉTICOS _____	25
<b>FIGURA 3</b> - DIVISÃO EM DOMÍNIOS DO MATERIAL, MOSTRA ONDE HÁ UM ALINHAMENTO DOS MOMENTOS MAGNÉTICOS NA MESMA DIREÇÃO _____	26
<b>FIGURA 4</b> - SUSCEPTIBILIDADE MAGNÉTICA EM FUNÇÃO DA TEMPERATURA PARA UM SISTEMA COM COMPORTAMENTO FERRIMAGNÉTICO, (B) ORIENTAÇÃO DOS MOMENTOS MAGNÉTICOS _____	27
<b>FIGURA 5</b> - CURVA DE MAGNETIZAÇÃO EM FUNÇÃO DE UM CAMPO PARA MATERIAIS DIAMAGNÉTICOS, PARAMAGNÉTICOS E FERROMAGNÉTICOS _____	28
<b>FIGURA 6</b> - MECANISMO DE SÍNTESE DO MÉTODO DE PECHINI _____	29
<b>FIGURA 7</b> - METODOLOGIA DE SÍNTESE _____	31
<b>FIGURA 8</b> - INÍCIO DO PROCESSO DE SÍNTESE(A), SECAGEM DO COMPOSTO (B) E PROCESSO DE CALCINAÇÃO FEMNO <sub>3</sub> _____	33
<b>FIGURA 9</b> - NÍVEIS DE ENERGIA DO <sup>57</sup> FE _____	35
<b>FIGURA 10</b> - ESQUEMA DAS INTERAÇÕES MAGNÉTICAS: A) DESLOCAMENTO ISOMÉRICO, B) DESDOBRAMENTO QUADROPOLAR C) DESDOBRAMENTO MAGNÉTICO _____	36
<b>FIGURA 11</b> - DESLOCAMENTO DOS NÍVEIS NUCELARES DEVIDO À INTERAÇÃO MONOPOLAR ELÉTRICA _____	37
<b>FIGURA 12</b> - DESLOCAMENTO DOS NÍVEIS NUCLEARES DEVIDO À INTERAÇÃO QUADROPOLAR ELÉTRICA _____	38

<b>FIGURA 13</b> - DESDOBRAMENTO DOS NÍVEIS NUCLEARES DEVIDO À INTERAÇÃO MAGNÉTICA _____	39
<b>FIGURA 14</b> - RELAÇÃO ENTRE O ÂNGULO DE BRAGG ( $\theta$ ) E O ÂNGULO DE DIFRAÇÃO MEDIDO EXPERIMENTALMENTE _____	40
<b>FIGURA 15</b> - GEOMETRIA PARA DIFRAÇÃO DA RADIAÇÃO X _____	41
<b>FIGURA 16</b> - DEMONSTRAÇÃO DO GRÁFICO DE RIETVELD _____	42
<b>FIGURA 17</b> - PROJEÇÃO DE VÁRIAS ESPÉCIES MICROESTRUTURAIS _____	43
<b>FIGURA 18</b> - TIPOS CARACTERÍSTICOS DE FIGURAS DE DIFRAÇÃO: A) REGIÃO MONOCRISTALINA; B) REGIÃO POLICRISTALINA; C) REGIÃO AMORFA _____	43
<b>FIGURA 19</b> - DEMONSTRAÇÃO ESQUEMA GERAL DOS POSSÍVEIS PROCESSOS DE ESPALHAMENTO _____	45
<b>FIGURA 20</b> - ESQUEMA DE UM MAGNETÔMETRO SQUID _____	46
<b>FIGURA 21</b> - DISPOSITIVO SUPERCONDUTOR DE INTERFERÊNCIA QUÂNTICA (SQUID). _____	47
<b>FIGURA 22</b> - O DESDOBRAMENTO DOS NÍVEIS DE ENERGIA E A TRANSIÇÃO DEVIDO AO FENÔMENO DA RESSONÂNCIA DO SPIN ELETRÔNICO _____	48
<b>FIGURA 23</b> - ESPECTRO SIMPLES EPR _____	49
<b>FIGURA 24</b> - OS AJUSTES DE $^{57}\text{Fe}$ DO ESPECTRO MÖSSBAUER DA AMOSTRA SINTETIZADA _____	52
<b>FIGURA 25</b> - PADRÃO DE DRX À TEMPERATURA AMBIENTE DA AMOSTRA _____	55
<b>FIGURA 26</b> - (A) E (B) IMAGENS TEM DA AMOSTRA SINTETIZADA (BARRA DE ESCALA EM NM). (C) IMAGEM HRTEM DA AMOSTRA SINTETIZADA COM A ZONA 1 E A ZONA 3 REFERENTES À DISTÂNCIA INTERPLANAR DA FASE $\text{FeMnO}_3$ , (D) PADRÃO SAD PARA A AMOSTRA (BARRA DE ESCALA EM NM). (E) MOSTRA O ESPECTRO EDX _____	57

<b>FIGURA 27</b> - ESPECTRO RAMAN DA AMOSTRA SINTETIZADA	59
<b>FIGURA 28</b> - LAÇOS DE HISTERESE DE MAGNETIZAÇÃO EM TORNO DE $\pm 70$ KOE OBTIDOS (A) A 300 K (B) A 5 K (NOTA-SE A COERCIVIDADE E A HISTERESE MAGNÉTICA NA GAMA DE CAMPOS BAIXOS)	61
<b>FIGURA 29</b> - DEPENDÊNCIA DA TEMPERATURA DOS TRAÇOS POR ZERO-FIELD-COOLED (ZFC) E FIELD-COOLED (FC)	62
<b>FIGURA 30</b> - ESPECTROS DE MR DE BANDA X, REPRESENTANDO A PRIMEIRA DERIVADA DA ABSORÇÃO	63
<b>FIGURA 31</b> - VALORES DA LARGURA DE LINHA DE RESSONÂNCIA MAGNÉTICA EM FUNÇÃO DA TEMPERATURA	64
<b>FIGURA 32</b> - GRÁFICO DE ESPECTROSCOPIA UV-VIS COM BAND-GAP.	65

## INDICE

1. INTRODUÇÃO .....	15
2. REVISÃO BIBLIOGRAFICA.....	17
2.1. ÓXIDOS TIPO PEROVSKITAS.....	17
2.2. ÓXIDO DE FERRO E MANGANÊS III - $\text{FeMnO}_3$ .....	19
2.3. MAGNETISMO.....	20
3. MATERIAIS MAGNÉTICOS.....	21
3.1. TIPO DE COMPORTAMENTO MAGNÉTICO.....	22
3.1.1. DIAMAGNETISMO.....	23
3.1.2. PARAMAGNETISMO.....	24
3.1.3. FERROMAGNETISMO.....	25
3.1.4. FERRIMAGNETISMO.....	26
3.1.5. ANTIFERROMAGNETISMO.....	27
3.2. MAGNETISMO EM COMPOSTO DE FERRO III.....	28
4. MÉTODO SOL-GEL.....	29
5. METODOLOGIA E MATERIAIS UTILIZADOS.....	31
5.1. REAGENTES UTILIZADOS.....	32
5.2. SÍNTESE DAS AMOSTRAS.....	32
6. TÉCNICAS EXPERIMENTAIS.....	34
6.1. ESPECTROSCOPIA MÖSSBAUER.....	34
6.1.1. DESLOCAMENTO ISOMÉRICO.....	36
6.1.2. DESDOBRAMENTO QUADRUPOLAR ELÉTRICO.....	37

6.1.3. DESLOCAMENTO ZEEMAN .....	38
6.2. DIFRAÇÃO DE RAIOS-X .....	39
6.2.1. REFINAMENTO RIETVELD .....	41
6.3. MET – MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE TRANSMISSÃO.....	42
6.4. ESPECTROSCOPIA RAMAN .....	44
6.5. MEDIDAS MAGNÉTICAS - MAGNETÔMETRO SQUID .....	45
6.6. EPR - RESSONÂNCIA PARAMAGNÉTICA ELETRÔNICA .....	47
6.7. UV-VIS .....	50
7. RESULTADOS E DISCUSSÕES .....	51
7.1. ESPECTROSCOPIA MÖSSBAUER .....	51
7.2. DIFRAÇÃO DE RAIOS X – DRX.....	54
7.3. MET – MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE TRANSMISSÃO.....	56
7.4. ESPECTROSCOPIA RAMAN .....	58
7.5. MEDIDA MAGNÉTICAS.....	59
7.6. EPR - RESSONÂNCIA PARAMAGNÉTICA ELETRÔNICA .....	63
7.7. ESPECTROSCOPIA UV-VIS .....	65
8. CONCLUSÃO.....	67
9. ANEXOS .....	69
10. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	70

## 1. INTRODUÇÃO

A nanociência é um dos campos mais promissores nos últimos anos, uma vez que, envolve várias áreas da ciência e engenharia. Os materiais nanométricos têm características únicas que podem ser adequadas a uma infinidade de aplicações. Para analisá-los deve-se considerar a definição do termo nanomaterial. Um material pode ser denominado como nano, se uma de suas dimensões lineares for inferior a  $100\text{ nm}$  ( $1\text{ nm} = 10^{-9}\text{ m}$ ) [1].

Quando partículas ou cristalitos de um determinado material se apresentam na escala nanométrica, frequentemente exibem propriedades distintas daquelas observadas em seus correspondentes materiais macroscópicos. A literatura apresenta diversos exemplos de como as dimensões do material podem afetar suas propriedades magnéticas, ópticas, elétricas, térmicas e químicas [1].

Conseqüentemente, essas propriedades singulares têm despertado grande interesse nas áreas de eletrônica, geração de energia, medicina e farmacêutica [2].

Outro fator que pode afetar as propriedades dos compostos é o método de sua síntese, portanto, os estudos desses materiais precisam levar em consideração a metodologia utilizada, buscando ser o mais simples, rápido, barato e que permite alta precisão, reprodutibilidade e resultados confiáveis. Vários métodos são aplicados para produzir cerâmicas magnéticas, dentre os quais destacamos o método sol-gel.

O  $\text{FeMnO}_3$  tem sido aplicado como possuem aplicações importantes como materiais superparamagnéticos, catálise de oxidação, termistores de coeficiente de temperatura negativo (NTC-T)[3]. As propriedades do  $\text{FeMnO}_3$  são descritas como ferrimagnético à temperatura ambiente seguido de um antiferromagnético ordenando abaixo de  $36\text{ K}$  [4].

As ligas metálicas comumente constituídas por um elemento terra-rara e um metal de transição têm despertado grande interesse científico. O interesse se deve ao fato desses materiais possuírem propriedades magnéticas que os tornam indicados para a produção de ímãs permanentes de alto desempenho. Há muitos compostos diferentes que podem ser formados pela combinação de elementos terra-rara e metais de transição 3d (Mn, Fe, Co e Ni). Sistemas como esses podem apresentar simultaneamente a elevada magnetização e forte anisotropia magnetocristalina das

terras raras e a força de acoplamento magnético proveniente dos metais de transição 3d [5-6].

Óxidos com estrutura tipo perovskita, o termo vem do mineral titanato de cálcio ( $\text{CaTiO}_3$ ) com uma estrutura cristalina específica, e o termo também é utilizado para se referir a um grande número de compostos, sua fórmula geral é  $\text{ABO}_3$ , em que A e B são cátions e C é um ânion, o qual geralmente é o íon óxido  $\text{O}^{2-}$ [8].

Normalmente, as perovskitas são ilustradas como uma estrutura cúbica ideal. No entanto, quando apresenta uma pequena distorção, ocorre variações na simetria, assim, a estabilidade cristalográfica das perovskitas e suas estruturas depende do fator de tolerância, proposto por Goldschmidt para medir desvios do padrão ideal de estruturas cúbicas [7].

Nesse trabalho o óxido misto de ferro e manganês ( $\text{FeMnO}_3$ ), foi sintetizado pelo método sol-gel. Este tem sido utilizado com sucesso para a obtenção de uma ampla gama de materiais cerâmicos, pois inclui etapas de baixo custo, permite melhor controle da estequiometria e temperaturas de síntese mais baixas, além de ser capaz de trabalhar em solução aquosa e não necessitar de cuidados especiais com a atmosfera.

## 2. REVISÃO BIBLIOGRAFICA

### 2.1. Óxidos tipo Perovskitas.

Os óxidos tipo perovskita são sólidos cristalinos com a fórmula estrutural  $ABO_3$ . Na natureza, foi encontrado pela primeira vez como titanato de cálcio ( $CaTiO_3$ ) [8], foi descoberto por Gustav Rouse em 1839 e recebeu o nome do mineralogista russo Conde Lev Alexevich Von Perovski [9], e por isso o nome Perovskita. Em 1926, o químico e mineralogista Goldschmidt obteve a primeira perovskita sintética na Universidade de Oslo, a partir da qual o termo perovskita descreve uma nova classe de combinações de diferentes cátions de acordo com a mesma estequiometria geral.

Goldschmidt definiu o padrão ideal para uma estrutura cúbica [7], no qual ele propôs um coeficiente de tolerância ( $t$ ) usado para classificar o desvio do padrão ideal de uma estrutura cúbica do tipo perovskita,  $t$  é um número adimensional calculado a partir da razão dos raios iônicos, de acordo com a equação 1:

$$t = \frac{r_a + r_o}{\sqrt{2} (r_b + r_o)} \quad (\text{Eq. 1})$$

Em que  $r_a$ ,  $r_b$  e  $r_o$  são os raios iônicos de A, B, e O, respectivamente. Geometricamente, em uma estrutura de perovskita cúbica ideal onde os átomos se tocam perfeitamente, e esse fator é calculado a partir das distâncias interatômicas A-O e B-O, definidas, respectivamente, segundo as equações 2 e 3:

$$(r_a + r_o) = \frac{a}{\sqrt{2}} \quad (\text{Eq. 2})$$

$$(r_o + r_b) = \frac{a}{2} \quad (\text{Eq. 3})$$

em que  $a$  corresponde ao parâmetro de célula unitária cúbica.

A estrutura ideal de uma perovskita é representada por uma estrutura cristalina. O cátion A está nos vértices da célula unitária com o número de coordenação a 12 íons de oxigênio; cátion B, é geralmente menor e está localizado no centro da estrutura e está coordenado a 6 íons de oxigênio nos quais compartilham

seus vértices formando o octaedro, conforme apresentado na figura 1(a) e suas distorções na figura 1(b)[10].

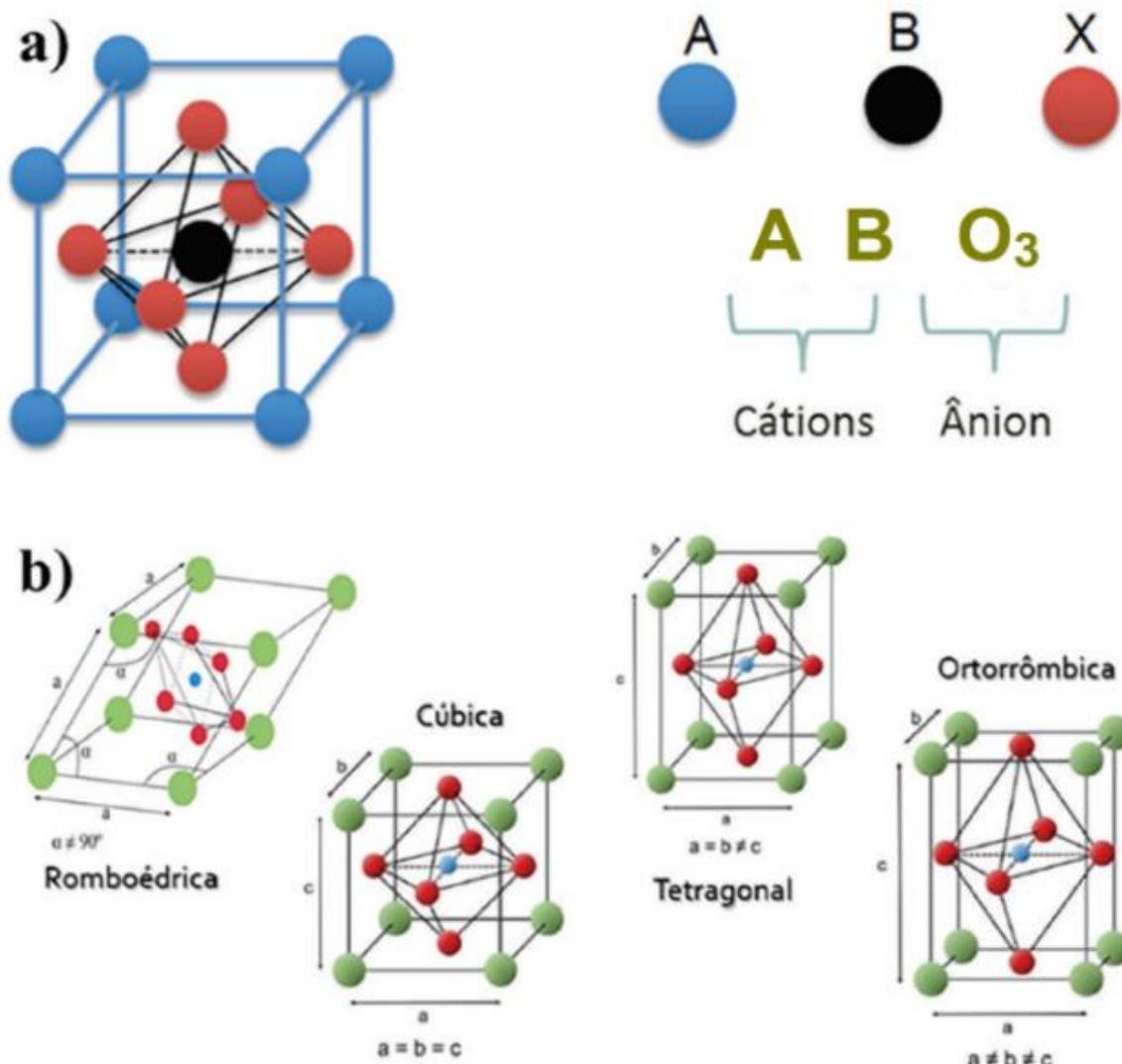


Figura 1- (a) Representação da perovskita composta por uma estrutura tridimensional do octaedro, (b) Representação da distorção do octaedro, Fonte: Adaptado.[10].

Quando o valor de  $t$  é igual a 1, o padrão de empacotamento é dito ideal, e corresponde ao ponto em que os cátions e ânions estão em contato perfeito entre si e todas as distâncias A-O são iguais a  $\sqrt{2}$  das distâncias B-O. Quando  $t > 1$  há um espaço no sítio B permitindo que os íons nessa posição tenham espaço e possam se mover dentro do octaedro.

Considerando o comprimento de ligação aproximado da soma dos dois raios iônicos, o valor  $t$  de uma perovskita ideal deve ser 1,0. No entanto, experimentalmente, Goldschmidt descobriu que o valor  $t$  da maioria das perovskitas cúbicas está entre 0,8

e 1, e que as perovskitas que apresentam distorção ocorrem em alguns pontos da faixa de  $t$ , em que;  $t$  é maior que 1 é hexagonal, 0,71 a 0,8 ortorrômbica ou romboédrica e tetragonal menor que 0,71.

Assim o fator de tolerância, o fator octaédrico ( $Fo$ ) também é de extrema importância para entendimento sobre a estrutura desses materiais, o fator octaédrico é definido por  $Fo = r_b/r_o$ . O efeito gerado na inclinação do octaedro provoca a mudança na distância A – O e altera o número de coordenação do sítio A, enquanto a coordenação do sítio B pouco sofre alteração. A figura 1(b) ilustra as alterações que podem ocorrer nas estruturas cristalinas, a estrutura cúbica ideal pode se transformar em outra estrutura (romboédrica, ortorrômbica ou tetragonal) através das inclinações octaédricas B-O a partir das trocas de ânions ou cátions na estrutura, a diferença no tamanho dos raios iônicos causa distorção da rede causando uma mudança na simetria [11].

No entanto outro fator que deve ser levado em consideração para a formação das perovskitas é a carga eletroneutralidade para manter o equilíbrio, portanto o produto da adição das cargas de íons A e B deve ser equivalente à carga total dos íons de oxigênio, uma distribuição apropriada da carga deve ser obtida nas formas de  $A^1+B^5+O_3$ ,  $A^4+B^2+O_3$  ou  $A^3+B^3+O_3$  [12].

## 2.2. Óxido de ferro e manganês III - $FeMnO_3$ .

São conhecidos como óxidos de ferro os compostos que são formados pelo elemento químico Ferro (Fe) ligado com oxigênio (O), gerando uma grande variedade de compostos.

Os óxidos de ferro consistem em arranjos de ânions (normalmente hexagonais ou cúbicos) nos quais os interstícios são parcialmente preenchidos com Fe divalentes ou trivalentes. Óxidos de metais de transição, como óxido de manganês, óxido de zinco, óxido de cobalto usados como material anódico em baterias, são mais acessíveis e mais resistentes do que outros materiais [13]. O óxido  $FeMnO_3$  apresenta excelentes propriedades para aplicação no campo de materiais magnéticos, sensores e baterias de íons de lítio [14], pode ser encontrado na natureza na forma do mineral bixbyite e podendo apresentar a estrutura do tipo perovskita.

Em estudos aplicados, a investigação do ( $\text{FeMnO}_3$ ) mostrou bons resultados como sensor capacitivo e promissor para aplicação em monitoramento de umidade [15], particularmente, a facilidade das sínteses e a possibilidade de controlar e manipular os materiais na escala atômica pode prover uma versatilidade única. Além disso, os óxidos de ferro são quimicamente inertes e biocompatíveis, apresentando imenso potencial em aplicações biotecnológicas

## **2.3. MAGNETISMO**

### **2.3.1. Conceitos básicos**

Os materiais podem ser classificados de acordo com a sua interação com um campo magnético externo. Todos os materiais exibem características magnéticas, mas somente quando estão na presença de um campo magnético externo é que se pode classificá-los de acordo com os tipos de interação e alinhamento entre os seus momentos de dipolo magnéticos. Os principais tipos de comportamento magnético são o diamagnetismo, o paramagnetismo, o ferromagnetismo, antiferromagnetismo e o ferrimagnetismo [16].

Os primeiros registros de materiais magnéticos datam de aproximadamente três mil anos atrás. Os chineses já utilizavam as propriedades magnéticas de materiais para fabricar bússolas há dois milênios. No início do século XIX Oersted descreveu a relação entre o magnetismo e a eletricidade. Ele observou que a direção de uma corrente elétrica em um fio mudava a orientação de uma bússola.

Vários outros trabalhos foram desenvolvidos até culminar com as equações de Maxwell que descreve o comportamento dos campos magnéticos e elétricos e suas interações com a matéria.

No final do século XIX, as descobertas sobre o funcionamento das propriedades elétricas e magnéticas impulsionaram o desenvolvimento de motores elétricos, geradores e transformadores culminando com uma revolução tecnológica.

O magnetismo é uma propriedade de todos os materiais, ou seja, todos os materiais apresentam alguma propriedade magnética seja ele, sólido, líquido ou gás[17].

### 3. MATERIAIS MAGNÉTICOS

Toda a matéria é essencialmente composta de átomos, que por sua vez são compostos de elétrons que se movem ao redor do núcleo. As cargas em movimento criam um campo magnético, então as propriedades magnéticas são derivadas da estrutura eletrônica do átomo. Existem dois tipos de movimento para elétrons, orbital e spin, e para cada um a um momento magnético de ligação. Esses momentos magnéticos estão relacionados com os momentos angulares dos elétrons desemparelhados [18].

A componente orbital do momento magnético pode ser facilmente compreendida pela analogia de uma órbita com um circuito elétrico. Assim, uma corrente  $I$  passa por uma espira de área  $A$  terá um momento magnético igual a  $\vec{m} = I \vec{A}$ .

Além do momento magnético orbital, o elétron também possui um momento angular intrínseco, ou spin. O momento magnético associado a cada forma de movimento do elétron é uma grandeza vetorial, paralela ao eixo de rotação do spin e perpendicular à órbita. Os dipolos magnéticos podem ser vistos como pequenos ímãs com polos norte e sul. Assim, dipolos de igual magnitude tendem a anular seu efeito se estiver alinhado de maneira antiparalela e somar se estiver alinhado paralelamente.

Podemos descrever um corpo que é magnetizado por seu momento magnético com a equação 4.

$$\vec{m} = \vec{M} \vec{V} \quad (\text{Eq. 4})$$

onde  $\vec{M}$  é a magnetização e  $\vec{V}$  é o volume do corpo [19-21].

Quando um material é exposto a um campo magnético externo, seu momento magnético contribui para a resposta do campo magnético aplicado, conhecido como indução magnética. As propriedades indutivas se resumem a duas contribuições; um é devido ao campo magnético externo em  $H$ , e o outro é devido à magnetização do material. Na linguagem matemática, a indução magnética é representada pela equação 5:

$$\vec{B} = \mu_0 (\vec{H} + \vec{M}) \quad (\text{Eq. 5})$$

Onde  $\mu_0$  é a permeabilidade magnética no vácuo.

Quando um campo magnético externo está presente, os momentos magnéticos dentro do material tendem a se alinhar na direção do campo aplicado, quando isso acontece dizemos que o material ficou magnetizado. A magnetização de uma amostra é definida como a soma de todos os momentos magnéticos por unidade de volume ( $v$ ), mostrada na equação 6.

$$\vec{M} = \frac{1}{v} \sum_i \vec{\mu}_i \quad (\text{Eq. 6})$$

A susceptibilidade magnética é uma grandeza que mensura a capacidade de magnetização que um material tem em relação a um campo aplicado, é definido pela Equação 7:

$$X = \vec{M} / \vec{H} \quad (\text{Eq. 7})$$

onde  $\vec{M}$  é a magnetização e  $X$  é a susceptibilidade (adimensional).

Os materiais podem ser classificados de acordo com sua susceptibilidade. As substâncias que apresentam susceptibilidade magnética negativa ( $x < 0$ ) podem ser classificadas como diamagnéticos, e os que apresentam susceptibilidade positiva ( $x > 0$ ) podem ser classificados como paramagnéticos, ferromagnéticos ou ferrimagnéticos [19].

### 3.1. Tipo de comportamento magnético

Todos os materiais apresentam algum tipo de comportamento magnético, a aplicação do campo magnético externo permite que os materiais sejam classificados de acordo com seus padrões de interação e alinhamento de momentos magnéticos. Materiais magnéticos são materiais com momento magnético permanente, têm uma ordem espontânea de longo alcance [22].

Uma amostra de material magnético é tipicamente formada a partir de pequenas regiões ordenadas chamadas domínios, dentro dessas sub-regiões as magnetizações apontam na mesma direção, variando entre os domínios. A aplicação

de um campo magnético externo altera a estrutura de domínios, mas o valor da magnetização em cada domínio permanece quase inalterado.

Os materiais magnéticos podem ser classificados pelo tipo magnético em três grupos principais: ferromagnéticos, ferrimagnéticos e antiferromagnéticos. Os prefixos que nomeiam esses diferentes comportamentos referem-se à natureza das interações entre os dipolos magnéticos no material.

O diamagnetismo e o paramagnetismo são outras formas de comportamento magnético que ocorrem nos materiais, porém, essas manifestações só aparecem na presença de um campo magnético externo. Materiais que exibem magnetização espontânea abaixo de sua temperatura de desordenamento magnético são chamados de ferromagnéticos e ferrimagnéticos. Ainda existem materiais ordenados que não apresentam magnetização espontânea, são chamados de antiferromagnéticos[19-22].

### 3.1.1. Diamagnetismo

O diamagnetismo é uma propriedade comum a todos os materiais. A contribuição diamagnética vem dos elétrons emparelhados, por isso, na maioria dos casos, esta contribuição é muito pequena. O diamagnetismo é resultado do efeito de um campo magnético variável sobre os elétrons, de acordo com a lei de Lenz. Assim, quando há uma variação no fluxo magnético dentro da região de corrente circular formada pelo movimento dos elétrons das camadas preenchidas de um átomo, um campo magnético na direção oposta à variação do campo original será induzido [19].

A mudança no momento magnético é ocasionada por um torque que provoca uma variação no momento angular orbital dos elétrons fazendo-os precessionar em torno da direção do campo com uma frequência conhecida como *frequência de Larmor*. Este momento diamagnético persistirá enquanto houver campo aplicado. Materiais diamagnéticos são repelidos pelo campo magnético e não possuem momento permanente, uma vez que ele desaparece na ausência de um campo externo. Um tipo importante de diamagnetismo é a supercondutividade [19].

Para  $N$  átomos por unidade de volume, cada um contendo  $i$  elétrons com distância quadrática média do elétron ao campo de  $\langle r_i^2 \rangle$ , temos, para a susceptibilidade magnética, equação 8:

$$\chi = -\frac{N\mu_0 e^2}{6m_e} \sum_{i=1}^N \langle r_i^2 \rangle \quad (\text{Eq. 8})$$

onde  $e$  é a carga do elétron e  $m_e$  é a massa do elétron. Esta última fórmula é conhecida como a fórmula de Langevin para o diamagnetismo. Perceba que, para o diamagnetismo, a susceptibilidade é sempre negativa [19].

A susceptibilidade magnética dos diamagnéticos está na faixa ( $10^{-6}$  a  $10^{-5}$ ) e não sofre alteração com a temperatura. Muitos materiais podem apresentar diamagnetismo, incluindo moléculas diatômicas, compostos orgânicos, gases inertes e vários sais e íons metálicos e não metálicos [21].

### 3.1.2. Paramagnetismo

Materiais paramagnéticos possuem dipolos magnéticos permanentes, mas sem magnetização, ou seja, dipolos adjacentes que não interagem entre si e são orientados aleatoriamente, na presença de um campo magnético externo eles se alinham na direção e sentido do campo [21]. Assim como o diamagnetismo, é uma forma muito fraca de magnetismo, exibindo valores de susceptibilidade na faixa ( $10^{-5}$  a  $10^{-3}$ ) e a susceptibilidade desses materiais diminui com o aumento da temperatura. Exemplos de materiais paramagnéticos incluem certos gases diatômicos como  $O_2$  e  $NO$ , certos metais de transição como cromo, terras raras e seus sais e óxidos. A remoção do campo magnético externo faz com que o material perca suas propriedades magnéticas. O resultado do alinhamento na direção do campo é apenas parcial. A tendência de alinhar os momentos magnéticos é oposta na agitação térmica, ou seja, um aumento na temperatura aumenta dos efeitos da distribuição aleatória dos momentos magnéticos, então a susceptibilidade Magnética é dependente da temperatura, diminuindo quando ela aumenta, como pode ser verificado na figura 2:

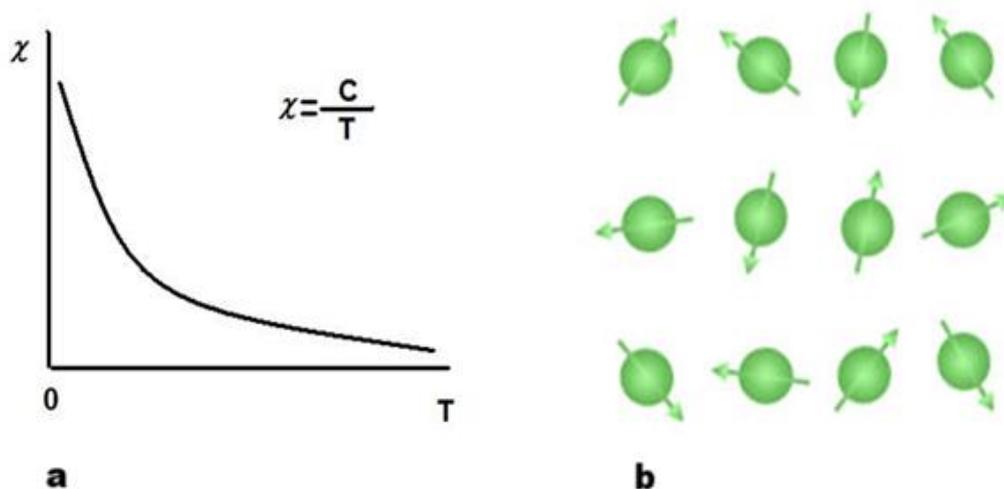


Figura 2 - Susceptibilidade magnética em função da temperatura para sistemas com comportamento paramagnético regido pela lei de Curie. (b) Orientação aleatória dos momentos magnéticos[20].

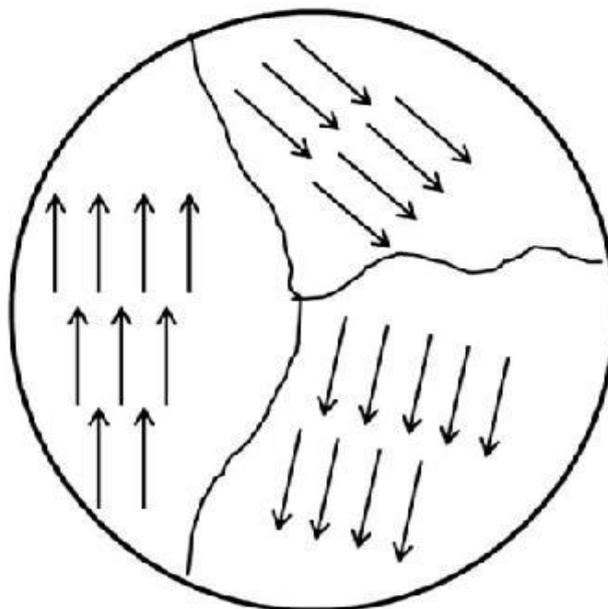
Embora a aplicação de um campo provoque um efeito de orientação dos dipolos magnéticos, este efeito concorre com o efeito da temperatura, causando o efeito contrário.

### 3.1.3. Ferromagnetismo

Materiais ferromagnéticos possuem dipolos magnéticos permanentes que se interagem, com alinhamento paralelo. A magnetização desaparece a uma certa temperatura, conhecida como temperatura de Curie, onde os momentos de dipolo magnético são dispostos aleatoriamente. Materiais com esta propriedade podem ter uma suscetibilidade magnética tão alta quanto  $(10^6)$ , quanto por exemplo o ferro, cobalto, níquel e gadolínio são os principais exemplos de materiais ferromagnéticos, algumas ligas de manganês também apresentam essas propriedades [22].

Os momentos magnéticos de um sistema ferromagnético tendem a se juntar formando regiões no interior do material no qual estão alinhados na mesma direção e sentido. Essas regiões são chamadas de domínios magnéticos, exemplo na Figura 3. Quando um campo magnético externo é aplicado ao material, tais superfícies de contorno de domínio, chamadas de paredes de domínio, começam a se mover à medida que o campo aplicado aumenta, para maximizar o volume dos domínios com um momento de dipolo que já estavam relativamente bem alinhados com o campo

aplicado e para reduzir daqueles cujos momentos de dipolo não estavam alinhados favoravelmente em sua direção.



*Figura 3 - Divisão em domínios do material, mostra onde há um alinhamento dos momentos magnéticos na mesma direção, essas regiões são denominadas domínios magnéticos [25].*

#### **3.1.4. Ferrimagnetismo**

O ferrimagnetismo é um fenômeno intimamente relacionado ao ferromagnetismo, mas ao contrário do ferromagnetismo, os materiais ferrimagnéticos são compostos de íons distintos com dipolos permanentes e alinhamento antiparalelo e desiguais. Na presença de um campo magnético externo, eles se alinham na direção e sentido do campo aplicado, desaparecendo na temperatura de Curie, como pode ser apreciado na figura 4:

Porém, alguns dos momentos magnéticos que estão de forma oposta estão distribuídos aleatoriamente e não conseguem anular por completo a magnetização espontânea. Comportamento similar com materiais com comportamento ferromagnético, com a diferença de observasse em menores temperaturas.

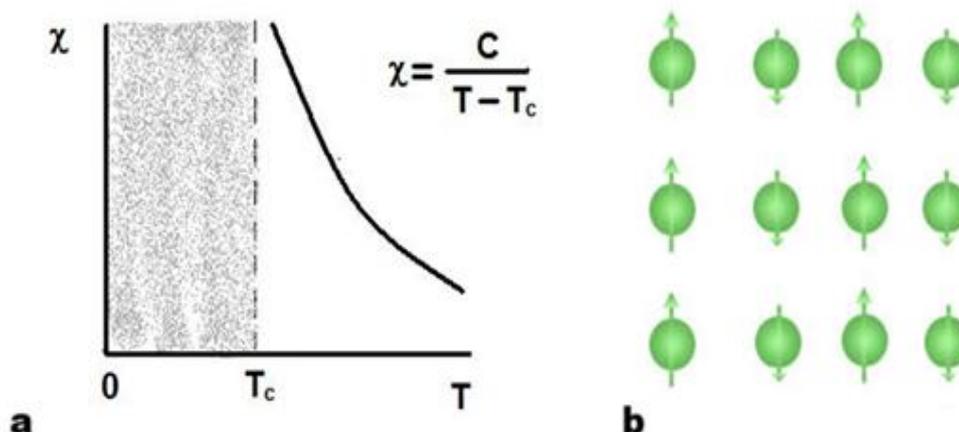


Figura 4 - Susceptibilidade magnética em função da temperatura para um sistema com comportamento ferrimagnético regido pela lei de Curie-Weiss. (b) Orientação dos momentos magnéticos onde é possível verificar a diferença entre eles[20].

Como resultado o material apresenta uma magnetização de saturação. Outra característica observada nestes materiais é a perda de seu comportamento ferrimagnético acima da temperatura de Curie ( $T_c$ ) mostrando então o comportamento paramagnético. A susceptibilidade magnética desses materiais é alta e pode variar de ( $10^{-2}$  a  $10^6$ ). Essa propriedade é característica de cerâmicas de alguns elementos como ferro III, manganês II, cobre II e outros íons [23].

### 3.1.5. Antiferromagnetismo

Materiais antiferromagnéticos tem momento de dipolo permanente, mas nenhuma magnetização devido ao alinhamento antiparalelo dos momentos de dipolo de seus íons. Na presença de um campo magnético externo, eles se organizam de acordo com o sentido e a direção do campo aplicado com valores de susceptibilidade de ( $0$  a  $10^{-2}$ ). Seu principal exemplo é o óxido de manganês II, mas outros compostos possuem essa propriedade como: óxido de cobalto, óxido de cromo e cloreto de cobre [23]. Acima de uma temperatura crítica, denominada Temperatura de Neel, o material torna-se paramagnético. De acordo com a figura 5 são identificados os tipos de comportamentos magnéticos, diamagnético, paramagnético ferromagnético.

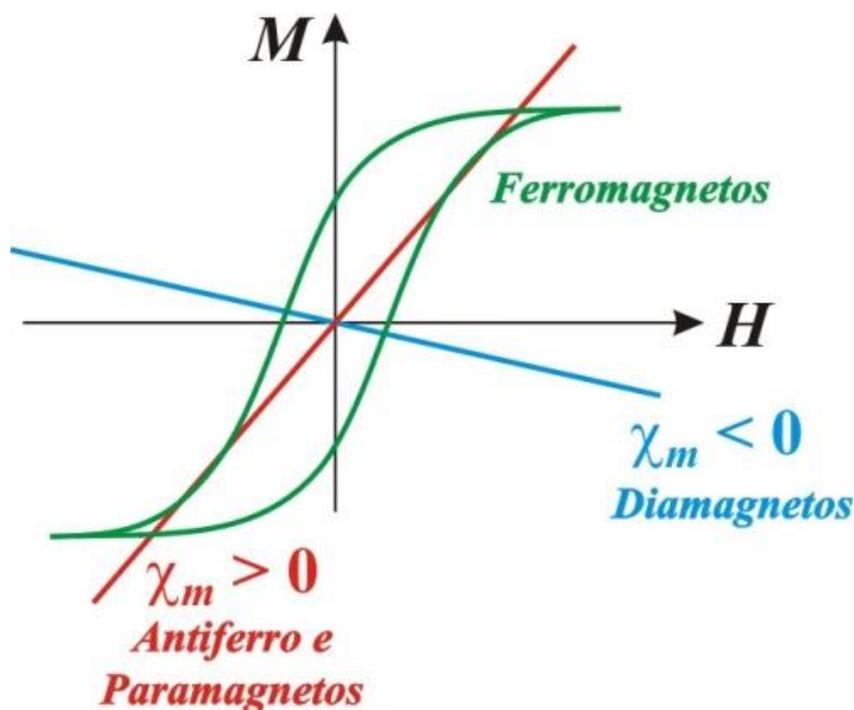


Figura 5 - Curva de magnetização em função de um campo para materiais diamagnéticos, paramagnéticos e ferromagnéticos[24].

### 3.2. Magnetismo em composto de Ferro III.

O íon  $\text{Fe}^{3+}$  possui 5 elétrons em seu orbital 3d, que é uma configuração (orbital semipreenchido). Em seu estado de alto spin, essa configuração resulta em 5 elétrons desemparelhados, o que contribui significativamente para suas propriedades magnéticas.

O íon  $\text{Fe}^{3+}$  quando está ligado a compostos orgânicos em medidas da ressonância paramagnética eletrônica (EPR) a temperatura ambiente, é observado que o espectro de ressonância mostre três sinais, os quais estão relacionadas com o fator giromagnético  $g$ . Estes valores encontrados são:  $g_1 = 4,3$ ;  $g_2 = 2,4$  e  $g_3 = 2,005$ . Os quais são explicados da seguinte maneira: Para  $g_1 = 4,3$  é associado a algum composto ligado ao íon de baixa simetria o que é característico dos compostos orgânicos, em  $g_2 = 2,4$  é associado à ligação do ferro com composto orgânico em um estado de baixo spin. Para o, já para o  $g_3 = 2,005$  é associação com partículas supermagnéticas. Tem sido mostrado que valores de  $g_1$  próximo a 4,3 é característico de sistemas que apresentam na sua estrutura simetria ortorrômbica enquanto próximo a 2 é característico de estruturas cúbicas. [26].

#### 4. Método Sol-gel

O processo sol-gel é uma rota de síntese química que se baseia nas reações de hidrólise e condensação, secagem e aquecimento, para uma posterior densificação do produto obtido. O termo sol é empregado para definir uma dispersão de partículas coloidais (dimensão entre 1 e 100 nm) estável em um fluido, enquanto o termo gel pode ser visto como sendo um sistema formado pela estrutura rígida de partículas coloidais (gel coloidal) ou de cadeias poliméricas (gel polimérico) que imobiliza a fase líquida nos seus interstícios.

O método dos precursores poliméricos (MPP) (ou método Pechini) tem recebido grande atenção por permitir a síntese de materiais em temperaturas relativamente baixas e com características controladas (estequiometria, homogeneidade e tamanho das partículas). Tal método se baseia na formação de uma resina polimérica produzida pela poliesterificação entre um complexo metálico quelatado usando ácidos hidroxicarboxílicos e um poliálcool. O ácido cítrico e o etilenoglicol são os pares mais comumente utilizados neste método, (ver figura 6) [27]. Patentado em 1967 por Magio Pechini [28], foi desenvolvido com o objetivo de obter pós de óxidos multicomponentes de composição uniforme e nanoescala.

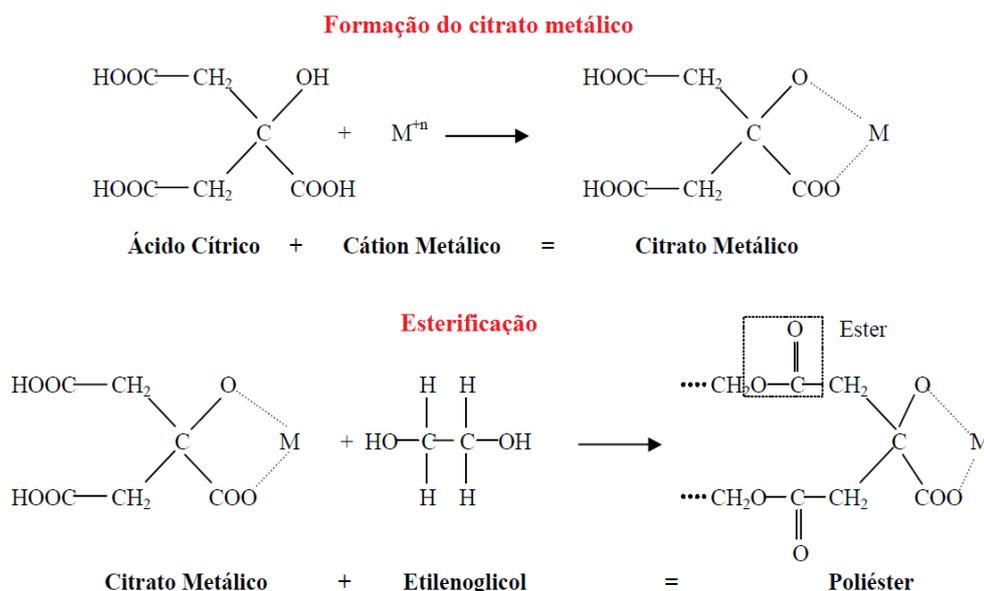


Figura 6 - Mecanismo de síntese do método de Pechini [27].

Entre as aplicações da solução precursora, os eletrodos recobertos são submetidos a tratamento térmico, que ocorre repetidas vezes para a geração do óxido

metálico, pois durante o aquecimento em temperaturas moderadas, ocorrem as reações de esterificação e poliesterificação havendo a formação da resina polimérica, após a remoção do excesso de água [27].

A presença do poliálcool (etilenoglicol) em solução permite que promova a polimerização entre o íon metálico citrato e o etilenoglicol. O aquecimento a uma temperatura moderada de 80°C, produzindo uma resina polimérica altamente viscosa [27], visando eliminar o solvente, uma vez formado o gel a temperatura será elevado para 250°C por 4 horas, e posteriormente pré-calcinada a 400 °C durante 3 h e submetido a tratamento térmico a 900°C 72 h.

O polímero formado possui excelente homogeneidade na dispersão de cátions metálicos e, após tratamento térmico adequado, a parte orgânica é removida, dando origem à fase desejada.

## 5. Metodologia e materiais utilizados.

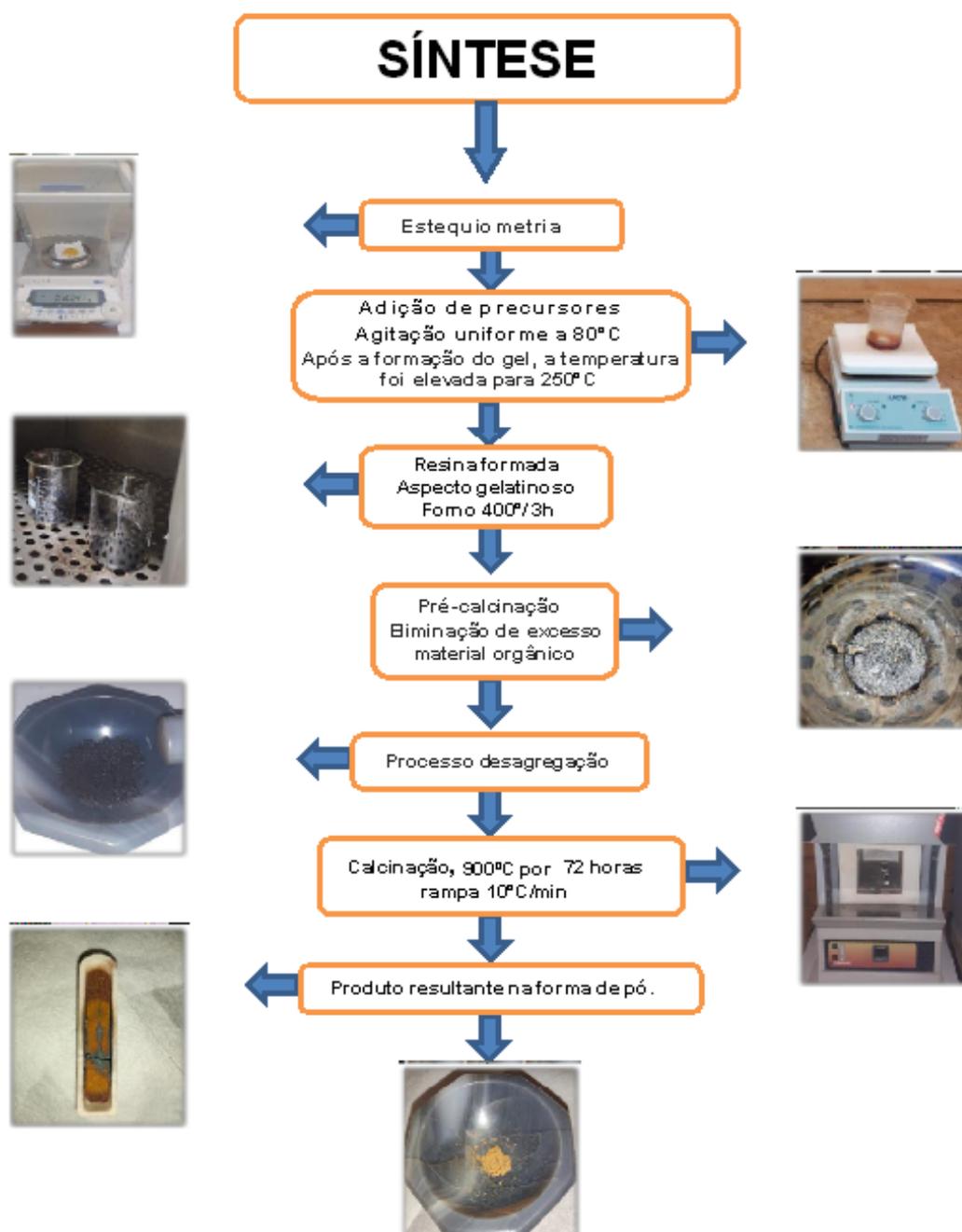


Figura 7 - Metodologia de síntese. (próprio autor).

### 5.1. Reagentes utilizados

Para síntese dos materiais cerâmicos foram utilizados os reagentes dispostos na tabela 1, para os compostos de  $\text{FeMnO}_3$ .

REAGENTE	PROCEDÊNCIA (PUREZA)
Cloreto de Ferro III hexahidratado ( $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ )	VETEC (99,9%)
Nitrato de Manganês II tetrahidratado $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	Sigma-Aldrich (99,9%)
Ácido Cítrico Anidro P.A ( $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$ )	VETEC (99,9%)
Etileno Glicol ( $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2$ )	VETEC (99,9%)

Tabela 1- Reagentes utilizados para síntese dos materiais cerâmicos  $\text{FeMnO}_3$ . (Próprio autor).

### 5.2. Síntese das amostras

A síntese das amostras foi realizada conforme o procedimento a seguir; Inicialmente em um béquer o ácido cítrico foi dissolvido em 20ml de água bidestilada aquecida a 80 °C sob constante agitação em um agitador magnético com temperatura, KASVI modelo K40-1820H, em seguida foi adicionado o nitrato de manganês, após verificação visual de total dissolução foi adicionado o cloreto de ferro, novamente após verificação de total diluição foi adicionado o etilenoglicol finalizando a sequência dos precursores para a amostra de  $\text{FeMnO}_3$ .

Soluções aquosas de nitratos de manganês (0,4 mol/L) e ferro (0,8 mol/L) foram misturadas em proporção estequiométrica ( $\text{Fe}^{3+}:\text{Mn}^{2+}1:1$ ). A mistura foi então diluída em 50 ml de etilenoglicol (99% de pureza) mantendo a razão vol. 1:1. O meio de reação homogêneo foi agitado a 80°C para garantir uniformidade. Após a formação do gel, a temperatura foi elevada para 250°C para finalizar a reação. O produto resultante foi posteriormente calcinado em atmosfera ambiente (900°C, 72 h) para obter o composto nanométrico de acordo com os cálculos estequiométricos, os reagentes foram pesados em uma balança analítica da marca Shimadzu, modelo

AUW22D cap:220g/e:1mg, a amostra de  $\text{FeMnO}_3$  segue a razão proporcional, (1:1:1), sendo 3,16g de nitrato de manganês, 2,45g de cloreto de ferro, 2,41g de ácido cítrico e 11,25g de etilenoglicol.

Após formada a resina polimérica, o material se apresenta em forma gelatinosa de cor escura conforme a figura 8a, e em seguida foi submetido a um forno tipo estufa de secagem da marca Quimis Q317b12 a uma temperatura de  $400^\circ\text{C}$  por 3h com intuito de quebrar as ligações do polímero e eliminar excessos de resíduos de matéria orgânica, o processo apresenta o material semicarbonizado, mostrando um reticulado macroscópico e com aspecto poroso semelhante a uma espuma mostrados na figura 8b.



Figura 8 - Início do processo de síntese(a), secagem do composto (b) e processo de calcinação  $\text{FeMnO}_3$  (c,d). Fonte: (Próprio autor).

O material após passar pela pré calcinação figura 8c, foi desagregado em almofariz e preparado para posterior calcinação na temperatura de 900°C por 72 horas em uma rampa de aquecimento de 10°C/min em um forno da marca Carbolite, modelo CWF-13/5, conforme a figura 8d.

## 6. Técnicas experimentais

### 6.1. Espectroscopia Mössbauer

O efeito Mössbauer foi explicado pela primeira vez por Rudolf Ludwig Mössbauer em 1957 e premiado com o Prêmio Nobel em 1961. Os raios gama emitidos pelo núcleo de uma fonte radioativa podem ser absorvidos por um núcleo ressonante da mesma espécie, que em um experimento é a amostra do material que está em análise. Quando o emissor decai, emitindo um fóton com a energia necessária e suficiente para excitar o absorvedor, ocorre o que é conhecido como "absorção ressonante nuclear" ou efeito Mössbauer[29], como pode ser verificado na figura 9.

Experimentalmente, quando o fóton atinge a amostra ela pode ser absorvida ou não, dependendo das condições da ressonância. A absorção ressonante ocorrerá somente quando a energia dos raios gama for iguais à energia de transição nuclear de um núcleo Mössbauer absorvedor. Devido às emissões dos raios gama serem produzidos na fonte sem perda de energia por retrocesso, o feixe de fótons gerado apresenta um espectro de energias muito estreito. Então, através do movimento controlado da fonte (modulação de energia pelo efeito Doppler), é possível determinar a largura de linha natural da transição entre dois estados.

Usando como fonte o isótopo radioativo  $^{57}\text{Co}$ , que decai por captura eletrônica a um estado metaestável do  $^{57}\text{Fe}$  com  $I = 5/2$ . Emitindo radiação gama, o núcleo passa ao estado excitado com  $I = 3/2$ .

Este estado é importante para o efeito Mössbauer, já que ao passar ao estado fundamental com  $I = 1/2$ , o núcleo emite radiação gama com uma energia de 14.4 KeV.

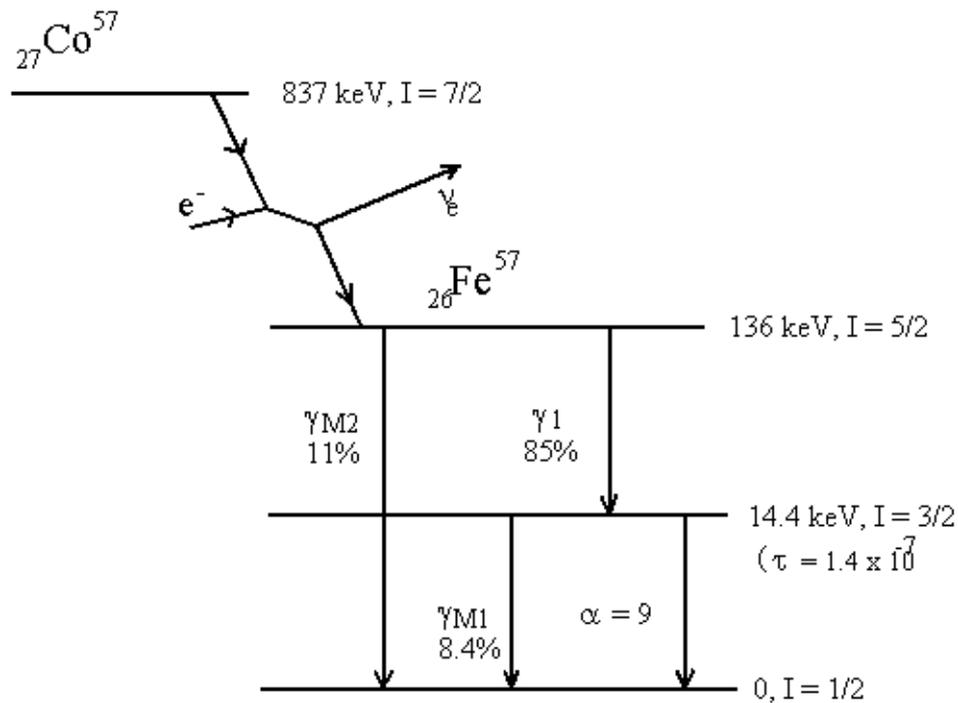


Figura 9 - Níveis de energia do  $^{57}\text{Fe}$ , as intensidades representadas em % de decaimento.[31]

É esta energia que é usada para obter a ressonância entre núcleos do emissor e absorvedor. As diferenças de energia entre os níveis nucleares do emissor e absorvedor surgem das diferentes perturbações que os núcleos sofrem ao interagir com os núcleos da sua vizinhança. Estas interações são chamadas de interações hiperfinas [31].

Existem três interações fundamentais: Interação monopolar elétrica (deslocamento isomérico), Interações quadruplares elétricas (desdobramento quadrupolar elétrico) e interações magnéticas (desdobramento Zeeman) as quais estão representadas na figura10:

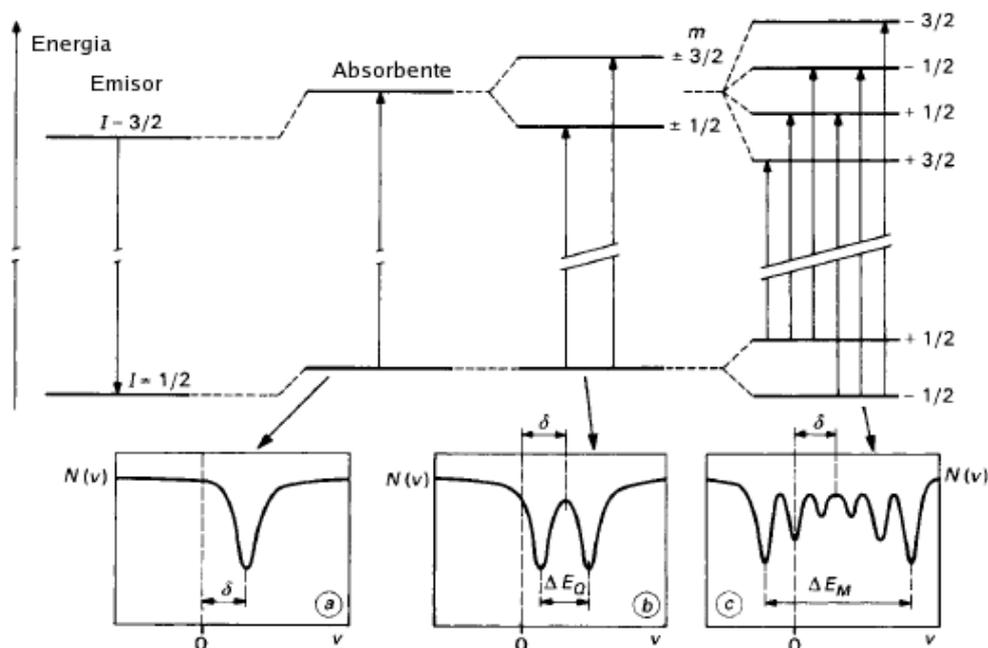


Figura 10 - Esquema das interações magnéticas: a) deslocamento isomérico, b) desdobramento quadrupolar c) desdobramento magnético [30].

### 6.1.1. Deslocamento Isomérico

Consiste na interação eletrostática entre a distribuição uniforme de carga nuclear (assumindo ao núcleo como uma esfera de carga uniforme e raio  $R$ ) e os elétrons de sua vizinhança através do potencial Coulombiano. Esta interação produz um deslocamento de energia tanto do nível fundamental como do excitado e cuja energia de transição é  $E_\gamma$ . Estas mudanças afetam de maneira distinta às energias de transição tanto da fonte ( $E_F$ ) quanto do absorvedor ( $E_A$ ), dependendo da densidade eletrônicas no núcleo. A diferença de volume nuclear tanto no estado excitado (e) como no estado fundamental (g) também produz uma diferença nas energias envolvidas.

A diferença entre as densidades eletrônicas é o que possibilita a obtenção de informações sobre os estados de oxidação, tipo de ligação química, grau de covalência etc., para os diferentes compostos químicos. O deslocamento isomérico é sensível ao estado dos elétrons  $s$  das camadas de valência e à distribuição destes nas ligações químicas. Além disso, os elétrons internos das camadas  $d$  e  $p$  têm um efeito de blindagem sobre os elétrons e podem modificar  $\delta$ . O deslocamento isomérico se

manifesta como um deslocamento da linha ressonante com relação ao zero, no eixo das velocidades (ver Figura 11). A aplicação de uma velocidade bem controlada para produzir o efeito Doppler na fonte é, portanto, necessária para atingir a ressonância[31].

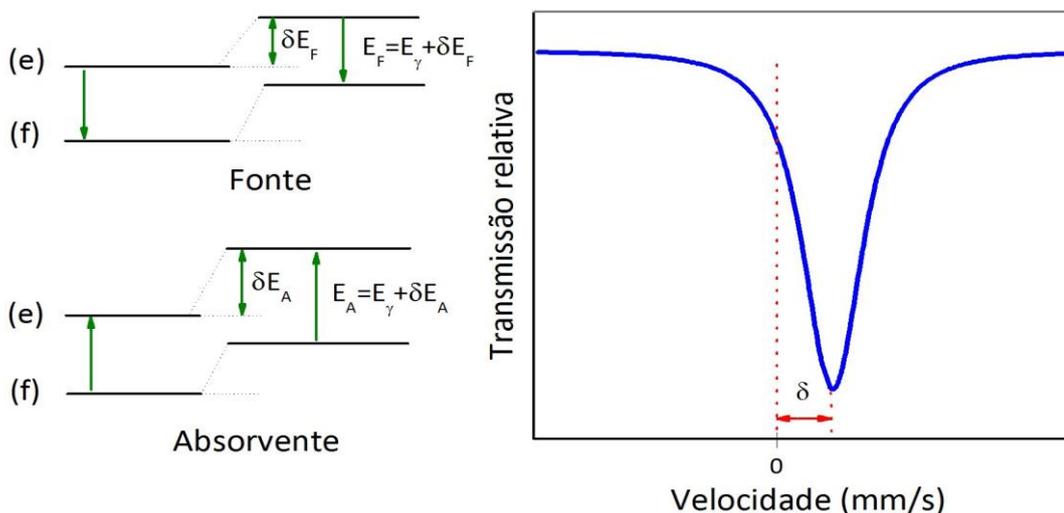


Figura 11 - Deslocamento dos níveis nucleares devido à interação monopolar elétrica e espectro Mössbauer resultante[31].

### 6.1.2. Desdobramento quadrupolar elétrico

A interação quadrupolar elétrica consiste das interações entre o momento quadrupolar elétrico do núcleo ( $eQ$ ) e a gradiente do campo elétrico, produzidos por uma eventual distribuição de carga eletrônica assimétrica gerada pelos átomos vizinhos ao núcleo. Esta interação produz um desdobramento nas linhas de absorção que é proporcional à intensidade e à ausência de simetria do gradiente do campo elétrico do cristal. Ou seja, esta interação quadrupolar fornece informações sobre a simetria das primeiras esferas de coordenação do núcleo sonda, que por sua vez é influenciada pelo tipo de ligação química, presença de vacâncias de oxigênio, e outros tipos de desordem estrutural[31].

O estado excitado com  $I = 3/2$  apresenta um  $Q \neq 0$  e se desdobra em dois níveis duplamente degenerados na presença de um gradiente de campo elétrico, o espectro gerado é composto de duas linhas conforme figura 13, e a separação entre elas determina o desdobramento quadrupolar ( $\Delta E_Q$ ).

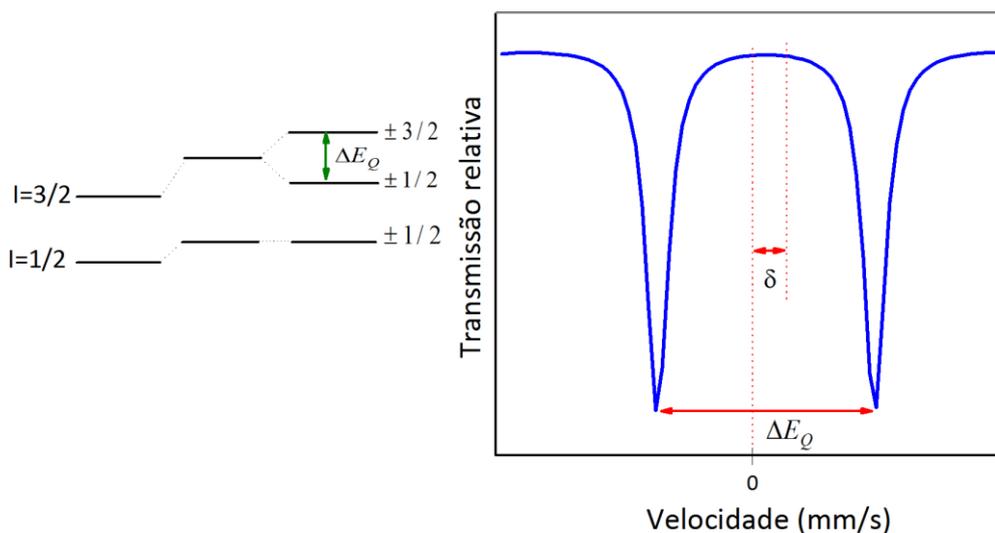


Figura 12 - Deslocamento dos níveis nucleares devido à interação quadrupolar elétrica e espectro Mössbauer correspondente[31].

### 6.1.3. Deslocamento Zeeman

A interação do momento dipolar magnético do núcleo,  $\mu$ , com o campo magnético de origem intrínseco ou extrínseco ao átomo, produz o desdobramento dos níveis nucleares (desdobramento Zeeman).

Esta interação se origina da degenerescência de um estado nuclear de spin  $I > 0$  e se desdobra em  $(2I + 1)$  subníveis não degenerados cujas energias são dadas por:

$$E_m = - \frac{B_{hf} m_I}{I} = - g \mu_n B_{hf} m_I \text{ com } m_I = I, I-1, \dots, -I \text{ e } g, \text{ é o fator } g \text{ do nível correspondente.}$$

No caso de  $^{57}\text{Fe}$ , o estado fundamental com  $I = 1/2$  é desdobrado em dois subníveis, enquanto o estado excitado com  $I = 3/2$  é desdobrado em quatro subníveis.

De acordo com a regra de seleção,  $\Delta m_I = 0, \pm 1$ , seis transições são permitidas e, portanto, é possível se obter seis linhas de absorção no espectro Mössbauer (Figura 2.3). O campo magnético sentido pelo núcleo é conhecido por campo magnético hiperfinos,  $B_{hf}$ . Este campo magnético hiperfino se origina de diversas fontes, tais como: campo magnético externo aplicado, campo dipolar devido a partículas vizinhas e campo magnético de troca. Vale a pena ressaltar que  $B_{hf}$  pode se originar também de elétrons desemparelhados do próprio átomo e, portanto, depende do estado de oxidação do átomo [31].

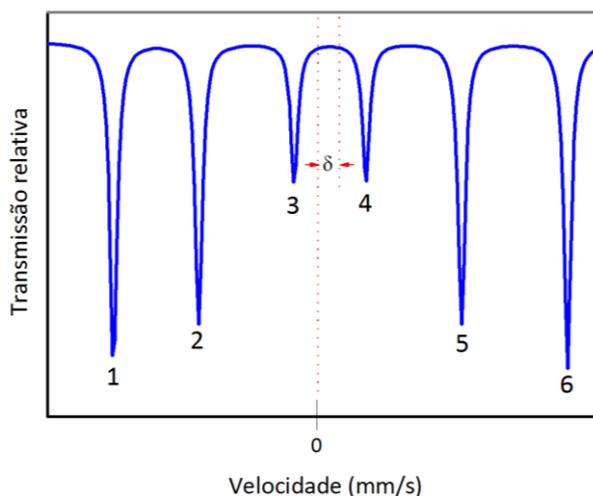


Figura 13 - Desdobramento dos níveis nucleares devido à interação magnética e o espectro Mössbauer correspondente [31].

## 6.2. Difração de raios-X

A difração de raios-X é uma técnica utilizada para estudar as estruturas cristalinas de materiais usados em nosso dia a dia, seja para identificar novos materiais ou para determinar compostos químicos. Os raios-X são ondas eletromagnéticas com comprimentos de onda de alguns angstroms.

Quando um feixe de raios-X de uma fonte de radiação monocromática atinge uma amostra com uma determinada estrutura cristalina, ele é difratado no plano cristalino do material estudado, dessa forma é construído um gráfico de intensidade da onda difratada em função do ângulo de incidência, essa difração é descrita pela lei de Bragg ( $\theta$ ) na figura 14. Quando a geometria dos raios X incidentes que colidem com a amostra satisfaz a Lei de Bragg, interferências construtivas ocorrem e picos com uma determinada intensidade aparecem, um detector registra e processa o sinal dos raios X, convertendo-o a uma determinada taxa de contagem, o qual é enviado ao sistema de processamento de dados do computador, originando um gráfico x por y (onde x é o ângulo  $2\theta$  e y é a intensidade dos picos), que chamamos de difratograma de raios X. [32].

O método de difração de pó foi inventado de forma independente em 1916 por Debye e Scherrer na Alemanha e em 1917 por Hull nos Estados Unidos, desenvolvido para estudar a estrutura dos cristais, fornecendo informações estruturais como parâmetros da célula unitária, determinação da fase cristalina, entre outras informações sobre o material em estudo.

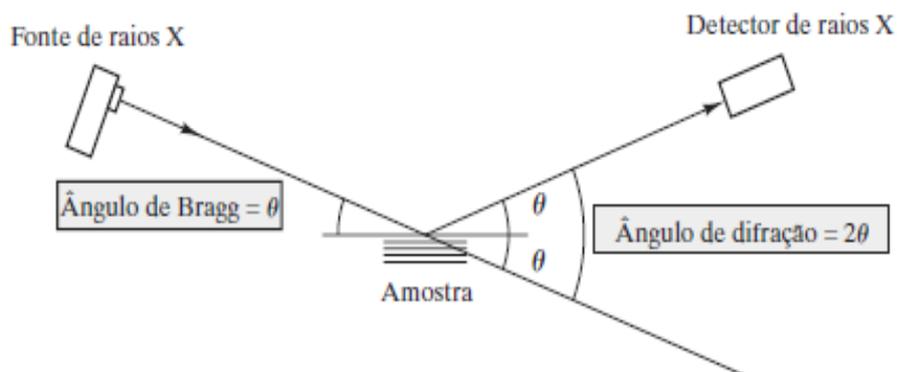


Figura 14 - Relação entre o ângulo de Bragg ( $\theta$ ) e o ângulo de difração medido experimentalmente

No método de pó, o cristal a ser examinado se apresenta na forma de um pó muito fino, é colocado em um suporte onde são projetados feixes de raios X monocromáticos, o material com estrutura cristalina, possui uma organização na disposição espacial dos átomos constituindo um determinado tipo de arranjo atômico, com isso a difração ocorrerá nas direções de espalhamento em relação ao feixe incidente conforme figura 15, assim satisfazendo a lei de Bragg [31], equação 9.

$$n\lambda = 2d\sin(\theta) \quad (\text{Eq.9})$$

Onde  $n$  é a ordem de difração;  $\lambda$  é o comprimento de onda dos raios-X incidentes,  $d$  é a distância entre os planos de átomos e  $\theta$  corresponde ao ângulo medido entre o feixe incidente e determinados planos do cristal.

Estimativa do tamanho médio do cristalito: O diâmetro médio do cristalito ( $D$ ) pode ser determinado a partir do alargamento da linha de reflexão mais intensa e usando a equação de Scherrer [31]:

$$L = \lambda / (\beta \cos \theta)$$

$\lambda$  – comprimento de onda da radiação  $\text{Cu K}\alpha$

$\beta^2 = B^2 - Y^2$  ( $B$  e  $Y$  correspondem, respectivamente, aos valores de largura à meia altura obtidos da amostra e do padrão de quartzo)

$\theta$  – ângulo de reflexão

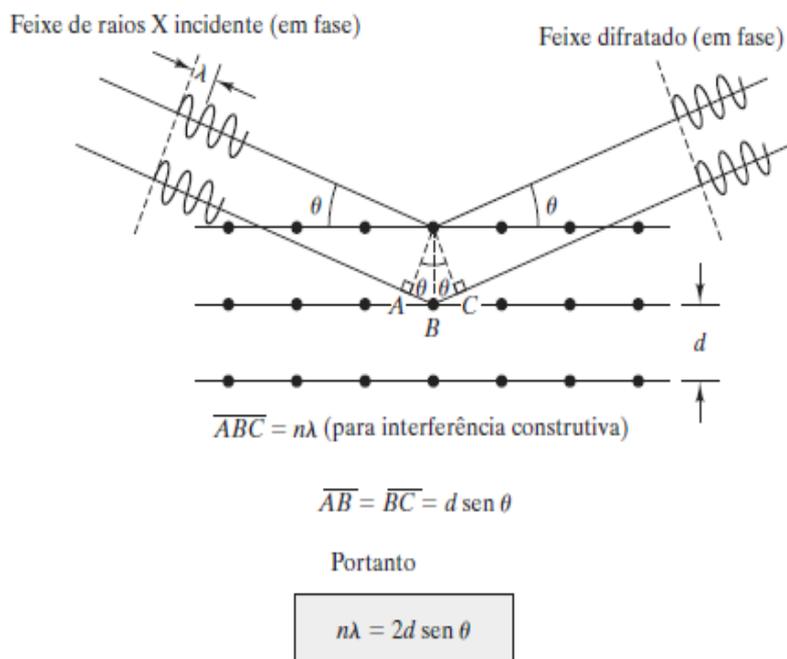


Figura 15 - Geometria para difração da radiação X. A estrutura cristalina é uma grade de difração tridimensional. A lei de Bragg ( $n\lambda = 2d \text{ sen } \theta$ ) descreve a condição de difração [32].

### 6.2.1. Refinamento Rietveld

Hugo Rietveld foi pioneiro no uso de computadores para processar dados de difração na década de 1960. Ele criou o método Rietveld conhecido hoje por ajustar os parâmetros envolvidos em experimentos de difração com policristais [33].

O método de Rietveld tem a característica básica de ajustar um difratograma observado experimentalmente em relação a um padrão difratométrico, permitindo que informações sejam extraídas da estrutura cristalina e informações analíticas dos materiais [34], ou seja, o método é baseado na construção do perfil de difração calculada de acordo com um modelo observado estrutural padrão na figura 16.

Perfis computacionais são obtidos pela inclusão direta de dados cristalográficos da estrutura padrão, como simetria do grupo espacial, posição atômica, fatores de ocupação, parâmetros de rede, entre outros. Quando o perfil de difração calculado corresponder ao padrão de difração observado experimentalmente, serão obtidos dados sobre os parâmetros estruturais do material e os parâmetros do perfil de difração.[35]

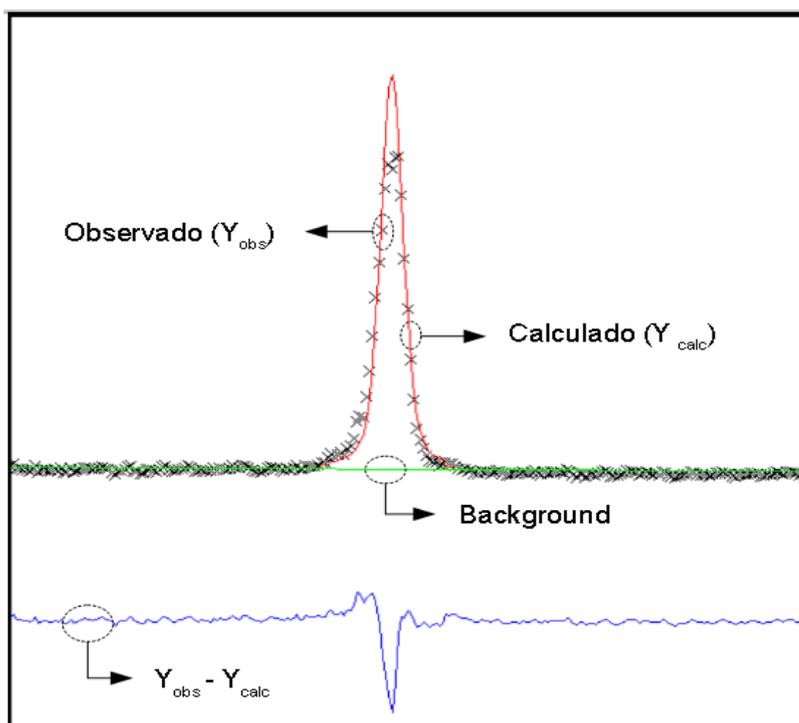


Figura 16 - Demonstração do gráfico de Rietveld. [37]

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

### 6.3. MET – Microscopia Eletrônica de Transmissão

A microestrutura dos materiais cristalinos é constituída de fases e de defeitos cristalinos tais como interfaces, contornos de grãos, contornos de macla, defeitos de empilhamento, contornos de sub-grãos, discordâncias e defeitos pontiformes.

A microscopia eletrônica de transmissão permite a análise de defeitos e fases internas dos materiais, como discordâncias, defeitos de empilhamento e partículas nanométricas de segunda fase. Em microscopia eletrônica de transmissão a imagem observada é a projeção de uma determinada espessura do material numa superfície, a projeção através de uma lâmina fina é observada no microscópio de transmissão, assim é possível verificar uma projeção das linhas, áreas e volumes de interesse, podendo ocorrer sobreposição do material [38], figura 17.

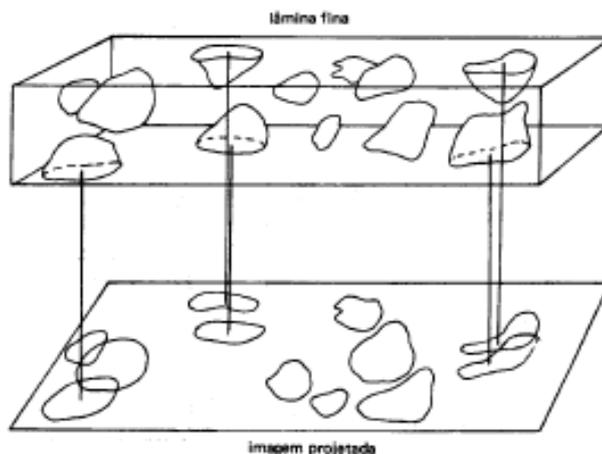


Figura 17 - Projeção de várias espécies microestruturais contidas em uma lâmina fina [35].

Toda a marca ou mancha ("spot") de difração em MET representa um ponto do espaço recíproco. Este, por sua vez, corresponde a um plano (hkl) no espaço real. Um ponto (h, k, l) da rede recíproca é obtido traçando-se uma perpendicular ao plano (hkl) sobre esta reta um segmento igual ao inverso do espaçamento  $d$  entre os planos (hkl) do espaço real. [38]

O diagrama de difração de um cristal corresponde aproximadamente a uma seção plana através do espaço recíproco, perpendicular ao feixe incidente, isso mostra os principais tipos de figuras de difração que podem ser obtidas para os diferentes materiais: monocristais, policristais e materiais amorfos figura18 [38].

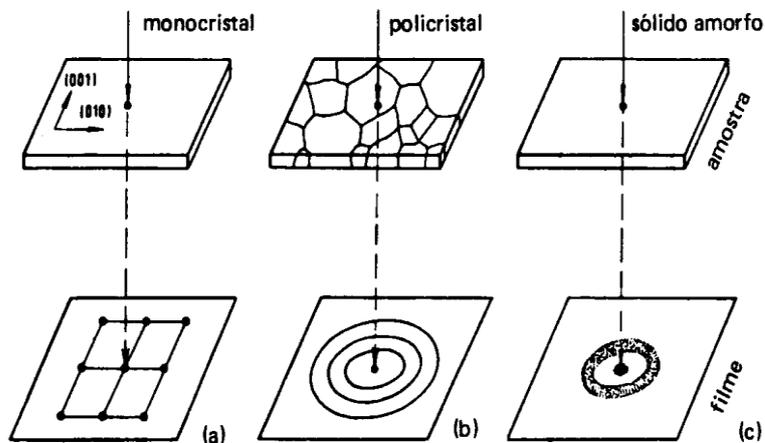


Figura 18 - Tipos característicos de figuras de difração: a) região monocristalina; b) região policristalina; c) região amorfa [35].

#### 6.4. Espectroscopia Raman

A Espectroscopia Raman permite obter informações sobre estrutura química e física de materiais, identificar substâncias através de padrões espectrais característicos, caracterizar quantitativamente ou semi-quantitativamente uma substância em uma amostra [36].

Historicamente, a descoberta do espalhamento Raman se deu devido aos trabalhos de Krishna e Raman em 1928 (MCREERY, 2000). O indiano Chandrasekhara Venkata Raman foi um dos pioneiros no estudo da relação entre luz espalhada e vibrações moleculares. Através de um amplo trabalho, Raman conseguiu descobrir o que ficou conhecido como espalhamento inelástico da luz, o qual lhe rendeu o prêmio Nobel física de 1930 [39].

Ao incidir em uma interface, a radiação eletromagnética sofre processos de reflexão e transmissão, determinados pelas propriedades ópticas dos meios. A fração transmitida interage com o meio material, sendo parte absorvida via processos ressonantes ou não ressonantes, enquanto outra parte sofre espalhamento. Dentre os fenômenos de espalhamento, o espalhamento inelástico resulta na reemissão de radiação com energia (e, conseqüentemente, frequência) modificada em relação à radiação incidente. Essa mudança de energia ocorre devido à troca de energia entre os fótons incidentes e as excitações elementares no material. O fenômeno onde esta interação inelástica com modos vibracionais resulta em fótons espalhados com frequências diferentes dos fótons incidentes é denominado espalhamento Raman [40].

Quando a molécula se encontra em um estado fundamental e interage com o fóton, esta passa para um estado virtual e em seguida decai para um estado excitado de maneira que o fóton espalhado tem energia menor do que o inicial. Nesse primeiro caso temos que as linhas dos espectros correspondentes a estes fótons são chamadas de linhas Stokes. Por outro lado, se a radiação espalhada tiver frequência maior que a da radiação incidente, o processo de espalhamento cedeu energia, que foi retirada do meio espalhador e transformada em energia do campo de radiação. Esse espalhamento recebe o nome de anti-Stokes [40].

Uma pequena parte da luz espalha-se em todas as direções, ocorrendo troca de energia. As energias do raio incidente e do raio espalhado são iguais, então um choque elástico dos fótons com as moléculas. Portanto, ao preservar-se a energia, o

resultado é um fóton dispersado com a mesma frequência ( $\nu_0$ ) que o incidente. Este espalhamento elástico é conhecido como o espalhamento Rayleigh[41].

Os processos mencionados são representados de forma ilustrativa e esquematizados na Figura 19.

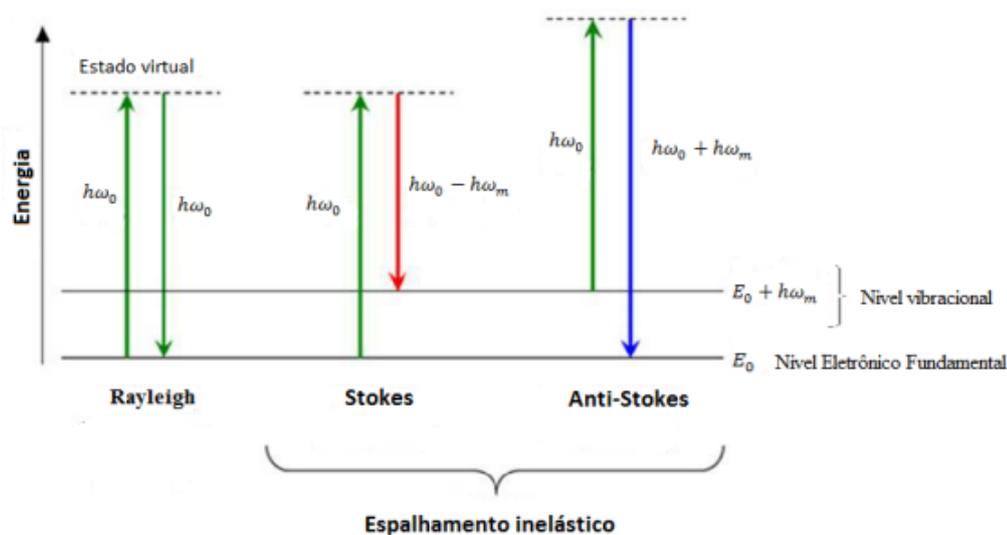


Figura 19 - Demonstração do esquema geral dos possíveis processos de espalhamento.[41]

## 6.5. Medidas magnéticas - Magnetômetro SQUID

A sigla SQUID significa (Superconducting Quantum Interference Device) Dispositivo Supercondutor de Interferência Quântica. Magnetômetros que utilizam SQUIDs como elementos detectores são atualmente os sistemas mais sensíveis para medir pequenas variações de fluxo magnético.

O princípio básico de operação é baseado na Lei da Indução de Faraday, que afirma que um fluxo magnético variável induz uma força eletromotriz em um condutor próximo. A amostra magnetizada por um campo magnético uniforme sofre um deslocamento (e não um movimento periódico) nas bobinas.

A tensão induzida nas bobinas à medida que a amostra se move devido às mudanças de fluxo é detectada e integrada ao longo do tempo mostrado na figura 20. Assim, a variação do fluxo está diretamente relacionada ao momento magnético da amostra [42].

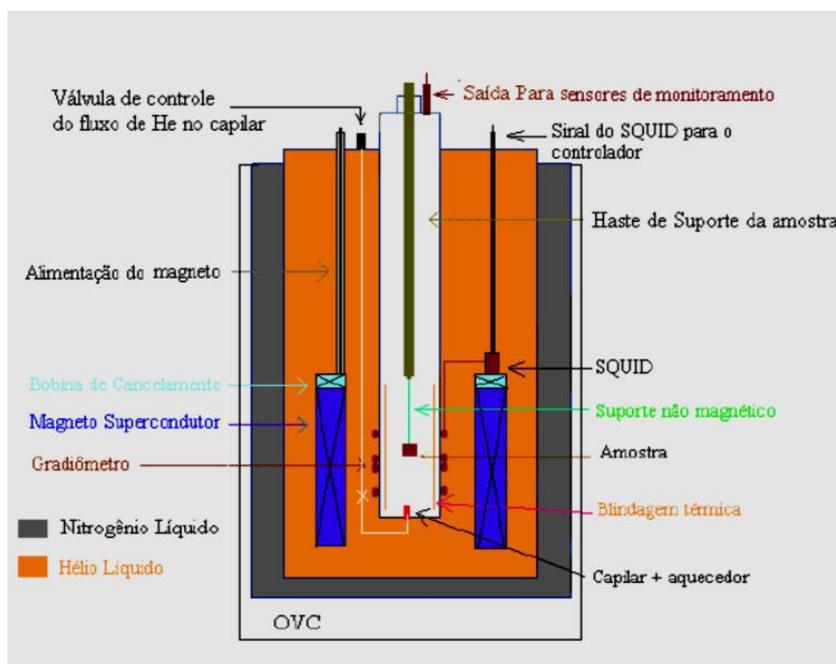


Figura 20 - Esquema de um magnetômetro SQUID, adaptado[67].

As medidas magnéticas dos materiais podem ser realizadas basicamente através de três métodos:

- 1) com os métodos indutivos;
- 2) através da força ou do deslocamento quando o material magnetizado é submetido a um gradiente de campo magnético e;
- 3) por meio de uma da variação de alguma propriedade intrínseca do material, tal como efeito Hall, magnetorresistência, magneto-ótica, entre outros [43].

O funcionamento do SQUID está associado a três propriedades fundamentais: o efeito Josephson, a quantização do fluxo magnético através de uma espira supercondutora e interferência quântica. O sistema de detecção SQUID consiste em um conjunto de bobinas acopladas ao circuito sensor por um transformador de fluxo figura 22. O circuito sensor consiste em um laço que contém uma junção Josephson acoplada a uma fonte de tensão CA de alta frequência as bobinas e a um amplificador de sinal.

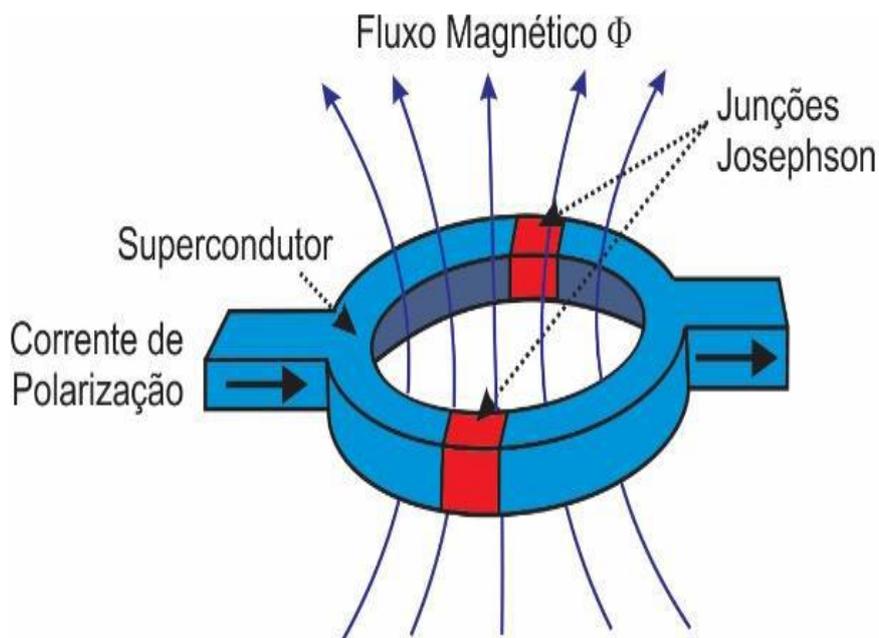


Figura 21 - Dispositivo supercondutor de interferência quântica (SQUID), formado por um anel supercondutor interrompido por duas junções de Josephson – Modificado [42].

## 6.6. EPR - Ressonância Paramagnética Eletrônica

A Ressonância Paramagnética Eletrônica (RPE) é um excelente método para o estudo das propriedades de espécies químicas que possuem um número ímpar de elétrons mediante a absorção da radiação de micro-ondas, como por exemplo em compostos orgânicos e inorgânicos na qual os radicais livres ou complexos inorgânicos possuem íons de metal de transição ou a defeitos pontuais em sólidos que contêm elétrons não emparelhados. Cada elétrons tem um momento magnético com número quântico de spins  $s = \frac{1}{2}$ , cujas componentes magnéticas  $m_s = \frac{1}{2}$  y  $m_s = -\frac{1}{2}$ . Na presença de um campo magnético externo  $B_0$ , o momento magnético do elétron interatua paralela ( $m_s = -\frac{1}{2}$ ) au antiparalela ( $m_s = \frac{1}{2}$ ) ao campo, de modo que cada alienação contém uma energia específica  $E = m_s g_e \mu_B B_0$  (efeito Zeeman) [44] (ver figura 22). O alinhamento paralelo corresponde ao estado de menor energia, e sua separação em relação ao estado superior é  $\Delta E = \frac{1}{2} g_e \mu_B B_0 - \left(-\frac{1}{2} g_e \mu_B B_0\right) = g_e \mu_B B_0$ , onde  $g_e$  é definido como o fator de Lande para o elétron e  $\mu_B$  o Magneton de

Bohr<sup>1</sup>. Esta equação implica que a divisão dos níveis de energia es diretamente proporcional ao campo magnético externo.

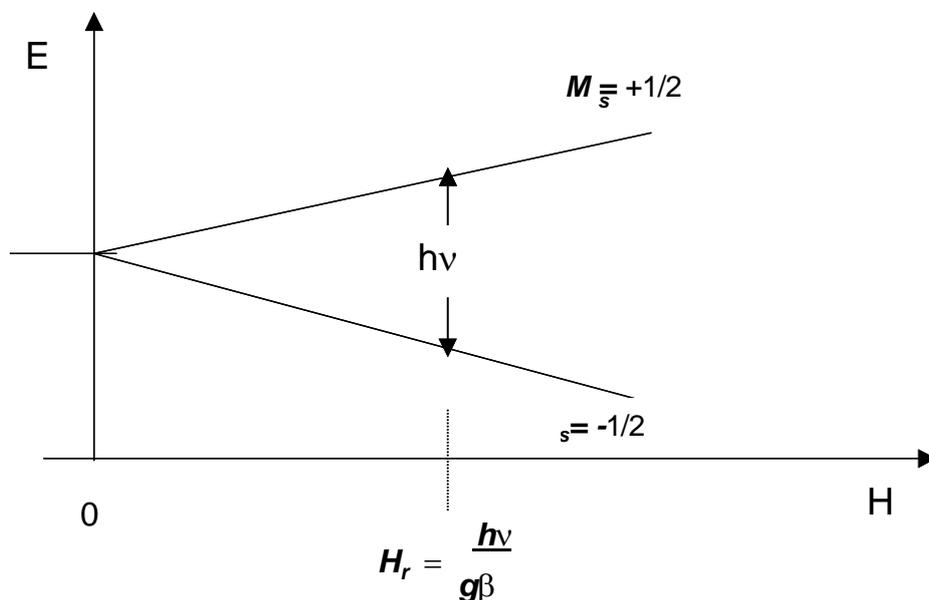


Figura 22 - O desdobramento dos níveis de energia e a transição devido ao fenômeno da Ressonância do Spin Eletrônico[45].

Um elétron desemparelhado pode se movimentar entre os dois níveis de energia, seja este por absorção ou emissão de radiação eletromagnética de energia  $\varepsilon = h\nu$  de modo que a condição de ressonância  $\varepsilon = \Delta E$  se cumpra. Relacionando as equações  $\varepsilon = h\nu$  e  $\Delta E = g_e \mu_B B_0$  podemos obter a equação fundamental da espectroscopia, equação 10.

$$h\nu = g_e \mu_B B_0 \quad (\text{Eq.10})$$

Experimentalmente, esta equação permite uma grande combinação de frequência e valores de campo magnético, mas a grande maioria das medições da EPR são feitas na faixa de micro-ondas (9-10 GHz) para campos correspondentes a 0,35 T [44].

O sinal EPR é identificado pelo fator  $g$ . A mudança no valor do fator  $g$  do elétron livre ( $g = 2,0023$ ) é causada pela interação spin-órbita,  $\lambda LS$ , do elétron no orbital atômico, onde  $\lambda$  é o parâmetro de interação spin-órbita e  $L$  é o momento magnético orbital do átomo correspondente. O momento magnético orbital é cancelado em sólidos e a interação indireta spin-órbita de orbitais de alta energia altera o fator  $g$ .

As informações que são obtidas experimentalmente por RPE (figura 23) de análises das amostras incluem:

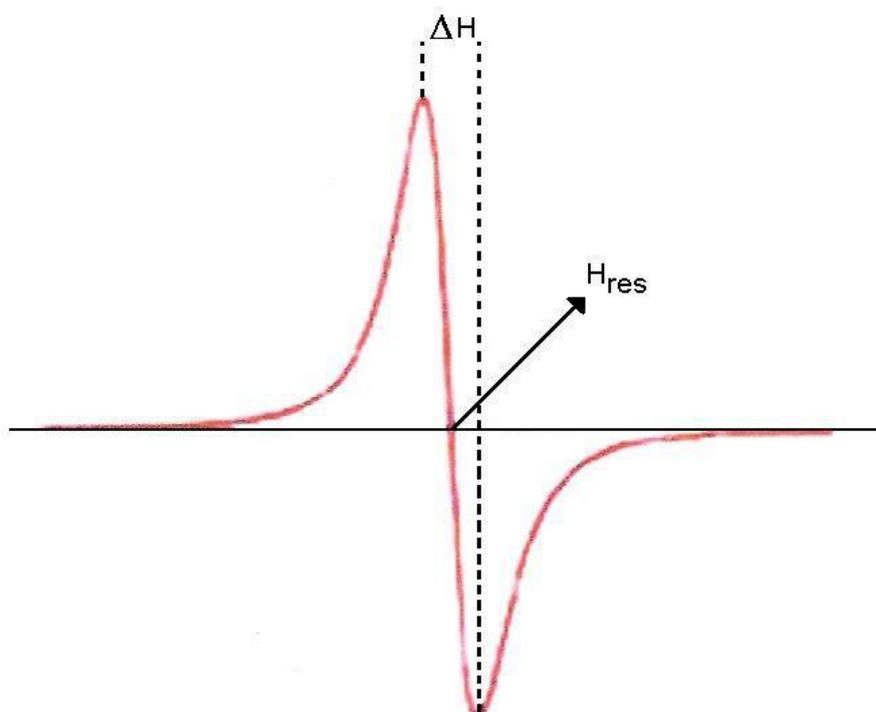


Figura 23 - Espectro simples EPR[43]

- Largura de linha;
- Fator espectroscópico;
- Parâmetros das interações: finas, hiperfinas e superhiperfinas;
- Comportamento de saturação;
- Concentração de spin eletrônico;
- Identificação de radicais livres orgânicos.

O destaque de RPE, é pelo fato de que suas medidas são várias ordens de intensidade mais sensíveis do que muitas outras técnicas espectroscópicas e requer relativamente pouca quantidade de amostra [44].

## 6.7. UV-VIS

### 1.1. Espectroscopia do UV- Visível

O espectro UV-Vis é a absorção da radiação eletromagnética nas regiões visível e ultravioleta no espectro. Também é conhecida como espectroscopia eletrônica porque a energia absorvida pode informar a excitação e a promoção para níveis eletrônicos mais altos. Johann Lambert e Wilhelm Beer propuseram separadamente que em um determinado comprimento de onda, a absorbância (Abs) de uma amostra depende tanto da concentração quanto do comprimento do caminho óptico em que a luz percorre na amostra.

A relação entre absorbância, concentração e o caminho óptica é conhecida como lei de Lambert-Beer [46], que é dado pela equação 11:

$$A = \epsilon lc \quad (\text{Eq.11})$$

Nesta equação,  $c$  representa a concentração molar da espécie em solução ( $\text{mol} \cdot \text{m}^{-3}$ , no SI),  $l$  a distância percorrida pela radiação através da solução (m, no SI) e  $\epsilon$  o coeficiente de absorção molar da espécie em estudo ( $\text{m}^2 \text{mol}^{-1}$ , no SI).

A espectroscopia UV-vis fornece informações estruturais em termos do grau de organização a curta e média distância pela estimativa do valor do *band gap* óptico ( $E_{gap}$ ) do material. A partir da análise do espectro UV-vis da amostra é possível estimar o valor da energia do gap óptico ( $E_{gap}$ ) através do método de Wood e Tauc [47], que permite relacionar a absorbância e energia dos fótons de um material cristalino à sua energia de  $E_{gap}$ , de acordo com a equação 12:

$$h\nu\alpha \propto A(h\nu - E_g)^2 \quad (\text{Eq.12})$$

onde,  $A$  é uma constante,  $h$  corresponde a constante de Planck,  $\nu$  a frequência do fóton incidente e  $\alpha$  é o coeficiente de absorção no gap óptico [48].

## 7. RESULTADOS EXPERIMENTAIS

### 7.1. Espectroscopia Mössbauer

As medidas de espectroscopia Mössbauer foram realizadas no laboratório de Espectroscopia Mössbauer do Instituto de Física da Universidade de Brasília, para a análise dos espectros foi utilizado um transdutor WEISS de fabricação alemã, operando com velocidade de 0 a 20 mm/s em modo de aceleração constante, como fonte de radiação foi utilizada uma fonte de  $^{57}\text{Co}$  de 50 mCi em matriz de Ródio (Rh). O espectrômetro Mössbauer foi calibrado com uma folha fina de  $^{57}\text{Fe}$  para calibrar a velocidade por canal, zero em relação ao  $^{57}\text{Fe}$  e a linearidade do espectro, os espectros foram analisados utilizando-se o programa Normos, o programa ORIGIN para representação gráfica dos dados.

Os espectros Mössbauer registados a 295 K e 80 K e os seus ajustes, incluindo os subespectro (linhas sólidas coloridas), são mostrados nas figuras 24(a) e 24(b), respetivamente. Estes ajustes foram efetuados utilizando dois dubletos correspondentes às posições cristalográficas 24d e 8b da fase  $(\text{Fe,Mn})_2\text{O}_3$ , mais dois sextetos identificados como hematita ( $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ) e hematita amorfa. Os parâmetros hiperfinos obtidos estão reunidos na tabela 2.

O sexteto Mössbauer (1) é atribuído ao  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  cristalino num estado de spin fracamente ferromagnético para ambas as temperaturas, como sugerido pelos valores de divisão do quadrupolo de  $\Delta = -0,21$  mm/s a  $T = 295$  K e  $\Delta = -0,17$  mm/s a  $T = 80$  K, típicos desta ordem magnética [49].

Portanto, não se espera nenhuma transição de Morin ( $T_M$ ) na faixa de 295 - 80 K. Além disso, de acordo com Amin e Araj [32]  $T_M = 264,2 - 2194/d$ , onde  $d$  é o diâmetro da nanopartícula (em nm) e  $T_M$  é a temperatura de Morin (em unidades K). Assim, utilizando o valor de temperatura mais baixo ( $T_M = 80$  K), é possível estimar o tamanho médio das nanopartículas de  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  sintetizadas abaixo de 12 nm.

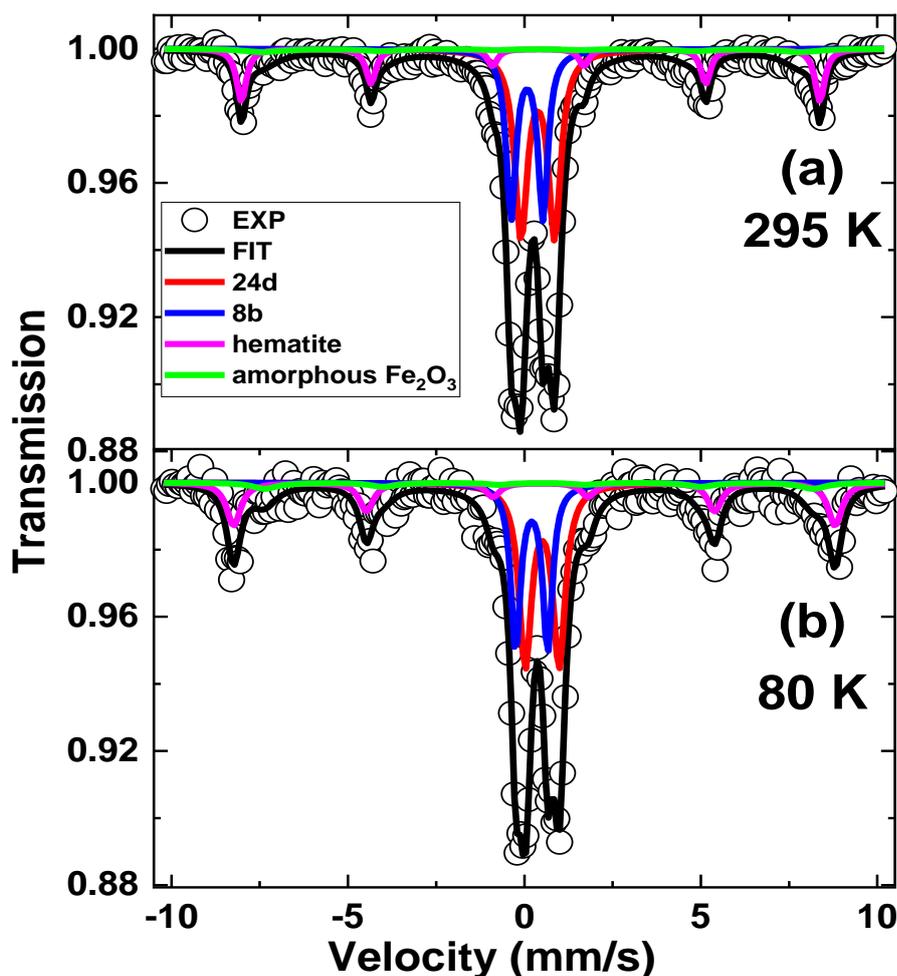


Figura 24 - Os ajustes de  $^{57}\text{Fe}$  do espectro Mössbauer da amostra sintetizada foram medidos a 295 K (a) e 80 K (b). Os círculos abertos representam dados experimentais, enquanto as linhas sólidas representam ajustes de curvas. Um dubleto representa o  $\text{Fe}^{3+}$  a ocupar o sítio 24d (linha vermelha sólida) e o outro dubleto representa o  $\text{Fe}^{3+}$  a ocupar o sítio 8b (linha azul sólida). Os sextetos são atribuídos à hematita cristalina (linha sólida magenta) e à hematita amorfa (linha sólida verde). (Próprio autor).

Este resultado está de acordo com o tamanho médio estimado pela análise DRX (8 nm). De acordo com a literatura, a temperatura de Morin diminui à medida que o tamanho médio das partículas diminui, podendo tender a extinguir-se para partículas com tamanho médio inferior a cerca de 8 nm [32]. Também são encontrados valores negativos de divisão de quadrupolo para o sexteto (2), indicando um acoplamento fracamente ferromagnético para este componente, em ambas as temperaturas (80 e 295 K).

A hematita a granel apresenta ferromagnetismo fraco abaixo da temperatura de Néel ( $948 \text{ K} \leq T_N \leq 963 \text{ K}$ ), sofrendo uma transição de fase magnética (passando

de um estado ferromagnético a um estado antiferromagnético com reorientação do spin) à temperatura de Morin ( $T_M \approx 263$  K).

Para os dubletos, como se pode observar na Tabela 1, o desvio de isómero a baixa temperatura (80 K) ( $\delta$ ) e a divisão do quadrupolo ( $\Delta$ ) do sítio 24d são, respetivamente, 0,61 mm/s e 0,96 mm/s, valores superiores aos 0,31 mm/s e 0,90 mm/s encontrados para o sítio 8b. Os valores maiores de  $\Delta$  e  $\delta$ , obtidos para o sítio 24d, estão em conformidade com os valores relatados por Nell et al. [50] em amostras naturais e sintéticas de  $\text{FeMnO}_3$  (ver tabela 1). No entanto, os valores de  $\Delta$  para ambos os sítios são significativamente mais elevados do que os valores registados à temperatura ambiente em outros estudos. Este fato está provavelmente relacionado com o método de preparação das amostras aqui utilizadas, que resulta em nanocristais mais distorcidos do que os descritos na literatura.

$T(K)$	Subespectro	$\delta$ (mm s <sup>-1</sup> )	$\Delta$ (mm s <sup>-1</sup> )	$\Gamma$ (mm s <sup>-1</sup> )	Area (%)	$B_{hf}$ (kG)
	Dubleto (1), 24d	0.61(1)	0.96(1)	0.42(1)	41(2)	-
	Dubleto (2), 8b	0.31(1)	0.91(1)	0.33(1)	23(2)	-
80	Sexteto (1)	0.47(2)	-0.17(2)	0.48(2)	25(2)	528(2)
	Sexteto (2)	0.55(2)	-0.09(2)	0.87(2)	11(2)	482(2)
	Dubleto (1), 24d	0.49(1)	0.95(1)	0.43(1)	45(2)	-
	Dubleto (2), 8b	0.18(1)	0.90(1)	0.33(1)	25(2)	-
295	Sexteto (1)	0.39(2)	-0.21(2)	0.33(2)	16(2)	508(2)
	Sexteto (2)	0.38(2)	-0.18(2)	1.27(2)	14(2)	473(2)

Tabela 2 - Lista de parâmetros hiperfinos obtidos a partir dos ajustes dos espectros Mössbauer. em que  $\delta$  é o desvio de isómero,  $\Delta$  é a divisão quadrupolar,  $\Gamma$  largura de linha, Area é a área percentual do subespectro correspondente e  $B_{hf}$  é o campo hiperfino.  $\delta$  é dado em relação a  $\alpha\text{-Fe}$  (Próprio autor).

Vale a pena notar que o valor estimado da razão de áreas dos subespectro a 295 K é ligeiramente superior ao valor estimado a 80 K. A diferença a este respeito está provavelmente relacionada com a relaxação superparamagnética não negligenciável das nanopartículas de hematite ( $\sim 8$  nm) a 295 K [51]. Como seria de esperar, à temperatura ambiente, uma determinada fração das nanopartículas da

amostra torna-se superparamagnética (apresentada como dubletos nos espectros Mössbauer).

Portanto, supõe-se que a área dos subespectro superparamagnéticos tenha sido incorporada à área dos dois dubletos paramagnéticos (sítios 8b e 24d), justificando o aumento da área relativa atribuída à fase  $(\text{Fe}_{0,25}\text{Mn}_{0,75})_2\text{O}_3$  à temperatura ambiente.

## 7.2. Difração de raios X – DRX

Nessa técnica foi investigada a formação das fases, estrutura e ordenamento da amostra, os materiais foram caracterizados por difração de raios X, pelo método de pó, usando radiação  $K\alpha$  do cobre, com comprimento de onda ( $\lambda$ ) igual a 1.54059 Å, os difratogramas foram obtidos no equipamento da PANalytica, modelo Empyrean. As medidas, foram obtidos no modo contínuo na faixa de  $2\theta$  de  $10^\circ$  a  $90^\circ$  e passo de  $0,01^\circ$ , sob corrente de 45 mA e tensão de 40 kV. As análises foram feitas no Laboratório de Difração de Raios-x – Instituto de física Universidade de Brasília.

Os dados indicados na figura 25 mostram o padrão de DRX à temperatura ambiente da amostra, foram refinados utilizando o método de refinamento Rietveld (software GSASII). A análise indicou a formação de uma estrutura do tipo cúbica, grupo espacial Ia-3, padrão bixbyite  $(\text{Fe}^{3+}\text{Mn}^{3+})\text{O}_3$  como fase majoritária (~86 mol%), e outra fase minoritária identificada como hematita (~14 mol%), como mostrado na figura 25. Os parâmetros obtidos a partir do refinamento estão listados na Tabela 3.

As posições indicadas para a fase bixbyita, bem como os parâmetros de ajuste da fase  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ , estão incluídos na Tabela 2.

Em concordância com os resultados obtidos por Mössbauer, verificou-se que a razão de ocupação do sítio dos átomos de Fe (24d/8b) é de 1,79. Também foi possível calcular a proporção de átomos de Fe na fase  $(\text{Fe}_{0,25}\text{Mn}_{0,75})_2\text{O}_3$  em relação à quantidade total de átomos de Fe (todas as fases), resultando em  $(0,61 \pm 0,02)$ .

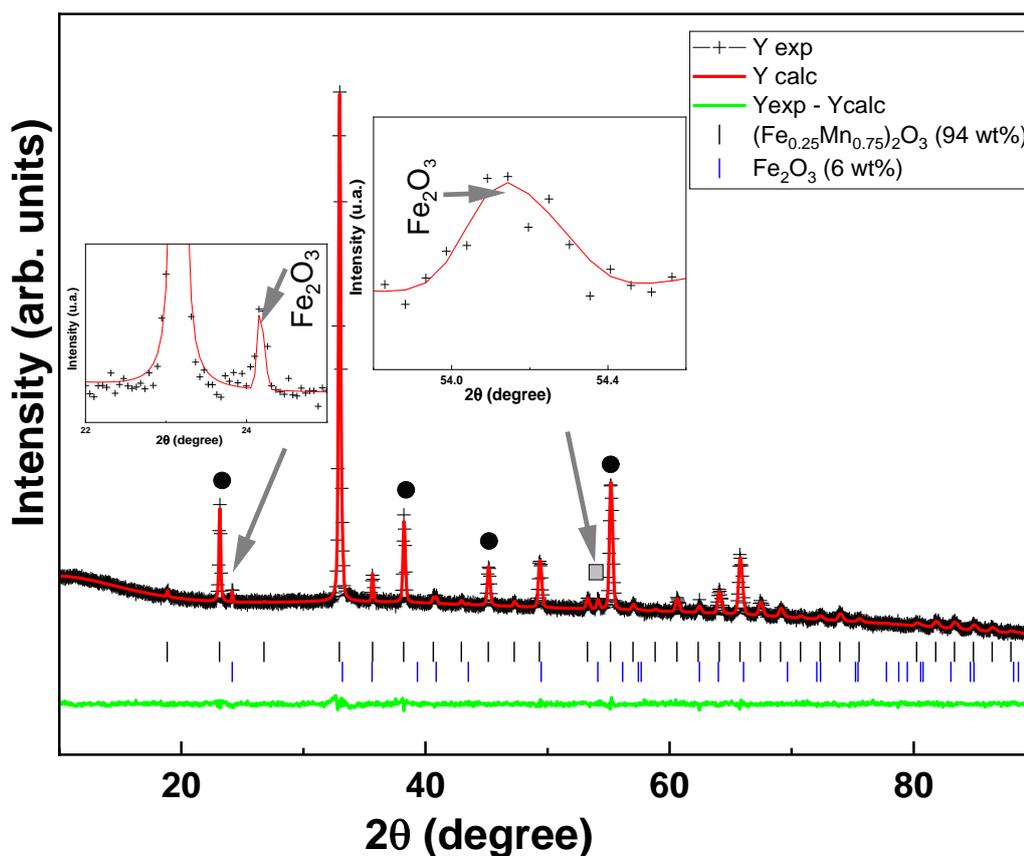


Figura 25 - Padrão de DRX à temperatura ambiente da amostra. (Próprio autor)

Este resultado está de acordo com o resultado obtido por Mössbauer, considerando as incertezas, permite concluir que esta estequiometria se mostrou a mais adequada para o perfil da amostra sintetizada.

O tamanho médio de cristalito da fase  $(\text{Fe}_{0,25}\text{Mn}_{0,75})_2\text{O}_3$  foi estimado usando a equação de Scherrer. O tamanho médio dos cristalitos  $\sim 48$  nm foi estimado para a fase  $(\text{Fe}_{0,25}\text{Mn}_{0,75})_2\text{O}_3$  utilizando os planos de Bragg (211), (400), (332) e (440) (verificar círculos pretos na Figura 25).

Para estimar o tamanho médio dos cristais da fase secundária  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ , a equação de Scherrer foi utilizada apenas para o plano (116) (verificar o quadrado cinza na Fig. 25), uma vez que representa o pico de maior intensidade de DRX observado para esta fase. Sendo  $\sim 8,0$  nm foi estimado para a fase  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ .

	$a$ (Å)	$b$ (Å)	$c$ (Å)	$V(\text{Å})^3$	Grupo espacial	Porcentagem de fase (mol%)
$(\text{Fe}_{0.25}\text{Mn}_{0.75})_2\text{O}_3$	9.412(1)	9.412(1)	9.412(1)	833.818(1)	1a-3	86(1)
$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$	5.036(1)	5.036(1)	13.730(2)	301.514(1)	R-3c	14(1)
Posição das frações $(\text{Fe}_{0.25}\text{Mn}_{0.75})_2\text{O}_3$						
Átomo	Posições Wyckoff	$x$	$y$	$z$	Ocupação	
$\text{Fe}_1$	8b	0.2500(2)	0.2500(2)	0.2500(2)	0.356	
$\text{Mn}_1$	8b	0.2500(2)	0.2500(2)	0.2500(2)	0.644	
$\text{Fe}_2$	24d	0.0308(2)	0.0000	0.2500(2)	0.212	
$\text{Mn}_2$	24d	0.0353(2)	0.0000	0.2500(2)	0.788	
O	48e	0.3342(2)	0.1048(2)	0.1196(2)	1.0000	
Posição das frações $\text{Fe}_2\text{O}_3$						
Fe	12	0.0000	0.0000	0.3544(3)	1.0000	
O	18	0.3723(2)	0.0000	0.2500(2)	1.0000	

Tabela 3 - Tabela 3 - Parâmetros estruturais e estatísticos obtidos a partir do refinamento Rietveld do DRX,  $V$  é o volume da célula (Próprio autor).

Uma constante de rede de  $a = 9,412(1)$  Å, correspondente à fase bixbyita, é consistente com o valor relatado na literatura ( $9,41 \pm 0,03$ ) Å para o  $\text{FeMnO}_3$  formado nessa fase e preparado por síntese mecânica [52].

### 7.3. MET – Microscopia Eletrônica de Transmissão

As medidas foram realizadas utilizando-se um Microscópio Eletrônico de Transmissão (MET), JEOL modelo JEM-1011 do Laboratório de Microscopia e Microanálise da Universidade de Brasília, operado a 200 kV. A amostra na forma de pó é misturada em água destilada e agitada com ultrassom por aproximadamente 15 min, e após é dispersada em um filme fino para secar a temperatura ambiente, para assim ser utilizada no microscópio de transmissão (MET).

A Figura 26(a) mostra uma micrografia representativa da amostra  $\text{FeMnO}_3$ . Como é possível observar nas Figuras 26(a) e 26(b), são visíveis partículas de forma irregular com diversos tamanhos, que variam entre 20 e 820 nm.

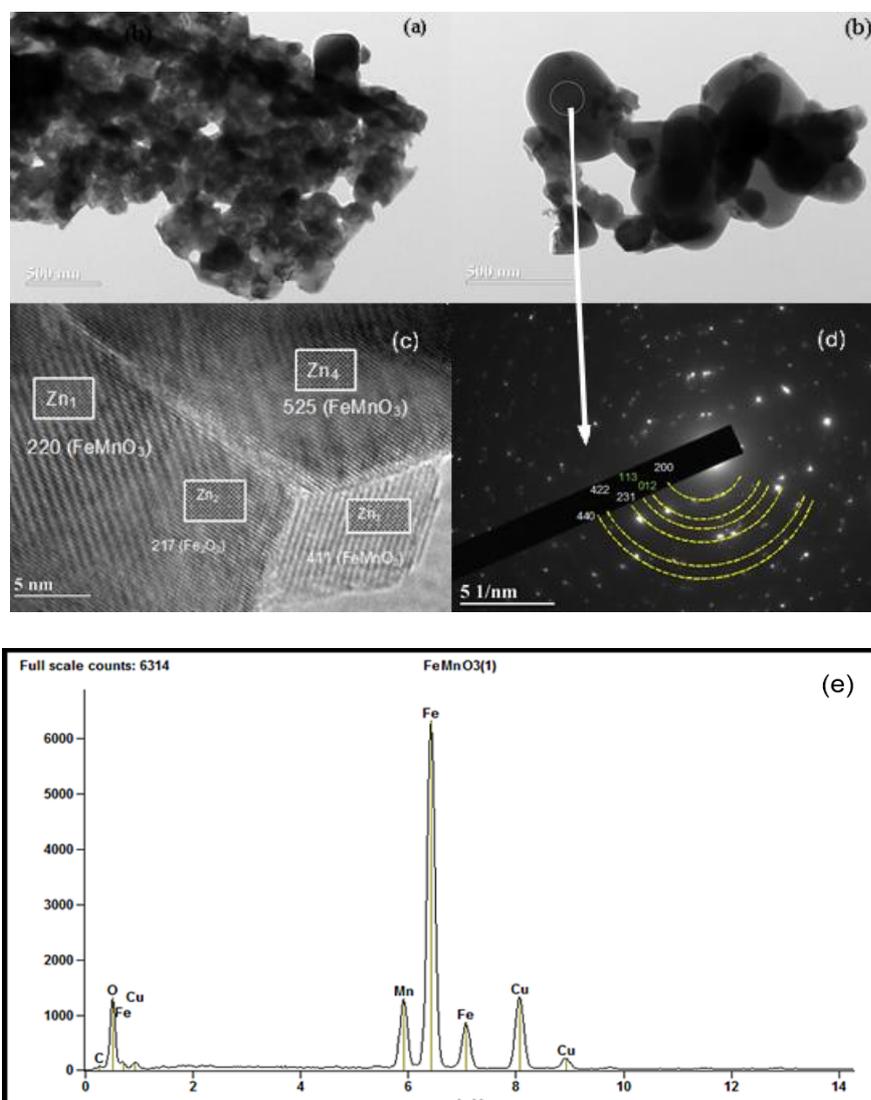


Figura 26 - (a) e (b) Imagens TEM da amostra sintetizada (barra de escala em nm). (c) Imagem HRTEM da amostra sintetizada com a Zona 1 e a Zona 3 referentes à distância interplanar da fase  $\text{FeMnO}_3$ , enquanto a Zona 2 e a Zona 4 se referem à fase  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  (barra de escala em nm). (d) Padrão SAD para a amostra (barra de escala em nm). (e) Mostra o espectro EDX, registrado na posição indicada (círculo branco) da imagem(b).

A estrutura cristalina do  $(\text{Fe}_{0,25}\text{Mn}_{0,75})_2\text{O}_3$  foi também examinada por difração de elétrons de área selecionada (SAD). O padrão obtido a partir da amostra de  $(\text{Fe}_{0,25}\text{Mn}_{0,75})_2\text{O}_3$  (realçado pelo círculo branco na figura 26(b), revela uma disposição distinta de amplos anéis de difração concêntricos que podem ser atribuídos à fase

cúbica do  $\text{FeMnO}_3$ . Notavelmente, os anéis correspondem a planos cristalográficos como (200), (211), (321), (222), (411) e (422), o que sugere que a amostra  $(\text{Fe}_{0,25}\text{Mn}_{0,75})_2\text{O}_3$  é do tipo cúbica (representada na figura 26(d)) [53].

A ausência da fase hematita neste padrão SAD sugere que esta não reveste a superfície da partícula. Em vez disso, forma-se uma fase secundária. Os planos cristalográficos de cada anel de difração estão indicados na figura 26(d).

O espectro EDX obtido a partir da amostra sintetizada é apresentado na Figura 26(e). Como observado, os picos correspondentes a Mn, Fe e O confirmam a presença destes elementos na fase principal  $(\text{Fe}_{0,25}\text{Mn}_{0,75})_2\text{O}_3$ . O sinal de C e Cu que aparece no espectro deve-se a fita e a grelha utilizadas, respectivamente, para a preparação da amostra.

#### 7.4. Espectroscopia Raman

Os espectros das amostras estudadas no presente trabalho foram obtidos a partir de um Espectrômetro Raman Horiba, modelo LabRAM HR Evolution, equipado com Microscópio confocal, CCD, para análise das amostras foi utilizado a linha 532nm, a faixa de números de onda usada foi de 100 a 800  $\text{cm}^{-1}$  com 15 acumulações. As análises foram feitas no laboratório de espectroscopia óptica – Instituto de física – Universidade de Brasília.

A simetria cristalográfica é do tipo estrutural bixbyite, com o grupo espacial  $Ia-3$ , tendo 22 modos vibracionais Raman descritos por:  $4A_g + 4E_g + 14F_g$  [54]. A figura 27 mostra o espectro Raman da amostra de pó sintetizada à temperatura ambiente, na gama de 200-800  $\text{cm}^{-1}$ . De acordo com a simetria cristalográfica acima mencionada, o tipo estrutural bixbyite é a fonte dos modos Raman ativos no espectro, o que é consistente com o resultado da difração por raios X.

As bandas vibracionais características observadas a 659  $\text{cm}^{-1}$ , 519  $\text{cm}^{-1}$  e 416  $\text{cm}^{-1}$  correspondem a três modos  $F_g$  que são rotulados como  $F_g^{(1)}$ ,  $F_g^{(2)}$ , e,  $F_g^{(3)}$ , respectivamente. A banda localizada a 335  $\text{cm}^{-1}$  é atribuída ao modo  $E_g + F_g$ , enquanto a banda de 274  $\text{cm}^{-1}$  está associada ao modo  $E_g$ .

Para mostrar o efeito da presença de ferro na matriz bixbyite, podemos destacar o espectro relatado na literatura que exhibe os picos localizado a 312 e 653  $\text{cm}^{-1}$  são atribuídos a presença de  $\text{FeMnO}_3$  [55], as vibrações podem fazer com que as

frequências Raman se deslocam para valores mais baixos, essas reduções também podem ser observadas nos modos vibracionais  $F_g^{(2)}$  e  $F_g^{(3)}$  [56].

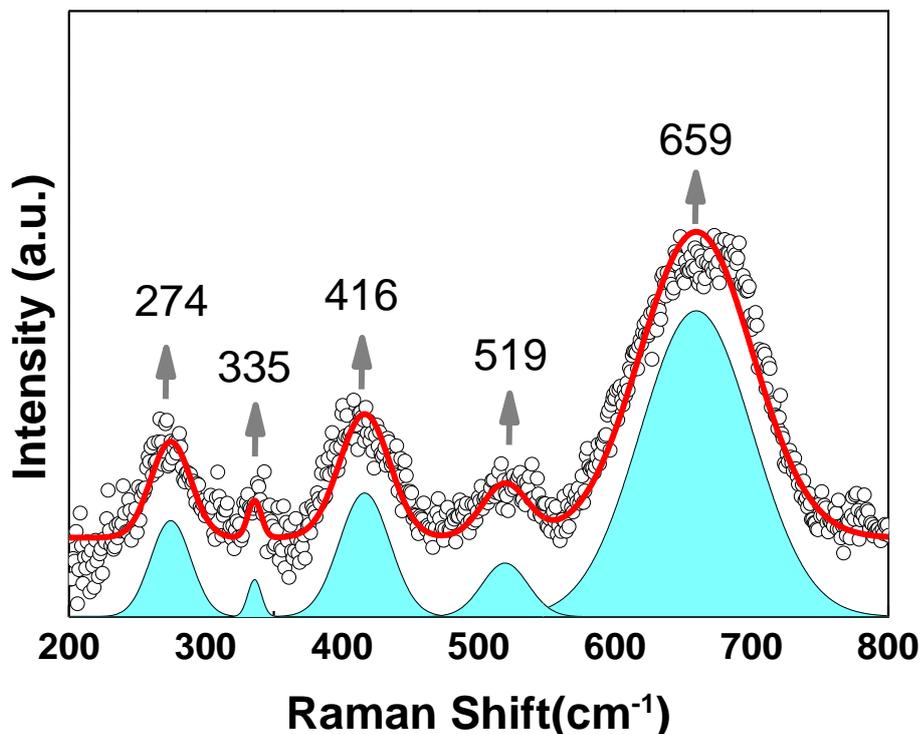


Figura 27 - Espectro Raman da amostra sintetizada. Os dados experimentais são representados por símbolos pretos abertos, enquanto a linha vermelha sólida retrata o melhor ajuste obtido. (Proprio autor).

### 7.5. Medida Magnéticas

As medidas de magnetização foram extraídas do equipamento Magnetômetro MPMS-3 da Quantum Design do laboratório de medidas magnéticas do departamento de física da Universidade de Brasília. Esse equipamento possui um sensor de sensibilidade do tipo SQUID opera em um intervalo de temperatura (1,8 a 400 K), permite medidas do momento magnético com uma sensibilidade de  $5 \times 10^{-8}$  emu e campos magnéticos até 7 Tesla.

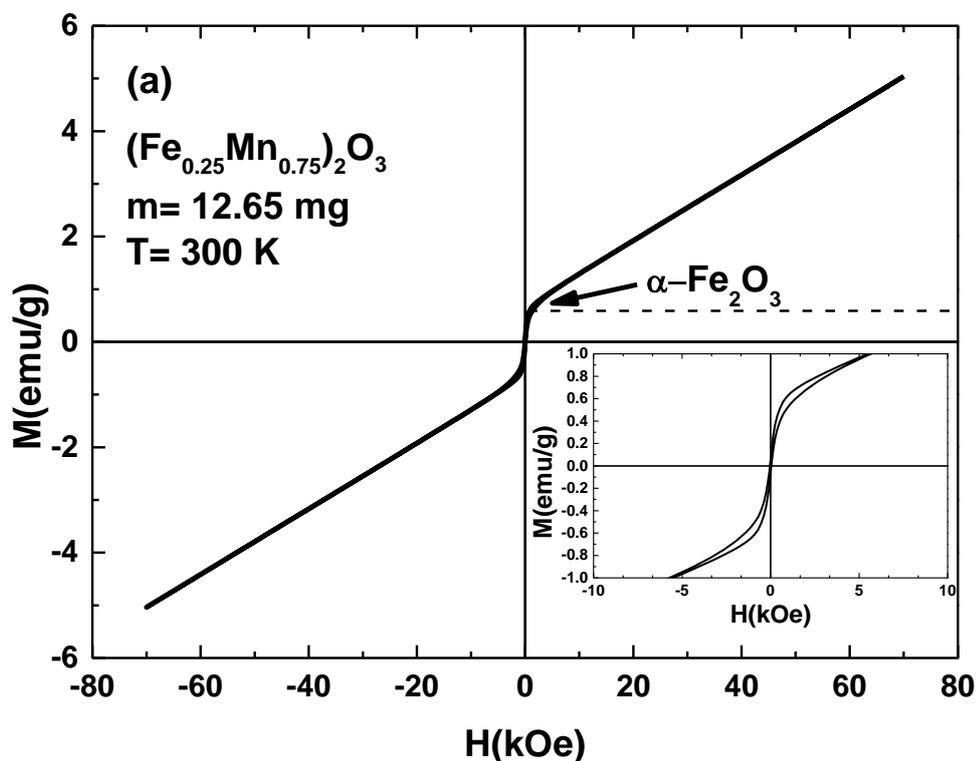
As Figuras 28(a) e 28(b) mostram o laço de histerese da magnetização para a amostra sintetizada a 300 K e 5 K, respectivamente. A magnetização a 300 K é consistente com a presença de um comportamento principalmente paramagnético,

sobreposto a uma resposta superparamagnética, saturando num campo magnético relativamente pequeno.

A linha tracejada na figura 28(a) indica a magnetização de saturação da contribuição superparamagnética creditada à fase secundária  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ , de acordo com a percentagem de fases listadas na Tabela 3. O recorte na figura 28(a) mostra a parte central da curva de 300 K M vs H (campo magnético até  $\pm 10$  kOe).

Portanto, os dados de magnetização confirmam a presença da fase secundária  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ , conforme determinado pela análise dos dados de refinamento Rietveld. Além disso, o valor negligenciável do campo coercivo a 300 K confirma o regime superparamagnético para estas fases [57].

É notável que as partículas da fase hematita foram determinadas como bloqueadas a 300 K, uma vez que os espectros Mössbauer para elas apresentam dois sextetos magnéticos.



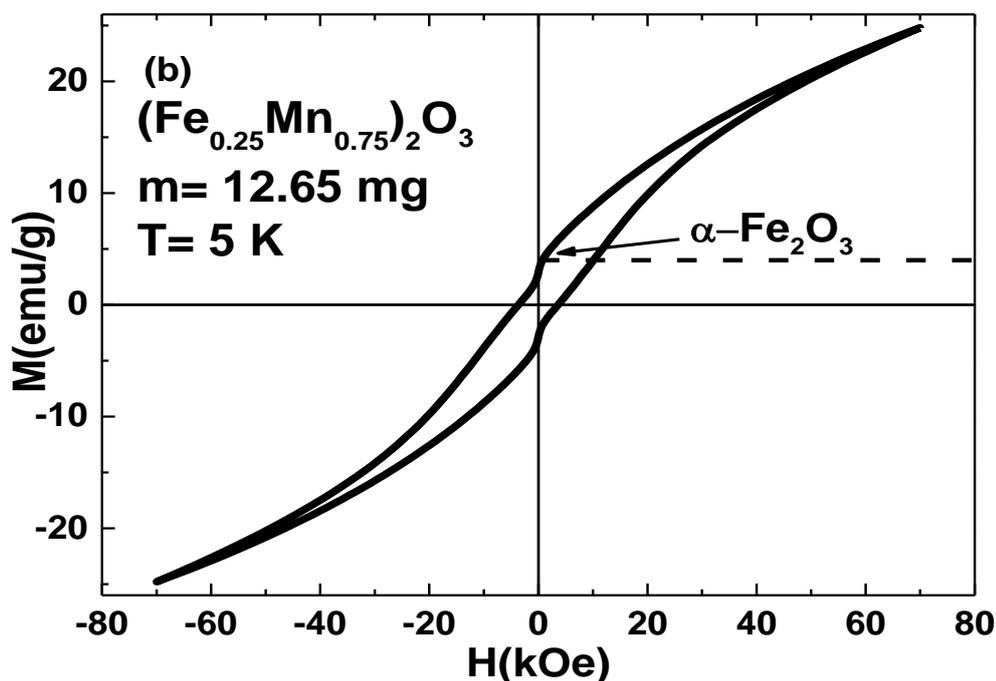


Figura 28 - Laços de histerese de magnetização em torno de  $\pm 70 \text{ kOe}$  obtidos (a) a  $300 \text{ K}$  (a inserção mostra um zoom do gráfico de  $300 \text{ K}$  na gama de  $\pm 10 \text{ kOe}$ ) e (b) a  $5 \text{ K}$  (nota-se a coercividade e a histerese magnética na gama de campos baixos), (Proprio autor).

Esta discordância deve-se aos diferentes tempos de medição envolvidos nas técnicas de magnetização ( $10^2 \text{ s}$ ) e de espectroscopia Mössbauer ( $10^{-8} \text{ s}$ ), resultando num  $T_B$  mais elevado para esta última (MS). Ao comparar as figuras 28(a) e 28(b), verificam-se diferenças notáveis entre as curvas  $M$  vs  $H$  recolhidas a  $300 \text{ K}$  e a  $5 \text{ K}$ , refletindo a evolução magnética da fase dominante. Por exemplo, o aumento do campo coercivo, que é discutido nos parágrafos seguintes. A figura 29 mostra a dependência da temperatura das curvas de magnetização por zero-field-cooled (ZFC) e field-cooled (FC) da amostra sintetizada, obtida com um campo magnético de  $20 \text{ Oe}$ .

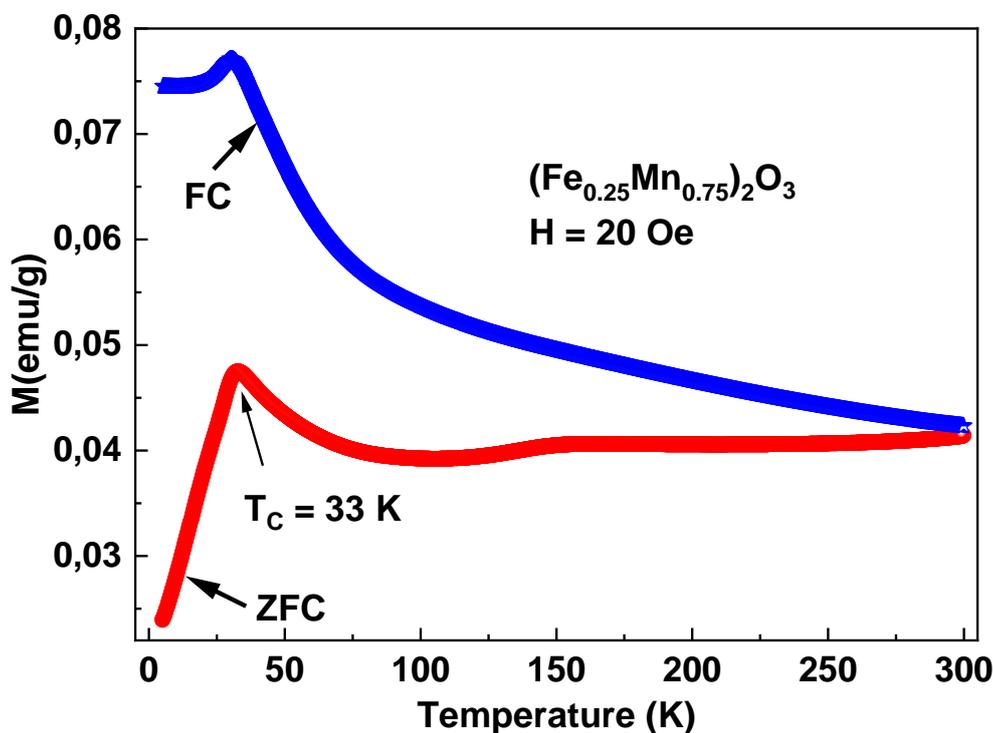


Figura 299 - Dependência da temperatura dos traços por zero-field-cooled (ZFC) e field-cooled (FC) obtidos durante a aplicação de um campo magnético de 20 Oe. e da temperatura de transição ferrimagnética ( $T_C$ ), (Proprio autor).

A curva ZFC apresenta um pico acentuado a  $T_C \sim 33$  K (atribuído à transição ferrimagnética), seguindo-se uma queda acentuada com a diminuição de  $T$ . Simultaneamente, observa-se uma característica crescente na curva FC ao diminuir  $T$ , mostrando uma forte irreversibilidade entre as curvas ZFC e FC. Essa forte irreversibilidade pode ser atribuída à presença da fase secundária  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ , para além da fase maioritária  $(\text{Fe}_{0,25}\text{Mn}_{0,75})_2\text{O}_3$ . Além disso, a temperatura relacionada com o pico observado na curva ZFC ( $T_C \sim 33$  K) é inferior ao valor relatado para o sistema  $\text{FeMnO}_3$  preparado por síntese mecânica ( $T_C \sim 40$  K) [58,59]. Este fato deve-se principalmente ao fato de amostras apresentarem uma estequiometria diferente.

A literatura sobre  $\text{FeMnO}_3$  estabeleceu o parâmetro de razão de frustração (definido como a razão entre o valor absoluto da temperatura de Curie-Weiss  $|\theta|$ , e  $T_C$ , i. e.  $|\theta|/T_C$ ) como um indicador do grau de frustração magnética na amostra.

Para a nossa amostra de  $(\text{Fe}_{0,25}\text{Mn}_{0,75})_2\text{O}_3$ , esta relação é de  $|\theta|/T_C = 177/33 = 5.4$ , um valor inferior ao ( $|\theta|/T_C = 336/32 = 10.5$ ) obtido por Roth et al. para

$(\text{Fe}_{0,56}\text{Mn}_{0,44})_2\text{O}_3$  [60], onde não foi observada uma ordem magnética de longo alcance a baixas temperaturas, indicando um estado de vidro de spin predominante.

No entanto, o valor da relação de frustração é superior ao valor  $(|\theta|/T_c = 69/36=1,9)$  obtido por S. Rayaprol et al. [59] para o  $(\text{Fe}_{0,5}\text{Mn}_{0,5})_2\text{O}_3$ , no qual se estabelece uma ordem antiferromagnética a baixa temperatura.

## 7.6. EPR - Ressonância Paramagnética Eletrônica

Os espectros da amostra sintetizada a uma frequência fixa de 9,50 GHz, na faixa de temperaturas de 4,3 a 293 K, estão na figura 30. Nessa gama de temperaturas, é possível ver um sinal de ressonância forte e amplo, com uma forma quase simétrica. Essa forma é estritamente Lorentziana, o que sugere uma forte interação entre íons metálicos [61]. Além disso, sugere que a fase majoritária  $(\text{Fe}_{0,25}\text{Mn}_{0,75})_2\text{O}_3$  domina os espectros. Ao utilizando  $g = h\nu/\mu_B H_R$ , em que  $\nu$  representa a frequência de funcionamento do espectrômetro (9,50 GHz),  $\mu_B$  representa o magneton de Bohr e  $H_R$  representa o campo MR extraído, a dependência da temperatura dos valores extraídos pode ser traçada, como se mostra na parte inferior da figura 31.

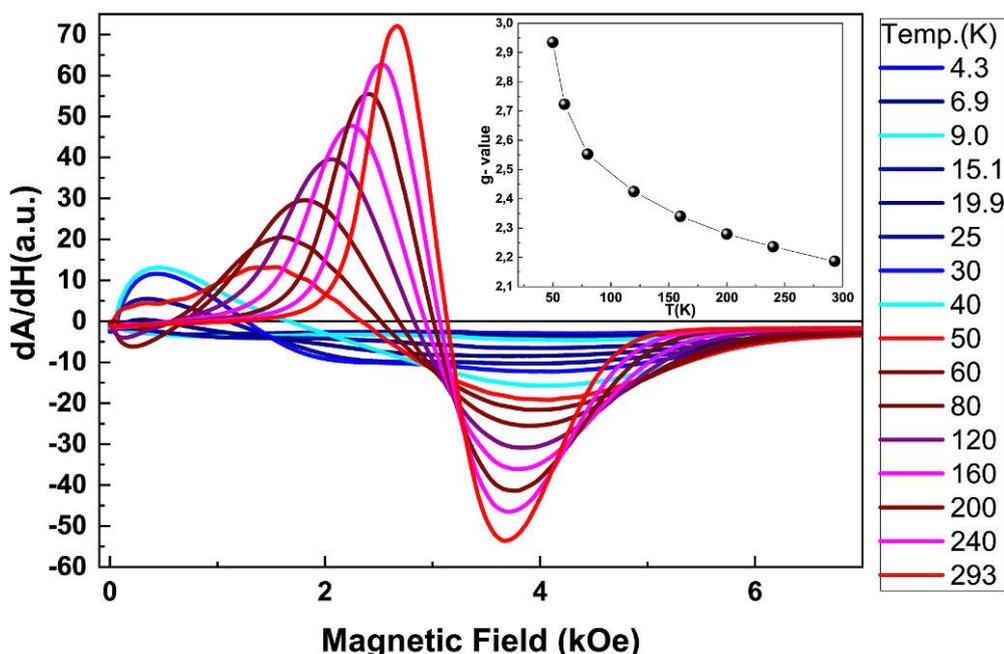


Figura 30 - Espectros de MR de banda X, representando a primeira derivada da absorção. Os espectros foram registrados em diversas temperaturas, variando entre 4,3 K e 293 K. A dependência do fator  $g$

em relação à temperatura é também representada no gráfico (a linha sólida serve apenas para orientar a visualização), (Proprio autor).

Os valores  $g$  para os nanocristais de  $(\text{Fe}_{0,25}\text{Mn}_{0,75})_2\text{O}_3$  diminuem sistematicamente com o aumento da temperatura, de acordo com o comportamento encontrado para os compostos de perovskita [62,63].

A Figura 31 mostra  $H_R$  vs  $T$ , em que as linhas verticais a preto pontilhado indicam as temperaturas  $T_C$ ,  $2T_C$  e  $T_G$ . Para  $T_G < T < 300\text{K}$ , a fase maioritária  $(\text{Fe}_{0,25}\text{Mn}_{0,75})_2\text{O}_3$  é paramagnética e a  $H_R$  reduz com a diminuição de  $T$ , devido ao aumento do momento magnético [59,64].

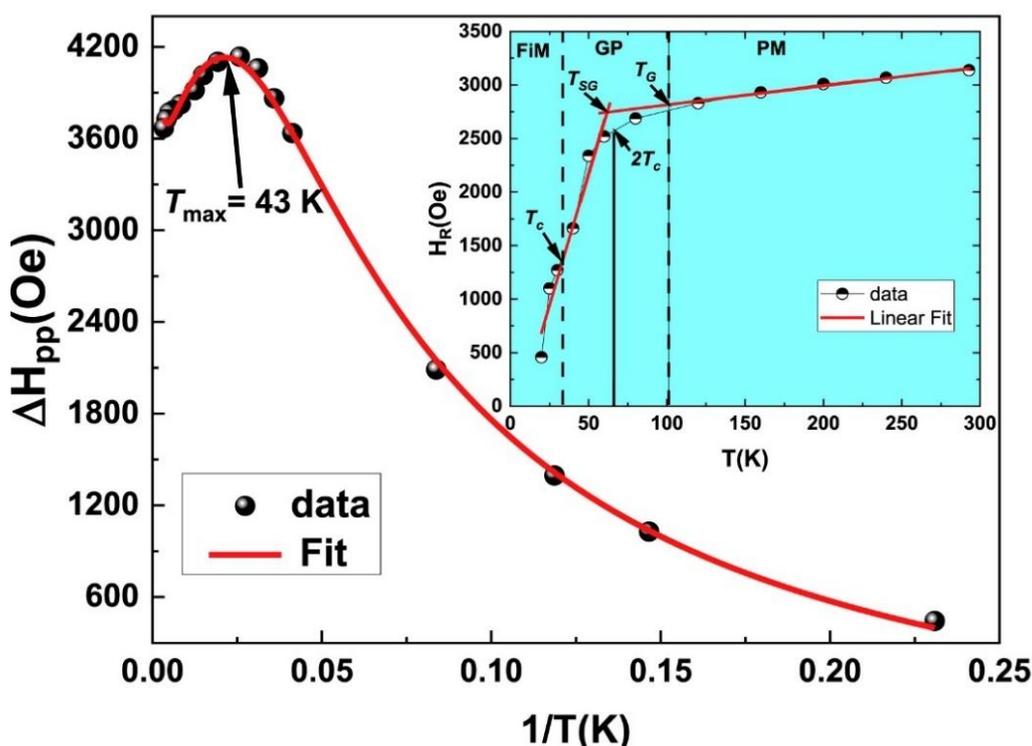


Figura 31 - Valores experimentais da largura de linha da ressonância magnética registados em função da temperatura ( $T$ ), conforme indicado pelos pontos pretos sólidos. A linha vermelha sólida representa o melhor. A inserção mostra a dependência da temperatura do campo de ressonância (símbolos sólidos, preto e branco), (Proprio autor).

Para  $2T_C < T < T_G$ , a fase  $(\text{Fe}_{0,25}\text{Mn}_{0,75})_2\text{O}_3$  ainda está no estado paramagnético, mas com a presença de clusters formados em  $T_G$ , e  $H_R$  diminui acentuadamente devido ao aumento do momento magnético e à presença destes clusters.

A figura 31 mostra a variação da largura da linha pico a pico ( $\Delta H_{pp}$ ) em função da temperatura para os nanocristais de  $(\text{Fe}_{0,25}\text{Mn}_{0,75})_2\text{O}_3$ , mostrando um pico acentuado a  $T_{max} = 42$  K ( $\sim 1,27 T_C$ ), em que  $T_{max}$  é atribuído à temperatura em que

$\Delta H_{pp}$  é máximo. Em sistemas que apresentam um comportamento do tipo vidro de spin,  $\Delta H_{pp}$  apresenta um alargamento notável abaixo da temperatura. Como se mostra na figura 31, o valor mais elevado para  $T_{max}$  (43K), quando comparado com TC (33 K), é atribuído a um comportamento de vidro de spin dos nanocristais de  $(Fe_{0,25}Mn_{0,75})_2O_3$ .

### 7.7. Espectroscopia UV-Vis

A espectroscopia UV-vis fornece informações estruturais em termos do grau de organização a curta e média distância pela estimativa do valor do *band gap* óptico ( $E_{gap}$ ) do material. Os espectros UV-Vis foram obtidos à temperatura ambiente no espectrômetro UV-Vis usando o equipamento da marca SHIMADZU, modelo UV-2600/2700. As medidas foram realizadas na região entre 200 a 800nm para as amostras na forma de pó. Estas medidas foram feitas no laboratório de espectroscopia óptica – Instituto de física da Universidade de Brasília.

A partir dos espectros da figura 32 é possível perceber que a amostra de  $FeMnO_3$ , possuem um perfil de band gap com valores em torno de 2,87 eV, o que está de acordo com os dados encontrados na literatura [65].

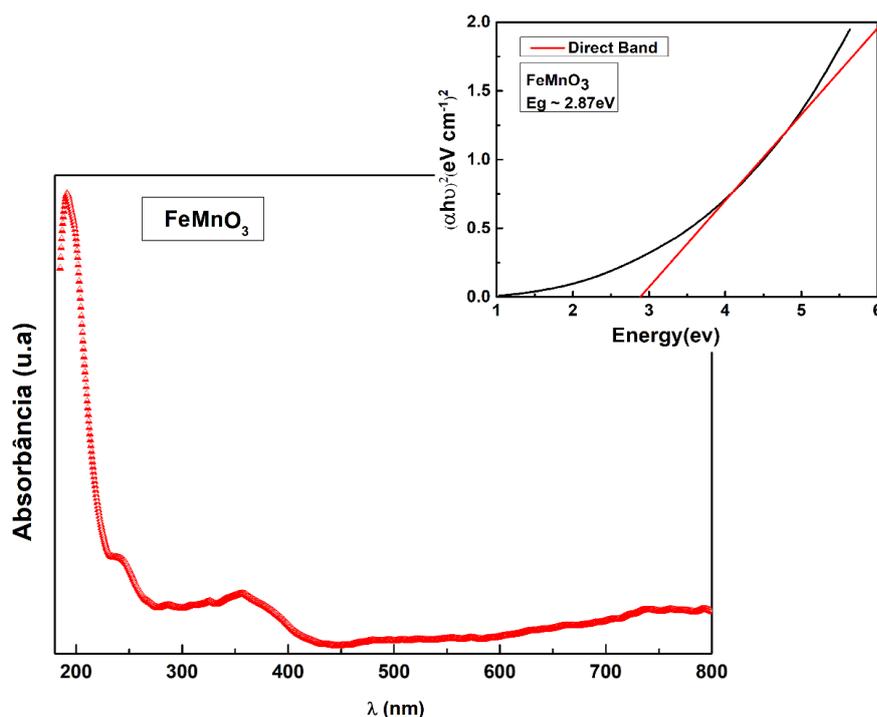


Figura 32 - Gráfico de espectroscopia UV-Vis com band-gap.

Agora  $E_g$  pode ser obtido a partir dos gráficos de  $(ahv)^2$  vs. eV apresentados na figura 32, onde extrapola a parte linear próxima do bordo de absorção no eixo  $hv$ , em que  $(ahv)^2=0$ . O valor de  $E_g$  para amostra calcinada a 900 °C é de 2,87eV, apresentando um perfil de material semiconductor [66].

O valor de  $E_g$  presente na investigação está diretamente relacionado a temperatura de calcinação, isso porque a temperatura de calcinação afeta a cristalinidade, o tamanho das partículas (efeito de confinamento quântico), a formação de defeitos e a ocorrência de transições de fase [65], essa variação também pode estar relacionada ao uso de diferentes métodos de síntese para a obtenção do mesmo material, resultando em materiais com diferentes texturas, propriedades e morfologia.

## 8. Conclusão

O nanocomposto  $\text{FeMnO}_3$  foi sintetizado com sucesso utilizando o método sol-gel, pela rota Pechini, um processo seguro e eficaz realizado em solução aquosa e baixa temperatura. A estequiometria bem definida obtida corroborou a formação do composto desejado. A caracterização detalhada empregando técnicas complementares como espectroscopia Mössbauer e refinamento Rietveld de dados de difração de raios X, revelou a predominância da fase bixbyite (~86 mol%), e outra fase minoritária identificada como hematita (~14 mol%).

A microscopia eletrônica de transmissão (MET) e a espectroscopia Raman confirmaram a presença de ambas as fases ( $\text{FeMnO}_3$  e hematita), sendo que a espectroscopia Raman validou as bandas vibracionais características da fase majoritária. As medidas magnéticas indicaram uma transição paramagnética-ferrimagnética na fase majoritária. Os dados de ressonância magnética de banda X mostraram uma linha de ressonância proeminente influenciada pela fase bixbyite, com uma diminuição do valor de  $g$  com o aumento da temperatura. Notavelmente, foi observado um comportamento de vidro de spin na superfície das nanopartículas, com uma transição de paramagnético para vidro de spin na faixa de 40-50 K e uma temperatura crítica estimada em  $43 \pm 1$  K para o sistema de spins da camada superficial das nanopartículas de  $(\text{Fe}_{0,25}\text{Mn}_{0,75})_2\text{O}_3$ . Os dados de resfriamento em campo zero (ZFC) e resfriamento em campo (FC) confirmaram uma significativa irreversibilidade e um pico na curva ZFC em torno de 33 K, atribuído à transição paramagnética-ferrimagnética na fase majoritária.

Finalmente a espectroscopia UV-Vis demonstrou que o material possui um perfil semicondutor, com um band gap de aproximadamente 2,87 eV. Este valor, compatível com a literatura, é diretamente influenciado pela temperatura de calcinação, que altera a cristalinidade, o tamanho das partículas, a formação de defeitos e as transições de fase.

Em suma, esta pesquisa não apenas confirmou a síntese bem-sucedida do nanocomposto  $\text{FeMnO}_3$  com sua composição de fases predominantes, mas também elucidou suas complexas propriedades magnéticas, incluindo transições de fase e comportamento de vidro de spin, e suas características ópticas semicondutoras. Os resultados obtidos fornecem uma base sólida para futuras investigações e o

desenvolvimento de aplicações tecnológicas para o  $\text{FeMnO}_3$  em áreas como eletrônica e optoeletrônica.

## 9. ANEXOS

Materials Chemistry and Physics 328 (2024) 129943



Contents lists available at ScienceDirect

Materials Chemistry and Physics

journal homepage: [www.elsevier.com/locate/matchemphys](http://www.elsevier.com/locate/matchemphys)

## Structural, morphological, and magnetic characterizations of $(\text{Fe}_{0.25}\text{Mn}_{0.75})_2\text{O}_3$ nanocrystals: A comprehensive stoichiometric determination

John C. Mantilla<sup>a,b,\*</sup>, Luiz C.C.M. Nagamine<sup>b,\*\*</sup>, Daniel R. Cornejo<sup>b</sup>, Renato Cohen<sup>b</sup>, Wesley de Oliveira<sup>c</sup>, Paulo E.N. Souza<sup>d</sup>, Sebastião W. da Silva<sup>d</sup>, Fermin F.H. Aragón<sup>d,e</sup>, Pedro L. Gastelois<sup>f</sup>, Paulo C. Morais<sup>g,h</sup>, José A.H. Coaquira<sup>d</sup>

<sup>a</sup> Universidade Federal de Uberlândia, Instituto de Física, Uberlândia, MG, 38408-100, Brazil

<sup>b</sup> Universidade de São Paulo, Instituto de Física, São Paulo, SP, 05508-090, Brazil

<sup>c</sup> Universidade Federal de Mato Grosso do Sul, Instituto de Física, Campo Grande, MS, 79070-900, Brazil

<sup>d</sup> Universidade de Brasília, Instituto de Física, Núcleo de Física Aplicada, Brasília, DF, 70910-900, Brazil

<sup>e</sup> Departamento de Ciencias, Sección Física, Pontificia Universidad Católica del Perú, Av. Universitaria 1801, San Miguel, Lima, 32, Peru

<sup>f</sup> Centro de Desenvolvimento da Tecnologia Nuclear – CDTN, Av. Antônio Carlos, 6627, Pampulha, Belo Horizonte, MG, 31270-90, Brazil

<sup>g</sup> Universidade Católica de Brasília, Programa de Pós-Graduação em Ciências Genômicas e Biotecnologia, Brasília, DF, 70790-160, Brazil

<sup>h</sup> Centro Internacional de Física, Instituto de Física, Universidade de Brasília, Brasília, DF, 70910-900, Brazil

\* Corresponding author. Universidade Federal de Uberlândia, Instituto de Física, Uberlândia, MG, 38408-100, Brazil.

\*\* Corresponding author.

E-mail addresses: [mantilla52@gmail.com](mailto:mantilla52@gmail.com) (J.C. Mantilla), [nagamine@if.usp.br](mailto:nagamine@if.usp.br) (L.C.C.M. Nagamine), [ffharagon@gmail.com](mailto:ffharagon@gmail.com) (F.F.H. Aragón).

<https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2024.129943>

Available online 13 September 2024

0254-0584/© 2024 Elsevier B.V. All rights are reserved, including those for text and data mining, AI training, and similar technologies.

## 10. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] IBIAPINO, Amanda Laura et al. Síntese e caracterização de  $\text{CaZrO}_3$  e  $\text{BaZrO}_3$  nanoestruturados. *Química Nova*, 36,762-767, 2013. Fap UNIFESP(SciELO).
- [2] V.A. Turchenko, S.V. Trukhanov, V.G. Kostishin, F. Damay, F. Porcher, D. S. Klygach, M.G. Vakhitov, D. Lyakhov, D. Michels, B. Bozzo, I. Fina, M. A. Almessiere, Y. Slimani, A. Baykal, D. Zhou, A.V. Trukhanov, Features of structure, magnetic state and electrodynamic performance of  $\text{SrFe}_{12-x}\text{In}_x\text{O}_{19}$ , *Sci. Rep.* 11 (2021) 18342, <https://doi.org/10.1038/s41598-021-97684-8>.
- [3] Rayaprol, Sudhindra & Kaushik, Som & Babu, P D & Siruguri, V.. (2013). Structure and Magnetism of  $\text{FeMnO}_3$ . *AIP Conference Proceedings*. 1512. 1132-1133. 10.1063/1.4791446.
- [4] RAYAPROL, S.; KAUSHIK, S.d. Magnetic and magnetocaloric properties of  $\text{FeMnO}_3$ . *Ceramics International*, 41, 9567, (2015).
- [5] Sousa, P. C. de ., Galaço, A. R. B. S., & Serra, O. A.. (2019). TERRAS RARAS: TABELA PERIÓDICA, DESCOBRIMENTO, EXPLORAÇÃO NO BRASIL E APLICAÇÕES. *Química Nova*, 42(10), 1208–1224. <https://doi.org/10.21577/0100-4042.20170438>
- [6] Sousa Filho, P. C. de ., & Serra, O. A.. (2014). Terras raras no Brasil: histórico, produção e perspectivas. *Química Nova*, 37(4), 753–760. <https://doi.org/10.5935/0100-4042.20140121>.
- [7] Goldschmidt, V.M. Die Gesetze der Krystallochemie. *Naturwissenschaften* 14, 477 (1926).
- [8] Wanderley, J. B. M., Borges, F. M. M., Ribeiro, J. P., Pimentel, P. M., & Melo, D. M. A. (2013). Síntese e estudo microestrutural de perovskita do tipo  $\text{La}_{0,8}\text{Ca}_{0,2}\text{MO}_3$  (M = Co ou Mn) com gelatina como precursor orgânico para aplicação em catálise

automotiva. *Cerâmica*, 59(349), 156–159. <https://doi.org/10.1590/S0366-69132013000100018>

[9] GFAMA, Grupo de Física Aplicada em Materiais. Estruturas Perovskita. 2011. Disponível em: <<http://sites.unicentro.br/wp/gfama/estruturas-perovskita/>>. Acesso em: 20 dez. 2021.

[10] Mayrinck, Caroline de, Fonseca, André Felipe Vale da e Schiavon, Marco Antônio NANOCRISTAIS DE PEROVSKITAS COLOIDAIIS: HISTÓRICO, PROPRIEDADES E APLICAÇÕES. *Química Nova* [online]. 2020, 43,(2022).

[11] Atta, N. F., Galal, A., & El-Ads, E. H. (2016). Perovskite Nanomaterials – Synthesis, Characterization, and Applications. In L. Pan, & G. Zhu (Eds.), *Perovskite Materials - Synthesis, Characterizations, Properties, and Applications*. IntechOpen.

[12] Raphael, E.; Silva, M. N.; Szostak, R.; Schiavon, M. A.; Nogueira, A.F.; *Quim. Nova*, 41, 61, (2018).

[13] N. Rezlescu, E. Rezlescu, P.D. Popaa, C. Dorofteia, M. Ignat, Some nanograined ferrites and perovskites for catalytic combustion of acetone at low temperature. *J. Ceram. Int.* 41, 4430 (2015)

[14] H. Bin, Z. Yao, S. Zhu, C. Zhu, H. Pan, Z. Chen, C. Wolverton, D. Zhang, A high-performance anode material based on FeMnO<sub>3</sub>/ grapheme composite. *J. Alloys Compd.* 695, 1223 (2017)

[15] L. Leontie, C. Doroftei, A. Carlescu, Nanocrystalline iron manganite prepared by solgel self-combustion method for sensor application, *Appl. Phys. A*, 124, 750, (2018).

[16] CALLISTER JUNIOR, Willian D.. *Fundamentos das ciências e engenharia dos materiais*. S.l: Etc, 2008.

- [17] Tonidandel, D. A. V., Araújo, A. E. A. de., & Boaventura, W. do C.. (2018). História da Eletricidade e do Magnetismo: da Antiguidade à Idade Média. *Revista Brasileira De Ensino De Física*, 40(4), e4602. <https://doi.org/10.1590/1806-9126-RBEF-2018-0046>
- [18] Santos, Lucas Gabriel dos. *Estudo Por Técnicas Espectroscópicas De Propriedades Magnéticas E Microestruturais De Nanopartículas De Magnetita Em Poliamida Reciclada*. 2024.
- [19] Carvalho, R. C. P. (2016). Propriedades magnéticas e termodinâmicas de uma cadeia dupla formada por spins híbridos. Tese de Doutorado, Instituto de Física, Universidade Federal de Alagoas, Maceió, Brasil.
- [20] Magnetism and magnetic materials. J.M. Coey Cambridge University Press (2012).
- [21] LIMA, Irielson Carneiro de. Estudo das propriedades da perovskita mista de ferro e manganês. 2018. 50f. Dissertação (Mestrado em Química) - Centro de Ciências Exatas e da Terra, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2018.
- [22] Guimarães, A. P. Magnetismo e Ressonância Magnética em Sólidos. Edusp, 2009.
- [23] CABRAL, Alciney Miranda. Síntese por reação de combustão modificada e caracterização das ferropovskitas  $\text{La}_x\text{Bi}_{x-1}\text{FeO}_3$  aplicadas a multiferroicos. 2017. 198 Tese (Doutorado) - Curso de Química, Instituto de Química, Ufrn, Natal, 2017.
- [24] Júnior, Luiz & de Carvalho, H.. (2014). Síntese e caracterização de óxidos magnéticos diluídos nanoestruturados preparados por moagem mecânica. 10.13140/RG.2.2.21463.73127.
- [25] CALLISTER, William D. Jr. Ciência e engenharia de materias: Uma introdução. 5ª edição. Rio de Janeiro: LTC, 2000.

[26] Lima, I. C. d. (2018). Estudo das propriedades da perovskita mista de ferro e manganês.

[27] Santos, Géssica & Eguiluz, Katlin & Salazar Banda, Giancarlo. (2016). Influência da temperatura de calcinação sobre as propriedades superficiais e eletroquímicas de ânodos dimensionalmente estáveis.

[28] M.P. Pechini, US patent number 3330697, 1967.

[29] OLIVEIRA, Jessé Moreira de.; BRAGA, João Pedro.; LEMES, Nelson Henrique Teixeira. Equações algébricas, máxima absorção ressonante em espectroscopia Mössbauer, problemas diretos e inversos em espalhamento de partículas e problema inverso em dinâmica. 2014. [vii], 117f.,enc.Disponível em:/hdl.handle.net/1843/BUBD-A2KHGZ . Acesso em: 19 jan. 2022.

[30] Eymery J.P. and Teillet J. (2000) Spectrometrie Mossbauer, Techniques de l'Ingenieur, traite Analyse et Characterisation.

[31] LEÓN FÉLIX, Lizbet. Síntese e caracterização de nanopartículas de  $Fe_3O_4$  recobertas com ouro. 2013. Dissertação (Mestrado em Física)—Universidade de Brasília, Brasília, 2013.

[32] Silva, Renato. (2020). A Difração de Raios X: uma Técnica de Investigação da Estrutura Cristalina de Materiais. Revista Processos Químicos. 14. 73-82. 10.19142/rpq.v14i27.577.

[33] RIETVELD, H. A profile refinement method for nuclear and magnetic structures. J. Appl. Cryst. 2, 65, (1969).

[34] Chianca, Thiago Medeiros. aplicação do refinamento de rietveld para melhorar a identificação e quantificação de fases em materiais mesoporosos utilizados como adsorventes e catalisadores. 2021. 47f. Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação

em Química do Petróleo), Instituto de Química, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2021.

[35] FAÇANHA, Marcello Xavier. Propriedades fotoluminescentes da matriz cerâmica BaBi<sub>2</sub>Nb<sub>2</sub>O<sub>9</sub> (BBN) tri-dopada com Er<sup>3+</sup>/Tm<sup>3+</sup>/Yb<sup>3+</sup>. 2019. 162f. Tese (Doutorado em Química) - Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2017.

[36] SMITH, E., DENT, G. Modern Raman Spectroscopy – A Practical Approach, England: John Wiley & Sons, 2005. 210p.

[37] Rossatto, Fabiana Maria. Obtenção, Caracterização E Estudo Do Comportamento Térmico De 8-hidroxiquinolinatos De Ferro E Manganês. Universidade Tecnológica Federal do Paraná, 2021.

[38] Padilha, Angelo. (2021). Microscopia Eletrônica de Transmissão para Iniciantes.

[39] Portela, Andre. (2021). Espectroscopia Raman. 10.13140/RG.2.2.15801.49765.

[40] Rodrigues, A. D. G., & Galzerani, J. C.. (2012). Espectroscopias de infravermelho, Raman e de fotoluminescência: potencialidades e complementaridades. *Revista Brasileira De Ensino De Física*, 34(4), 4309. <https://doi.org/10.1590/S1806-11172012000400009>.

[41] RAMOS IBARRA, Jesús Ernesto. Síntese e caracterização das propriedades vibracionais, estruturais e magnéticas de nanopartículas de ZnO dopadas com metais de transição. 2013. xiii, 110 f., il. Dissertação (Mestrado em Física)-Universidade de Brasília, Brasília, 2013.

[42] SILVA, Rafael Tomaz da. Caracterização estrutural e magnética de semicondutores magnéticos diluídos nanoestruturados a base de ZnO dopado com Co. 2015. 87 f. Dissertação (Mestrado em Física) - Universidade Federal de Alfenas, Alfenas, MG, 2015.

[43] Moreira, Rafael. (2023). Supercondutores, efeito de Josephson, histerese magnética e magnetometria com SQUID.

[44] Ochoa, John Carlos Mantilla. Estudo das propriedades estruturais e magnéticas do sistema  $Zn_{1-x}Mn_xIn_2Se_4$  [tese]. São Paulo:, Instituto de Física; 2004 [citado 2025-04-12]. doi:10.11606/T.43.2004.tde-21122005-113934.

[45] SILVA, E. A. B. et al. Low dose ionizing radiation detection using conjugated polymers. *Applied Physics Letters*, v. 86, p. 131902-1 - 131902-3, 2005 Tradução. Disponível em: <https://doi.org/10.1063/1.1891300>. Acesso em: 12 abr. 2025.

[46] AZEVEDO, Sérgio Alves de. Óxidos cerâmicos a base de  $SrTiO_3$  e substituídos com Ferro/Prata – Caracterização Estrutural. 2015. 76 f. Dissertação (Mestrado em Ciência dos Materiais) - Universidade Federal do Maranhão, Imperatriz, 2015.

[47] WOOD, D. L.; TAUC, J. Weak absorption tails in amorphous semiconductors. *Physical Review B*, 5, 3144, (1972)

[48] Silva, L. F. (2013). Síntese e caracterização do composto  $SrTiO_3$  e  $SrTi_{1-x}Fe_xO_3$  através do método hidrotermal assistido por micro-ondas. Tese de Doutorado, Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos. doi:10.11606/T.18.2013.t de-26092013-150719.

[49] Moreto JA, Szmoski RM, Cótica LF, Paesano Jr A, Santos IA, Cunha JBM da. Espectroscopia Mössbauer e refinamento estrutural no sistema cerâmico isomórfico (alfa- $Fe_2O_3$ )-(alfa- $Al_2O_3$ ). *Cerâmica* [Internet]. 2007Apr;53(326):175–9. Available from: <https://doi.org/10.1590/S0366-69132007000200011>

[50] J. Nell, H. Pollak, J. A. Lodya, Intersite cation partitioning in natural and synthetic alpha- $(Fe,Mn)_2O_3$  (bixbyite) solid solution determined from  $^{57}Fe$  Mossbauer spectroscopy, *Hyp. Interact.* 91, 601, (1994).

- [51] D. Kubániová, L. Kubíčková, T. Kmječa, K. Závěta, D. Nižňanský, P. Brázdac, M. Klementová, J. Kohou. Hematite: Morin temperature of nanoparticles with different size. *J.Mag.Mag.Mat.* 475, 611, (2019).
- [52] S. Rayaprol, V.R. Kaushik, Magnetic and magnetocaloric properties of FeMnO<sub>3</sub>. *Ceram. Int.* 41, 9567, (2015).
- [53] S. Geller. Structures of  $\alpha$ -Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, (Mn<sub>0.983</sub>Fe<sub>0.017</sub>)<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and (Mn<sub>0.37</sub>Fe<sub>0.63</sub>)<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and relation to magnetic ordering. *Acta Cryst.* B27, 821, (1971)
- [54] M. V. Abrashev, N. D. Todorov, J. Geshev, Raman spectra of R<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (R-rare earth) sesqui oxides with C-type bixbyite crystal structure: A comparative study, *J. Appl.Phys.* 116, 103508-1, (2014).
- [55] Bin, Heng & Yao, Zhenpeng & Zhu, Shenmin & Zhu, Chengling & Pan, Hui & Chen, Zhixin & Wolverton, Chris & Zhang, D.. A high-performance anode material based on FeMnO<sub>3</sub>/graphene composite. *J. Alloys.Comp.* 695, 85, (2016).
- [56] Z. Chen, S. Tan, S. Zhang, J. Wang, S. Jin, Y. Zhang, H. Sekine, Size Dependence of Phonon Raman Spectra in Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Nanocrystals. *Jpn.J. Appl. Phys.* 39, 6293, (2000).
- [57] DE LEVIE, R.; HUSOVSKY, A. A. Instrument for the automatic measurement of the electrode admittance. *J.Elect.Chem.* 20,181 (1969)
- [58] T.I. Zubar, V.M. Fedosyuk, S.V. Trukhanov, D.I. Tishkevich, D. Michels, D. Lyakhov, A.V. Trukhanov, Method of surface energy investigation by lateral AFM: Application to control growth mechanism of nanostructured NiFe films, *Sci. Rep.* 10, 14411, (2020).
- [59] S. Rayaprol, R. A. P. Ribeiro, K. Singh, V. R. Reddy, S. D. Kaushik, S. R. Lazaro, Experimental and theoretical interpretation of magnetic ground state of FeMnO<sub>3</sub>, *J. Alloys Compd.* 774, 290, (2019).

- [60] N. Roth, F. Ye, A. F. May, B. C. Chakoumakos, B. B. Iversen, Magnetic correlations and structure in bixbyite across the spin-glass transition, *Phys. Rev. B* 100, 144404, (2019).
- [61] P.C. Morais, G.M. Ribeiro, A.S. Chaves, EPR study of the ferroelastic phase transition in CsLiSO<sub>4</sub>, *Solid State Commun.* 52, 291, (1984). [https://doi.org/10.1016/0038-1098\(84\)90828-7](https://doi.org/10.1016/0038-1098(84)90828-7).
- [62] C.P. Poole, C.P. Poole Jr., *Relaxation in Magnetic Resonance*, Academic Press Inc., London, 1971.
- [63] S. Rayaprol, V.R. Kaushik, Magnetic and magnetocaloric properties of FeMnO<sub>3</sub>, *Ceram. Int.* 41 (2015) 9567–9571, <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2015.04.017>.
- [64] J. Mantilla, F.L. Leon, M. Marco, P. Souza, R. Pedro, F. Leandro, S.W. Da Silva, J. A. Coaquira, F.F.H. Aragon, P.C. Morais, Evidence of surface spin-glass behavior in NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles determined using magnetic resonance technique, *J. Magn. Mater.* 476 (2019) 392–397.
- [65] Ali, Dilawar & Muneer, Iqra & Bashir, Farooq & Butt, M. & Waheed, Anjam & Hanif, Mursyid & Razip, Farhan. (2023). Sol-gel derived iron-manganese oxide nanoparticles: a promising dual-functional material for solar photocatalysis and antimicrobial applications. *Journal of Sol-Gel Science and Technology.* 107. 1-15. [10.1007/s10971-023-06123-9](https://doi.org/10.1007/s10971-023-06123-9).
- [66] Baccaro, A. L. B., & Gutz, I. G. R. Fotoeletrocatalise em semicondutores: Dos principios basicos até sua conformação a nanoescala. *Química Nova*, 41, 326, (2018).
- [67] Ramasamy, Nagendran & Janawadkar, Madhukar. (2012). SQUID Based Nondestructive Evaluation. [10.5772/36406](https://doi.org/10.5772/36406).