

Universidade do Estado do Rio Grande do Norte Faculdade de Ciências Naturais e Exatas Departamento de Física Programa de Pós-graduação em Física

Daniel Carneiro Nobre

Síntese, Caracterização Estrutural e Magnética da Sillenita $Bi_{12}MnO_{20}$

Mossoró 2016

Daniel Carneiro Nobre

Síntese, Caracterização Estrutural e Magnética da Sillenita $Bi_{12}MnO_{20}$

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Física da Universidade do Estado do Rio Grande do Norte como parte dos requisitos para obtenção do titulo de MESTRE EM FÍSICA

Orientador: Dr. José Alzamir Pereira da Costa **Co-orientador:** Dr. Rodolfo Bezerra da Silva

Mossoró 2016

Catalogação da Publicação na Fonte. Universidade do Estado do Rio Grande do Norte.

Nobre, Daniel Carneiro Síntese, Caracterização Estrutural e Magnética da Sillenita *Bi12MnO20* / Daniel Carneiro Nobre – Mossoró, RN, 2016.

62 f.

Orientador(a): Prof. Dr. José Alzamir Pereira da Costa

Dissertação (Mestrado) Universidade do Estado do Rio Grande do Norte. Campus Central. Programa de Pós-Graduação em Física, da Universidade do Estado do Rio Grande do Norte,

1. Física. 2. Sillenita de Manganês - *(Bi12MnO20)*. 3. Sol-Gel. 4. Co-precipitação. I. Costa, José Alzamir Pereira Da. II. Universidade do Estado do Rio Grande do Norte. III.Título.

UERN/ BC

CDD 530

Bibliotecário: Sebastião Lopes Galvão Neto - CRB - 15/486

Daniel Carneiro Nobre

Síntese, Caracterização Estrutural e Magnética da Sillenita $Bi_{12}MnO_{20}$

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Física da Universidade do Estado do Rio Grande do Norte como parte dos requisitos para obtenção do titulo de MESTRE EM FÍSICA

Aprovada em _09 /06 /2016

Banca Examinadora:

Prof. Dr. José Alzamir Pereira da Costa Orientador UERN

> Prof. Dr. Thomas Dumelow Examinador interno UERN

7,

narian ne

Prof. Dr. Francisco Francine Maia Júnior Examinador Externo UFERSA Para pessoas especiais

Meus Pais Marineide C. C. Nobre José E. Nobre

> Meus Irmãos David C. N. Davison C. N.

Mues tios Inês e Raimundo

Agradecimentos

- A minha família.
- Ao meu orientador José Alzamir Pereira da Costa, por toda orientação, paciência e conselhos;
- Ao meu Co-orientador Rodolfo Bezerra da Silva por toda ajuda e conselhos;
- A todos os professores do departamento, em especial: Nilson Sena, Vamberto Dias, Bráulio Soares, Edésio Júnior, Thomas Dumelow, Idalmir Júnior, José Ronaldo e Fabio;
- Aos amigos e colegas da UERN/Mossoró: João Batista e Diego Alves, Lessandro, Ricardo Luís, Claudivam, Vanessa Amaral, Juscileuda, Marcone, Cornélio, Ernani, Rafael Nunes, Diego, David Miranda, Wesley, Meirielle, Elvis, João Neto, Euclides, Vandeiuma Silva, Ana Patricia, Felipe.
- Ao Laboratório de química pela análises térmicas e espectroscopia UV-Vis (em especial Adriana Paula).
- Ao Laboratório de magnetismo do PPGF da UFRN, pela medidas magnéticas.
- Ao Professor Alejandro Pedro Ayala da UFC, por viabilizar as medidas de Infravermelho-ATR.
- Ao demais amigos e colegas que tiveram contribuições diretas e indiretas que resultaram neste trabalho, em especial, Professores de minha Graduação em Física: Carlos Braga, Aureliano, Marcelo Nobre, Francisco de Assis, Wagner, Roberval, Robinson Sanabio, Luis Júnior, Miguel Pretarca, Mestre Mathias.Anderson Gomes, Pedro Igor, Primos J. Igor, J. Ricardo, Hyroshe, Felipe, Lucas, Jackson.
- A minha atual namorada e amor, Ana Maria O. Ferreira.
- Muito Obrigado a todos !!!

Conta-se que pouco antes de sua morte perguntaram a Newton como ele se sentia pelos seus feitos na ciência, Newton respondeu:

"Não sei como o mundo me vê, mas eu me sinto como um garoto brincando na praia, contente em achar aqui e ali, uma pedra mais lisa ou uma concha mais bonita que a outra, enquanto o grande oceano da verdade permanece desconhecido à minha frente "

Isaac Newton

Resumo

Neste trabalho, amostras de sillenita de manganês, com estrutura cúbica de corpo centrado, foram sintetizadas por duas rotas químicas: sol-gel e co-precipitação. A caracterização térmica foi realizada pelas técnicas de TG, DTG e DSC, indicando possível formação da fase sillenita a partir de 400 °C até 700 °C (região de estabilização térmica), com picos endotérmicos entre as faixas 200 °C e 750 °C. As Difrações de raios-X foram realizadas demonstrando formação de fase das amostras em ambas as sínteses, com pureza superior a 90,0% para amostras calcinadas a 700 °C, obtidas pelo refinamento Rietveld. Os resultados de espectroscopia UV-Vis apresentam absorção na região do ultravioleta-visível, característica essa, de alguns compostos da família sillenita, esta absorção foi mostrada ser proveniente da formação de defeitos de antisítios de Bi, mostrando forte absorção. Além disto esta absorção pode ser importante na aplicação destes materiais como fotocatalíticos. As bandas de absorção na região de 400-600 cm^{-1} , correspondendo a vibrações da estrutura de bismuto-oxigénio, e uma absorção de alta frequência à 715 cm^{-1} , característico de alongamento assimétrico do tetraedro Mn-O, foram observados pelas medidas de infravermelho ATR/FTIR. A microscopia eletrônica de varredura constatou formação de aglomerados e tamanho de partícula relativamente grandes. Além disso, a presença de diferentes formas de partículas foi observado e em particular a formação de partículas em forma de agulhas o parece ser dependente da temperatura de sinterização. Das análises magnéticas foi observado um comportamento paramagnético (comportamento comum do Mn) à temperatura ambiente.

Palavras-chave: Sillenita de manganês $(Bi_{12}MnO_{20})$, Sol-Gel e Co-precipitação.

Abstract

In this work samples of manganese Sillenite were synthesized by two chemical routes: Sol-Gel and Co-precipitation. The thermal characterization was performed by TG, DTG and DSC techniques, indicating possible formation of this phase from 400°C to 700°C (thermal stabilization interval) with endothermic peaks between 200°C and 750° C. The x-ray diffraction performed demonstrated the presence of sillenite phase in these samples prepared by both synthetic processes, with a purity exceeding 90.0 % for samples calcined at 700°C, calculated by Rietveld refinement. Absorption spectroscopy results show absorption in the region of the ultraviolet-visible which is a feature of some compounds of the sillenite family. Such absorption has been shown to be due the formation of Bi antisite defects, showing strong absorption. Moreover, this absorption may be important in the application of these materials as photocatalytics. Absorption bands in the region 400 to 600 cm^{-1} , corresponding to vibrations of the bismuth-oxygen structure, and a high frequency absorption at 715 cm^{-1} , characteristic of the asymmetric stretching of Mn-O tetrahedron, were observed by the infrared ATR/FTIR measurements. Scanning electron microscopy revealed the formation of agglomerates and, a relatively large particle size. In addition, the presence of different particle shapes and the formation of needleshape particles, which appear to be dependent on the sintering temperature were found. Magnetic analysis was showed a paramagnetic behavior at room temperature.

Keywords: Manganese Sillenite $(Bi_{12}MnO_{20})$, Sol-Gel and Co-precipitation.

Sumário

Li	Lista de Figuras xi				
1	Intr	oduçã	0	1	
	1.1	Famili	a Sillenita	2	
0				_	
2	Sint	tese		5	
	2.1	O Mé	todo Sol-Gel	5	
	2.2	Co-precipitação			
3	Car	acteriz	zação	11	
		3.0.1	Termogravimetria (TG)	11	
		3.0.2	Termogravimetria Derivada (DTG)	13	
		3.0.3	Caloremetria Exploratória Diferencial (DSC)	14	
	3.1	Carac	terização Estrutural	16	
		3.1.1	Difração de Raios X (DRX)	16	
		3.1.2	Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	20	
		3.1.3	Espectroscopia na região do ultravioleta e visível (UV - Vis)	26	
		3.1.4	Espectroscopia na região do Infravermelho (IV)	31	
	3.2	.2 Caracterização Magnética		35	
		3.2.1	Magnometria de Amostra Vibrante (MAV)	35	
4	Res	ultado	S	37	
	4.1	4.1 Termogravimetria e Termogravimetria Derivada			
	4.2	Calori	metria Exploratória Diferencial (DSC)	40	
	4.3	Difração de Bajos-X (DBX)		41	
	4.4	Espectroscopia UV-Vis			
	4.5	Espec	troscopia na região do Infravermelho (IV)	52	
	4.6	Micro	scopia Eletrônica de Varredura (MEV)	54	
	1.0	Magn		57	
	4.1	magin	-uzaçav	01	
5	Cor	nclusõe	es e Perspectivas	58	

Referências Bibliográficas

60

Lista de Figuras

1.1	Fase $\gamma - Bi_2O_3$	3
1.2	Estrutura cristalina do $Bi_{12}MO_{20}$ (esquerda) e estrutura local em torno do	
	Bi e os locais de M (direita)	4
2.1	Esquema ilustrativo da transição sol-gel (a) formação de gel particulado e	
	(b) géis poliméricos.	7
3.1	TG (linha cheia) e DTG (linha pontilhada) das cascas de ovos de galinha	14
3.2	Modelo do equipamento de análise térmica (Jupiter F3 STA-449 Netzsh)	
	utilizado pelo laboratório de química da UERN	15
3.3	Difracao de raio X em um cristal	17
3.4	O espectômetro de raio X	18
3.5	Difratômetro de bancada miniflex II da Rigaku no LAMOp	18
3.6	Exemplo de refinamento Rietveld, feito a partir do software MAUD do	
	Óxido de Níquel.	20
3.7	Desenho esquemático dos componentes básicos do MEV	22
3.8	Esquema de funcionamento de detectores de elétrons retroespalhados. Sendo	
	que em (a) o tipo Robison e em (b) o de estado sólido ou semicondutor. $\ .$	23
3.9	O microscópio eletrônico de varredura	25
3.10	O Metalizador.	25
3.11	(a) A radiação com potência incidente P_0 e um feixe transmitido de menor	
	potência P. (b) Níveis de energia. (c) O espectro de absorção resultante. 	27
3.12	Espectrofotômetro do laboratório (a esquerda) e ilustração do funcioana-	
	mento básico do equipamento (a direita)	30
3.13	Tipos de Vibrações moléculares. O sinal positivo siginifica a movimentação	
	do plano da página em direção ao leitor, o sinal negativo siginifica a mo-	
	vimntação na direção oposta.	32
3.14	Ilustração do funcionamento de um equipamento de IV, por transformada	
	de Fourier	33
3.15	Ilustração da Reflexão Total Atenuada	34

3.16	Diagrama do magnetômetro de amostra vibrante	36			
3.17 Magnetômetro de Amostra Vibrante (MAV) da LAKSHORE modelo 740					
	s do Laboratório de Análises Magnéticas do PPGF da UFRN	36			
4.1	Análise Termogravimétrica e Termogravimetria derivada da amostra SG. $% \left({{{\rm{SG}}}} \right)$.	38			
4.2	Análise Termogravimétrica e Termogravimetria derivada da amostra Co. $% \left({{{\rm{C}}}_{{{\rm{C}}}}} \right)$.				
4.3	Calorimetria Exploratória Diferencial das amostras: sol-gel(esquerda) e co-				
	$precipitação(direita) . \ . \ . \ . \ . \ . \ . \ . \ . \ .$	40			
4.4	Difração de Raios-X da amostra Co calcinada a 500°C	42			
4.5	Difração de Raios-X da amostra SG calcinada a 500°C				
4.6	Difração de Raios-X da amostra Cop calcinada a 600°C	44			
4.7	Difração de Raios-X da amostra SG calcinada a 600°C	45			
4.8	Difração de Raios-X da amostra Cop calcinada a 700°C	46			
4.9	Difração de Raios-X da amostra SG calcinada a 700°C	47			
4.10	Absorbância em função da energia das amostras SG e Cop	49			
4.11	Parte imaginária da função dielétrica do perfeito BTO (linha vermelha) e da				
	BMO contendo um defeito Bi interstícios em três estados de carga diferentes				
	(linhas pretas) como uma função da energia da radiação incidente. As				
	estruturas proeminentes nos espectros são indicados por números romanos				
	I-VI	50			
4.12	Representação esquemática de bandas de energia formadas por defeitos				
	interstícios Bi_M^q nos BMOs	51			
4.13	Espectro ATR das amostras SG e Cop	53			
4.14	Imagens de MEV amostra SG calcinadas a 700 °C	54			
4.15	5 Imagens de MEV amostra SG calcinadas a 700 °C				
4.16	i Imagens de MEV amostra Cop calcinadas a 700 °C				
4.17	Curvas de magnetização da Sillenita de manganês $Bi_{12}MnO_{20}$ para as				
	amostras SG e Co, calcinadas em 600°C e 700°C. $\dots \dots \dots \dots \dots \dots \dots$	57			

Capítulo 1

Introdução

Muito antes de o homem dominar o fogo, (a cerca de 300 mil anos) o homem se utiliza da razão na solução de suas adversidades, desenvolvendo métodos através da exploração de recursos naturais e os transformando conforme sua necessidade. O ser humano transforma o ambiente em que vive, por isso se diz, corretamente, que ele mora, e não que ele habita, ele é dono do seu destino. A saga pelo controle da matéria levou nas ultimas décadas ao desenvolvimento da nanociência que se estendeu para nanotecnologia, que vêm se tornando cada vez mais frequente em nossas vidas.

A necessidade por dispositivos eletroeletrônicos, com desempenho cada vez maior, versatilidade e miniaturização, causaram um crescimento no estudo e desenvolvimento de novos materiais, que sejam capazes de disponibilizar duas ou mais propriedades em conjunto. Para a produção desses materiais multifuncionais, a grande família estrutural dos óxidos de bismuto com estrutura sillenita vem desmonstrando grande ultilidade. Estes compostos são interessantes devido às suas propriedades físicas, tais como fotorefração, piezoelétricidade, foto-condutividade e etc.

Este trabalho tem como finalidade realizar um estudo sobre o processo de síntese e caracterização do composto da família sillenita $Bi_{12}MnO_{20}$. No tópico a seguir abordamos assuntos básicos que se referem a propriedades gerais da sillenita de manganês e algumas características como sua estrutura cristalina. No capitulo dois apresentamos as técnicas de síntese, via reação química, adotadas: sol-gel e coprecipitação. O capítulo três refere-se as técnicas de caracterização utilizadas, bem como uma revisão histórica e fundamentação teórica. No capítulo seguinte externamos nossos resultados obtidos mais relevantes e finalizamos nosso texto no capítulo cinco com as conclusões e perspectivas futuras deste trabalho.

1.1 Familia Sillenita

O termo Sillenita (do inglês Sillenite) é uma homenagem ao químico sueco L. G. Síllen, que em 1937 durante seus estudos de polimorfismo do óxido de bismuto (III), identificou uma nova fase do óxido de bismuto (Bi_2O_3) , identificada como fase γ do óxido de bismuto ($\gamma - Bi_2O_3$), com estrutura cúbica de corpo centrado e grupo espacial I23 [1]. Verificou-se posteriormente que a fase identificada por Síllen (ver figura 1.1, retirada de [2]) era uma fase impura do óxido de bismuto e que a impureza atuava para estabilizá-la, pois o composto puro era metaestável. Sillenitas são compostos do tipo $Bi_{12}MO_{20}$ (BMO), onde M é um íon tetravalente, do grupo espacial I23 de corpo centrado com duas fórmulas por célula unitária. A família estrutural da sillenita é isomorfa para o $\gamma - Bi_2O_3$ (ver figura 1.1), polimorfo para o Bi_2O_3 , que é estabilizada pela adição de pequenas quantidades de uma variedade de cations. Diversos mecanismos diferentes de isomorfismo atômicos, que existem para a estrutura sillenita, permitem a formação da sillenita não estequiométricas com um excesso ou deficiência de oxigênio na sub-rede.

O equilíbrio de carga é mantido por uma diminuição ou aumento da carga média dos íons tetracoordenados M que ocupam sítios-B da estrutura sillenita. Os sítios-A são, em todos os casos, completamente ocupados por íons de bismuto [3]. A estrutura consiste de deformações poliédricas de Bi-O, onde íons de bismuto são coordenados com cinco íons de oxigênio, e um MO_4 tetraédrico colocado no centro e nos ápices da célula unitária. Cada um dos tetraedros é formado por quatro ânions de oxigênio enquanto que o cátion M ocupa o interstício tetraédrico. Os cristais sillenita despertam grande interesse científico e tecnológico, segundo Oliveira et al [4] o composto desta família é bastante analisado devido a sua multifuncionalidade, pois tem aplicações tecnológicas nas áreas de eletro-óptica,



Figura 1.1: Fase $\gamma - Bi_2O_3$.

acústica e piezotécnicas. Mihailova et al [5], em seu estudo de espectroscopia Raman de sillenitas $Bi_{12}(Si, Mn)O_{20}$, cita que os cristais sillenitas mais estudados são os cations com valência mais quatro (M = Si, Ge, Ti), ou seja, íons tetravalentes . Mihailova relata que este composto apresentam uma série de efeitos fortes como rotação óptica, electroóptico, magneto-óptico e efeitos foto-induzidos. Onde a maioria dessas propriedades físicas dependem crucialmente do tipo e da quantidade de impurezas MO_x .

Compostos da família Sillenita [6] exibem uma variedade de propriedades físicas vantajosas que os tornam materiais tecnológicos muito importantes. As atuais aplicações destes compostos são principalmente nos campos da óptica-electrônica [3] e acústica, onde as suas propriedades físicas, tais como fotorrefratividade, ferromagnetismo, a atividade óptica, fotocondutividade [7] e etc, podem ser exploradas. A seguir temos uma ilustação poliedrica ideal da estrutura Sillenita (retirada de [8]).

sítios(locais) locais da estrutura cristalina

Sítio atômico: Uma posição cristalina normalmente ocupada por um átomo. No nosso caso o leitor pode se confundir pelas letras usadas (A,B e etc), mas entenda que a sillenita possui uma estrutura do tipo BMO, onde M é um íon tetravalente e O oxigênio Sítio catiônico: Num cristal, a localização de uma posição simetricamente coordenada entre ânions.



Figura 1.2: Estrutura cristalina do $Bi_{12}MO_{20}$ (esquerda) e estrutura local em torno do Bi e os locais de M (direita).

Estrutura eletrônica, propriedades físicas e químicas

Neste parágrafo é apresentado de forma sucinta algumas das propriedades particulares dos elementos do composto estudado. O bismuto é um metal pesado (Z=83) trivalente $(6s^26p^3)$ encontrado no grupo 15 (VA) da classificação periódica dos elementos químicos. À temperatura ambiente, o bismuto encontra-se no estado sólido. Na forma elementar natural, tem uma alta resistência elétrica e, também tem o mais alto efeito Hall entre os metais, é também o mais diamagnético dentre os metais, apresenta baixa condutividade térmica. Ele é quebradiço, de coloração rosácea, praticamente não tóxico, menos tóxicos do que o sal de cozinha (NaCl) por exemplo, sais de bismuto são das poucas substâncias que sofrem expansão quando se solidificam [9]. O manganês é um metal (transição interna), localiza-se no grupo 7 (7B) da tabela periódica, com numero atômico vinte e cinco $(3d^5 4s^2)$ e massa atômica 54,93 u, sólido em temperatura ambiente. Reage lentamente com H_2 O, liberando H_2 , e se dissolve prontamente em ácidos diluídos. É um metal duro e muito quebradiço, difícil de fundir, mas que se oxida facilmente, é o elemento que exibe a maior faixa de oxidação, indo de -III a +VII [10].

Capítulo 2

Síntese

Este capítulo apresenta a descrição dos métodos utilizados na síntese da Sillenita $Bi_{12}MnO_{20}$, sol-gel e a co-precipitação. As sínteses foram realizadas no Laboratório de Síntese, Análises Magnéticas e Ópticas (LAMOp) da Universidade do Estado do Rio Grande do Norte (UERN).

2.1 O Método Sol-Gel

A técnica sol-gel é utilizada desde o início do século passado [13]. Este processo é usado na produção de uma variedade extensa de produtos, tais como pós, cerâmicas [14], biossensores [15], filmes finos e etc. Esta técnica proporciona a obtenção de pós nanométricos com elevada pureza e homogeneidade química, possibilitando a formação de materiais híbridos orgânico-inorgânico, baixas temperaturas de tratamento em curto espaço de tempo, resultando em uma via de síntese relativamente acessível. Outros fatores positivos e benefícios no manuseio desta técnica são: economia de energia e menores perdas de solvente por evaporação resultando em redução da poluição do meio ambiente. Apesar de suas vantagens, a técnica sol-gel não chega ao seu potencial industrial completo devido a algumas limitações, por exemplo no uso para revestimentos, ligação fraca, baixa resistência ao desgaste, alta permeabilidade, e controle difícil de porosidade [16].

Solução sol é conhecida como uma suspensão coloidal de partículas solidas num

CAPÍTULO 2. SÍNTESE

liquido (movimento browniano), onde as forças gravitacionais são desprezíveis, havendo apenas interações de curto alcance como a de Van der Waals [17]. Já o termo gel, se refere quando as partículas dispersas estão fortemente unidas como uma esponja, em uma rede sólida tridimensional cujos poros estão preenchidos com a outra substância, em outras palavras, um gel é um estado onde tanto líquidos como sólidos são dispersos um no outro, que apresenta uma rede sólida contendo componentes líquidos, a rede é construída a partir de aglomeração das partículas coloidais.

A técnica Sol-Gel é uma rota de síntese de materiais, em que na reação química ocorre a transição de um sistema sol para um sistema gel (figura 3.1). Em outras palavras é quando a dispersão de partículas coloidais (D = 1nm a 100nm), estáveis em um fluido formam uma estrutura rígida de partículas coloidais ou cadeias poliméricas em uma rede tridimensional [18]. É valido destacar que essa formação só ocorre posteriormente as reações de hidrólise e condensação das espécies hidratadas com seus precursores, em que geralmente os precursores empregados na síntese são soluções aquosas de sais inorgânicos ou alcóxidos dissolvidos em solventes orgânicos. Portanto o processo de sol-gel pode ser dividido em duas classes, dependendo da natureza do precursor inorgânico utilizado: a dos sais (cloretos, nitratos, sulfetos e etc.) e a dos alcóxidos. O resultado da reação de um haleto metálico com um determinado álcool, em presença de um receptor do ácido formado para deslocar a reação, tem como resultado um alcóxido.

Através da reações de polimerização são produzidos as soluções de geis poliméricos. Assim este processo ocorre pela interação entre as longas cadeias poliméricas lineares, como mostra a figura (2.1) a seguir (retirada de [15]).



Figura 2.1: Esquema ilustrativo da transição sol-gel (a) formação de gel particulado e (b) géis poliméricos.

A gelificação é geralmente dividida em duas etapas: a hidrólise e condensação. Hidrólise é uma reação química envolvendo a quebra de uma ligação de uma molécula através da água, ocorrendo tanto em condições básicas quanto que em ácidas, onde a sua cinética é influenciada pelos seguintes fatores: o tipo de solvente, as concentrações dos nitratos, a temperatura, o pH e a quantidade de água. No processo sol-gel a condensação é difícil de identificar pois, ela ocorre antes que a reação de hidrólise se encerre [15].

A secagem por evaporação normal da suspensão coloidal, provoca o surgimento de uma pressão capilar, levando ao encolhimento da rede do gel. Isto resulta na formação do xerogel. Da própria palavra, "xero" significa secar, desta maneira simples, assumir que xerogel é simplesmente um gel que foi seco sob condições normais de temperatura e pressão. Quando a secagem é feita acima de uma pressão crítica, obtém-se aerogel [13]. A tecnologia sol-gel tem encontrado cada vez mais aplicações no desenvolvimento de novos materiais para catálise, sensores químicos, membranas, na diversidade de áreas científicas e engenharia, tais como indústrias cerâmicas, nuclear e eletrônica. A síntese de sol-gel pode ser usada para preparar os materiais com uma variedade de formas, tais como estruturas porosas, fibras finas, pós densas e filmes finos, como mostra a figura a seguir (retirada de [19]).

No processo de síntese sol-gel realizado nas dependências do LAMOp, os reagentes utilizados estão listados a seguir.

- Água desionizada;
- Ácido cítrico;
- Nitrato de manganês;
- Nitrato de bismuto;
- Etilenoglicol.

Na síntese da sillenita, todos os reagentes foram utiliazados como recebidos em quantidades estequiométricas, sem purificação adiciomal. Um volume de ácido cítrico monohidratado $[C_6H_8O_7H_2O]$ foi adicionado em água deionizada sob agitação contínua. Para esta solução adicinou-se o nitrato de manganês $[Mn(NO_3)_2 - 4H_2O]$ e o nitrato de bismuto $[Bi(NO_3)_3 - 5H_2O]$ á 45°C, e mantido assim por duas horas. Em seguida o etileno glicol $[C_2H_4(OH)_2]$ foi acrescentado e alterado a temperatura para 90°C, permanecendo assim por cinco horas. Posteriormente elevou-se a temperatura para 200°C e permancendo assim por mais sete horas. Após a solução ficar totalmente seca, utilizou-se de um almofariz de Ágata para o maceiramento.

2.2 Co-precipitação

A co-precipitação consiste na combinação de dois sais inorgânicos em um meio aquoso seguido de precipitação com um hidróxido. A química costuma se referir a coprecipitação como uma contaminação do precipitado por cations indesejáveis que normalmente são solúveis nas condições da precipitação dos cations de interesse, aqueles que se desejar precipitar. Assim o coprecipitado é um componente que contamina o precipitado de interesse. Isto pode ocorrer na natureza e em laboratório, e é por vezes ativamente facilitada, enquanto que em outros casos, é uma reação química indesejável. Para outros, o termo co-precipitação se refere a um método de preparação de pós precursores, onde a solução contendo a mistura de cátions é condicionada de tal maneira que estes precipitam juntos. É um técnica de baixo custo, normalmente as temperaturas reativas são baixas, fácil ampliação de produção, pode produzir partículas pequenas, de alta pureza, onde fatores como o tamanho de partícula dependem: do pH das soluções, a temperatura da reação, tempo de reação e concentração de fons [20].

Quitosana e Quitina

A quitosana é um biopolímero solúvel em meio ácido produzido por meio da desacetilação alcalina da quitina, é um material renovável, biodegradável, biocompatível, não-tóxico. O grau de desacetilação, distribuição de massa molar e quantidade de impurezas dependem dos agentes naturais de matéria-prima e da maneira de como é elaborada. Este biopolímero tem como uma de suas vantagens, a possibilidade de serem modificados fisicamente em diferentes formas, como pós, flocos, micro-esferas, nanopartículas, membranas, esponjas, colméias, fibras e fibras ocas [21]. O empecilho da baixa área superficial, que limita o acesso aos sítios de adsorção, pode ser solucionado realizando-se a modificação física em sua forma de pó ou floco para a forma de esferas, permitindo um aumento na sua capacidade de adsorção. Já o problema de solubilidade pode ser contornado quando se faz uma reação que provoque a reticulação das cadeias de quitosana [22].

Quitina é o segundo polímero mais presente na natureza, é encontrado principalmente em carapaças de crustáceos (especialmente o caranguejo, camarão e lagosta), sendo também encontrada em insetos, moluscos e na parede celular de fungos. As estrutura destes polimeros são compostas por unidades de 2-acetamido-2-deoxi-Dglicopiranose e 2amino-2-deoxi-D-glicopiranose unidas por ligações glicosídicas $\beta(1 \rightarrow 4)$, onde a proporção relativa dessas unidades e a solubilidade são os fatores que as distinguem [23].

Na atualidade esses biopolímeros são classificados como materiais mais promitentes, pois há inúmeras publicações científicas e patentes, sendo objeto de estudo e investimento pesado de países como Japão, EUA, China, Coreia, Suécia e Polônia [24].

No processo de síntese por coprecipitação realizado nas dependências do LAMOp, os reagentes utilizados estão listados a seguir.

- Água destilada;
- Ácido acético;
- Nitrato de manganês;
- Nitrato de bismuto;
- Quitosana.
- Hidróxido de sódio.
- Glutaraldeído.

Metodologia adotda na síntese: uma primeira solução contendo ácido acético $[CH_3COOH]$, quitosana, nitratos de bismuto e manganês foi preparada. Uma segunda solução com água destilada, hidróxido de sódio [NaOH] e glutaraldeído $[C_5H_8O_2]$ foi colocada em banho maria a 70 °C. Feito isso a primeira solução é adicionada por gotejamento sobre a segunda solução. Depois do termíno do gotejamento, a solução é lavada com água destilada, colocada em estufa a 100 °C, por quatro horas. Após a solução ficar totalmente seca, ultiliza-se de um almofariz de Ágata para o maceiramento.

Capítulo 3

Caracterização

Este capítulo apresenta, uma descrição das técnicas de caracterização aplicadas nas amostras, com uma breve revisão histórica e fundamentação teórica.

3.0.1 Termogravimetria (TG)

A termogravimetria é uma técnica que analisa a variação de massa de uma amostra em um ambiente, em função da temperatura ou do tempo em atmosfera controlada. Apesar de ser uma técnica destrutiva a quantidade de amostra necessária para análise é relativamente pequena, sendo da ordem de miligramas, não havendo necessidade de preparo da amostra. Seus resultados são expressos em gráficos também conhecidos como termogramas que serão apresentados mais adiante. Há algumas desvantagens como o custo relativamente alto dos equipamentos. Após a síntese, nossas amostras foram submetidas a termogravimetria, de posse desse resultado podemos avaliar regiões em que ocorre possiveis mudanças de fases, perdas de água, carbonatos e etc. O ponto principal é a faixa em que não há perda de massa (região estável) a medida em que a temperatura varia, caracterizando como uma possível região de formação do composto desejado.

O mecanismo utilizado na análise termogravimétrica é basicamente formado por uma microbalança analiticamente sensível, um forno, termopares, um sistema de fluxo de gás, um computador para o controle do instrumento, para aquisição e apresentação de dados. Além disso, para aplicações nas qual o gás deve ser variado durante o experimento, o instrumento pode comportar um sistema de controle de gás. Comercialmente existem muitos projetos diferentes de termobalanças que fornecem dados quantitativos sobre amostras com massa entre 1 mg e 100 g. No entanto os modelos mais comerciais de balança, oferecem uma faixa de 5 a 20 mg. Mesmo que o porta amosta localiza-se dentro do forno, o restante da balança deve estar isolada termicamente do mesmo. A termobalança é um instrumento que permite a pesagem contínua de uma amostra em função da temperatura, ou seja, à medida que ela é aquecida ou resfriada. A faixa de temperatura para a maioria dos fornos usados em termogravimetria compreende desde a temperatura ambiente até 2000 °C, com razão de aquecimento de 1°/min até 100°/min, dependendo do fabricante. Em razão da complexidade do projeto e do alto custo dos componentes, geralmente os fornos para altas faixa de temperaturas são mais caros. Portanto, boa parte das empresas fabricantes constroem seus equipamentos de termo-análise de forma modular, oferecendo então vários fornos para cobrir a área de interesse específico. As temperaturas são medidas por um pequeno termopar localizado o mais próximo possível do recipiente da amostra, no entanto os resultados registrados normalmente, estão acima ou abaixo da temperatura real da amostra. As novas termobalanças usam controle automatizado de temperatura que compara a tensão de saída do termopar com uma tensão de uma tabela de temperatura que fica armazenada em uma memória para leitura. O microcomputador usa a diferença de temperatura entre o termopar e a temperatura especificada na memória para ajustar a voltagem do aquecedor. Com esta técnica é possível atingir com boa concordância, os valores de temperatura programada/temperatura real da amostra.

O tratamento térmico pode, algumas vezes, alterar a estrutura química e como consequência, as propriedades físicas e químicas dos materiais. Assim a curva de degradação térmica em condições não isotérmicas, mostra o perfil da resistência ou estabilidade térmica que o material apresenta quando submetido a uma variação programada de temperatura. Os fatores mais comuns que podem afetar as medidas de TGA/DTG estão representados na tabela a seguir:

Fatores Instrumentais	Fatores da Amostra
Razão de aquecimento do forno	Quantidade de amostra
Velocidade de registro	Solubilidade dos gases envolvidos
Atomosfera do forno	Tamanho de partículas e calor de reação
Geometria do suporte de amostra	Empacotamento da amostra
Sensibilidade da balança	Natureza da amostra
Composição do suporte de amostra	Condutividade Térmica

3.0.2 Termogravimetria Derivada (DTG)

Nesta técnica a derivada da variação de massa em relação ao tempo é registrada em função da temperatura ou tempo. Esta técnica foi utilizada primeiramente por W. L. de Keyser [25], como ela nos fornece a primeira derivada da curva do TG, curvas essas nas quais os degrais são substituídos por picos que delimitam áreas que correspondem exatamente à perda ou ganho de massa sofridas pela amostra. Como a DTG não passa da derivada da TG, seu gráfico não dispõe de mais informações, apenas exibe de forma mais clara as regiões em que há alterações na massa da amostra.

As curvas DTG mostram com precisão, as temperaturas correspondentes ao inicio e ao instante em que a velocidade de reação é máxima. Os picos agudos permitem distinguir claramente uma sucessão de reações que muitas vezes não podem ser claramente distinguidas nas curvas TG, justificando assim o fato de sua aplicação. Vejamos por exemplo a figura a seguir (retirada de [26]).



Figura 3.1: TG (linha cheia) e DTG (linha pontilhada) das cascas de ovos de galinha.

3.0.3 Caloremetria Exploratória Diferencial (DSC)

Para uma amostra e um material para referência analisa-se as diferenças no fluxo de calor trocados com banho térmico, enquanto estão submetidas a um programa de temperatura controlada. Duas técnicas são usados para adquirir dados de DSC: A de fluxo de calor que a diferença no fluxo de calor sobre a amostra e a referência é analisada conforme a temperatura é alterada linearmente. Na DSC de compensação de potências são aquecidos (variação linear de temperatura) separadamente a amostra e o material referência, enquanto suas temperaturas sejam iguais. Na DSC por compensação de energia cada cadinho é colocado em um forno, no DSC por fluxo de energia os cadinhos são colocados em cada lado da base de platina, permitindo assim o fluxo de calor entre a amostra e a referência [27].

As medidas de DSC oferecem informações qualitativas e quantitativas nos processos que podem ser endotérmico ou exotérmico, através dessas técnicas, pode-se acompanhar os efeitos de calor associados com alterações físicas ou químicas da amostra.

CAPÍTULO 3. CARACTERIZAÇÃO

Geralmente efeitos endotérmicos, estão relacionados com transições de fase, desidratações, reduções e certas reações de decomposição, enquanto que cristalizações, oxidações, algumas reações de decomposição produzem efeitos exotérmico [27]. O gráfico normalmente é plotado em mW/mg, em função da temperatura da amostra.

Análise térmica simultânea (TG-DTG/DSC): é um sistema no qual se podem realizar simultaneamente os vários tipos de medidas, já referidas anteriormente, usando uma única amostra sob as mesmas condições experimentais. Permitindo assim, registar as variações de massa, energia e temperatura, permitindo por exemplo reconhecer, se uma mudança de energia é associada uma mudança de massa ou se ela é devida a uma mudança de fase. As nossas analises foram realizadas no Laboratório de química da Universidade do Estado do Rio Grande do Norte (UERN), em um JUPITER F1 STA-449 Netzsch, como mostra a figura abaixo. O equipamento pode trabalhar com atmosferas de ar, vácuo, gases reativos ou gases inertes, a uma taxa máxima controlada de 250 ml/min, a faixa de temperatura varia de ambiente até 1200 °C.



Figura 3.2: Modelo do equipamento de análise térmica (Jupiter F3 STA-449 Netzsh) utilizado pelo laboratório de química da UERN

3.1 Caracterização Estrutural

Os efeitos resultantes da interação de radiações eletromagnéticas e partículas energéticas com a matéria proporcionam evidências do comportamento microscópico, portanto neste tópico serão apresentados os conceitos elementares necessários para a compreensão destas técnicas espectroscópicas. A caracterização estrutural, moforlógica das amostras foram realizadas usando as técnicas de DRX, MEV, UV-Vis e IV. Onde são esclarecidos os princípios básicos e os respectivos funcionamento destas técnicas.

3.1.1 Difração de Raios X (DRX)

A aplicação desta técnica em sólidos cristalinos foi responsável pelo nascimento da Física do Estado Sólido, permitindo aos físicos desenvolverem modelos atômicos para estrutura dos cristais, resultando no esclarecimentos das propriedades físicas e químicas dos mesmos. A difratometria de raios-X é uma das principais técnicas de caracterização estrutural de materiais cristalinos, sendo aplicada nas mais diversas áreas do conhecimento, como a engenharia de materiais, por exemplo em materiais cerâmicos [28].

O fenômeno de difração de raios-X ocorre em sólidos cristalinos, porque os átomos se ordenam em arranjos periódicos tridimensionais separados entre si por distâncias interplanares entre $0, 1\mathring{A} \in 1\mathring{A}$ [29] enquanto que o comprimento de onda tipico de uma onda eletromagnética, caracterizando-a como raios-X, é da ordem de $0, 1\mathring{A} \in 100\mathring{A}$. Como o comprimento de onda é da mesma ordem de grandeza da distância entre os planos atômicos, torna-se possível a difração deste raios [30].

A explicação para esse fenômeno foi dada primeiramente por W. L. Bragg [31] no início do seculo XX. Segundo Bragg: 1) Os raios-X, ao atingirem os planos de íons, devem ser refletidos segundo a óptica geométrica e 2) que a interferência de todos os raios-X refletidos sejam construtiva. A figura 3.1 (retirada de [31]) mostra o modelo idealizado por Bragg, observe que a interferência será construtiva quando a diferença de caminho



Figura 3.3: Difracao de raio X em um cristal.

descrito por dois raios forem um número inteiro do seu comprimento de onda.

$$n\lambda = 2d_{hkl}\sin\theta \tag{3.1}$$

Onde θ é o ângulo do raio incidente com a superfície, d_{hkl} é a distância entre dois planos paralelos, hkl são conhecidos como índices de Miller (são números inteiros com maior divisor comum igual a um) e d_{hkl} sen θ é a diferença de caminho seguido por duas reflexões provenientes de planos sucessivos.

A difração de raio-X de pó é um método frequentemente usado, sendo uma análise não destrutiva, para determinação de uma gama de características físicas e químicas dos materiais [32]. Os métodos atuais de determinação de estruturas cristalinas utilizam um difratômetro de raios-X, que tem um detector de radiação para cada ângulo do feixe difratado, como ilustrado na figura 3.4 (retirada de [30]). São emitidos raios-X através de um tudo T onde incidem sobre a amostra posicionado em C, que pode ser fixado em qualquer ângulo pretendido para o feixe incidente por rotação em torno de um eixo através do ponto O. D é um tipo de contador que mede a intensidade dos raios-X difratados, no qual pode ser posicionado em qualquer posição angular desejada em torno de O.



Figura 3.4: O espectômetro de raio X.

As análises de difratométria de raios-X foram realizadas no LAMOp da UERN, que possui o modelo Miniflex II da Rigaku, como mostra a figura 3.5. Após o término da análise, o feixe difratado detectado é apresentado por meio de picos que se destacam do background (linha de base), plotados em um gráfico da intensidade versus ângulo 2θ , criando o padrão difratométrico (sua identidade).



Figura 3.5: Difratômetro de bancada miniflex II da Rigaku no LAMOp.

Refinamento Rietveld

Este método de refinamento foi desenvolvido por Hugo M. Rietveld nos anos 60 do seculo passado, para caracterização de materiais através da difração de nêutrons e aprimorada para o uso de raios X em 1975 por Young e Mackie e vem sendo aprimorada até os dias atuais. A técnica consiste em ajustar o difratograma calculado com base no difratograma experimental de um banco de dados, reduzindo ao máximo sua diferença através do método de mínimos quadrados [33]. Temos então um procedimento que converge (ou aproxima) ao máximo os parâmetros calculados com o experimental.

O gráfico obtido experimentalmente do composto é comparada com sua respectiva carta "padrão". Existe um banco de dados de cartas cristalográficas que disponibiliza de forma gratuita uma grande variedade de cartas com o seguinte endereço eletrônico: http://www.crystallography.net. Hoje existem vários software que utilizam do método Rietveld como TOPAS Academic, Fullproff e GSAS, mas neste trabalho foi empregado o programa MAUD (Material Analysis Using Diffraction), este programa foi criado por Luca Lutterotti é gratuito e está disponível em http://maud.radiographema.com. A figura a seguir ilustra um exemplo de refinamento de um óxido de níquel (NiO) realizado no MAUD. A linha de cor preta é o padrão difratométrico calculado, já linha de cor vermelha refere-se ao ajuste realizado pelo programa.



Figura 3.6: Exemplo de refinamento Rietveld, feito a partir do software MAUD do Óxido de Níquel.

3.1.2 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

O MEV é um tipo de microscópio que utiliza feixe de elétrons com comprimento de onda curto ($\lambda \approx 0,005$ Å) em vez de luz visível ($\lambda_{med} = 6000$ Å) que é utilizada no microscópico óptico convencional. Na microscopia eletrônica de varredura os sinais de maior interesse referem-se usualmente às imagens obtidas indiretamente pela capitação de elétrons secundários, de elétrons retroespalhados com análises não são destrutivas. É um aparelho bastante versátil que pode ser aplicado para observação e análise de características microestruturais de materiais bem como seus defeitos, fornecendo informações sobre a morfologia e a identificação de elementos químicos de uma amostra sólida.

Em 1935 M. Knoll, divulgou seu trabalho descrevendo o conceito de um MEV, três anos depois Von Ardenn construiu um microscópio eletrônico de varredura e transmissão; em 1942 Zworykin e colaboradores utilizaram o instrumento para observar amostras espessas, posteriormente Everhart e Thornley (1960) empregaram algumas adaptações e melhorias. Em 1965 a Cambridge instrumentos científicos construiu o primeiro MEV comercial. Desde então, houveram muitos avanços na modernização: as fontes de elétrons,

CAPÍTULO 3. CARACTERIZAÇÃO

a parte eletrônica e computacional [34].

Funcionamento e Interações Elétrons - Amostra

O sistema é formado de uma coluna eletro-óptica, unidade de varredura, câmara da amostra, sistema de detectores e de visualização da imagem. O canhão de elétrons através do efeito termo-iônico, produz o feixe de elétrons primários que para convergirem na amostra a ser inspecionada, passa por um conjunto de lentes eletromagnéticas, evitando que boa parte do feixe vá de encontro a parede do equipamento. Essas lentes eletromagnéticas realizam o papel semelhante a das lentes comuns em microscopia ótica, eles diminuem o diâmetro do feixe e os direcionam de modo que ele varra toda a amostra, dai o nome de microscopia eletrônica de varredura [35]. Duas ou mais lentes eletromagnéticas em série efetuam a redução, cada uma é capaz de reduzir o diâmetro do feixe de elétrons de um fator de 20 a 100 vezes. Boa parte dos equipamentos no mercado são capazes de produzirem um feixe de elétrons que ao incidir sobre a amostra tenha um diâmetro da ordem de 10 nm. A seguir temos uma imagem (retirada de [34]) ilustrando o equipamento de MEV.

As interações entre os elétrons e a amostra podem ser divididas em duas classes: espalhamento elástico e não elástico. O choque elástico resulta no que chamamos de elétrons retro espalhados (ERE). O segundo compreende dos diferentes contatos em que há perda da energia cinética dos elétrons para os íons da amostra, propiciando a geração de elétrons secundários (ES), elétrons Auger, raios X e catodoluminescência.

A taxa de produção dos elétrons secundários depende do aspecto e da composição química de cada região da área examinada. Os ES possuem energia inferior a 50 eV, que devido a sua baixa energia são difíceis de detectar, por outro lado elevam-se das vizinhanças da área da amostra, sendo facilmente coletados dado sua pequena velocidade. Tornando assim possível a visualização da topografia da amostra, com alta profundidade



Figura 3.7: Desenho esquemático dos componentes básicos do MEV.

de foco. Os ES são coletados por um detector isolado eletricamente do resto do microscópio (normalmente um Everhart-Thornley) o mesmo possui uma tensão positiva da ordem de 300 eV em sua grade, que atrai naturalmente os ES. Em seguida são atraídos por um cintilador devido uma tensão positiva de 10 kV, para que os elétrons tenham energia suficiente para produzir fótons de luz quando atingirem o mesmo. Depois são direcionados por um guia de luz à uma fotomultiplicadora que se encontra fora da câmara de vácuo, onde são transformados num sinal elétrico. Posteriormente passam por um amplificador de sinais, processadores e finalmente a formação da imagem [35] (antigamente a formação de imagens se dava em tubos de raios catódicos).

Os elétrons que após o choque possuírem a mesma energia do feixe primário(EP¿50 eV) ou até 50 eV, por definição são chamados de retroespalhados, a maior parte do sinal dos ERE reusulta do espalhamento elástico. Portando os ERE, provêm de camadas mais exteriores do espécime. Assim os dados de profundidade presentes na imagem serão poucas se comparadas com a profundidade de penetração do feixe. O sinal de ERE resultante das interações que ocorreram no interior da amostra (ERE com baixa energia),

CAPÍTULO 3. CARACTERIZAÇÃO

são oriundos da região do volume de interação com maior diâmetro do que o diâmetro do feixe primário. Logo a resolução da imagem gerada por esses elétrons é pior do que a resolução da imagem correspondente dos ES. A resolução também irá depender do material da amostra: quanto maior o número atômico Z do material, menor o volume de interação, e consequentemente maior a resolução. Os Detectores de ERE são: os de estado sólido (semicondutor) e os à base de cintilador (Robison). Este último possui o funcionamento semelhante aos detectores Evehart-Thornley. O detector de cintilador tem um princípio de funcionamento semelhante aos detectores Evehart-Thornley, ou seja, possuem uma tela fluorescente, um tubo de luz e uma fotomultiplicadora. O detector de estado sólido é mais moderno, consiste de um par de semicondutores dispostos simetricamente com o eixo óptico, cuja simetria e disposição dependem do fabricante. A seguir temos um diagrama esquemático (retirada de [34]) que ilustra os dois processos.



Detector de Semicondutor

Figura 3.8: Esquema de funcionamento de detectores de elétrons retroespalhados. Sendo que em (a) o tipo Robison e em (b) o de estado sólido ou semicondutor.
CAPÍTULO 3. CARACTERIZAÇÃO

Amostras sólidas não condutoras são revestidas por uma camada de material condutivo. Esta cobertura ultrafina de material eletricamente condutiva é depositada para prevenir o acúmulo de campos elétricos estáticos no espécime em razão da irradiação elétrica. Tais equipametos que realizam esse revestimento são costumeiramente conhecidos como metalizadores. Existem coberturas de ouro, ouro/paládio, platina, tungstênio, grafite, etc. As medidas de MEV que serão apresentadas no capítulo quatro, foram realizadas no microscópio eletrônico de varredura de alta resolução MEV-FEG, modelo Mira3 LMU da TESCAN, com espectrômetro de energia dispersiva EDS acoplado, modelo X-ACT da Oxford, instalado nas dependências da UERN, como segue a figura abaixo.

CAPÍTULO 3. CARACTERIZAÇÃO



Figura 3.9: O microscópio eletrônico de varredura.



Figura 3.10: O Metalizador.

3.1.3 Espectroscopia na região do ultravioleta e visível (UV - Vis)

No decorrer deste capítulo estamos mencionando a existência de diversos estudos de propriedades físicas e/ou químicas do materiais, no qual baseiam-se na interação da radiação eletromagnética com o espécime. Logo a espectroscopia UV-Vis não será uma exceção, está técnica utiliza a luz na faixa do visível e do ultravioleta, analisando a absorbância ou transmitância (vê equação 3.6) da amostra. Com bases no espectro de absorção podemos avaliar as regiões (faixas de frequência) opticamente ativas ([1]), logo essas propriedades do composto em questão podem ser exploradas em um estudo posterior. Comprimento de onda da região de 190 a 400 nm é chamado de ultravioleta e a região do visível é entre 400 a 800 nm aproximadamente [36]. A espectroscopia visível e ultravioleta é um dos métodos analíticos usados em diversas áreas, é aplicada na determinações de compostos orgânicos e inorgânicos, como por exemplo, em fármacos [37].

Quando a radiação eletromagnética interage com a matéria, uma série de processos podem ocorrer, incluindo a reflexão, espalhamento, absorvância, fluorescência/fosforescência, e reação fotoquímica. Como a luz é uma forma de energia, absorção de luz pela matéria faz com que o conteúdo de energia das moléculas (ou átomos) passem a aumentar. A energia potencial total de uma molécula é geralmente representada como a soma das energias eletrônicas, vibracionais, e rotacionais. Destas três, a rotacional geralmente é a menor, enquanto a eletrônica é a maior. Portanto transições de energia vibracionais e rotacionais envolvem diferenças energéticas menores respectivamente, do que a eletrônica.

A absorção de radiação eletromagnética da região do ultravioleta e visível por parte de moléculas, átomos ou íons é normalmente relacionada as transições eletrônicas. Ela ocorre quando a luz incidente tem energia suficiente para ocasionar transições entre os diferentes níveis eletrônicos. Por interação da radiação eletromagnética com o meio absorvente, um elétron é promovido de um estado eletrônico de baixa energia (fundamental) para outro de energia mais elevada (excitado). No entanto, todos os elétrons que estão em estados excitados retornam a um nível de energia mais baixa. Para realizar isto o elétron libera um fóton, que transporta este excesso de energia, e passa para um nível de menor energia. Os elétrons pertencentes a um átomo podem fazer transições entre as órbitas (níveis de energia) permitidas pela mecânica quântica absorvendo ou emitindo exatamente a diferença de energia que existe entre estas órbitas:

$$E = hf = \frac{hc}{\lambda} \tag{3.2}$$

onde h é a constante de Planck, f é frequência e c é a velocidade da luz no vácuo. A figura abaixo retirada de [38].



Figura 3.11: (a) A radiação com potência incidente P_0 e um feixe transmitido de menor potência P. (b) Níveis de energia.(c) O espectro de absorção resultante.

Lei de Beer-Bouguer-Lambert

A lei de Bouguer-Lambert-Beer relaciona a absorção da luz com as propriedades do material pela qual a luz interage. A quantidade de luz absorvida é a diferença entre a intensidade da radiação incidente P_0 e a radiação transmitida P. A transmitância é definida como:

$$T = \frac{P}{P_0} \tag{3.3}$$

Observe que em um meio totalmente absorvente a transmitância é nula, enquanto que para um meio completamente transparente é unitária. Primeiramente Pierre Bouguer (1729) e mais tarde Johann Lambert (1760) propuseram que a transmitância T varia exponencialmente com o percurso óptico da radiação no meio (comprimento do caminho percorrido) l, onde α é o coeficiente de absorção (constante), tendo como unidade o inverso do comprimento [39].

$$T = \frac{P}{P_0} = e^{-\alpha l} \tag{3.4}$$

Em 1852 August Beer observou para uma solução a relação existente entre a transmissão e a concentração do meio onde passa o feixe de luz. Enquanto Bouguer e Lambert estudaram a variação na absorção de um feixe de luz, em função da variação da espessura da camada absorvente, Beer realizou o mesmo estudo se referindo à concentração da solução, mantendo a espessura constante [39]. Uma certa solução absorve a luz proporcionalmente à concentração c do soluto, isto é,

$$T = \frac{P}{P_0} = e^{-\alpha lc} \tag{3.5}$$

A quantidade de luz transmitida é expressa tanto em transmitância como absorbância, e a absorbância (A) é mais utilizada e relaciona-se com a transmitância da seguinte forma:

$$A = \log_{10} \frac{1}{T} = -\log_{10} T = \varepsilon lc$$
 (3.6)

Onde c é a concentração do composto analisado e pode ser expressa em mol. L^{-1} ou em outras unidades específicas como o grama por litro e ε o coeficiente de absorção molar (absortividade) que é normalmente medido em L / mol.cm, em concordância com as outras unidades. Embora a transmitância seja uma grandeza cujo significado é evidente e comum ser substituída pela absorvência que apresenta a vantagem de variar linearmente com a concentração, percurso óptico e coeficiente de absorção molar [38].

Espectrofotômetros são equipamentos responsáveis por captar dados de absorvância ou transmitância em função do comprimento de onda. Este registro é chamado de espectro de absorção ou de espectro de transmissão, segundo o dado registrado for de absorvância ou transmitância, respectivamente. O espectro de absorção é característico para cada espécie química, sendo possível a identificação de uma espécie química por seu "espectro de absorção". A característica mais importante dos espectrofotômetros é a seleção de radiações monocromáticas, o que possibilita inúmeras determinações quantitativas regidas pela Lei de Beer. Quando a região espectral usada é a ultravioleta/visível, são necessários componentes óticos de quartzo e detectores altamente sensíveis capazes de detectar radiações nessa extensa faixa espectral em que atua o instrumento. São usados

CAPÍTULO 3. CARACTERIZAÇÃO

como recipientes cubas ou cubetas retangulares de vidro ou quartzo. As cubetas de vidro são usadas quando se trabalha na região do visível. Para a região do ultravioleta, devemse usar as cubetas de quartzo, que são transparentes à radiação ultravioleta, pois o vidro absorve a mesma. Uma cubeta ideal deve ser de 1 cm, para simplificar os cálculos da expressão da Lei de Beer. As cubetas podem ter dimensões diferentes, desde que seja considerado na hora do cálculo. Os componentes principais dos espectrofotômetros, em geral são: fontes de radiação, monocromador, suporte da amostra, detectores e indicadores de sinal, como indicado na figura a abaixo.

Nesta dissertação, o equipamento utilizado para caracterizar a absorção foi um espectrofotômetro Genesys 10s UV-Vis, como mostrado na figura abaixo.



Figura 3.12: Espectrofotômetro do laboratório (a esquerda) e ilustração do funcioanamento básico do equipamento (a direita).

3.1.4 Espectroscopia na região do Infravermelho (IV)

A espectroscopia IV é uma técnica que utiliza o feixe eletromagnético na região do infravermelho, para analisar espectros de absorção, e/ou emissão de uma amostra (Sólidos e líquidos e gases). A faixa de radiação do IV, é compreendida entre o visível e micro-ondas, do espectro eletromagnético. A radiação IV é normalmente dividido em três regiões, vê tabela abaixo: próximo, médio e distante (vê tabela abaixo).

Região	Comprimento de onda (μ m)	Número de onda (cm^{-1})
Próximo (NIR)	0,78 - 2,5	12800-4000
Médio (MIR)	2,5-50	4000-200
Distante (FIR)	50-1000	200-10

Da mecânica quântica sabemos que as ligações químicas das substâncias possuem frequência de vibração especificas (níveis de energia, neste caso vibracional) da molécula. Quando a energia (radiação eletromagnética) fornecida pelo campo estiver em fase com as vibrações (dipolos oscilantes), ocorrerá transferência de energia da radiação para a molécula. Para a maior parte das moléculas, as energias referentes aos níveis vibracionais estão na região do infravermelho do espectro eletromagnético, assim por meio da variação de um campo elétrico aplicado, podemos evidenciar os níveis vibracionais da amostra (orgânica ou inorgânica). As vibrações moleculares podem ser classificadas em deformações axiais ou estiramentos e deformações angulares. A radiação IV não possui energia suficiente para produzir transições eletrônicas, mas podem induzir transições nos estados vibracionais e rotacionais, que podem ser vizualizadas na figura a seguir (3.13) [38].



Figura 3.13: Tipos de Vibrações moléculares. O sinal positivo siginifica a movimentação do plano da página em direção ao leitor, o sinal negativo siginifica a movimntação na direção oposta.

Espectroscopia infravermelho por transformada de Fourier (FTIR)

A espectroscopia FTIR a coleta de dados é mais rápida (todas as frequências são medidas simultaneamente) do que a convencional (dispersiva), pois na antiga técnica, os dados eram colhidos variando-se a frequência individualmente da radiação infravermelha, tornando o processo de digitalização lento. Na FTIR usa-se um interferômetro (em vez de um monocromador), que produz um único sinal que possui todas as frequências de infravermelhos. Consequentemente a varredura do feixe passa de minutos para segundos. Nos dados obtidos (interferograma) realiza-se uma transformada de Fourier, obtendo um espectro idêntico aos Espectros de infravermelhos originais. O equipamento é formado basicamente por uma fonte de energia, interferômetro, onde a codificação do espectro ocorre. Após isso o feixe entra no compartimento da amostra em que é transmitida ou refletida para fora da superfície da amostra até um detector onde feixe finalmente passa para o detector para medição final. Finalizando o processor no computador onde a transformação Fourier ocorre, o espectro de infravermelho final é então obtido. A figura



abaixo (figura 3.14) ilustra o processo, relatado anteriormente.

Figura 3.14: Ilustração do funcionamento de um equipamento de IV, por transformada de Fourier.

Existem algumas técnicas de espectroscopia como a de absorção (transmissão), de reflectância: Difusa, Especula e Total Atenuada. A utilizada neste trabalho foi a FTIR por Reflectância Total Atenuada, com cristal de ATR de Diamante no intervalo de 50 cm^{-1} a 1000 cm^{-1} , realizadas pelo PPGF da Universidade Federal do Ceará.

Espectroscopia infravermelho por transformada de Fourier por reflectância total atenuada (ATR/FTIR)

A espectroscopia de Reflectância Total Atenuada (Attenuated Total Reflectance-ATR) é uma técnica não destrutiva utilizada para obter espectros IV em amostras que apresentam dificuldades em sua leitura, como sólidos pouco solúveis, pós, filmes finos e etc. [38], esta técnica destaca-se também por simplicidade no processo de preparo da amostra, pois a ATR requer apenas contato íntimo entre amostra e cristal, sem mais preparação.

O processo consiste (ver figura 3.15) na passagem de um feixe de radiação infravermelho em um cristal opticamente denso com alto índice de refração em relação ao meio externo (ver figura taltal). Devido ao valor do índice de refração elevado, a radiação



Figura 3.15: Ilustração da Reflexão Total Atenuada

será refletida. A fração refletida do feixe incidente aumenta conforme aumenta o ângulo de incidência e quando excede um determinado ângulo crítico, a reflexão é completa. As reflexões internas totais ocorrem várias vezes, gerando uma onda evanescente que se estende para além da superfície do cristal penetrando na amostra, resultando em uma atenuação no feixe que será analisada pelo detector. A profundidade de penetração (d_p) pode ser calculada pela expressão a seguir.

$$d_p = \frac{\frac{\lambda}{\eta_1}}{2\pi [\sin^2 \Theta - (\frac{\eta_2}{\eta_1})^2]^{\frac{1}{2}}}$$
(3.7)

Onde Θ é o ângulo de incidência, η_1 é o índice de refração do elemento de ATR, η_2 índice de refração da amostra e lambda é o comprimento de onda da radiação.

3.2 Caracterização Magnética

3.2.1 Magnometria de Amostra Vibrante (MAV)

Existem varias técnicas de caracterização magnética, a escolha da mesma é baseada na propriedades que se querem quantificar. Fatores como sensibilidade, velocidade e precisão dos equipamentos, podem influenciar na método a ser adotado. Certamente o equipamento mais utilizado em medidas magnéticas em nosso país é o MAV, também conhecido com VSM (do Inglês, Vibrating Sample Magnetometer), elaborada em 1955 por S. Foner [40], a amostra é fixada no limite de uma haste rígida, para vibrar com uma frequência f, a outra extrimidade é fixada à membrana de um alto-falante ou a um motor. A direção do campo aplicado é tranversal ou longitudinal à direção de vibração. O material é submetido a um campo magnético uniforme e um momento de dipolo magnético é induzido na amostra.

Na Figura 3.16 mostramos um diagrama do MAV, onde a voltagem é dada por

$$U(t) = G(r)A\mu\omega\cos(\omega t) \tag{3.8}$$

onde μ é o momento magnético da amostra, G(r) é função da geometria das bobinas de detecção (função sensibilidade), e A é a amplitude de vibração.

Afim de se estudar o comportamento magnético das amostras produzidas neste trabalho, fez-se necessário medidas de magnetização (histereses), as análises magnéticas foram efetuadas em um magnetômetro de amostra vibrante (MAV) da LAKSHORE modelo 7400-s (vê figura 3.17), tal magnetômetro possui uma sensibilidade de 10^{-7} emu/g, e um range de campo magnético de 0 à 1.5 Tesla (T).



Figura 3.16: Diagrama do magnetômetro de amostra vibrante.



Figura 3.17: Magnetômetro de Amostra Vibrante (MAV) da LAKSHORE modelo 7400-s do Laboratório de Análises Magnéticas do PPGF da UFRN.

Capítulo 4

Resultados

Nesse capítulo é apresentado e discutido os resultados obtidos pelas técnicas de caracterização, bem como as análises feitas a partir destes. Foram sintetizadas amostra pelas técnicas sol-gel(SG) e co-precipitação(Cop). Inicialmente foram feitas analise térmicas, posteriormente medidas de difração de raios X, foram tomadas afim de obter informações sobre as fases cristalinas, que de fato tinham se formado. Com a estrutura confirmada pela a difração de raios X, medidas de espectrofotometria na região do ultravioleta e visível foram adotadas para observar o espectro de absorção. Medidas de espectroscopia de infrevemelho(ATR/FTIR) foram realiadas com intuito de indentificar as bandas de absorção de energia. Posteriormente é exibido os resultados da microscopia eletrônica de varredura. E para finalizar resultados premilinares da caracterização magnética (medidas de VSM).

4.1 Termogravimetria e Termogravimetria Derivada

Analises Termogravimétricas foram feitas nas amostras sintetizadas por sol-gel e co-precipitação, onde se pretende analisar todos os possíveis eventos térmicos de nossas amostras, tipo transições de fase, decomposições, perda de massa, etc. Das análises das curvas de TG obersavamos uma primeira perda de massa até 250°C correposndente a exaustão da água residual. A segunda perda de massa ocorre no intervalo de 250°C a 400°C referente a exaustão dos nitratos e possiveis carbonatos. Da figura 4.1(linha preta) observamos que entre 400°C e 1100°C não ocorre perda de massa, indicando uma região de uma posssível estabilidade estrutural da sillenita $Bi_{12}MnO_{20}$. A partir de 1100°C ocorre uma perda abrupta de massa indicando uma transição de fase. O resultado da DTG ilustra com mais clareza e precisão as alterações de massa sofridas pela amostra, para a amostra SG (vê figura 4.1) temos um pico acentuado em torno 310°C relacionados com uma reação endotérmica.



Figura 4.1: Análise Termogravimétrica e Termogravimetria derivada da amostra SG.

A figura a seguir 4.2 mostra os resultados da TG e DTG para a amostra obtida pela técnica de co-precipitação. Podemos usar dos mesmos argumentos usados anteriormente, pois temos os degraus semelhantes com a figura anterior, sendo que neste caso tivemos uma menor perda de massa (20% menor) entre 250°C e 400°C. para a amostra Cop (vê figura 4.2) temos dois picos suaves em torno 80°C e 290°C.



Figura 4.2: Análise Termogravimétrica e Termogravimetria derivada da amostra Co.

4.2 Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

Conforme obesarvamos na figura 4.3 temos inicialmente duas regiões de reação endotérmica, para amostra sintizada via sol-gel, onde o primeiro vale condiz com a perda de massa ilustrada na TG (região de 250°C - 400°C para amostra SG) tendo seu máximo em 326°C, que presumimos ser formação do oxidos de bismuto e evaporação de carbonatos resultantes do complexante utizado na síntese. Entre 400°C e 750°C temos a região de estabilidade térmica e possivel formação de fase da Sillenita de manganês. A Partir de 800°C (amostra SG) constatamos reação exortémica, proveniente da fusão da amostra, uma vez que não aparece perda de massa nesta temperatura nos dados de TG. Estes argumentos podem ser aplicados para as duas amostras, vale ressalva que a amostra sintezidada por co-precipitação, apresenta menor variação de energia.



Figura 4.3: Calorimetria Exploratória Diferencial das amostras: sol-gel(esquerda) e co-precipitação(direita)

4.3 Difração de Raios-X (DRX)

As amostras sintetizadas foram submetidas a difração de raios-X. A medida de difração do pó foi registrada no intervalo $2\theta = 10^{\circ}$ a 90° usando 0,02° para o tamanho de passo e 1s para o tempo deste passo, à uma temperatura de 22 °C.

Nas duas próximas figuras (4.4 e 4.5) são exibidos os difratogramas das amostras sintetizadas por sol-gel e co-precipitação calcinadas a 500°C, já refinadas no Maud. Onde observamos presença considerável de óxidos (Bi_2O_3), com menor quantidade na amostra sintetizada por co-precipitação.

Nas figuras 4.6 e 4.7 temos os difratograma das amostras calcinadas a 600°C. Nas quais ainda aprensentam menor percentual de impurezas, mas com uma maior cristalinidade, se comparado com a amostra anterior.

Para amostras calcinadas à 700°C, constatamos ainda a presença de impurezas consideráveis nas amostras obitidas via sol-gel (fig. 4.9). A amostra obtida por co-precipitação (fig. 4.8) apresenta melhor resultado, com a formação de picos mais estreitos e bem definidos, característicos de um material com boa cristalinidade.



Figura 4.4: Difração de Raios-X da amostra Co calcinada a 500°C.



Figura 4.5: Difração de Raios-X da amostra SG calcinada a 500°C.



Figura 4.6: Difração de Raios-X da amostra Cop calcinada a 600°C.



Figura 4.7: Difração de Raios-X da amostra SG calcinada a 600°C.



Figura 4.8: Difração de Raios-X da amostra Cop calcinada a 700°C.



Figura 4.9: Difração de Raios-X da amostra SG calcinada a 700°C.

4.4 Espectroscopia UV-Vis

A faixa de comprimento de onda, adotada nas análises foram de 190 nm à 1100nm. Resultados premilinares (figura 4.10) de espectroscopia mostram que a Sellenita de manganês $Bi_{12}MnO_{20}$ apresenta absorção na região do ultravioleta e na luz visível. Conforme a figura 4.10 na região do ultravioleta (200 nm a 400 nm), observa-se uma primeira absorção acentuada para todas amostras, seguida de uma suave rampa na faixa de comprimento de onda do Vísivel (400nm a 800nm). Estes resultados indicam que os pós do compósito $Bi_{12}MnO_{20}$ apresenta forte absorção. Como ja relatado pelas bibliografias [5], [3] e [7], compostos da família sillenita exibem uma variedade de fenômenos, entre eles óticos, que estão relacionados com o tipo e a quantidade de impurezas MO_x . Mais análises se fazem necessarias visto da incopatibilidade do equipamento usado para realizar as análises.

Mesmo as sillenitas nominalmente puras possuem uma estrutura complexa de defeitos intrínsecos, fato comprovado pela observação do efeito PR (foto-refratividade) nestes materiais. Estes defeitos envolvem a ocupação errada dos sítios M (com valência nominal 4+) sendo: (I) parcialmente ocupados pelos íons Bi^{3+} tetraedricamente coordenado pelos íons de O (Bi_MO_4), (II) ocupados pelos íons Bi^{3+} coordenados por três íons de O (Bi_MO_3) e com o par desemparelhado Bi $6s^2$ que aponta na direção do quarto O, ou (III) vacância (VO_4). Os centros de defeito Bi_MO_4 e Bi_MO_3 são comumente conhecidos em sillenitas como defeitos antisítios do Bi (Bi^M) [8].



Figura 4.10: Absorbância em função da energia das amostras SG e Cop.

Cálculos de primeiros princípios [8] usa o modelo onde o íon Bi dentro do defeito neutro deve estar na configuração paramagnética $6s^1$, com um estado de valência de aproximadamente 4+ (Bi_M^0). Este defeito está presente no estado colorido do hospedeiro e age simultaneamente como doador e como receptor de elétrons. Iluminação com luz vermelha carrega ou descarrega os estados Bi $6s^2$, criando o defeito Bi_M^- (com o Bi na configuração $6s^2$) ou o Bi^{M+} (com o Bi na configuração $6s^2$). O estado anulado do BMOs deve conter esses dois tipos de defeito diamagnéticos. A iluminação azul (ou mais enérgica) excita os elétrons ou buracos a partir desses defeitos, criando novamente o defeito paramagnética Bi_M^0 e transformando o hospedeiro novamente em estado colorido.

A figura abaixo (retirada de [8]) mostra o resultado destes cálculos para a parte imaginária da função dielétrica do BTO perfeito (Linha vermelha) e da BMO contendo um defeito antisítio do Bi em três diferentes estados de carga (linhas pretas) em função da energia. Como podemos ver existe absorção óptica na região de energia do gap com estruturas bem determinadas, para os casos de sistemas com defeitos.



Figura 4.11: Parte imaginária da função dielétrica do perfeito BTO (linha vermelha) e da BMO contendo um defeito Bi interstícios em três estados de carga diferentes (linhas pretas) como uma função da energia da radiação incidente. As estruturas proeminentes nos espectros são indicados por números romanos I-VI.

No esquema de bandas de energia o modelo idealiza estas absorções provenientes dos três tipos de defeitos com o modelo abaixo sendo criadas três bandas na região do gap, sendo uma semi-cheia produzida pelo defeito neutro (BiM0), outra doadora causada pelo Bi_M^- e a banda aceitadora causada pelo defeito Bi_M^+ (imagem a seguir retirada de [8]).



Figura 4.12: Representação esquemática de bandas de energia formadas por defeitos interstícios Bi^q_M nos BMOs

4.5 Espectroscopia na região do Infravermelho (IV)

A Figura a seguir 4.13 mostra os espectros obtidos por ATR/FTIR da Sillenita de manganês para diferentes temperaturas de calcinações das amotras Sol-Gel e Coprecipitação. A região do espectro eletromagnético para análise foi 50 cm^{-1} a 1000 cm^{-1} .

A maior contribuição para o espectro vibracional das Sillenitas na região de frequências menores que 650 cm^{-1} são devido a excitações da subrede Bi-O. As frequências na região maior que 650 cm^{-1} dependem substancialmente da massa do metal (M) introduzido na rede, pois estas contribuições são em maior parte devido as oscilações do tetraedro [MO_4]. Este tetraedro está rodeado de átomos pesados de bismuto e suas oscilações não produzem deslocamentos grandes.

A sillenita de Mn tem bandas de absorção fortes na região de 400 a 600 cm^{-1} , e como já vimos correspondem as vibrações da estrutura Bi-O, além de apresentar um modo na região de frequências acima de 650 cm^{-1} de frequência 719 cm^{-1} no caso da amostra obtida via coprecipitação, e 721 cm^{-1} para a sinterizada a sol-gel. Estes valores estão de acordo com o modo apresentado para o estiramento assimétrico de sillenitas que é de frequência 715 cm^{-1} , tendo portanto uma pequena variação, o que devemos esperar pois como vimos na análise da absorção UV-VIS nossas amostras apresentam os três tipos de defeitos intersticiais propostos anteriormente, e portanto deve haver uma variação em frequência.

Podemos também usar a frequência deste modo para comprovar o estado de oxidação do Mn neste composto através da relação empírica [41]:

$$\log z = 1,158X10^{-3}\nu_3(cm^{-1}) - 0,211 \tag{4.1}$$

Uzando os valores das frequências encontrado determinamos que neste caso o M
n tem realmente z = +4.

A análise dos dados encontrados mostram que a amostra sintetizadas tanto por

sol-gel como co-precipitação e sinterizadas a 600°C apresentam resultados muito próximos, o que acreditamos se a diferença devido a quantidade de defeitos encontrados e que são mais proeminentes nas amostras obtidas por sol-gel. Enquanto a amostra sinterizada a 700°C apresenta espectros diferentes mostrando que deve ter havido uma mudança de natureza estrutural na amostra obtida por sol-gel, uma vez que a amostra obtida por co-precipitação apresentam valores próximos aos obtidos para as amostras sinterizadas a 600°C.



Figura 4.13: Espectro ATR das amostras SG e Cop.

4.6 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

As imagens a seguir foram produzidas a partir do equipamento de microscopia eletrônica de varredura já relatado no capítulo anterior. Nas análises observamos morfologias diferentes de partículas, tanto para as amostras obtidas via sol-gel quanto por co-precipitação, identificamos formatos quase esfericos, com formação de aglomerados indesejados devido a forte interação entre as partículas com tamanhos da ordem de micrômetros. O resultados de tamanho de cristalito adquiridos por meio do MEV são maiores do que os resultados aferidos pelo refinamento Rietveld.

Na imagem (4.14), temos micropartículas com tamanho médio da ordem de 2 μm . As partículas possuem diferentes estruturas morfológicas que variam de formas esféricas a elipsoides. As partes menores dessas partículas, acreditamos que sejam camadas das partículas maiores.



Figura 4.14: Imagens de MEV amostra SG calcinadas a 700 °C.

CAPÍTULO 4. RESULTADOS

A seguir (4.15), temos uma distribuição de tamanhos de partículas bimodal da mesma fase cristalina (esquerda). Na segunda imagem (direita), esses aglomerados de pequenas partículas é a fita de carbono.



Figura 4.15: Imagens de MEV amostra SG calcinadas a 700 °C.

A imagem a seguir apresenta dois formatos de partículas bem diferentes, micropartículas aproximadamente hexagonais. E, agulhas (needle-like particles) com diâmetros em torno de 400nm e comprimentos de $8\mu m$, existe também algumas nanoagulhas na superfície das partículas.



Figura 4.16: Imagens de MEV amostra Cop calcinadas a 700 °C.

4.7 Magnetização

A figura 4.17 mostra as curvas de histerese para as amostras sol-gel e coprecipitação, as análises foram realizadas em temperatura ambiente. Das curvas podemos ver claramente um comportamento paramagnético (comportamento comum do Mn) e um baixo valor da magnetização. Um largo shift na curva de magnetização é observado para todas as amostras. Tais comportamentos podem ser explicados devido a competição das fases $Bi_{12}MnO_{20}$ e Bi_2O_3 .



Figura 4.17: Curvas de magnetização da Sillenita de manganês $Bi_{12}MnO_{20}$ para as amostras SG e Co, calcinadas em 600°C e 700°C.

Capítulo 5

Conclusões e Perspectivas

Sillenitas de Manganês $Bi_{12}MnO_{20}$ foram sintetizadas pelas técnicas de Sol-Gel e Co-precipitação em alguns casos com relativo grau de pureza, com presença de impurezas variando inversamente proporcional com aumento de temperatura de sintese. Várias tentativas de síntese foram realizadas e mais se fazem necessária, para obtermos tamanho do cristalito menores que 100 nm. Tais dificuldades de síntese se devem ao fato do nitrato bismuto ultilizado, ser dificil para solubilizar, já o nitrato de manganês sublima rapidamente em contato com o ambiente.

A caracterização térmica, indica possível formação de fase Sillenita a partir de 400°C até 700°C (região de estabilização térmica), com picos endotérmicas entre as faixas 200°C e 750°C. As amostras calcinadas a 700°C, apresentaram melhores resultados. Dentre as duas rotas de síntese adotadas, a técnica de síntese por co-precipitação obteve melhores resultados, como menor presença de impurezas e maior cristalinidade.

Os resultados de espectroscopia UV-Vis apresentaram absorção, no entanto, mais analíses em um equipamento compativel com amostras em pó (Sólido), se fazem necessárias, para uma caracterização completa. Mesmo assim indicou que existe a formação de três tipos de defeitos, antisítios de Bi que mostram o aumento de absorção na região do gap, o que pode ser importante para possíveis aplicações destes materiais com fotocatalisadores. A microscopia eletrônica de varredura constatou formação de aglomerados e tamanho de partícula, ambos indesejados. A formação de partículas no formato de agulhas merece um exame mais detalhado pois caso seja possível controlar tal formação, teremos propriedades que poderão ser interessante. A sinterização a temperadura de 750 pode ser o primeiro passo desta investigação. Os desvios(shift) apresenatados nas medidas de Infraververmelho são devido a presença de impurezas e defeitos em algumas amostras.

Devido a um baixo valor da magnetização apresentada em testes realizados no VSM do LAMOp do PPGF da UERN, a caracterização magnética teve que ser realizada em outro equipamento. Necessitando ainda de mais medidas, como ZFC e FC, para uma caracterização magnética completa. Dos resulatos preliminares das curvas de magnetização constatamos um comportamento Paramagnético, a temperatura ambiente.

Estudos de comportamento elétrico e ressonância paramagnética eletrônica (EPR), estão previstos.
Referências Bibliográficas

- 1 BURKOV, V. I. et al. Laser raman spectroscopy of crystal with the structure of sillenite. Jou. of Russian Laser Research, v. 22, p. 243–267, 2001.
- 2 WANG, F. et al. A computational study on the photoelectric properties of various Bi_2O_3 polymorphs as visible-light driven photocatalysts. *Jou. of Molecular Modeling*, v. 20:2506, p. 1–6, 2014.
- 3 VALANT, M.; SUVOROV, D. Processing and dielectric properties of sillenite compounds $Bi_{12}MO_{20-\delta}$ (M = Si, Ge, Ti, Pb, Mn, $B_{1/2}P_{1/2}$). Jou. of the American Ceramic Society, v. 84, p. 2900–904, 2001.
- 4 OLIVEIRA, L. A. S. de et al. Low temperature synthesis, structural, and magnetic characterization of manganese sillenite Bi₁₂MnO₂₀. Jou. of Applied Physics, v. 107, p. 1–3, 2010.
- 5 MIHAILOVA, B.; GOSPODINOV, M.; KONSTANTINOV, L. Raman spectroscopy study of sillenites: i comparison between Bi₁₂(Si,Mn)O₂₀ single crystals. *Jou. of Physics* and Chemistry of Solids, v. 60, p. 1821–1827, 1999.
- 6 DAPCEVIC, A. et al. Coexistence of several sillenite-like phases in pseudo-binary and pseudo-ternary systems based on bi2o3. *Solid State Sciences*, v. 25, p. 93–102, 2013.
- ZMIJA, J. et al. Highly photoconducting sillenite single crystals. Crystal Engineering,
 v. 5, p. 273–282, 2002.
- 8 LIMA, A. F.; LALIC, M. V. First-principles study of the BiMO₄ antisite defect in the $Bi_{12}MO_{20}$ (M = Si, Ge, Ti) sillenite compounds. *Jou. of Physics: Condensed Matter*, v. 25, p. 1–9, 2013.
- 9 GUERRA, W. et al. Bismuto. Jou. quimica nova escola, v. 33, p. 193–194, 2011.
- 10 SAMPAIO, J. A. et al. MANGANÊS. Primeira edição. Brasil: CETEM, 2008. único.
- 11 ZHANG, X. Introduction on multiferroic materials. In: . Tennessee, Knoxville: Department of Physics and Astronomy The University of Tennessee, 2010. p. 13.
- 12 PARANHOS, R. R. G. Síntese e caracterização de compósitos multiferróicos de manganita La:Sr e titanatos de Ba e Sr. Dissertação (Mestrado) UFScar, São Carlos-SP, Março 2011.
- 13 BRINKER, C. J.; SCHERER, G. w. Sol Gel Science: The physics and chemistry of Sol-Gel Processing. Primeira edição. San Diego: Academic Press, 1990. único.

- 14 BRAGA, A. N. S. et al. Síntese de mulita pelo processo sol-gel: Uma revisão da literatura. *Revista Eletrônica de Materiais e Processos*, v. 9, p. 60–73, 2014.
- 15 ALFAYA, A. A. S.; KUBOTA, L. T. A utilização de materiais obtidos pelo processo de sol-gel na construção de biossensores. *Química Nova*, v. 25, p. 835–841, 2002.
- 16 KUMAR, A. et al. Sol-gel derived nanomaterials and it's applications: A review. Research Jou. of Chemical Sciences, v. 5(12), p. 98–105, 2015.
- 17 ATTIA, S. M. et al. Review on sol-gel derived coatings: Process, techniques and optical aplications. *J.Mater. Sci. Technol*, v. 18, p. 211–218, 2002.
- 18 HENCH, L. L.; WEST, J. K. The sol-gel process. Chem. Rev., v. 90, p. 33–72, 1990.
- 19 SATCHER, J. Novel Materials from Solgel Chemistry. Lawrence Livermore National Laboratory, accessada jan. 2016. Disponível em: (https://str.llnl.gov/str/May05/Satcher. html).
- 20 SOUZA, N. S. de. Síntese e Caracterização de Nanopartículas de Óxido de Ferro e de Grafite Magnética Fluida (GMF). Dissertação (Mestrado) UFScar, São Carlos-SP, Setembro 2008.
- 21 LARANJEIRA, M. C. M.; FáVERE, V. T. de. Quitosana: biopolímero funcional com potencial industrial biomédico. *Quim. Nova*, v. 32, p. 672–768, 2009.
- 22 QUEIROZ, F. S. D. e D. C. Um sistema simples para preparação de microesferas de quitosana. *Química. Nova*, v. 31, p. 160–163, 2008.
- 23 AZEVEDO, V. V. C. et al. Quitina e quitosana: aplicações como biomateriais. *Revista Eletrônica de Materiais e Processos*, v. 2.3, p. 27–34, 2007.
- 24 BEZERRA, A. M. Síntese e avaliações físico-químicas e biológicas de derivados de quitosana de alta e baixa massa molecular. Dissertação (Mestrado), São Paulo, Jan 2011.
- 25 IONASHIRO, M. Fundamentos da Termogravimetria, Analise térmica diferencial e calorimetria exploratória diferencial. Primeira edição. Araquara-BR: Giz editorial, 2004. único.
- 26 PEREIRA, J. G. et al. Termogravimetria: um novo enfoque para a classica determinação de calcio em cascas de ovos. *Quim. Nova*, v. 32, p. 1661–1666, 2009.
- 27 BERNAL, C. et al. Influência de alguns parâmetros experimentais nos resultados de análises calorimétricas diferenciais dsc. *Quim. Nova*, v. 25, p. 849–855, 2002.
- 28 ALBERS, A. P. F. et al. Um método simples de caracterização de argilominerais por difração de raios-x. *Cerâmica*, v. 48, p. 34–37, 2002.
- 29 ERDÓCIA, F. A. B. Difração de Raios-x em Minerais de Bauxita e Análise Através de Refinamento pelo Método de Rietveld. Dissertação (Mestrado) — UFPA, Belém-PA, 2011.

- 30 D.CULLITY, B. *Elements of X-ray diffraction*. Primeira edição. U.S.A.-MASSACHUSETTS: Addison-Wesley, 1956. único.
- 31 ASHCROFT, N. W.; MERMIM, N. D. *Solid State Physics*. Primeira edição. Sea Harbor Drive, Orlando: Harcout College, 1976. único.
- 32 WILL, G. Powder Diffraction: The Rietveld Method and the Two-Stage Method. Primeira edição. Verlag Berlin Heidelberg-Germany: Springer, 2006. único.
- 33 YOUNG, R. A. *The rietveld method*. Primeira edição. Oxford: Oxford University Press, 1995. único.
- 34 DEDAVID, B. A.; GOMES, C. I.; MACHADO, G. *Microscopia Eletrônica de Varredura: aplicações e preparação de amostras.* Primeira edição. Porto Alegre-RS: EDIPUCRS, 2007. único.
- 35 VALADARES, E. de C. Introdução aos microscópios eletrônicos de varredura e tunelamento. *Revista Brasileira de Ensino de Física*, v. 14, p. 63–71, 1992.
- 36 PAVIA, D. L. et al. *Introduction To Spectroscopy*. Quarta edição. Belmont, USA: Brooks/Cole, Cengage Learning, 2001. único.
- 37 FERREIRA, E. S. et al. Introdução ás espectroscopias de absorção e fluorecência: Aplicações farmacêuticas. *Caderno de F*sica da UEFS, v. 12, p. 41–55, 2014.
- 38 AL, S. et. *Fundamentos de Química Analítica*. Oitava edição. São Paulo-BR: Thomson Learnig, 2006. único.
- 39 OWEN, T. Fundamentals of UV-Vis Spectroscopy. Primeira edição. Germany: Agilent Technologies, 2000. único.
- 40 FONER, S. Versatile and sensitive vibrating-sample magnetometer. *The Review of Scientific Instruments*, v. 30, p. 548–557, 1959.
- 41 DELICAT, U.; RADAEV, S. F.; TROMEL, M. Tetrahedral coordination of Mn(IV) by oxygen in manganese sillenite $Bi_{12}MO_{20}$. Jou. of Solid State Chemistry, v. 110, p. 66–69, 1994.