

Universidade do Estado do Rio Grande do Norte – UERN Faculdade de Ciências Exatas e Naturais – FANAT Departamento de Física Programa de Pós-Graduação em Física

Meirielle Marques de Góis

Estudo das Propriedades Físicas de Silenita Tipo $Bi_{25}FeO_{40}$ Obtida a Partir de Minerais

Mossoró-RN

2016

Meirielle Marques de Góis

Estudo das Propriedades Físicas de Silenita Tipo $Bi_{25}FeO_{40}$ Obtida a Partir de Minerais

Dissertação apresentada ao programa de Pós-graduação em Física como parte dos requisitos para obtenção do título de MESTRE EM FÍSICA

Orientador: Prof. Dr. João Maria Soares **Coorientador**: Dr. Rodolfo Bezerra da Silva

Mossoró-RN

2016

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

| G598e | Góis, Meirielle Marques de Estudo das Propriedades Físicas de Silenita Obtida a Partir de Minerais. / Meirielle Marques RN, 2016. | Tipo Bi₂₅FeO₄₀ de Góis Mossoró, |
|-------|---|------------------------------------|
| | 79 p. Orientador (a): Prof. Dr. João Maria Soares | |
| | Dissertação (Mestrado em Física). Universida Rio Grande do Norte. Programa de Pós-Gradua | ade do Estado do ção em Física. |
| | 1. Minerais, silenita (Bi ₂₅ FeO ₄₀), bismuto, mag (Fe ₃ O ₄) e hematita (Fe ₂ O ₃). I. Soares, João Mari II. Universidade do Estado do Rio Grande do No | gnetita a. rte. III.Título. |
| | UERN/BC | CDD 530 |
| | | |

Bibliotecária: Jocelania Marinho Maia de Oliveira CRB 15 / 319

Meirielle Marques de Góis

Estudo das Propriedades Físicas de Silenita Tipo $Bi_{25}FeO_{40}$ Obtida a Partir de Minerais

Dissertação apresentada ao programa de Pós-graduação em Física como parte dos requisitos para obtenção do título de MESTRE EM FÍSICA

Aprovada em / / Banca Examinadora

Prof. Dr. João Maria Soares Orientador UERN

Prof. Dr. José Humberto de Araújo Examinador externo

UFRN

Prof. Dr. José Alzamir Pereira da Costa Examinador interno UERN Dedico esta dissertação aos meus pais Antônio e Antônia, aos meus irmãos Mackezia, Addison e André, e ao meu namorado Leilson. "A vida é como andar de bicicleta. Para ter equilíbrio você tem que se manter em movimento" (Albert Einstein)

Agradecimentos

Agradeço a Deus pelo dom da vida, sem Ele nada sou. Obrigada por me ajudar a vencer as quedas e os obstáculos que estavam a minha frente.

À minha família, por acreditar na minha capacidade. Agradeço aos meus pais, Antônio e Antônia, meus maiores exemplos, obrigada por cada incentivo, pelas orações e orientação para que estivesse sempre andando pelo caminho certo. Ao meu namorado, Leilson, que sempre me incentivou nesta caminhada, por todo amor, carinho, paciência e compreensão que tem me dedicado.

A todos os professores que integram o grupo do Departamento de Física da UERN, pela contribuição na minha vida acadêmica e em especial ao meu orientador Dr. João Maria Soares e coorientador Dr. Rodolfo Bezerra da Silva, que com muita paciência dedicaram seu tempo e conhecimento para me orientar em cada etapa deste trabalho, influenciando na minha ética profissional.

Aos meus amigos da graduação e do mestrado: Julietty, Hissa, Veruska, Icaro, Ébano, Isaac, Marcone, pelo apoio, trocas de conhecimento e amizade, agradeço por acreditarem no meu potencial. À João Neto, obrigada por diversos conselhos que me ajudaram na vida acadêmica, você é um profissional e amigo modelo. À Rair Macêdo vulgo Girafa, pela compreensão e por me ajudar bastante em fornecer artigos científicos.

À grande equipe e amigos do CSAMA-UERN: Elvis, Ernani, Vanessa, Rômulo, Felipe, Daniel, Roberta, em especial a Wesley, aluno de iniciação científica que colaborou bastante para o crescimento deste trabalho.

Resumo

Compostos de silenitas são de grande importância tecnológica devido suas aplicações em campos como: acústica, eletro-óptica e piezoelétricos. Silenitas do tipo $Bi_{25}FeO_{40}$ tem sido preparadas por métodos químicos, como: hidrotermal e combustão. Nestas rotas são usados reagentes químicos de alta pureza limitando sua produção em escala laboratorial. Neste trabalho foram preparadas amostras de silenita $Bi_{25}FeO_{40}$ através do processo de reação do estado sólido usando diretamente minerais a base de bismuto e ferro, oriundos do estado do Rio Grande do Norte. Este processo pode viabilizar a produção desses materiais em larga escala. As amostras foram caracterizadas por espectroscopia de fluorescência de raios-X (FRX), análise termogravimétrica (TG), calorimetria exploratória diferencial (DSC), difração de raios-X (DRX), microscopia eletrônica de varredura (MEV), espectroscopia UV-visível, espectroscopia Raman e magnetometria de amostra vibrante. Análises de TG/DSC foram usadas para determinar qual a melhor região de temperatura para formação da fase $Bi_{25}FeO_{40}$. Uma série de amostras foi preparada variando a temperatura de calcinação entre 550 °C e 750 °C. Resultados de DRX mostram a formação de compósitos, composto pelas fases $Bi_{25}FeO_{40}$, magnetita (Fe_3O_4) e hematita (Fe_2O_3) . O percentual da fase $Bi_{25}FeO_{40}$ nas amostras variou entre 60 % e 80 % de acordo com a temperatura de calcinação. Micrografias de MEV realizadas nas amostras calcinadas em 550 °C, 650 °C e 750 °C, mostram que as partículas que compõem estes materiais possuem formatos lamelares, esféricos e cilíndricos, respectivamente. Medidas magnéticas revelam que a magnetização de saturação diminui com o percentual de magnetita. O campo coercivo ($H_C = 210$ Oe) permanece constante para todas as amostras calcinadas no intervalo

de temperatura entre 550 °C e 700 °C. A amostra calcinada em 750 °C apresenta um comportamento atípico, observamos um aumento de 30 % no valor do campo coercivo e um baixo valor de magnetização a campo máximo, $M \sim 0,40 \text{ emu/g}$. O ciclo de histerese magnético é característico de um acoplamento entre duas fases magnéticas. Resultados de espectroscopia de UV-visível mostra que a silenita calcinada entre 550 °C e 750 °C apresenta absorção na região ultravioleta e na luz visível. Estes resultados indicam que os pós do compósito $Bi_{25}FeO_{40}-Fe_3O_4$ poderá melhorar suas propriedades fotocatalíticas. Os resultados de Raman mostra que os espectros correspondem à interação Bi-O, sendo consistentes com outros trabalhos da literatura.

Palavras-chave: Minerais, silenita $(Bi_{25}FeO_{40})$, bismuto, magnetita (Fe_3O_4) e hematita (Fe_2O_3) .

Abstract

Sillenites compounds are of great importance because of its technological applications in fields such as acoustics, electro-optical and piezoelectric. Sillenites type $Bi_{25}FeO_{40}$ has been prepared by chemical methods, such as hydrothermal and combustion. These routes are used in high-purity chemical reagents limited production in laboratory scale. In this work were prepared samples sillenite $Bi_{25}FeO_{40}$ through the solid state reaction process directly using mineral base bismuth and iron, coming from Rio Grande do Norte state. This process can enable the production of such materials on a large scale. The samples were characterized by fluorescence spectroscopy X-ray (XRF), thermal gravimetric analysis (TG), differential scanning calorimetry (DSC), diffraction X-ray (XRD), scanning electron microscopy (SEM), UV-visible spectroscopy, Raman spectroscopy and vibrating sample magnetometry. Analysis TG / DSC were used to determine the best temperature region for forming the phase $Bi_{25}FeO_{40}$. A series of samples were prepared varying the calcination temperature between 550 ° C and 750 ° C. XRD results show the formation of composites, comprising the steps $Bi_{25}FeO_{40}$, magnetite (Fe_3O_4) and hematite (Fe_2O_3) . The percentage of phase $Bi_{25}FeO_{40}$ in the samples ranged from 60 % and 80 % according to the calcination temperature. SEM micrographs made on samples calcined at 550 $^\circ$ C, 650 $^\circ$ C and 750 $^\circ$ C, show that the particles making up these materials have lamellar shapes, spherical and cylindrical, respectively. Magnetic measurements show that the saturation magnetization decreases with the percentage of magnetite. The coercive field ($H_C = 210$ Oe) remains constant for all samples calcined in the temperature range between 550 ° C and 700 ° C. The sample calcined at 750 ° C presents an atypical behavior,

an increase of 30 % in the value of the coercive field and a low value of magnetization at maximum field, $M \sim 0.40$ emu/g. The magnetic hysteresis loop are characteristic of a coupling between two magnetic layers. UV-visible spectroscopy results shows that sillenite calcined between 550 ° C and 750 ° C shows absorption in the ultraviolet and visible light. These results indicate that the composite post $Bi_{25}FeO_{40}$ - Fe_3O_4 can improve their photocatalytic properties. The results of Raman spectra shows that match the Bi-O interaction, being consistent with other studies in the literature.

Keywords: Minerals, sillenite $(Bi_{25}FeO_{40})$, bismuth, magnetite (Fe_3O_4) and hematite (Fe_2O_3) .

Sumário

| Li | sta d | le Tabelas | i |
|----------|-------|---|-----------|
| Li | sta d | le Figuras | v |
| 1 | Intr | odução | 1 |
| | 1.1 | Minerais | 2 |
| | 1.2 | Minério de ferro | 6 |
| | | 1.2.1 Hematita e Magnetita | 8 |
| | 1.3 | Minério de bismuto | 11 |
| | 1.4 | Objetivos | 11 |
| | 1.5 | Motivação | 12 |
| | 1.6 | Revisão bibliográfica | 13 |
| | | 1.6.1 Processos químicos para obtenção de $Bi_{25}FeO_{40}$ | 13 |
| 2 | Est | rutura cristalina | 17 |
| | 2.1 | Silenita | 17 |
| 3 | Pro | cedimento experimental e Métodos de Caracterização | 21 |
| | 3.1 | Primeira etapa | 22 |
| | | 3.1.1 Purificação dos minerais | 22 |
| | 3.2 | Segunda etapa | 24 |
| | | 3.2.1 Preparação do material | 24 |

| | 3.3 | Tercei | ra etapa | 25 |
|---|----------------------|---------|--|----|
| | | 3.3.1 | Análise das propriedades físicas | 25 |
| | 3.4 | Técnie | cas de caracterização | 26 |
| | | 3.4.1 | Espectroscopia de fluorescência de raios-X | 26 |
| | | 3.4.2 | Termogravimetria e Calorimetria Exploratória Diferencial | 28 |
| | | 3.4.3 | Difração de raios-X | 31 |
| | | 3.4.4 | Microscopia eletrônica de varredura | 35 |
| | | 3.4.5 | Magnetometria de amostra vibrante | 37 |
| | | 3.4.6 | Espectroscopia UV-visível | 40 |
| | | 3.4.7 | Espectroscopia Raman | 42 |
| 4 | Res | ultado | s e discussões | 44 |
| | 4.1 | Espec | troscopia de fluorescência de raios-X | 44 |
| | 4.2 | Difraç | ão de raios-X após a purificação | 46 |
| | 4.3 | Anális | se térmica | 48 |
| | 4.4 | Difraç | ao de raios-X | 51 |
| | 4.5 | Micro | scopia eletrônica de varredura | 56 |
| | 4.6 | Magne | etometria de amostra vibrante | 57 |
| | | 4.6.1 | Histereses magnéticas à temperatura ambiente | 57 |
| | | 4.6.2 | Histereses magnéticas em baixa temperatura | 61 |
| | | 4.6.3 | Medidas de Zero Field Cooling (ZFC) e Field Cooling (FC) com | |
| | | | campo de 100 Oe | 64 |
| | 4.7 | Espec | troscopia UV-visível | 66 |
| | 4.8 | Espec | troscopia Raman | 68 |
| 5 | Cor | nclusõe | es | 71 |
| R | eferê | ncias I | Bibliográficas | 79 |
| | | | | |

Lista de Tabelas

| 1.1 | Distribuição dos bens minerais explorados pelo RN no ano de 2009 [1]. $$. | 5 |
|-----|---|----|
| 1.2 | Principais minerais formados por ferro e sua devida composição e valor | |
| | teórico [2] [3] | 7 |
| 4.1 | Resultados de FRX para o minério de bismuto. | 45 |
| 4.2 | Resultados de FRX para o minério de ferro. | 45 |
| 4.3 | Resultados de FRX para o minério de bismuto após a purificação pelo | |
| | método de levigação. | 46 |
| 4.4 | Resultados de FRX para o minério de ferro após a purificação pelo método | |
| | de separação magnética. | 46 |
| 4.5 | Parâmetros de rede e diâmetro médio das partículas de $Bi_{25}FeO_{40}$ (BFO), | |
| | percentual das fases cristalinas nas amostras obtidas por refinamento Riet- | |
| | veld | 55 |
| 4.6 | Magnetização de saturação (M_S) , remanência (M_R) e campo coercivo (H_C) | |
| | das amostras. | 59 |
| 4.7 | Valores estimados dos gaps de energia para as amostras de $Bi_{25}FeO_{40}$ e o | |
| | minério de bismuto calcinado a 570 °C | 68 |
| 4.8 | Modos de Raman da silenita $Bi_{25}FeO_{40}$ com as atribuições baseadas em | |
| | outros trabalhos [4] [5] [6]. \ldots | 70 |

Lista de Figuras

| 1.1 | Investimentos previstos pelo Instituto Brasileiro de Mineração no período | |
|-----|---|----|
| | 2012/2016 organizado para cada estado do Brasil | 3 |
| 1.2 | Gráfico ilustrando as proporções dos principais bens minerais produzidos | |
| | pelo Brasil com relação aos valores mundiais no ano de 2013 | 4 |
| 1.3 | Produção bruta do minério de ferro pelo Rio Grande do Norte nos anos de | |
| | 2005 à 2009 [1] [7] [8] | 6 |
| 1.4 | Estrutura cristalina da hematita com os octaedros de FeO_6 [9] | 8 |
| 1.5 | Comportamento magnético da hematita com a variação de temperatura. | |
| | B_{hf} = campo magnético hiperfino, T_M = transição de Morin, T_C = tem- | |
| | peratura de Curie, af m $=$ região antiferromagnética, wf m $=$ região ferro- | |
| | magnética fraca, pm = região paramagnética [10]. \ldots \ldots \ldots | 9 |
| 1.6 | Estrutura cristalina da magnetita com a visualização dos sítios A (tetraé- | |
| | drico) e B (octaédrico) [9] | 10 |
| 1.7 | (1) Resultados de DRX preparado hidrotermicamente (a), calcinado em | |
| | 750 °C/2 h (b), exposição do pó sob luz solar durante 10 dias (c) e (2) | |
| | medidas de histerese magnética obtidos por Köferstein et al | 14 |
| 1.8 | Análises de espectroscopia de UV-vísivel observadas por Sun, Xiong et al. | |
| | [11] | 16 |
| 2.1 | Esquema da mudança de fase cristalina do óxido de bismuto em função da | |
| | variação de temperatura | 18 |

| 2.2 | Esquema de uma estrutura cúbica de corpo centrado e grupo espacial I23 | |
|------|--|----|
| | da cela unitária da $Bi_{12}MO_{20}$ | 19 |
| 3.1 | Minério de bismuto e minério de ferro <i>in natura</i> , respectivamente | 21 |
| 3.2 | Método de levigação utilizado na purificação do minério de bismuto | 23 |
| 3.3 | Método de imantação utilizado na purificação do minério de ferro | 24 |
| 3.4 | Processo de incidência de um feixe de raios-X na amostra, excitação do | |
| | átomo e emissão de raios-X característicos | 27 |
| 3.5 | Espectrômetro de fluorescência de raios-X do CSAMA–UERN | 28 |
| 3.6 | Analisador térmico simultâneo do Laboratório de Catálise, Ambiente e | |
| | Materiais–LACAM. | 30 |
| 3.7 | Esquema da produção de raios-X por espectro contínuo, mostrando a emis- | |
| | são do fóton de raios-X devido à perda de energia cinética com a desacele- | |
| | ração do elétron. | 32 |
| 3.8 | Ilustração esquemática da produção de radiação característica, formada | |
| | pelo efeito fotoelétrico do elétron incidente com o elétron do orbital do | |
| | átomo alvo. | 32 |
| 3.9 | (a)Estrutura cristalina do NaCl mostrando seu arranjo sistemático. (b) | |
| | Cristal de NaCl, cuja morfologia está relacionada ao arranjo da estrutura | |
| | cristalina. | 33 |
| 3.10 | Difração de raios-X a partir de planos cristalográficos | 34 |
| 3.11 | Difratômetro de raios-X do CSAMA–UERN | 35 |
| 3.12 | (a)Microscópio eletrônico de varredura e (b) Metalizador do CSAMA–UERN. | 37 |
| 3.13 | Magnetômetro de amostra vibrante do CSAMA–UERN | 40 |
| 3.14 | Espectrofotômetro para análises de UV-vísivel da UESPI | 41 |
| 3.15 | Espectro Raman identificando as linhas Stokes e anti-Stokes | 42 |
| 3.16 | Espectrofotômetro para microscopia Raman da UESPI | 43 |
| 4.1 | Difratogramas dos minerais de bismuto (a) e ferro (b) após a purificação. | 47 |

| 4.2 | Curvas TG e DSC do minério de bismuto. | 49 |
|------|--|----|
| 4.3 | Curvas TG e DSC do minério de ferro. | 50 |
| 4.4 | Curvas TG e DSC da mistura bismuto + ferro. | 51 |
| 4.5 | Difratogramas dos pós calcinados entre 550-750 °C | 52 |
| 4.6 | Difratogramas das amostras com os padrões de refinamento denominados | |
| | pelo valor teórico | 54 |
| 4.7 | Imagens de MEV para as amostras de 550 °C, 650 °C e 750 °C | 56 |
| 4.8 | Curvas de histerese da $Bi_{25}FeO_{40}$ para as amostras calcinadas entre 550 e | |
| | 700 °C. A inserção destaca a evolução da coercividade | 58 |
| 4.9 | Curva de histerese da amostra calcinada em 750°C/2 h. $\ldots\ldots\ldots\ldots$ | 59 |
| 4.10 | Gráfico do percentual de magnetita <i>versus</i> magnetização de saturação para | |
| | diferentes temperaturas. | 60 |
| 4.11 | Comparativo entre as curvas de histerese das amostras de 550 °C, 600 °C e | |
| | 650 °C em ambiente e resfriadas até 10 K a campo zero | 61 |
| 4.12 | Curvas de histerese da amostra de 750 °C em 300 K e 10 K. \ldots | 62 |
| 4.13 | Resultados de M $\mathbf x$ H em 10 K e com campo de 1 $\mathbf T$ para as amostras de | |
| | 550 °C e 600 °C | 63 |
| 4.14 | Resultados de M $\mathbf x$ H em 10 K e com campo de 1 $\mathbf T$ para as amostras de | |
| | 650 °C e 750 °C | 64 |
| 4.15 | Medidas de Zero-Field-Cooling e Field-Cooling para as amostras de $Bi_{25}FeO_{40}$ | |
| | calcinadas à 550, 600, 650 e 700 °C | 65 |
| 4.16 | Medidas de ZFC e FC para a amostra BFO750 | 66 |
| 4.17 | Espectros de absorção na região do UV-vis para a silenita e o minério de | |
| | bismuto | 67 |
| 4.18 | Determinação do gap de energia para o minério de bismuto | 68 |
| 4.19 | Espectro Raman na região de 50 a 600 cm^{-1} dos pós de silenita e minério | |
| | de bismuto purificado. | 69 |

Capítulo 1

Introdução

A utilização prática de minerais como precursor em métodos de produção de materiais tem sido um artifício pouco explorado no meio acadêmico e projetos de pesquisa experimentais que desenvolvem atividades na área de Física em geral. Em vista disso, mostramos o interesse de realizar este processo no presente trabalho de dissertação, onde buscamos associar a utilização de minerais na fabricação de materiais magnéticos para possíveis aplicações no setor produtivo. Estamos utilizando minerais do estado do Rio Grande do Norte (RN) mais precisamente do município de São Tomé, onde identificamos que o mesmo é portador de diversos recursos minerais de valor econômico em específico os minérios de Bismuto e Ferro.

A partir desses dois minérios planejamos fabricar e estudar um material magnético conhecido como $Bi_{25}FeO_{40}$ que apresenta uma variedade de propriedades físicas viáveis a aplicação tecnológica. O método de síntese utilizado neste trabalho é diferenciado dos demais, pois é comumente adotado a produção de materiais a partir de reagente químicos, fazendo com que desta forma seja um método novo e que também não apresenta valores excessivos no seu processo produtivo, sendo considerado de baixo custo. Em face desta diversidade e potencialidade dos recursos minerais do RN, juntamente com uma nova técnica de produção científica e posterior utilização na área de magnetismo, tornou-se as metas deste projeto de mestrado. No presente trabalho de dissertação irei abordar neste primeiro capítulo uma breve introdução a respeito dos minerais de uma maneira geral, com ênfase aos minérios de ferro e bismuto provenientes da região do Rio Grande do Norte, expondo as motivações e objetivos da pesquisa, tal como suas principais aplicações tecnológicas.

1.1 Minerais

A produção do setor mineral no Brasil tem gerado meios para beneficiar o crescimento econômico do país, sendo considerado um dos setores com maior evolução do ponto de vista sustentável. A capacidade de produção de um país, bem como seu desenvolvimento econômico tem grande influência dos recursos minerais, pois está associado diretamente a produção de energia, equipamentos e bens de consumo que são fundamentais para o bem estar social.

Classificado como o quinto maior país do mundo em extensão territorial e em razão de amplos ambientes geológicos que favorecem a presença de reservatórios minerais, o Brasil dispõe de uma produção mineral em quantidade diversificada, mais de 70 substâncias minerais exploradas no país, dentre elas estão: nióbio, manganês, bauxita, ferro, sendo esse dominante no setor de exportação [12]. Ainda existe pouco aproveitamento desses bens devido à falta de financiamento nacional para exploração, em vista disso resultou nos investimentos pelas empresas internacionais. Além disso a atividade mineral tem sido alvo de redução em suas perspectivas em virtude da crise internacional.

Em 2012, de acordo com a CFEM (Compensação Financeira pela Exploração de Recursos Minerais) os estados brasileiros produtores de minérios com maior participação são: MG (53,2 %), PA (28,6 %), GO (4,1 %), SP (2,8 %), BA (2,0 %) e outros (9,3 %). Os recursos investidos em pesquisa mineral no Brasil, no período 2012/2016, referente aos dados coletados pelo IBRAM (Instituto Brasileiro de Mineração) atingiram cerca de US\$ 75 bilhões distribuídos para cada unidade federativa conforme a ilustração a seguir [12]:



PRINCIPAIS INVESTIMENTOS DO SETOR MINERAL POR ESTADO

Figura 1.1: Investimentos previstos pelo Instituto Brasileiro de Mineração no período 2012/2016 organizado para cada estado do Brasil.

Em 2013, o Brasil foi considerado como o maior produtor mundial de nióbio e tântalo, com atividade de 92,8 %, 29,1 %, respectivamente; outras substâncias minerais como o ferro, alumínio, crisotila também tiveram participações consideráveis na produção mundial, os dados podem ser observados na publicação do Sumário Mineral 2014 organizada pelo Departamento Nacional de Produção Mineral (DNPM), que informa em planos gerais a capacidade de produção do país, bem como seu valor por substância mineral. A Figura 1.2 ressalta a produção de 2013, de acordo com os últimos dados disponíveis [13].



Figura 1.2: Gráfico ilustrando as proporções dos principais bens minerais produzidos pelo Brasil com relação aos valores mundiais no ano de 2013.

Dentre os estados brasileiros podemos citar o Rio Grande do Norte (RN) como sendo referência no setor mineral. Aproximadamente 50 riquezas minerais estão presentes no território norte-rio-grandense, contudo são explorados de forma econômica cerca de 22 bens minerais, como por exemplo: tungstênio, ferro, ouro, sal marinho, calcário, entre tantos outros minérios. Classificado como o maior produtor nacional de sal marinho representando em torno de 95 % da produção do país em 2013, possuindo também a maior reserva de tungstênio (W), de acordo com dados do Departamento Nacional de Produção Mineral — DNPM [13] [14]. A Tabela 1.1 apresenta a quantidade de cada substância mineral explorada no Estado assim como seus valores comerciais no ano de 2009, são os dados mais recentes divulgados pelo DNPM.

| | B | ruta | Beneficiada | | Valor |
|--|-------------|-------------|----------------|-------------|-------------|
| Classe / Substancia | Quantidade | Valor (R\$) | Quantidade | Valor (R\$) | Total (R\$) |
| RIO GRANDE DO NORTE | | 499.345.319 | | 95.240.955 | 594.586.274 |
| Metálicos | | 124.320 | | 7.055.591 | 7.179.911 |
| Ferro | 10.359 t | 124.320 | - | - | 124.320 |
| Tungstênio | - | - | 279 t WO3 | 7.055.591 | 7.055.591 |
| Não-Metálicos | | 499.220.999 | | 88.119.261 | 587.340.259 |
| Areia | 3.751.111 t | 19.708.506 | - | - | 19.708.506 |
| Arenito Ornamental | - | - | 8.320 t | 43.517 | 43.517 |
| Argilas Comuns | 170.000 t | 850.000 | 17.949 t | 12.567 | 862.567 |
| Calcário (Rochas) | 21.732 t | 1.358.935 | 463.867 t | 8.606.589 | 9.965.523 |
| Caulim | - | - | 5.610 t | 787.424 | 787.424 |
| Diatomita | 304 t | 45.600 | - | - | 45.600 |
| Dolomito | - | - | 37 t | 1.650 | 1.650 |
| Rochas (Britadas) e Cascalho | 540.579 t | 5.473.638 | 2.779.220 t | 68.355.840 | 73.829.478 |
| Rochas Ornamentais (Granito e afins) | 9.504 t | 4.363.606 | - | - | 4.363.606 |
| Rochas Ornamentais (Mármores e afins) | - | - | 10 t | 25.575 | 25.575 |
| Saibro | 102.645 t | 1.026.480 | - | - | 1.026.480 |
| Sal Marinho | 4.122.000 t | 466.198.200 | - | - | 466.198.200 |
| Talco | 13.069 t | 196.035 | - | - | 196.035 |
| Gemas e Diamantes | | | | 66.103 | 66.103 |
| Gemas (Primária) | - | - | 68.410 g Gemas | 66.103 | 66.103 |

Tabela 1.1: Distribuição dos bens minerais explorados pelo RN no ano de 2009 [1].

1.2 Minério de ferro

Em particular, o minério de ferro explorado pelo RN passou a receber novos investimentos, acompanhamento de empresas, onde a partir do Anuário Mineral Brasileiro os investimentos na extração do minério de ferro referente ao ano de 2009, com previsão até o ano de 2012, totalizaram mais de R\$ 170 milhões sendo incluso mina e usina. A produção bruta do mineral pelo RN atingiu 10.359 toneladas, que é realizada especialmente pelos jazimentos do Pico do Bonito no município de Jucurutu e Saquinho localizado em Cruzeta, sendo os mais importantes no comércio [1].

Apesar de sua potencialidade de exploração mineral, o pouco interesse do Governo, a falta de verbas aplicadas, carência de suporte estrutural, a lenta liberação das licenças para as empresas terem acesso a exploração do minério, são as causas do DNPM, que impedem o desenvolvimento do Rio Grande do Norte na produção de materiais ferrosos. Fazendo o comparativo entre os anos de 2007 à 2009 referente a produção do ferro, pode se ver que houve uma grande queda de aproximadamente 97,85 % com relação ao ano de 2009 na sua produção, de acordo com a figura 1.3, confirmando a falta de disposição mencionada anteriormente.



Figura 1.3: Produção bruta do minério de ferro pelo Rio Grande do Norte nos anos de 2005 à 2009 [1] [7] [8].

O ferro pode ser observado na composição de outros minerais, mas o que é realmente explorado no mercado depende da forma de concentração deste elemento metálico nas rochas, sendo assim classificados em óxidos, silicatos, carbonatos e sulfetos de acordo com a composição química do mineral. É mais proveitoso para uma região investir economicamente na exploração dos óxidos de ferro, ou seja a hematita, pois existe uma busca maior no mercado devido a sua abundância e alto teor de ferro. No jazimento de Saquinho em Cruzeta-RN, as proporções do ferro é composto de hematita e magnetita exibindo valores de conteúdo > 60 %, e na mina do Bonito (Jucurutu-RN) apresenta magnetita com teor de ferro > 65 % [15]. Na Tabela 1.2 podemos observar os principais minerais constituintes de ferro e seus conteúdos teóricos.

Tabela 1.2: Principais minerais formados por ferro e sua devida composição e valor teórico [2] [3].

| Mineral | Fórmula química | Teor de ferro (%) |
|-----------|-----------------------|-------------------|
| Magnetita | Fe_3O_4 | 72,4 |
| Hematita | Fe_2O_3 | 69,9 |
| Goethita | $Fe_2O_3 \cdot H_2O$ | 62,9 |
| Limonita | $2Fe_2O_3\cdot 3H_2O$ | 59,8 |
| Ilmenita | $FeTiO_3$ | 36,8 |
| Siderita | $FeCO_3$ | 48,2 |
| Pirita | FeS_2 | 46,5 |
| Pirrotita | $Fe_{(1-x)}S$ | 61,0 |

Esses minerais revelam uma diversidade de propriedades interessantes tal como: magnéticas, elétricas, ópticas, físico-químicas, que os tornam muito importantes do ponto de vista científico e tecnológico.

1.2.1 Hematita e Magnetita

O óxido de ferro com fórmula química $(\alpha - Fe_2O_3)$ mais comum e o mais explorado no Brasil é denominado hematita. Em que sua grande valorização está no fato de conter em torno de 70 % de ferro, superado apenas pela magnetita. Possuindo uma característica interessante como semicondutor prevalecendo sua aplicação em catálise, dispositivos e sensores magnéticos [9]. A partir da Figura 1.4 observa-se a estrutura da cela unitária da hematita como sendo trigonal ou romboédrica e possuindo parâmetros de rede: a = 0,5034 nm e c = 1,375 nm com pares de octaedros de FeO_6 , onde cada octaedro FeO_6 compartilha seus vértices com três octaedros vizinhos no mesmo plano e uma face com um octaedro em um plano adjacente, formando anéis hexagonais de octaedros [10].



Figura 1.4: Estrutura cristalina da hematita com os octaedros de FeO_6 [9].

Com relação ao magnetismo da hematita podemos observar na Figura 1.5 [10] um diagrama de fase magnética informando a dependência da temperatura com o comportamento magnético do mineral. Observa-se que a hematita é antiferromagnética próximo da temperatura ambiente apresentando uma transição de primeira ordem aproximadamente em 265 K para o estado considerado fracamente ferromagnético. A mudança da fase antiferromagnética (T < 265 K), em que os momentos magnéticos se encontram paralelos e opostos à direção do campo, para o estado com ferromagnetismo fraco (T > 265 K) onde os spins são ligeiramente alinhados na direção do campo, recebe o nome de transição de Morin (T_M). Além disso, o óxido se encontra em regime paramagnético com temperatura de Curie (T_C) próximo de 955 K. Os espectros Mössbauer da Figura 1.5, consiste de um sexteto, com campo magnético hiperfino (B_{hf}) de 54,2 T, em que no regime paramagnético o espectro Mössbauer apresenta apenas um dubleto.



Figura 1.5: Comportamento magnético da hematita com a variação de temperatura. B_{hf} = campo magnético hiperfino, T_M = transição de Morin, T_C = temperatura de Curie, afm = região antiferromagnética, wfm = região ferromagnética fraca, pm = região paramagnética [10].

A respeito das características da magnetita, é um óxido que possui a fórmula química Fe_3O_4 e de maneira geral $A^{2+}B_2^{3+}O_4^{2-}$ formado por dois estados de oxidação do ferro, divalente (Fe^{2+}) e trivalente (Fe^{3+}). A magnetita possui uma cela unitária cúbica de face centrada (CFC) com grupo espacial Fd3m e parâmetro de rede da ordem de 0,839 nm. Apresenta uma estrutura cristalina de espinélio inverso, caracterizada por dois tipos de sítios: tetraédrico (sítio A) ocupados pelo íon metálico Fe^{3+} localizado no centro do tetraedro compartilhando os vértices com os íons de oxigênio O^{2-} e o sítio B é octaédrico onde o centro é ocupado por íons Fe^{2+} e Fe^{3+} cujos vértices são formados por íons de O^{2-} [10]. Na Figura 1.6 é mostrada a estrutura cristalina da magnetita. Os íons Fe^{3+} localizados no sítio A exibem um acoplamento dos spins antiparalelo com relação aos momentos magnéticos dos íons vizinhos Fe^{2+} e Fe^{3+} do sítio B. Como no sítio B existe uma presença maior de íons metálicos a resultante dos momentos é diferente de zero, o que se observa é uma estrutura do tipo ferrimagnética. A magnetita quando aquecida na presença de O_2 a uma temperatura superior a aproximadamente 580 °C, apresenta uma desordem no arranjo atômico, passando a adquirir a estrutura da hematita (Fe_2O_3), sofrendo uma transição magnética tipo ferri-paramagnética. [10] [16].



Figura 1.6: Estrutura cristalina da magnetita com a visualização dos sítios A (tetraédrico) e B (octaédrico) [9].

1.3 Minério de bismuto

O bismuto (Bi) é um metal pesado que pode ser encontrado, em pouca abundância na sua forma natural. Primeiramente descoberto em 1753 pelo francês C. G. Junine fazendo a distinção com o chumbo, que segundo pesquisas o bismuto apresentava algumas propriedades semelhantes ao chumbo e estanho sendo comparados de maneira equivocada [17]. Em termos de produção, os países que mais exploram o minério de bismuto são: Estados Unidos, Peru, México, Bolívia, Canadá e Japão. No Brasil, este minério se encontra com poucas ocorrências, suas reservas minerais conforme o Anuário Mineral Brasileiro de 2010 revela que a unidade federativa do Rio Grande do Norte, é o único estado atualmente que explora o bismuto. O valor da reserva medida é cerca de 134.650 toneladas, localizada na mina do Bonfim no município de Lajes [1]. Revelando uma grande importância do estado do RN na exploração do minério de bismuto.

Com relação a seus benefícios existe uma gama de aplicações em diversas áreas, onde podemos citar: produtos químicos, farmacêuticos, eletrônicos, cosméticos, cerâmicas, ímãs permanentes com ligas Mn-Bi entre outros [17] [18]. Em termos estruturais, os minerais de bismuto com maior importância são: bismutinita (Bi_2S_3) e a bismita (Bi_2O_3) . A bismita é o principal minério procurado pelo comércio.

1.4 Objetivos

Baseado nos argumentos que foram mencionados anteriormente, o objetivo central do trabalho consiste em sintetizar através da técnica de reação de estado sólido, o composto $Bi_{25}FeO_{40}$ a partir dos minérios brutos de bismuto e ferro, investigando quais os tratamentos térmicos que potencializa a formação da fase $Bi_{25}FeO_{40}$, e posteriormente estudar suas características físicas com a finalidade de atribuir benefícios em aplicações tecnológicas. As amostras produzidas são submetidas à caracterização estrutural, óptica e magnética, onde os resultados obtidos foram discutidos e relacionados com estudos da literatura. Assim, os objetivos específicos são:

- Identificação e separação dos minerais bismuto e ferro com o auxílio das análises do Espectrômetro de fluorescência de raios-X por Energia Dispersiva (EDX).
- Purificação dos minerais de bismuto e ferro utilizando os métodos de levigação e imantação, e confirmação da purificação com o EDX.
- Caracterização estrutural dos minerais de bismuto e ferro.
- Análise térmica: Termogravimetria (TG) e calorimetria exploratória diferencial (DSC).
- Síntese do material $Bi_{25}FeO_{40}$ a partir dos minerais purificados.
- Caracterização estrutural
 - Identificação das fases formadas utilizando o difratômetro de raios-X (DRX).

 Avaliação da estrutura cristalina, grupo de simetria espacial, parâmetros de rede e tamanho do cristalito a partir do programa Maud.

– Estudos de microscopia eletrônica de varredura (MEV) de alta resolução e Espectrometria de energia dispersiva de raios-X (EDS) para análises de morfologia e composição química final das amostras.

• Caracterização magnética

 Avaliação do ordenamento magnético, magnetização de saturação, alteração nas propriedades magnéticas com o uso do Magnetômetro de Amostra Vibrante (MAV).

• Medidas de espectroscopia de absorção no UV-vis e espectroscopia Raman.

1.5 Motivação

Certamente a grande motivação e diferencial deste trabalho está exatamente no procedimento experimental, pois ao invés de ser utilizado como componentes na preparação da amostra os reagentes químicos, trabalhamos com a utilização de minerais. Isso significa agregar valores aos bens minerais da nossa região, que existe uma área abrangente para ser explorada, onde muitos minérios que ainda não foram explorados ou que não se sabe a existência dos mesmos, além disso também possui um custo econômico muito menor comparado a forma convencional utilizando reagentes químicos. Outra grande motivação para se trabalhar com a $Bi_{25}FeO_{40}$ é devido a sua variedade de propriedades físicas que consequentemente gera um campo enorme de aplicação, podendo ter utilidade significativa para a sociedade. Além disso, outro ponto marcante é que o material $Bi_{25}FeO_{40}$ é novo na comunidade científica sendo poucos estudos relacionados a este material, que possui boas propriedades físicas, merecendo um estudo mais específico nas suas pesquisas científicas.

1.6 Revisão bibliográfica

1.6.1 Processos químicos para obtenção de $Bi_{25}FeO_{40}$

Nos últimos anos, devido aos seus potenciais de aplicações, a $Bi_{25}FeO_{40}$ conhecida como silenita de ferro tem despertado o interesse dos pesquisadores por possuir diferentes propriedades de grande importância, dentre elas podemos destacar: fotodegradação, fotorefratividade, fotocromáticas, piezoeletricidade, eletro-óptica e propriedades dielétricas [19] [20] [21]. Além disso, apresenta alta atividade fotocatalítica, por apresentar características ópticas.

As técnicas experimentais utilizadas no processo de síntese química da selenita de ferro são fundamentais para a formação do arranjo atômico, definindo a forma da sua microestrutura, que influencia consideravelmente nas suas propriedades físicas e consequentemente em sua aplicabilidade. Além da síntese de estado sólido, que geralmente requer um processo de calcinação a altas temperaturas, outras sínteses como por exemplo, hidrotermal e de combustão, existindo relativamente poucos relatos sobre elas, também podem ser utilizadas para obtenção do pó de $Bi_{25}FeO_{40}$.

Köferstein et al. adotaram o método hidrotermal e de combustão para obtenção

da $Bi_{25}FeO_{40}$ puro. Para a síntese hidrotérmica utilizaram uma solução aquosa de hidróxido de sódio (NaOH) que resultou em um padrão de DRX com reflexões apenas de $Bi_{25}FeO_{40}$, sem fases secundárias. Eles também estudaram o comportamento magnético do material, onde a magnetização versus campo magnético a 300 K foi interpretado como um comportamento superparamagnético e um visível aumento na coercividade na temperatura de 5 K. A Figura 1.7 abaixo mostra esses resultados obtidos por Köferstein *et al.* [22].



Figura 1.7: (1) Resultados de DRX preparado hidrotermicamente (a), calcinado em 750 $^{\circ}C/2$ h (b), exposição do pó sob luz solar durante 10 dias (c) e (2) medidas de histerese magnética obtidos por Köferstein *et al.*.

As propriedades magnéticas da $Bi_{25}FeO_{40}$ apresentam uma certa variação de efeitos, Chen et al. [23] relataram em seus resultados um comportamento paramagnético em temperatura ambiente, à medida que um comportamento superparamagnético também foi obtido por diversos estudiosos como Sun *et al.* [24], fizeram um comparativo entre $Bi_{25}FeO_{40}$ e $BiFeO_3$, onde seus valores de magnetização a campo máximo (M_{max}) foram 10,499 emu/g e 0,2813 emu/g respectivamente, sendo possível ter uma vantagem maior do que $BiFeO_3$ nas aplicações magnéticas. Trabalhos reportados por Wu, Dong *et al.* [25], em ciclos de histerese a temperatura ambiente, foi observado um comportamento ferromagnético, além disso relatam um comportamento de *spin-glass* a baixas temperaturas.

Com relação as propriedades ópticas Sun, Xiong *et al.* [11] analisaram a espectroscopia de absorção no UV-vísivel para o $Bi_{25}FeO_{40}$ e $BiFeO_3$ (Figura 1.8), onde identificaram que o $BiFeO_3$ apresenta boa absorção na região de 500 nm, seguida de duas rápidas absorções em 650 e 870 nm, já a amostra de $Bi_{25}FeO_{40}$ descreve alta absorção em 500 nm com uma curva suave até 900 nm, fazendo com que tenha mais ampla absorção da luz visível comparado a $BiFeO_3$. Os valores de *band-gap* que eles calcularam foram: 2,09 eV- $BiFeO_3$ e 1,68 eV- $Bi_{25}FeO_{40}$. Assim, tendo em vista a aplicabilidade como fotocatalisadores e dispositivos eletro-ópticos, a $Bi_{25}FeO_{40}$ pode apresentar uma vantagem melhor do que a $BiFeO_3$. Outra característica da $Bi_{25}FeO_{40}$ que favorece a atividade fotocatalítica é a degradação de soluções de: violeta-metílico, laranja-metílico, pentaclorofenol [26] [22], que são interessantes para aplicação em corantes.



Figura 1.8: Análises de espectroscopia de UV-vísivel observadas por Sun, Xiong et al. [11]

Capítulo 2

Estrutura cristalina

2.1 Silenita

O óxido de bismuto (Bi_2O_3) além de apresentar uma fase estável com estrutura monoclínica à temperatura ambiente, também é classificado como um material polimorfo, apresentando quatro fases cristalográficas metaestáveis distintas α , β , $\gamma \in \delta - Bi_2O_3$. As redes cristalinas para cada fase são: α - tipo monoclínica, β - tetragonal, δ - cúbica de face centrada (CFC) e γ - cúbica de corpo centrado (CCC) [27]. As fases $\alpha - Bi_2O_3$ e $\gamma - Bi_2O_3$ são semicondutores, já as formas de $\beta - Bi_2O_3$ e $\delta - Bi_2O_3$ são condutores, sendo a fase $\delta - Bi_2O_3$ melhor condutor [28]. Na Figura 2.1, observa-se uma mudança de fases do Bi_2O_3 , identificando as temperaturas de transição onde cada fase cristalina (α , β , $\gamma \in \delta$) do composto é capaz de ser verificada. Algumas definições podem ser retiradas a respeito das quatros fases do óxido de bismuto a partir da Figura:

Os pesquisadores concordam que a fase $\alpha - Bi_2O_3$ (monoclínica) é a forma estável em temperatura ambiente para o óxido de bismuto. Se a fase $\alpha - Bi_2O_3$ é aquecida até cerca de 729 °C (onde sua temperatura de fusão é 824 °C), ela se transforma na fase $\delta - Bi_2O_3$ que é estável em altas temperaturas até o ponto de fusão (entre 730 °C à 824 °C). Quando é resfriada, a mesma se transforma na fase $\beta - Bi_2O_3$ em ~ 650 °C e na fase $\gamma - Bi_2O_3 \sim 639$ °C, sendo que as duas fases quando são resfriadas mais uma vez, atingem novamente a fase $\alpha - Bi_2O_3$ na temperatura de ~ 303 °C e ~ 500 °C, respectivamente [29].



Figura 2.1: Esquema da mudança de fase cristalina do óxido de bismuto em função da variação de temperatura.

Destacando a fase $\gamma - Bi_2O_3$, que é uma fase metaestável de modo que é possível se estabilizar à temperatura ambiente com a inclusão de um óxido ou metal na sua composição. Schumb e Rittner foram os pioneiros na síntese pura da $\gamma - Bi_2O_3$, baseado no diagrama de fase do óxido de bismuto, eles calcinaram uma amostra de $\beta - Bi_2O_3$ a uma temperatura de 750-800 °C, aplicando um rápido arrefecimento na amostra que resultou na evidência apenas da fase $\gamma - Bi_2O_3$ [30].

Trabalhos reportados por Sillen (1937) *et al.* [31] [32] sugeriram que essa fase metaestável $\gamma - Bi_2O_3$, apresenta isomorfismo com o sistema de fórmula química $Bi_{12}MO_{20}$. Essa fórmula é conhecida por apresentar uma estrutura tipo silenita, em homenagem a seu pioneiro Sillen. Cristais com estrutura silenita, $Bi_{12}MO_{20}$ onde M representa um cátion tetravalente podendo ser o germânio (Ge), silício (Si), titânio (Ti), ou misturas do tipo Bi-Zn, Bi-Ga, Bi-Fe entre outros, possuem uma estrutura cúbica de corpo centrado (CCC) e pertencem ao grupo espacial I23, sem centro de inversão [33]. A cela unitária convencional da silenita pode ser vista na Figura 2.2, em que na parte central e nos vértices do cubo pode-se visualizar átomos M ligados em tetraedros por quatro oxigênios [33]. Os átomos do bismuto (Bi) estão ligados a sete oxigênios formando um poliedro irregular BiO_7 .



Figura 2.2: Esquema de uma estrutura cúbica de corpo centrado e grupo espacial I23 da cela unitária da $Bi_{12}MO_{20}$.

A família de cristais de silenita tem sido estudada por muitos grupos de pesquisa científica devido o aparecimento de propriedades físicas bastante interessantes, como piezoeletricidade, eletro-óptica, fotocondutividade, fotocatálise. E a combinação entre o efeito eletro-óptico e a fotocondutividade resulta em um fenômeno chamado efeito fotorefrativo, que consiste na mudança do índice de refração pela exposição à um padrão de luz
[19] [20] [21]. Apresentando tais propriedades são classificados como materiais altamente qualificados para aplicação tecnológica em gravações holográficas, sensores de gás, catálise e processamento de imagens em tempo real [34] [35]. Algumas ações intencionais como adicionar impurezas na composição cristalina das silenitas, podem fornecer consequências importantes resultando em materiais com propriedades melhores e mais áreas de aplicação. Estimativas do gap de energia em cristais de silenitas com adição de íons Fe, Pb, Ga e V diminuíam o valor do gap de energia comparando as silenitas comuns $Bi_{12}SiO_{20}$, $Bi_{12}GeO_{20}$ e $Bi_{12}TiO_{20}$, resultando em um possível melhoramento nas condições de geração de portadores de carga para aplicação em eletro-óptica [36].

Também foi verificado por medidas do coeficiente de dispersão óptica na faixa do espectro visível (entre 500 a 800 nm) que estes três compostos, $Bi_{12}SiO_{20}$ (BSO), $Bi_{12}GeO_{20}$ (BGO) e $Bi_{12}TiO_{20}$ (BTO) possuem atividade óptica, e são diferentes basicamente pelo átomo M (= Si, Ge ou Ti), sendo que BTO apresenta maior fotosensibilidade à luz vermelha e atividade óptica inferior, garantindo vantagens para BTO nas aplicações holográficas [34] [37]. Cristais de silenita são semicondutores piezoelétricos com grande constante piezoelétrica ($d_{14} \sim 40 \ pC/N$) e fator de acoplamento eletromecânico (> 30 %), onde materiais piezoelétricos têm sido cada vez mais estudados para produzir sistemas microeletromecânicos (*Micro-Electro-Mechanical Systems-MEMS*, em inglês), devido à suas excelentes propriedades eletromecânicas.

Em vista disso, no ano de 1974 os estudiosos Craig e Stephenson fizeram estudos com a fase metaestável $\gamma - Bi_2O_3$ com adição do elemento ferro (Fe), assim a partir de seus resultados eles chegaram à conclusão de que a fase $\gamma - Bi_2O_3$ é na verdade o composto $Bi_{25}FeO_{40}$ sendo estável pelo ferro [38].

Capítulo 3

Procedimento experimental e Métodos de Caracterização

Com o intuito de identificar e caracterizar minerais de bismuto e ferro oriundos da região do Rio Grande do Norte, foi realizada uma prospecção no município de São Tomé no estado do RN, onde foram exploradas as serras de Cabeço Chato e Logradouro. O minério de bismuto foi extraído da mina do Cabeço Chato, já o minério de ferro foi encontrado nas jazidas de Logradouro. Após análises em laboratório tivemos a confirmação de elevadas concentrações de bismuto e ferro presente nos minérios extraídos das minas. A Figura 3.1 mostra imagens desses minerais *in natura*.



Figura 3.1: Minério de bismuto e minério de ferro in natura, respectivamente.

O procedimento experimental foi desenvolvido no Centro de Síntese e Análise de Materiais Avançados – CSAMA (UERN) e organizado em três etapas. A primeira etapa consistiu na purificação dos minerais de bismuto e ferro a partir dos métodos de levigação e imantação respectivamente, a segunda etapa efetuou-se na preparação das amostras para obtenção do material $Bi_{25}FeO_{40}$ utilizando a técnica de reação de estado sólido e a terceira etapa do trabalho foi realizar caracterizações e estudos de suas propriedades físicas. As amostras foram caracterizadas por espectroscopia de fluorescência de raios-X (FRX), análise termogravimétrica (TG), calorimetria exploratória diferencial (DSC), difração de raios-X (DRX), microscopia eletrônica de varredura (MEV), magnetometria de amostra vibrante e com a parceria do laboratório de química da UESPI foram feitas medidas de espectroscopia UV-visível e espectroscopia Raman. A seguir é exposto as etapas detalhadas da síntese praticada neste trabalho.

3.1 Primeira etapa

3.1.1 Purificação dos minerais

Inicialmente, realizamos o processo de purificação dos minerais (*in natura*) de bismuto e ferro. Nesse procedimento realizamos a separação de algumas impurezas que estavam presentes no mineral de bismuto como por exemplo dióxido de silício (SiO_2) e óxido de alumínio (Al_2O_3), com base nas análises de espectroscopia de fluorescência de raios-X (FRX). Em seguida fizemos a separação dos elementos pelo método de levigação que é um método de separação de sistemas heterogêneos, caracterizado por fazer uso das diferentes densidades dos materiais para a separação do sistema. Por meio da levigação, utilizamos água corrente como modo de retirar os compostos químicos de menor densidade (menos denso) resultando no minério de bismuto que apresenta maior densidade, a Figura 3.2 ilustra esta técnica. No decorrer do processo utilizamos o minério de bismuto em pó e o levamos para o moinho de bolas de alta energia durante 60 min, com o interesse de uniformizar o tamanho dos grãos. Em seguida, fizemos análises de FRX e DRX para caracterização deste minério.



Figura 3.2: Método de levigação utilizado na purificação do minério de bismuto.

No procedimento para a purificação do minério de ferro, utilizamos o FRX que também identificou SiO_2 e Al_2O_3 impregnados neste minério. A partir do moinho de bolas obtemos o material em forma de pó, logo para o minério de ferro realizamos um processo de separação conhecido por imantação, que é um método de separação específico dos sistemas onde um dos componentes apresenta propriedades magnéticas, neste caso o óxido de ferro. Colocamos o material obtido sob efeito de um ímã, fazendo com que as partículas magnéticas fossem atraídas pelo campo magnético e com isso separando o ferro das impurezas (ver Figura 3.3). Assim, fizemos análises de FRX e DRX para caracterização deste minério.



Figura 3.3: Método de imantação utilizado na purificação do minério de ferro.

3.2 Segunda etapa

3.2.1 Preparação do material

De posse dos pós precursores estabelecemos as proporções estequiométricas dos compostos utilizados para a síntese da $Bi_{25}FeO_{40}$. Com uma balança de precisão registramos os valores de massa de cada composto e, através do processo de maceração misturamos os pós até sua homogeneização, cerca de 60 min. Antes de iniciarmos a etapa

de tratamento térmico do material, efetuamos medidas de calorimetria exploratória diferencial (DSC) e análise termogravimétrica (TG) nos pós precursores e mistura Bi + Fe nas devidas proporções, com objetivo de determinar a região de temperatura característica para a formação da fase cristalina do nosso material. Essas medidas foram realizadas no Laboratório de Catálise, Ambiente e Materiais – UERN.

Assim, a partir dessas análises fizemos uma série de amostras tratadas termicamente em um intervalo de temperatura de 550 °C à 750 °C. Totalizando em cinco amostras calcinadas em diferentes temperaturas: 550 °C, 600 °C, 650 °C, 700 °C e 750 °C. A síntese foi feita via reação de estado sólido, por ser considerado um método barato e simples, onde a temperatura é um fator determinante para a cinética de formação da fase. Logo, as amostras foram dispostas em um cadinho de alumina e transportadas para o forno Mufla onde iniciou-se as calcinações no intervalo de 550 °C à 700 °C durante 60 min. Com uma amostra calcinamos à temperatura de 750 °C durante 120 min e fizemos um *quenched*, que é fazer um rápido resfriamento no material ou choque térmico, para evitar a transformação de fase do bismuto onde próximo dessa temperatura ocorre a volatilização do mesmo provocando perda de estequiometria, interferindo totalmente na obtenção do produto final [39].

3.3 Terceira etapa

3.3.1 Análise das propriedades físicas

Após o término das calcinações analisamos cada amostra calcinada na qual houve a formação da selenita $Bi_{25}FeO_{40}$ para todas as amostras. Foi feito o uso do software MAUD baseado no método Rietveld nesses difratogramas para indexação das fases cristalinas, e na obtenção dos: parâmetros de rede, tamanho do cristalito e as porcentagens das fases, também fizemos análises de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV). Observada a pureza do material, iniciamos o processo de caracterização óptica com análises de espectroscopia de UV/visível, espectroscopia Raman; para a caracterização magnética foram feitas medidas de ciclo de histerese magnética e ZFC–FC. As análises que foram realizadas serão discutidas detalhadamente no capítulo 4.

3.4 Técnicas de caracterização

Atualmente, existe uma contínua procura por táticas cada vez mais exclusivas, multifuncionais, econômicas e de fácil acessibilidade que sejam necessárias para o desenvolvimento do ramo científico. Esta busca por novas opções é uma ação importante que ajuda na utilização de muitas técnicas instrumentais, além de representar um avanço tecnológico, também é essencial para o crescimento da ciência em geral. Dessa maneira, irei destacar algumas destas técnicas de caracterização utilizadas no decorrer deste trabalho e que foram fundamentais para sua realização.

3.4.1 Espectroscopia de fluorescência de raios-X

A espectroscopia de fluorescência de raios-X (FRX) é uma técnica de análise usada basicamente para identificar que tipo de elementos químicos estão presentes em uma determinada amostra. Com esse olhar qualitativo, podemos descobrir os elementos químicos que são compostos por um material, permitindo por exemplo, diferenciar os componentes que não pertencem a uma determinada estrutura, fazendo o reconhecimento de certas impurezas. Além do mais, é uma técnica não destrutiva, o que favorece um grande aproveitamento desta propriedade, podendo ser aplicada em diversas amostras, incluindo as de estado sólido e líquidos.

O princípio físico da fluorescência de raios-X é explicado da seguinte forma [ver Figura 3.4]: fazendo incidir radiações eletromagnéticas (feixe de raios-X) sobre um determinado material, os elétrons presentes nas camadas internas (K e L) do átomo do material interagem com os raios-X incidentes, podendo ocorrer a ejeção dos elétrons e gerando um buraco naquele local, esse fenômeno é conhecido como efeito fotoelétrico. Devido ao princípio de estabilidade do átomo, os elétrons das camadas mais próximas acabam preenchendo esses buracos. Com esse comportamento é produzido um ganho alto de energia e os átomos no material se demonstram na forma de emissão de raios-X que possuem comprimento de onda e energia que são característicos de cada elemento químico. Neste processo, a energia característica permite identificar o elemento químico, enquanto que a intensidade dos feixes de raios-X, ou seja a quantidade de raios-X que passam sobre o material, possibilita medir a concentração deste elemento presente na amostra, fazendo uma análise quantitativa [40] [41].



Figura 3.4: Processo de incidência de um feixe de raios-X na amostra, excitação do átomo e emissão de raios-X característicos.

A técnica de FRX pode ser aplicada em diversas áreas como: materiais elétricos, mineração, cerâmicas, petróleo, indústria química, ambiental e muitos outros. De forma resumida, a análise de FRX apresenta os pontos:

- interação com os elétrons dos elementos químicos da amostra.
- emissão de raios-X com energia e comprimento de onda característicos de cada elemento.

• e detecção desses raios-X, identificando a composição do material.

O FRX usado para nossas medidas de fluorescência de raios-X é o da Shimadzu modelo 7000. Algumas especificações podem ser vistas abaixo:

- Método de medição: dispersão de energia
- Amostras alvo: sólidos, líquidos, pós
- Voltagem: 4 kV para 50 kV
- Medição de atmosfera: ar, vácuo e hélio

Na figura 3.5, podem ser vistas partes dos componentes do FRX. O material a ser analisado é colocado no porta-amostra apropriado e com a utilização de um software específico ajustamos a faixa de medição, e o tamanho do colimador a ser utilizado na análise.



Figura 3.5: Espectrômetro de fluorescência de raios-X do CSAMA-UERN.

3.4.2 Termogravimetria e Calorimetria Exploratória Diferencial

Os estudos de análise térmica estão relacionados a um conjunto de técnicas nas quais as propriedades físicas ou químicas de um material podem ser determinadas a partir de grandezas físicas como a temperatura ou tempo, tendo o devido controle desses parâmetros. As técnicas analíticas mais utilizadas geralmente são a termogravimetria (TG) e calorimetria exploratória diferencial (DSC), que são muito importantes para investigar o controle de qualidade dos materiais, como por exemplo: determinação da pureza, identificação de mudanças estruturais, com a finalidade de aplicações em diversas áreas como polímeros, metais, farmacêutica entre outros.

Na termogravimetria (TG), mede-se constantemente, à uma atmosfera específica, a massa de um material em função de uma temperatura controlada, ou seja, verifica a perda de massa com o gradiente de temperatura, tendo em vista que este parâmetro depende da capacidade do instrumento e características da amostra. O resultado obtido é o gráfico de uma curva termogravimétrica ou curva TG, com valores de temperatura inicial e final, e degraus que correspondem a variação da massa com a temperatura. É um método vantajoso para determinar a pureza e a quantidade de água, polímeros, carbonatos que estão presentes na amostra. Com essa análise podemos observar como o aquecimento ou resfriamento pode alterar a massa das substâncias e além disso estabelecer a região de temperatura ideal onde apresentam uma estabilidade na sua composição química. Informações como: processos exotérmicos (emissão de energia), endotérmicos (absorção de energia), estabilidade térmica, podem ser identificados através de uma curva termogravimétrica. As curvas TG podem ser classificadas como isotérmicas: a massa da amostra é analisada em função do tempo, a uma temperatura constante, quase-isotérmicas: a amostra é aquecida até a massa permanecer constante, dinâmica: variações da massa com o aquecimento ou resfriamento da amostra.

Na calorimetria exploratória diferencial (DSC) é mensurado a variação de energia de um certo material em função da temperatura. Nesta medida é possível observar transições de fases estruturais de um material, identificando assim qual a melhor faixa de temperatura para futuras calcinações. As modificações observadas nas curvas de DSC podem ser transições de primeira e de segunda ordem. As transições de primeira ordem estão relacionadas a variações de entalpia (endotérmica ou exotérmica), já as transições de segunda ordem caracterizam-se pela variação de capacidade calorífica, porém sem variações de entalpia. Algumas informações que podem ser vistas a partir de curvas DSC: fusão, cristalização, transições de fase, entalpia entre outros [42] [43].

O equipamento utilizado para as análises de TG e DSC deste trabalho foi o analisador térmico simultâneo Netzsch STA 449 *F3 Jupiter* (ver Figura 3.6) do Laboratório de Catálise, Ambiente e Materiais–LACAM (UERN) com algumas especificações abaixo:

- Faixa de temperatura: 150 °C até 2400 °C
- Atmosferas: inertes, oxidantes, redutores, estáticos, dinâmicos
- Forno de tungstênio (RT 2400 °C) e forno de alta velocidade (RT a 1250 °C)
- Taxas de aquecimento e refrigeração: 0.001 K/min a 50 K/min (dependendo do forno)



Figura 3.6: Analisador térmico simultâneo do Laboratório de Catálise, Ambiente e Materiais–LACAM.

3.4.3 Difração de raios-X

Os raios-X é um tipo de radiação eletromagnética com natureza semelhante à da luz, porém somente de maior frequência de vibração. Apresentam baixo comprimento de onda (da ordem de 1 Å) e são produzidos pela desaceleração de elétrons de baixa energia ou de transições eletrônicas dos elétrons localizados nos orbitais internos do átomo.

A sua descoberta é atribuída ao físico alemão Wilhelm Conrad Röntgen, que em 8 de novembro de 1895, estudava os raios catódicos emitidos por tubos de Crookes submetidos a descargas elétricas. O cientista percebeu que quando seu tubo de vidro foi submetido a uma descarga elétrica, os elétrons que foram gerados emitiam uma radiação, com certa luminosidade, marcando numa chapa fotográfica. Essa descoberta recebeu o nome de raios-X, por inicialmente desconhecer sua natureza. Após alguns anos, em 1901, Röntgen ganhou o primeiro Prêmio Nobel em Física. Fazendo repercussão na comunidade científica com aplicações em diversas áreas como engenharia, ciências dos materiais, química, medicina, dentre outros [44].

A produção de raios-X pode ser descrita como: elétrons acelerados (alta velocidade) chocam-se com outros elétrons de um material metálico, devido à aplicação de uma diferença de potencial (ddp), produzindo dois tipos de raios-X. Um deles é o espectro contínuo onde na colisão, parte do impulso dos elétrons incidentes é transferido para o átomo do material alvo causando uma desaceleração, perdendo sua energia cinética (ΔK) que é emitida em forma de fótons de raios-X (ver Figura 3.7). Essa interação é conhecida como Bremsstrahlung ou radiação de freamento, com comprimento de onda mínimo. A energia cinética do elétron incidente é dada por:

$$K = h\upsilon = \frac{hc}{\lambda_{min}}$$

Onde h é a constante de Planck, c é a velocidade da radiaca
o e λ é o comprimento de onda mínimo da radiação.



Figura 3.7: Esquema da produção de raios-X por espectro contínuo, mostrando a emissão do fóton de raios-X devido à perda de energia cinética com a desaceleração do elétron.

O outro tipo é o espectro de raio-X característico, onde elétrons incidentes colidem com elétrons dos orbitais dos átomos do material e conseguem arrancá-los. Ao ser retirado, o elétron deixa um buraco na órbita, fazendo com que elétrons das camadas mais próximas ocupem esse espaço produzindo um excesso de energia que é emitida em forma de raios-X. A Figura 3.8 ilustra esse evento a nível atômico:





Uma das áreas de aplicação com grande destaque é a cristalografia, ciência que tem como objeto de estudo a estrutura cristalina de sólidos. Sabe-se que em uma estrutura cristalina os átomos estão posicionados de forma ordenada (ver Figura 3.9). Fazendo incidir feixes de raios-X sobre um cristal, observa-se que as distâncias interatômicas são da ordem do comprimento de onda dos raios incidentes, pode-se identificar então uma periodicidade dos espalhamentos e efeitos de difração dos raios-X (interferência construtiva) podem ser observados em vários ângulos [45].



Figura 3.9: (a)Estrutura cristalina do NaCl mostrando seu arranjo sistemático. (b) Cristal de NaCl, cuja morfologia está relacionada ao arranjo da estrutura cristalina.

O plano de átomos num cristal (ou plano de Bragg), reflete a radiação de raios-X. Com a reflexão sucessiva desses planos pode ocorrer o fenômeno de difração de raios-X, que obedece duas condições: dependência da diferença de caminho percorrido pelos raios-X e o comprimento de onda da radiação incidente. Está afirmação é descrita pela lei de Bragg:

$n\lambda = 2dsen\theta$

Onde n é um número inteiro (ordem de difração), λ é o comprimento de onda da radiação incidente, d é a distância entre os planos cristalinos ou planos hkl (índices de Miller) da estrutura cristalina e θ é o ângulo de incidência dos raios-X (veja a Figura 3.10).



Figura 3.10: Difração de raios-X a partir de planos cristalográficos.

Assim, quanto maior a quantidade de planos cristalográficos, maior será a intensidade dos picos característicos no difratograma, onde também pode-se observar diferentes intensidades de picos. Cada material cristalino possui um padrão de difratometria único, equivalente a uma carteira de identidade (RG). A difração de raios-X apresenta diversas aplicações como: indústria eletroeletrônica, mineralogia e cerâmica, medicina entre outros.

Um dos métodos que pode ser aplicado na indexação de fases do DRX é o refinamento Rietveld, que é uma técnica desenvolvida por Hugo Rietveld para a utilização na caracterização de materiais cristalinos. A difração de raios-X em um dado material resulta em picos de difração com diferentes intensidade e posições determinadas em 2θ . Tal método baseia-se na aproximação dos mínimos quadrados para refinar os perfis de linhas teóricos até que os mesmos estejam associados aos perfis experimentais. Segundo o refinamento dos padrões de raios-X, o método Rietveld pode ser empregado para: indexação de fases cristalinas, refinamentos de parâmetros da cela unitária, determinação de tamanho do cristalito e microdeformação da rede cristalina, quantitativo de fases, definição de estruturas cristalinas e entre outras caracterizações importantes [46].

O difratômetro utilizado neste trabalho para as medidas de difração de raios-X possui as seguintes especificações:

• Marca: Rigaku, modelo: Miniflex II.

- Fonte de radiação: Cobre (Cu).
- Diferença de potencial: 30 $k{\rm V}$
- Corrente: 15 mA

As medidas foram realizadas no Centro de Síntese e Análise de Materiais Avançados– CSAMA (UERN), onde podemos visualizar na Figura 3.11 o equipamento empregado.



Figura 3.11: Difratômetro de raios-X do CSAMA-UERN.

3.4.4 Microscopia eletrônica de varredura

A microscopia eletrônica de varredura (MEV) é uma técnica analítica usada na caracterização estrutural de materiais, com obtenção basicamente da morfologia e composição da amostra. O MEV é um instrumento fundamental em diversos campos da ciência como: engenharia, mineralogia, eletrônica, geologia, ciência dos materiais, geologia, dentre outros. Ele é capaz de produzir imagens de alta resolução e ampliação até 500.000 x ou mais dependendo da magnificação do equipamento. De modo diferente das imagens geradas por microscopia óptica (incidência de luz), no MEV dispõem de um caráter visual, pois com o auxílio de um computador podemos visualizar o material devido a emissão de energia dos elétrons que interagem com a amostra, ao invés da radiação de luz como é utilizado por microscópios ópticos.

O princípio do funcionamento do MEV consiste na emissão de um feixe de elétrons gerado por um filamento de tungstênio, por meio de uma diferença de potencial onde os elétrons são acelerados sob vácuo. Na colisão dos elétrons com a amostra, são formados significativamente elétrons secundários e elétrons retroespalhados que são captados por detectores produzindo sinais elétricos, onde são usados na formação das imagens do material. Para evitar possíveis distorções nas imagens, conhecido como fenômeno de carregamento, é importante recobrir com material condutor as amostras que não são condutoras, pois as mesmas acumulam os elétrons na superfície o que prejudica a formação da imagem. Por isso, as amostras não metálicas são recobertas com uma fina camada de um material condutor, geralmente é utilizado fita de carbono ou ouro [47].

O MEV acoplado com o espectrômetro de energia dispersiva de raios-X (EDS), permite determinar quais os elementos químicos estão presentes naquele material, assim como a concentração de cada elemento. O funcionamento é iniciado com a incidência de feixes de elétrons sobre a amostra, ocorrendo uma interação entre os elétrons e os átomos do material, formando uma liberação de energia que é da ordem de radiação dos raios-X. O detector presente no equipamento, mede os diferentes valores de energia emitidos pelos elétrons, determinando assim os elementos químicos presentes e identificando o tipo de material observado.

As análises morfológicas deste trabalho foram realizadas pelo Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV) do CSAMA–UERN (ver Figura 3.12) com as especificações abaixo [48]:

- Marca: TESCAN, modelo: Mira3.
- Magnificação: 1.000.000x
- \bullet Voltagem de aceleração: 200 V para 30 kV / 50 V para 30 kV
- Corrente: 2 pA para 200 nA



(a)

(b)

Figura 3.12: (a)Microscópio eletrônico de varredura e (b) Metalizador do CSAMA-UERN.

3.4.5 Magnetometria de amostra vibrante

A magnetometria de amostra vibrante é uma das técnicas mais utilizadas pela comunidade científica experimental na obtenção das propriedades magnéticas de um material. Essas características podem ser medidas através de um equipamento chamado magnetômetro de amostra vibrante que aplicando um determinado valor de campo magnético (H) sobre um material, consegue-se retirar informação sobre seu momento magnético. Criado por S. Foner em 1995, o MAV apresenta bom desempenho, facilidade no uso, além disso possui baixo custo [49]. Um magnetômetro é formado por um conjunto de dispositivos específicos, com ajustes definidos, para que se tenha um bom funcionamento do aparato. Os principais dispositivos do MAV são: fonte de corrente, gaussímetro, controlador de temperatura, mplificador lock-in, gerador de funções, sistema de vibração da amostra, eletroímã, sensor de campo magnético, bobinas captadoras, sistema de refrigeração, bomba à vácuo e computador.

O funcionamento de um MAV basicamente é: uma amostra é fixada na extremidade inferior de uma haste de material não magnético, em seguida o gerador de funções aplica um sinal senoidal com frequência pré-determinada que está conectado a um altofalante, fornecendo uma frequência oscilatória, fazendo com que o sistema haste-amostra oscile no interior. O mesmo sinal é enviado ao amplificador lock-in como referência. Logo, é usado uma fonte que conduz corrente elétrica para as bobinas captadoras do eletroímã, formando assim um campo magnético que pode ser aplicado perpendicular ou paralelamente à direção de vibração do sistema haste-amostra. A amostra magnetizada gera um campo AC induzido pela vibração da amostra. As bobinas captadoras organizadas de maneira a maximizar o sinal induzido, detectam e enviam ao amplificador lock-in, que amplia o sinal e os seleciona com certa frequência e fase. Assim, conforme a aplicação do campo magnético as bobinas captadoras detectam o campo AC e identifica a voltagem produzida pela oscilação do momento magnético da amostra [50].

Fisicamente, o magnetômetro obedece a Lei de Faraday-Lenz, onde a voltagem induzida nas bobinas captadoras é dada pela expressão:

$$\varepsilon(t) = -\frac{d\Phi}{dt}$$

Onde $d\Phi/dt$ é a variação do fluxo magnético nas bobinas em função do tempo.

Assumindo que o MAV faz a amostra de momento magnético m vibrar com frequência angular ω e uma amplitude A, a voltagem alternada nas bobinas captadoras é dada pela expressão:

$$\varepsilon(t) = G(r)mA2\pi f\cos(2\pi ft)$$

Onde G(r) é função da geometria das bobinas de detecção, m é o momento magnético da amostra e f a frequência de oscilação.

O equipamento utilizado neste trabalho foi o magnetômetro de amostra vibrante do CSAMA–UERN, que é um aparato particular desenvolvido pelos próprios integrantes do laboratório. As medidas mais realizadas no equipamento são as de histerese magnética e magnetização em função da temperatura como zero field coolling (ZFC) e field cooling (FC), onde o campo máximo do aparato é de 1,2 T. Os componentes que fazem parte do MAV são evidenciados a seguir e ilustrados na Figura 3.13.

- Fonte de corrente (marca Agilent Technologies, modelo N8736A)
- Gaussímetro (marca LakeShore, modelo 421)
- Controlador de temperatura (marca LakeShore, modelo 331)
- Amplificador lock-in (marca Signal Recovery, modelo 7265)
- Gerador de funções (marca Perron, modelo MT 4070)
- Eletroímã (marca LakeShore)
- Bomba de vácuo turbo molecular (marca Pfeiffer vacuum)
- Compressor (marca Cryogenics, modelo 8200)
- Computador



Figura 3.13: Magnetômetro de amostra vibrante do CSAMA-UERN.

3.4.6 Espectroscopia UV-visível

A espectroscopia consiste no processo de utilizar a interação da radiação eletromagnética com a substância, onde alguns processos podem ocorrer como, reflexão, espalhamento, absorção e fluorescência. A espectroscopia UV-visível baseia-se na absorção de feixes de luz incidentes da região ultravioleta (100-400 nm) e visível (400-800 nm) pelos elétrons dos átomos presentes na amostra, a partir de transições nas camadas eletrônicas, que então ocorre absorção de energia em determinados comprimentos de onda. Os valores da absorção de energia e dos comprimentos de onda absorvidos são detectados pelo aparelho e convertidos em um gráfico, onde a partir do gráfico pode-se verificar o comportamento óptico do material [51].

Considerando apenas os processos de absorção da luz que passa através da amostra, a quantidade absorvida é a diferença entre a intensidade da luz incidente I_0 e a luz transmitida I. A transmitância é definida como:

$$T = \frac{I}{I_0}$$

e a absorvância (A) relaciona-se com a transmitância na forma:

$$A = log \frac{1}{T} = -log T$$

Através da Lei de Lambert-Beer pode-se relacionar a absorvância de um material e a sua concentração, quando atravessada por uma radiação luminosa. A lei pode ser expressa abaixo, onde nesta equação, c representa a concentração molar do material absorvedor, ε o coeficiente de absorção molar do material e b a distância percorrida pela radiação através da amostra [52].

$$A = \varepsilon cb = \log\left(\frac{I_0}{I}\right)$$

Neste trabalho, o equipamento utilizado para caracterizar as propriedades ópticas foi o espectrofotômetro da Shimadzu, modelo UV-2600, equipado com esfera de integração, na faixa entre 200 e 800 nm (ver figura 3.14), do Laboratório de Biotecnologia e Catálise da UESPI.



Figura 3.14: Espectrofotômetro para análises de UV-vísivel da UESPI.

3.4.7 Espectroscopia Raman

Quando uma determinada amostra interage com a radiação eletromagnética, a energia pode ser transmitida, absorvida ou espalhada. Uma fração dessa radiação sofre espalhamento de maneira elástica ou inelástica. Na forma elástica ou espalhamento Rayleigh, a luz que é emitida pelo material tem o mesmo valor de energia que a luz incidente, pois a interação da amostra com o fóton incidente não provoca alterações nos níveis de energia vibracional e/ou rotacional da molécula. Na maneira inelástica ou espalhamento Raman, o fóton incidente muda os níveis de energia da amostra, sendo espalhada com energia diferente (maior ou menor intensidade) que a da luz incidente, ou seja, $\nu_{incidente} \neq \nu_{espalhada}$. A diferença das energias está relacionada com o modo de vibração do material da seguinte forma: se a amostra absorver energia ($\nu_{incidente} > \nu_{espalhada}$) recebe o nome de linhas Stokes que diminui em frequência (aumenta o comprimento de onda, λ ou se a amostra perder energia ($\lambda \nu_{incidente} < \nu_{espalhada}$) será linhas anti-Stokes, que aumenta em frequência (ver Figura 3.15). As pequenas diferenças de energia entre a radiação incidente e espalhada são transformadas em números de onda, dando origem ao espectro Raman [53] [54].



Figura 3.15: Espectro Raman identificando as linhas Stokes e anti-Stokes.

As medidas de espectroscopia Raman foram executadas usando um equipamento Brooker Senterra Microraman (ver Figura 3.16), com excitação e potência do laser (He-Ne) de 532 nm e 20 mW, respectivamente, com tempo de integração de 3 s.



Figura 3.16: Espectrofotômetro para microscopia Raman da UESPI.

Capítulo 4

Resultados e discussões

Neste capítulo serão apresentados e discutidos os resultados obtidos das análises estruturais, magnéticas e ópticas das amostras do compósito de $Bi_{25}FeO_{40}$. Primeiramente, iniciamos com as análises dos minerais separadamente no espectrômetro de fluorescência de raios-X (FRX) para identificar sua composição. O pó precursor de Bi + Fe foi submetido a análise termogravimétrica com o intuito de se verificar o comportamento térmico da amostra e a faixa de temperatura ideal para formação da fase. Após a síntese por reação de estado sólido, fizemos a caracterização estrutural com o propósito de identificar a formação da fase e sua morfologia, para isto utilizamos a difração de raios-X e a microscopia eletrônica de varredura (MEV), respectivamente. As amostras também foram caracterizadas magneticamente usando a técnica de magnetometria de amostra vibrante (MAV). Posteriormente as amostras foram submetidas à caracterização óptica usando a espectroscopia UV-visível e Raman.

4.1 Espectroscopia de fluorescência de raios-X

De posse dos minerais de bismuto e ferro separadamente fizemos análises no espectrômetro de fluorescência de raios-X sob vácuo onde os resultados podem ser vistos nas tabelas 4.1 e 4.2. Na Tabela 4.1 observa-se uma concentração de aproximadamente 56 % de bismuto, seguido de concentrações mais baixas de alumínio, silício e zircônio. Já a Tabela 4.2 tem ocorrência de 57 % de ferro e 25 % de silício, com presença de cálcio e alumínio.

| Substância | Resultado (%) |
|------------|---------------|
| Bi | 56.112 |
| Al | 18.124 |
| Si | 15.170 |
| Zr | 4.210 |
| Outros | 6.384 |

Tabela 4.1: <u>Resultados de FRX para o minério</u> de bismuto.

Tabela 4.2: <u>Resultados de FRX para o minér</u>io de ferro.

| Substância | Resultado (%) |
|------------|---------------|
| Fe | 57.823 |
| Si | 25.579 |
| Ca | 8.511 |
| Al | 6.787 |
| Outros | 1.3 |

A partir desses resultados percebemos que há muitas impurezas impregnadas nos materiais, logo iniciamos o processo de purificação dos minerais onde utilizamos a técnica de levigação para o bismuto e o método de separação magnética para o ferro, em seguida observamos os novos resultados no FRX (ver tabelas 4.3 e 4.4). As porcentagens de bismuto e ferro apresentaram um grande melhoramento com alta ocorrência e concentrações de aproximadamente 99 % e 96 %, respectivamente. Isto comprova que os dois métodos são eficazes, além de serem particularmente simples para a purificação desses minerais.

Tabela 4.3: Resultados de FRX para o minério de bismuto após a purificação pelo método de levigação.

| Substância | Resultado (%) | | |
|---------------|---------------|--|--|
| Bi | 99.174 | | |
| \mathbf{Cs} | 0.296 | | |
| Ca | 0.222 | | |
| Outros | 0.308 | | |

Tabela 4.4: Resultados de FRX para o minério de ferro após a purificação pelo método de separação magnética.

| Substância | Resultado (%) | | |
|------------|---------------|--|--|
| Fe | 96,788 | | |
| Si | 2.741 | | |
| Mn | 0.161 | | |
| Outros | 0.311 | | |

4.2 Difração de raios-X após a purificação

Caracterizamos estruturalmente por difratometria de raios-X os pós de bismuto e ferro para identificar em que fase cristalina estão classificados. As Figuras 4.1(a)-(b) mostram os difratogramas de raios-X dos minerais de bismuto e ferro purificados, juntamente com os refinamentos das análises com base no método Rietveld a partir do *software* Maud. Os resultados mostraram que para o minério de bismuto a fase cristalina predominante é o carbonato de bismuto (Bi_2CO_5) com os seguintes parâmetros estruturais: porcentagem da fase cristalina – $Bi_2CO_5 \sim 97,45$ %, simetria ortorrômbica, tamanho do cristalito ~ 37,2 nm e parâmetros de rede – a = 3,87 Å, b = 3,87 Åe c = 13,67 Åe o aparecimento da fase $Bi_2O_3 \sim 2,54$ %, com simetria tetragonal, tamanho do cristalito ~ 100 nm e parâmetros de rede – a = 7,76 Åe c = 5,60 Å. Já o minério de ferro apresentou como fase cristalina dominante a magnetita (Fe_3O_4) , com presença de hematita (Fe_2O_3) e quartz (SiO_2) , onde seu refinamento teve como resultado: porcentagem da fase cristalina do $Fe_3O_4 \sim 68,13$ %, com simetria cúbica, tamanho de cristalito ~ 59,6 nm e parâmetro de rede a = 8,38 Å; porcentagem da fase cristalina do $Fe_2O_3 \sim 30,14$ %, com simetria romboédrica, tamanho de cristalito ~ 52,8 nm e parâmetro de rede a = 5,03 Åe c = 13,7 Å; porcentagem da fase cristalina do $SiO_2 \sim 1,71$ %, com simetria romboédrica, tamanho de cristalito ~ 200 nm e parâmetro de rede a = 4,84 Åe c = 5,48 Å;



Figura 4.1: Difratogramas dos minerais de bismuto (a) e ferro (b) após a purificação.

4.3 Análise térmica

Posteriormente a purificação e análise dos DRX, os pós de bismuto e ferro foram submetidos a análise termogravimétrica (TG) e calorimetria exploratória diferencial (DSC). As condições das medidas de TG e DSC das amostras foram realizadas da temperatura ambiente até a temperatura de 1200 °C com uma taxa de variação de 10 °C/min em atmosfera ambiente. A Figura 4.2 mostra os gráficos das curvas de TG e DSC característico do bismuto. No gráfico da TG (ver Figura 4.2) podemos identificar dois picos decrescentes de perda significativa de massa. A TG do carbonato de bismuto sugere que é estável até aproximadamente 415 °C, em seguida ocorre a primeira perda de massa com cerca de 7,9 %, finalizando em 685 °C, essa etapa está relacionada com a decomposição do carbonato de bismuto que obedece a reação: $Bi_2CO_5 \rightarrow Bi_2O_3 + CO_2$ [55]. A segunda perda de massa inicia em 950 °C sendo interrompida pela limitação do instrumento que é em 1200 °C. Essa perda pode ser correspondente a temperatura de volatilização do Bi_2O_3 , em 825 °C. Logo, quando o material é tratado termicamente a temperaturas superiores a 825 °C, o Bi_2O_3 volatiliza resultando em perda de estequiometria, favorecendo o aparecimento de impurezas [39]. Também se observa que a amostra é considerada anidra por não ocorrer nenhuma perda de massa em torno de 100 °C. Já o gráfico da curva de DSC na Figura 4.2 revela uma reação endotérmica de 300 a 1000°C, nesse intervalo há três picos o primeiro em 530°C, outro em 820°C e 842°C, demonstrando que há muitas transformações de fase estrutural para o minério de bismuto.



Figura 4.2: Curvas TG e DSC do minério de bismuto.

Na Figura 4.3 é ilustrado as curvas TG e DSC do minério de ferro. Na curva da TG o material exibe um aumento linear de 5 % da massa inicial, proveniente da absorção do oxigênio necessária para a oxidação do $Fe^{2+}O$ pois a magnetita é representada por uma mistura de $Fe_2^{3+}O_3 + Fe^{2+}O$ onde na presença do O_2 o ferro com estado de oxidação 2+ perde elétrons ficando com valência 3+, fazendo com que toda magnetita (Fe_3O_4) se transforme em hematita (Fe_2O_3). O DSC do ferro mostra que há duas reações, a primeira exotérmica localizada próximo a temperatura de 500 °C e outra endotérmica na faixa de 1000 °C, confirmando os resultados que foram mostrados no capítulo 1 sobre a mudança de fase estrutural da magnetita em hematita que ocorre em temperaturas acima de 500 °C [10] [16].



Figura 4.3: Curvas TG e DSC do minério de ferro.

A partir desses resultados fizemos uma análise da TG e DSC da mistura Bi + Fe com os pós previamente nas proporções estequiométricas que podem ser vistos na Figura 4.4. Na TG identifica-se a mistura dos óxidos que apresenta duas perdas de massa, a primeira de 4 % que inicia na temperatura de 395 °C e finalizando em 680 °C, a segunda perda em 1080 °C e concluindo em 1200 °C devido ao término da medida. Este resultado apresenta comportamentos térmicos semelhantes ao do minério de bismuto. O gráfico da DSC exibe uma série de picos no qual eles partem de uma reação exotérmica atingindo o ponto máximo na temperatura de 480 °C, em 756 °C uma reação endotérmica, seguido de uma exotérmica em 797 °C e outras reações a serem definidas. Logo, analisando os resultados escolhemos o intervalo de temperatura de 550°C a 750°C para a calcinação das amostras, pois neste caso é a faixa que apresenta uma menor variação, sem muitas transformações de fase.



Figura 4.4: Curvas TG e DSC da mistura bismuto + ferro.

4.4 Difração de raios-X

Após a síntese por reação de estado sólido fizemos análises no difratômetro de raios-X para identificação das fases. Os resultados que serão discutidos a seguir referem-se a uma série de cinco amostras designadas da seguinte forma: AM550, AM600, AM650, AM700 e AM750. A Figura 4.5 apresenta os resultados de DRX das amostras, expondo a evolução da fase com a variação do tratamento térmico em atmosfera ambiente. Os resultados que obtemos para todas as amostras foi à formação da estrutura do tipo selenita e cúbica de corpo centrado (CCC), pertencente ao grupo espacial I23 com fórmula $Bi_{25}FeO_{40}$.

Na Figura 4.5 podemos observar que na amostra AM550 temos picos característicos da fase cristalina da selenita, com a formação de algumas impurezas como: Bi_2SiO_5 e SiO_2 . A amostra AM600 mostra um melhoramento na formação dos picos principalmente no intervalo de 29 a 50 graus. A partir da amostra de AM650 percebe-se um aumento gradativo na intensidade dos picos e o desaparecimento do pico localizado a 26 graus atribuído ao SiO_2 , com a diminuição do pico referente a Bi_2SiO_5 . Nas amostras AM700

e AM750 temos um material com maior cristalinidade, confirmando que o tratamento térmico utilizado foi suficiente para a formação da fase $Bi_{25}FeO_{40}$.



Figura 4.5: Difratogramas dos pós calcinados entre 550-750 °C.

A partir dos difratogramas fizemos o refinamento Rietveld de cada uma das amostras com o auxílio do programa MAUD (*Material Analysis Using Diffraction*). Na Figura 4.6, é mostrado o resultado dos refinamentos das amostras. Na Tabela 4.5 são mostrados os parâmetros obtidos com os refinamentos do difratogramas de raios-X de todas as amostras. Os parâmetros de rede obtidos estão de acordo com os valores esperados para as partículas de $Bi_{25}FeO_{40}$. Obteve-se tamanhos dos cristalitos com certa variação, sendo aumentado de acordo com a temperatura de calcinação, com exceção da amostra AM750 que apresentou diminuição com valor de 100,05 nm, notamos que a forma pela qual a amostra foi preparada fazendo um quenched, teve papel fundamental na diferença de tamanho entre as amostras. Para a selenita de ferro os diâmetros médios estão entre 67 e 197 nm. Assim, identificamos também que há uma visível diminuição na porcentagem das fases espúrias com o aumento da temperatura, tornando nosso material cada vez mais puro. Com isso, algumas propriedades magnéticas da selenita poderão ser controladas variando o percentual dessas impurezas no compósito, que será estudado nas próximas sessões.



Figura 4.6: Difratogramas das amostras com os padrões de refinamento denominados pelo valor teórico.

| Amostras BFO | 550 °C | 600°C | 650 °C | 700 °C | 750 °C |
|-----------------------|--------|-------|--------|--------|--------|
| a_{BFO} (Å) | 10,16 | 10,14 | 10,13 | 10,12 | 10,12 |
| D_{BFO} (nm) | 67,89 | 96,11 | 130,62 | 197,27 | 100,05 |
| $Bi_{25}FeO_{40}$ (%) | 59,84 | 71,86 | 73,24 | 72,09 | 80,69 |
| $Bi_2SiO_5~(\%)$ | 15,64 | 11,48 | 9,23 | 7,62 | 2,09 |
| Bi_2CO_5 (%) | - | - | - | 4,57 | 5,41 |
| Fe_2O_3 (%) | 2,93 | 12,80 | 15,03 | 15,70 | 11,80 |
| $Fe_{3}O_{4}$ (%) | 17,82 | 3,84 | 2,47 | _ * | - |
| SiO_2 (%) | 6,34 | _ | - | - | - |

Tabela 4.5: Parâmetros de rede e diâmetro médio das partículas de $Bi_{25}FeO_{40}$ (BFO), percentual das fases cristalinas nas amostras obtidas por refinamento Rietveld.

No refinamento de nossas amostras utilizamos as seguintes fichas cristalográficas:

- Silenita $(Bi_{25}FeO_{40})$: 41937-ICSD, simetria cúbica e grupo espacial I23.
- Hematita (Fe_2O_3) : ficha retirada do programa MAUD, simetria romboédrica e grupo espacial R $\overline{3}$ c.
- Magnetita (Fe₃O₄): ficha retirada do programa MAUD, simetria cúbica e grupo espacial Fd3m:1.
- Silicato de bismuto (Bi_SiO₅): 30995-ICSD, simetria ortorrômbica e grupo espacial Cmc21.
- Carbonato de bismuto (Bi_CO₅): 9004677-ICSD, simetria ortorrômbica e grupo espacial Imm2.
- Quartz (SiO₂): ficha retirada do programa MAUD, simetria romboédrica e grupo espacial P3121.
4.5 Microscopia eletrônica de varredura

As imagens das amostras AM550, AM650 e AM750 produzidas a partir do MEV são mostradas na Figura 4.7. As distribuições do tamanho das partículas foram determinadas com o auxílio do *software* ImageJ. Nas análises observamos três morfologias diferentes das partículas, para a amostra AM550 identificamos formatos lamelares de comprimento aproximadamente 150 nm. Já a AM650 revela uma visível mudança na estrutura com um formato esférico e com diâmetro de partículas de 300 nm, e para AM750 uma mistura de estruturas esféricas e cilíndricas. Em vista disso, o tamanho estimado pelo MEV é maior do que os resultados obtidos pelo refinamento Rietveld.



Figura 4.7: Imagens de MEV para as amostras de 550 °C, 650 °C e 750 °C.

4.6 Magnetometria de amostra vibrante

As medidas de magnetometria das amostras foram feitas no magnetômetro de amostra vibrante do CSAMA–UERN, com as respectivas condições:

- Histereses magnéticas à temperatura ambiente com campo máximo de 12 kOe.
- Histereses magnéticas em 10 K resfriada com campo nulo.
- Medidas de Zero Field Cooling (ZFC) e Field Cooling (FC) com campo de 100 Oe em temperatura de 10 K a 300K.

4.6.1 Histereses magnéticas à temperatura ambiente

As Figuras 4.8 4.9 mostram as curvas de magnetização em função do campo aplicado (M x H) realizadas à temperatura ambiente (300 K) para as cinco amostras. Na Figura 4.8 podemos observar uma diminuição na magnetização de saturação com o aumento da temperatura de calcinação devido a presença de magnetita que apresenta valores altos de magnetização, ou seja, ela interfere no sinal característico da $Bi_{25}FeO_{40}$, logo M_S diminui com a quantidade de magnetita presente na fase cristalina, como mostramos anteriormente nos refinamentos das amostras confirmando seus resultados. A variação de M_S foi de 14,4 emu/g (AM550) e 2,55 emu/g (AM700). As curvas mostram que o campo coercivo ($H_C = 210$ Oe) permanece constante para todas as amostras calcinadas no intervalo de temperatura entre 550 °C e 700 °C.

Neste intervalo de temperatura todas as amostras apresentam comportamento típico de um ferrimagnético. A amostra calcinada em 750 °C (Figura 4.9) apresenta um comportamento típico de um material magnético moderado. O campo coercitivo obtido para essa amostra foi de 650 Oe, três vezes maior que o valor de H_C obtido nas outras amostras preparadas. Além disso, o valor da magnetização a campo máximo (M_{max}) diminui para $M_{max} \sim 0,40$ emu/g. Como discutido anteriormente, esta amostra possui 80,7 % de $Bi_{25}FeO_{40}$ e 11,8 % de $\alpha - Fe_2O_3$. Trabalhos já reportados na literatura mostra que a silenita pode apresentar um comportamento ferromagnético devido a um sistema magnético diluído que pode ser atribuído a flutuações de íons de ferro na estrutura cristalina [56]. Então o comportamento magnético dessa amostra pode ser o resultado de um acoplamento entre esta fase magnética diluída da silenita de ferro e o antiferromagnetismo da hematita. Isso justifica o alto valor de H_C e uma magnetização longe de uma saturação [57]. Na Tabela 4.6 são mostrados os parâmetros magnéticos obtidos das medidas de M x H.



Figura 4.8: Curvas de histerese da $Bi_{25}FeO_{40}$ para as amostras calcinadas entre 550 e 700 °C. A inserção destaca a evolução da coercividade.



Figura 4.9: Curva de histerese da amostra calcinada em 750°C/2h.

| Amostras BFO | $550 \ ^{\circ}\mathrm{C}$ | $600^{\circ}\mathrm{C}$ | 650 °C | 700 °C | 750 °C |
|--------------------------|----------------------------|-------------------------|--------|----------|--------------------|
| $M_S \ (\mathrm{emu/g})$ | 14,4 | 6,01 | 4,19 | $2,\!55$ | $0,40 \ (M_{max})$ |
| $M_R \ (\mathrm{emu/g})$ | 2,01 | 0,88 | 0,77 | $0,\!57$ | 0,11 |
| H_C (kOe) | 0,21 | 0,19 | 0,21 | 0,19 | $0,\!65$ |

Tabela 4.6: Magnetização de saturação (M_S) , remanência (M_R) e campo coercivo (H_C) das amostras.

A Figura 4.10 abaixo mostra um gráfico onde relaciona o percentual de magnetita (Fe_3O_4) com a magnetização de saturação para diferentes patamares de temperatura.

Observa-se que a amostra calcinada em 750 °C não apresenta um valor de magnetização característico da presença de magnetita, corroborando com as análises de DRX e medidas de magnetização em baixa temperatura. Porém, para a amostra calcinada em 700 °C mostrou um valor de magnetização que pode ser atribuído a presença de magnetita na fase cristalina. Para estimar o percentual de magnetita foi usado o artifício de um *fit* polinomial na qual o ponto no eixo da abscissa ($M_S = 2,55 \text{ emu/g}$) nos fornece aproximadamente o percentual de * 1,2 % de Fe_3O_4 presente na amostra, já que pelo refinamento Rietveld não foi possível determinar esse percentual.



Figura 4.10: Gráfico do percentual de magnetita *versus* magnetização de saturação para diferentes temperaturas.

4.6.2 Histereses magnéticas em baixa temperatura

Com base na Figura 4.11, onde apresenta as curvas de magnetização das amostras calcinadas em 550 °C, 600 °C e 650 °C realizadas nas temperaturas de 300 K e 10 K, respectivamente, percebe-se que em todas as amostras (BFO550, BFO600, BFO650 e BFO700) ocorre uma pequena redução no valor de magnetização de saturação. Isso ocorre devido a mudanças de fase magnética em baixa temperatura.



Figura 4.11: Comparativo entre as curvas de histerese das amostras de 550 °C, 600 °C e 650 °C em ambiente e resfriadas até 10 K a campo zero.

Na Figura 4.12 temos as análises de magnetometria de M x H para a amostra

calcinada em 750 °C, realizadas em temperatura ambiente e em baixa temperatura de 10 K. Podemos observar uma grande mudança no formato das curvas em comparação com as outras amostras, e também uma visível diminuição na magnetização a campo de máximo de 0,40 emu/g em 300K para 0,17 emu/g em 10 K, o que confirma os resultados das medidas de ZFC-FC realizadas nessa amostra.



Figura 4.12: Curvas de histerese da amostra de 750 °C em 300 K e 10 K.

Também fizemos medidas de histerese resfriando com um campo máximo de 1 T para observar possíveis deslocamentos dos laços de histerese. As Figuras 4.13 4.14 mostram uma comparação entre as medidas em 10 K e com aplicação do campo de 1 T para as amostras de 550 °C, 600 °C, 650 °C e 750 °C. Na amostra BFO550 observa-se que na temperatura de 10 K e aplicando um campo de 1T, ocorreu um leve *shift* no campo coercivo (H_C^-) de 0,26 kOe para 0,23 kOe (H_C^+) , com visíveis mudanças no formato da curva e diminuição da coercividade devido a presença de impurezas nessa amostra. Na BFO600 em 10 K-1 T também se observa um pequeno deslocamento da histerese para a direita, com H_C^- de 0,20 kOe e H_C^+ de 0,24 kOe. E para BFO650 uma redução na coercividade que em 10 K é 0,27 kOe e em 10 K com campo de 1 T é 0,20 kOe. Na amostra BFO750 na temperatura de 10 K resfriada a 1 T, a coercividade também diminui para 0,41 kOe.



Figura 4.13: Resultados de M x H em 10 K e com campo de 1 T para as amostras de 550 °C e 600 °C.



Figura 4.14: Resultados de M x H em 10 K e com campo de 1 T para as amostras de 650 °C e 750 °C.

4.6.3 Medidas de Zero Field Cooling (ZFC) e Field Cooling (FC) com campo de 100 Oe

As medidas de Zero-Field-Cooling (ZFC) e Field-Cooling (FC) que se refere a variação da magnetização em função da temperatura podem ser visualizadas nas Figuras 4.15 4.16. O padrão de ZFC foi medido da seguinte forma: as amostras são resfriadas a campo zero até a temperatura de 10 K, em seguida é aquecida (iniciando a medida) sob a influência de um campo magnético externo de 100 Oe, até a temperatura ambiente. Já o FC é semelhante ao ZFC sendo que as amostras são resfriadas com campo de 100 Oe. Os resultados de ZFC e FC para as amostras BFO550, BFO600, BFO650 e BFO700 mostram uma transição característica da magnetita conhecida como transição de Verwey que ocorre em aproximadamente 120 K [58] onde há um ordenamento de carga dos íons Fe^{2+} e Fe^{3+} que distorce ligeiramente a estrutura cristalina. Nessas amostras a transição ocorre em ~ 136 K, devido ao efeito de tamanho das partículas, presença de impurezas e entre outros fatores. Já a amostra calcinada em 750 °C/2h percebe-se um comportamento completamente diferente das demais, com o desaparecimento da transição de Verwey da magnetita. Além disso, observasse o surgimento de uma segunda transição de fase magnética devido a silenita de ferro, numa temperatura em torno de 55 K. Este tipo de transição já foi reportado em outros trabalhos da literatura para $Bi_{25}FeO_{40}$ [25] [56].



Figura 4.15: Medidas de Zero-Field-Cooling e Field-Cooling para as amostras de $Bi_{25}FeO_{40}$ calcinadas à 550, 600, 650 e 700 °C.



Figura 4.16: Medidas de ZFC e FC para a amostra BFO750.

4.7 Espectroscopia UV-visível

Com o intuito de estudar as propriedades fotocatalíticas da $Bi_{25}FeO_{40}$, realizamos medidas de espectroscopia de absorção na região do ultravioleta e visível (UV-vis) nos pós de todas as amostras, como pode ser visto na Figura 4.17. Os espectros das amostras revelam uma mudança significativa na curva de absorção em direção aos maiores comprimentos de onda, sendo proporcional à temperatura de calcinação utilizada nas amostras que foi entre 550 e 750 °C. A partir da Figura 4.17 observa-se que comportamento óptico é característico do material de bismuto que apresenta uma acentuada absorção com máximo na região de 605 nm. Todas as amostras apresentam aumento na absorção entre 370-500 nm, seguida de uma cauda de absorção entre 600-800 nm, sugerindo que os pós de $Bi_{25}FeO_{40}$ podem absorver quantidades notáveis da luz ultravioleta e visível. Por esse motivo, pode se esperar que a silenita apresente maior atividade fotocatalítica na região do visível. Os valores estimados para os gaps de energia (*band gap*) das amostras, podem ser vistos na Tabela 4.7, onde fizemos uma extrapolação da linha reta obtida para o valor de absorção zero fornecendo diretamente o valor do gap de energia (Figura 4.18), baseado na seguinte fórmula para calcular o limite da banda: $ah\nu = A(h\nu - E_g)^{n/2}$, onde a, h, $\nu, A \in E_g$ são o coeficiente de absorção, a constante de Planck, a frequência da luz, uma constante e o gap de energia, respectivamente. A amostra do minério de bismuto precursora indica um valor de 2,30 eV, e que após o tratamento térmico entre 550 e 750 °C observa-se uma visível diminuição nos valores de *band gap* a medida em que a temperatura de calcinação aumenta, com exceção da amostra BFO750 que foi sintetizada de maneira diferente. Os resultados significam que a silenita apresenta grandes chances para futuras aplicações devido suas propriedades ópticas [11] [26] [22].



Figura 4.17: Espectros de absorção na região do UV-vis para a silenita e o minério de bismuto.



Figura 4.18: Determinação do gap de energia para o minério de bismuto.

Tabela 4.7: Valores estimados dos gaps de energia para as amostras de $Bi_{25}FeO_{40}$ e o minério de bismuto calcinado a 570 °C.

| Amostras | Gap de energia (eV) |
|--------------------------|---------------------|
| BFO 550 °C | 2,48 |
| BFO 600 °C | 2,32 |
| BFO 650 °C | 2,20 |
| BFO 700 °C | 2,08 |
| BFO 750 °C | 2,20 |
| Bismuto 570 $^{\circ}$ C | 2,30 |

4.8 Espectroscopia Raman

A Figura 4.19 mostra os espectros Raman do minério de bismuto calcinado em 570 °C e para a silenita $Bi_{25}FeO_{40}$ calcinada entre 550 °C e 750 °C, com excitação de 532 nm na região de 50 a 600 cm^{-1} . Os espectros Raman de ambas as amostras exibem menos de 10 modos. Os resultados mostram que a maioria dos modos de $Bi_{25}FeO_{40}$ têm frequências próximas aos de outras silenitas, confirmando que estas amostras são consistentes com a literatura, principalmente as primeiras fases que são mais visíveis. A Tabela 4.8 mostra os valores atribuídos aos espectros de nossas amostras, baseado nos valores do artigo de Arenas *et al.* [4], com a identificação da ocorrência física dos modos Raman. Os picos mais evidentes dos espectros Raman são: 54, 82, 123, 148, 260 e 525 cm^{-1} , onde baseado nos trabalhos de [5] [6], os picos correspondem à interação Bi - O com vibrações do Bi, O_1 e O_2 . Com o aumento da temperatura vimos que ocorreu um ligeiro aumento na intensidade dos picos mais intensos, com um leve deslocamento em direção a baixos comprimentos de onda.



Figura 4.19: Espectro Raman na região de 50 a 600 cm^{-1} dos pós de silenita e minério de bismuto purificado.

| Frequência Raman (cm^{-1}) | Atribuição de modo Raman |
|------------------------------|--|
| 54 | Vibrações do Bi , $O_1 \in O_2$ |
| 82 | Vibrações do $Bi, O_2 \in O_3$ em alongamento do cluster |
| 123 | Vibrações do $Bi \in O_2$ ao longo dos planos [100] ou [010] |
| 148 | Influência dos átomos de Bi e O_2 |
| 260 | Influência de O_2 e equilíbrio fraco da interação Bi-O |
| 525 | Influência de átomos de O_1 |

Tabela 4.8: Modos de Raman da silenita $Bi_{25}FeO_{40}$ com as atribuições baseadas em outros trabalhos [4] [5] [6].

Capítulo 5

Conclusões

A partir de minerais de ferro e bismuto, extraídos do município de São Tomé-RN foram obtidos, através da técnica de reação de estado sólido, pós de $Bi_{25}FeO_{40}$ com propriedades magnéticas e ópticas. Com o método utilizado na preparação das amostras, foi observado que no final do processo obteve-se amostras com certo grau de pureza e o aparecimento de fases espúrias, mostrando a grande dificuldade em se trabalhar com minerais.

Na caracterização estrutural a partir do refinamento dos DRX, foi observado que o percentual da fase $Bi_{25}FeO_{40}$ nas amostras variou entre 60 % e 85 % de acordo com a temperatura de calcinação, e apresentou uma variação no tamanho do cristalito entre 67 e 197 nm. Micrografias de MEV mostraram que as partículas que compõem estes materiais possuem formatos lamelares, esféricas e cilíndricas para as amostras calcinadas em 550, 650 e 750 °C, respectivamente.

Medidas magnéticas revelaram que a magnetização de saturação diminui com o percentual de magnetita presente na fase cristalina do composto. Vimos também que as amostras calcinadas entre 550 °C e 700 °C apresenta um campo coercivo constante ($H_C =$ 210 Oe) e um comportamento ferrimagnético. Já a amostra calcinada em 750 °C apresenta comportamento magnético resultante de acoplamento entre um sistema magnético diluido (silenita de ferro) e um antiferromagnético (hematita) com aumento de 3 vezes no valor do H_C e um baixo valor de magnetização a campo máximo, M ~ 0,40 emu/g.

Resultados de espectroscopia de UV-visível mostra que a silenita de ferro calcinada entre 550 °C e 750 °C apresenta absorção na região ultravioleta e na luz visível. Estes resultados indicam que os pós do compósito $Bi_{25}FeO_{40}$ - Fe_3O_4 podem apresentar propriedades fotocatalíticas. As medidas de Raman foram consistentes com a literatura, mostrando vísiveis modos de vibração devido interações entre Bi-O.

Um dos fatores significativos deste trabalho com a utilização de minerais *in natura* é que provavelmente revela um baixo custo do processo realizado pela técnica de reação de estado sólido, evitando assim em utilizar compostos químicos, que são comumente observados na literatura fazendo o uso de reagentes químicos de alta pureza, elevando o custo do processo e limitando sua produção em escala laboratorial. Em virtude disso, foi mostrado como sendo um método novo para obtenção da $Bi_{25}FeO_{40}$, possibilitando assim com futuras pesquisas empregar os resultados em aplicações tecnológicas.

Referências Bibliográficas

- [1] MINERAL, D. N. de P. Anuário Mineral Brasileiro. [S.l.: s.n.], 2010. ISSN 0100-9303.
- [2] CARVALHO, P. S. L. de et al. Minério de ferro. BNDES Setorial, v. 39, p. 197–234, 2014.
- [3] MACHADO, F. et al. Enciclopédia Multimídia de Minerais. Disponível em:
 http://www.rc.unesp.br/museudpm>. Acesso em: 20 out. 2015.
- [4] ARENAS, D. J. et al. Raman spectroscopy evidence of inhomogeneous disorder in the bismuth-oxygen framework of bi₂₅ino₃₉ and other sillenites. *Physical Review B*, v. 86, p. 144116, 2012.
- [5] MIHAILOVA M. GOSPODINOV, L. K. B. Raman spectroscopy study of sillenites. i. comparison between bi₁₂(si, mn)o₂₀ single crystals. Journal of Physics and Chemistry of Solids, v. 60, p. 1821–1827, 1999.
- [6] MIHAILOVA G. BOGACHEV, V. M. L. K. B. Raman spectroscopy study of sillenites.
 ii. effect of doping on raman spectra of bi₁₂tio₂₀. Journal of Physics and Chemistry of Solids, v. 60, p. 1829–1834, 1999.
- [7] MINERAL, D. N. de P. Anuário Mineral Brasileiro. [S.l.: s.n.], 2009. ISSN 0100-9303.
- [8] MINERAL, D. N. de P. Anuário Mineral Brasileiro. [S.l.: s.n.], 2008. ISSN 0100-9303.
- [9] OLIVEIRAI, L. C. A.; FABRIS, J. D.; PEREIRA, M. C. Iron oxides and their applications in catalytic processes: a review. *Quím. Nova*, v. 36, n. 1, p. 123–130, 2013.

- [10] CORNELL, R. M.; SCHWERTMANN, U. The Iron Oxides: Structure, properties, reactions, occurrences and uses. 2. ed. [S.1.]: Wiley-VCH, 2003. ISBN 3-527-30274-3.
- [11] SUN, Y. et al. Study on visible light response and magnetism of bismuth ferrites synthesized by a low temperature hydrothermal method. *Ceramics International*, v. 39, p. 4651–4656, 2013.
- [12] MINERAÇÃO, I. B. de. Informações e análises da economia mineral brasileira. 7.
 ed. [S.l.: s.n.], 2012.
- [13] MINERAL, D. N. de P. Sumário Mineral. [S.l.: s.n.], 2014. v. 34. ISSN 0101-2053.
- [14] LIMA, A. H. de S.; SILVA, P. E. D. da; MUSSE, N. S. A situação atual do setor mineral no rio grande do norte e suas perspectivas de futuro. VII CONNEPI, 2012.
- [15] ENERGIA, M. de Minas e. Geologia e Recursos Minerais do Estado do Rio Grande do Norte. [S.l.: s.n.], 2006.
- [16] ALIAHMAD, M.; MOGHADDAM, N. N. Synthesis of maghemite (γ fe₂o₃) nanoparticles by thermal-decomposition of magnetite (fe₃o₄) nanoparticles. *Materials Science-Poland*, v. 31, n. 2, p. 264–268, 2013.
- [17] GUERRA, W.; ALVES, F. E.; SILVA, K. C. C. e. Química nova na escola: bismuto.[S.l.: s.n.], 2011. v. 33.
- [18] BáRING, L. A. G. Estudo da influência de inomogeneidades nas propriedades de materiais supercondutores. Dissertação (Mestrado em Física) — Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2008.
- [19] ZHANG, L. et al. Hydrothermal synthesis, influencing factors and excellent photocatalytic performance of novel nanoparticle-assembled bi₂₅ feo₄₀ tetrahedrons. CrystEng-Comm, v. 17, p. 6527–6537, 2015.

- [20] ZATSIUPA, A. A. et al. Magnetization, magnetic susceptibility, effective magnetic moment of fe³⁺ ions in bi₂₅feo₃₉ ferrite. Journal of Solid State Chemistry, v. 212, p. 147–150, 2014.
- [21] FREJLICH, J. et al. Characterization of photorefractive undoped and doped sillenite crystals using holographic and photoconductivity techniques. *Journal of Optics A: Pure* and Applied Optics, v. 10, n. 10, 2008.
- [22] KöFERSTEIN, R.; BUTTLAR, T.; EBBINGHAUS, S. G. Investigations on bi₂₅ feo₄₀ powders synthesized by hydrothermal and combustion-like processes. *Journal of Solid State Chemistry*, v. 217, p. 50–56, 2014.
- [23] CHEN, Y.; WU, Q.; ZHAO, J. Selective synthesis on structures and morphologies of $bi_x fe_y o_z$ nanomaterials with disparate magnetism through time control. J. Alloys Compd., v. 487, p. 599–604, 2009.
- [24] SUN, A. et al. Magnetic $bi_{25}feo_{40}$ -graphene catalyst and its high visible-light photocatalytic performance. *RSC Advances*, v. 3, p. 4332–4340, 2013.
- [25] WU, L. et al. Hydrothermal synthesis and magnetic properties of bismuth ferrites nanocrystals with various morphology. J. Am. Ceram. Soc., v. 95, p. 3922–3927, 2012.
- [26] WU, Y. et al. Facile synthesis of magnetic bi₂₅ feo₄₀/rgo catalyst with efficient photocatalytic performance for phenolic compounds under visible light. RSC Advances, v. 5, p. 4905–4908, 2015.
- [27] CORNEI N., T. N. A. F. M. O. New epsilon-bi₂o₃ metastable polymorph. Inorganic Chemistry, v. 45, p. 4886–4888, 2006.
- [28] THOMPSON, M. Synthesis and characterisation of δ Bi₂O₃ related materials stabilised by substitutions of OF Ca, Ga, Nb and Re. Dissertação (Doutorado em filosofia)
 University of Birmingham, Reino Unido, 2010.

- [29] HARWIG, H. A. On the structure of bismuthsesquioxide: The α, β, γ, and δ-phase. Anorg Allg Chem, v. 444, p. 151–166, 1978.
- [30] SCHUMB, W. C.; RITTNER, E. S. Polymorphism of bismuth trioxide. J. Am. Chem. Soc., v. 65, p. 1055–1060, 1943.
- [31] B, A.; SILLEN, L. G. Polymorphy of bismuth trioxide. *Nature*, v. 155, n. 3932, p. 305, 1945.
- [32] FARIAS, S. A. de S. Estudo teórico das propriedades estruturais, eletrônicas e ópticas do Bi₄Ge₃O₁₂ dopado com Nd e dos três sillenites Bi₁₂MO₂₀, M = Ge, Si, Ti. Dissertação (Doutorado em física) — Universidade Federal de Sergipe, São Cristovão-Sergipe, 2010.
- [33] LIMA, S. A. S. F. A. F.; LALIC, M. V. Structural, electronic, optical, and magnetooptical properties of bi₁₂mo₂₀ (m=ti, ge, si) sillenite crystals from first principles calculations. J. Appl. Phys., v. 110, p. 083705, 2011.
- [34] FARIAS, J. B. L. M. S. A. Bonding and electronic structure of sillenites. *Chemical Physics Letters*, v. 533, p. 78–81, 2012.
- [35] K., B. Light-induced charge transport processes in photorefractive crystals i: Models and experimental methods. *Appl. Phys. B*, v. 64, p. 273–291, 1997.
- [36] BOROWIEC, M. T. et al. Crystal growth and optical properties of iron sillenite bi₂₅feo₄₀. Solid State Crystals, v. 5136, p. 26–30, 2003.
- [37] GÜNTER, J.-P. H. P. Photorefractive effects and material. [S.1.]: Photorefractive Materials and Their Applications I, 2005. ISBN 978-3-540-18332-7.
- [38] CRAIG, D. C.; STEPHERSON, N. C. Structural studies of some body-centered cubic phases of mixed oxides involving bi₂o₃: the structures of bi₂₅ feo₄₀ and bi₂₈zno₆₀. Solid State Chemistry, v. 15, p. 1–8, 1975.

- [39] WANG, Y. P. et al. Electrical and magnetic properties of single-phased and highly resistive ferroelectromagnet *bifeo*₃ ceramic. *Journal of Physics D: Applied Physics*, v. 39, n. 10, p. 2019–2023, 2006.
- [40] CORPORATION, S. Energy Dispersive X-ray Fluorescence Spectrometer EDX 7000, EDX-8000. [S.l.]: Catálogo do equipamento, 2013.
- [41] FERRETTI, M. Princípios e aplicações de espectroscopia de fluorescência de raios-x (frx) com instrumentação portátil para estudo de bens culturais. *Revista CPC*, n. 7, p. 74–98, 2008.
- [42] LACERDA, L. G. Uso de técnicas termoanalíticas na caracterização da hidrólise enzimática parcial de amidos de matérias primas tropicais. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia de Alimentos) — Universidade Estadual de Ponta Grossa, Ponta Grossa, 2006.
- [43] PEREIRA, T. M. de M. Caracterização térmica (TG/DTG, DTA, DSC-fotovisual) de hormônios bioidênticos (estriol e estradiol). Dissertação (Mestrado em Ciências Farmacêuticas) — Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2013.
- [44] MARTINS, W. D. Wilhelm conrad roentgen e a descoberta dos raios-x. Revista de Clínica e Pesquisa Odontológica, v. 1, n. 3, p. 59–63, 2005.
- [45] CULLITY, B. D. Elements of X-ray diffraction. [S.l.]: Addison-Wesley, 1978. ISBN 0-201-01174-3.
- [46] SASAKI, J. *O método de Rietveld*. Disponível em: http://www.raiosx.ufc.br/site/?p=797 Acessado em 10-02-2016>.
- [47] MALISKA, A. M. Microscopia Eletrônica de Varredura. Universidade Federal de Santa Catarina: Apostila.
- [48] TESCAN. Microscópio eletrônico de varredura-MIRA3. [S.l.]: Catálogo do equipamento.

- [49] SAMPAIO, L. C. et al. Técnicas de magnetometria. Revista Brasileira de Ensino de Física, v. 22, n. 3, p. 406–410, 2000.
- [50] SOARES, J. M. Micromagnetismo e Transporte Eletrônico em Materiais Magnéticos Nanocristalinos. Dissertação (Doutorado em física) — Universidade Federal do Rio Grande do Norte, 2004.
- [51] MARTINHO, J. M. G. Espectroscopia de Absorção no Ultravioleta e Visível. [S.1.]: Técnicas experimentais, 1994.
- [52] LUZ, R. A. de S. Imobilização de Nanotubos de Carbono, Ftalocianina de Cobalto (II) e Quitosana em Filmes Nanoestruturados: Efeito da Organização Supramolecular. Dissertação (Mestrado em Química) — Universidade Federal do Piauí, 2010.
- [53] RODRIGUES, A. D. G.; GALZERANI, J. C. Espectroscopias de infravermelho, raman e de fotoluminescência: potencialidades e complementaridades. *Revista Brasileira* de Ensino de Física, v. 34, n. 4, p. 4309, 2012.
- [54] GAVELáN, R. N. B. Estudo das propriedades estruturais através de espectroscopia Raman de amostras de grafite de poucas camadas (GPC) obtidas por clivagem mecânica.
 Dissertação (Mestrado em Física) — Universidade Federal de São Carlos, 2011.
- [55] KOTHAI, V.; RANJAN, R. Synthesis of bifeo₃ by carbonate precipitation. Bull. Mater. Sci., v. 35, n. 2, p. 157–161, 2012.
- [56] DU, Y. Multiferroic transition metal oxides: structural, magnetic, ferroelectric, and thermal properties. Dissertação (Doutorado de Filosofia) — University of Wollongong, 2011.
- [57] LI, G. S. et al. Preparation and magnetization of hematite nanocrystals with amorphous iron oxide layers by hydrothermal conditions. *Materials Research Bulletin*, v. 37, p. 949–955, 2002.

[58] JACKSON, M.; MOSKOWITZ, B.; BOWLES, J. The Magnetite Verwey Transition (Part A). [S.l.]: The IRM Quartely, 2011. v. 20.