



UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO NORTE  
INSTITUTO DE QUÍMICA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

**DISSERTAÇÃO DE MESTRADO**

**ESTUDO DAS PROPRIEDADES MAGNÉTICAS DA PEROVSKITA  
MISTA DE FERRO E MANGANÊS.**

**IRIELSON CARNEIRO DE LIMA**

**Orientador: Prof. Dr. ADEMIR OLIVEIRA DA SILVA**

**Co-Orientador: Prof. Dr. JOÃO BOSCO LUCENA DE  
OLIVEIRA**

Natal, RN

**JANEIRO/2018**

**IRIELSON CARNEIRO DE LIMA**

**ESTUDO DAS PROPRIEDADES MAGNÉTICAS DA PEROVSKITA  
MISTA DE FERRO E MANGANÊS.**

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal do Rio Grande do Norte, como parte dos requisitos necessários para obtenção do título de Mestre em Química.

Orientador: Prof. Dr. Ademir Oliveira da Silva.

Co-Orientador: Prof. Dr. João Bosco Lucena de Oliveira

Natal, RN

**JANEIRO/2018**

### Catálogo de Publicação na Fonte.

Lima, Irielson Carneiro de.

Estudo das propriedades da perovskita mista de ferro e  
manganês / Irielson Carneiro de Lima. - 2018.

51 f.: il.

Dissertação (mestrado) - Universidade Federal do Rio Grande do  
Norte, Instituto de Química, Programa de Pós-Graduação em Química.  
Natal, RN, 2018.

Orientador: Prof. Dr. Ademir Oliveira da Silva.

Coorientador: Prof. Dr. João Bosco Lucena de Oliveira.

1. Perovskita - Dissertação. 2. Superparamagnetismo -  
Dissertação. 3. combustão - Dissertação. I. Silva, Ademir  
Oliveira da. II. Oliveira, João Bosco Lucena de. III. Título.

RN/UF/BCZM

CDU 549.641

## **Estudo das Propriedades magnéticas da perovskita de ferro e manganês.**

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal do Rio Grande do Norte, como parte dos requisitos necessários para obtenção do título de Mestre em Química, sob a orientação do Prof. Dr. Ademir Oliveira da Silva.

Defesa de Mestrado apresentada e aprovada em \_\_\_/\_\_\_/\_\_\_, pela seguinte Banca Examinadora:

---

Prof. Dr. Ademir Oliveira da Silva

Presidente (Orientador)

Universidade Federal do Rio Grande do Norte - UFRN

---

Dra. Maria de Fátima Vitória de Moura Silva

Membro da banca - Examinadora

Universidade Federal do Rio Grande do Norte - UFRN

---

Prof. Dr. Jarley Fagner Silva do Nascimento

Membro da banca - Examinadora

Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Rio Grande do Norte – IFRN

## **DEDICATÓRIA**

*“Dedico este trabalho à minha família, pelo amor, incentivo e apoio constantes. Em especial aos meus pais, Maria das Neves Carneiro de Lima e Manoel Cardoso de Lima, por todo amor, dedicação empreendidos em mim, as minhas filhas Ingrid Silva de Lima e Iasmin de Sousa Lima e minha esposa Wadna Carla Fortunato de Sousa por compreenderem a ausência e por torcerem sempre pelo meu sucesso”.*

## **AGRADECIMENTOS**

- Agradeço Deus, o Grande conhecedor de tudo, a quem tudo devo.
- À Universidade Federal do Rio Grande do Norte- UFRN.
- Ao Programa de Pós-Graduação em Química-PPgQ-UFRN.
- Ao Laboratório de Espectroscopia Eletrônica de Compostos de Coordenação e Materiais Inorgânicos.
- Ao Laboratório de Peneiras Moleculares (LabPemol)
- Ao Laboratório de Materiais Multifuncionais e Experimentação Numérica LAMMEN.
- Ao Professor Ademir Oliveira da Silva e o Professor João Bosco Lucena de Oliveira pelas orientações nesse trabalho.
- A todos meus colegas de Laboratório pelos ensinamentos e ajuda ao longo dessa jornada.
- Ao professores Carlos Chesman de Araújo Feitosa e Ubiratan Correia Silva
- A CAPES pela concessão da bolsa de estudos.
- A todos que, de alguma forma contribuíram para a realização deste trabalho.

## RESUMO

A contínua e crescente demanda por dispositivos eletroeletrônicos, com alto desempenho, maior versatilidade e miniaturizados tem acentuado o interesse no estudo e no desenvolvimento de novos materiais. Nesse cenário, cerâmicas com propriedades magnéticas têm despontado como campo de grande interesse e novos estudos estão sendo desenvolvidos com o intuito de melhorar e conhecer as propriedades desses materiais. Neste trabalho o óxido misto de ferro e manganês ( $\text{MnFeO}_3$ ) foi sintetizado pelo método de combustão, tratada em diferentes temperaturas ( $500^\circ\text{C}$ ,  $750^\circ\text{C}$  e  $900^\circ\text{C}$ ) e caracterizado por Difração de raios-X associada ao método Rietveld (DRX-Rietveld) e Fluorescência de Raios-X (FRX), Microscopia Eletrônica de varredura (MEV) enquanto que as propriedades magnéticas foram estudadas através de Magnometria de Amostra Vibrante (MAV) e Ressonância Paramagnética Eletrônica (RPE). A análise dos difratogramas de DRX-Rietveld mostrou que na amostra tratada a  $500^\circ\text{C}$  ocorreu formação de misturas de óxidos, obtendo o  $\text{FeMnO}_3$  como 64% do material resultante com estrutura cúbica. Já nas amostras tratadas termicamente a 750 e  $900^\circ\text{C}$  foi observado a formação de  $\text{FeMnO}_3$  com impurezas de óxido de ferro III. A análise da microscopia eletrônica de varredura (MEV) exibiu a cristalinidade da forma cúbica para o material e a estequiometria da reação foi investigada através de Fluorescência de raios-X. O paramagnetismo foi investigado por análise de EPR e mostrou um sinal largo na região de 0,3 teslas. O cálculo do fator g para as três amostras apresentou valores próximo a dois, que é próximo ao valor teórico para um elétron livre, confirmando assim, o paramagnetismo. A curva de magnetização em função do campo aplicado ( $\vec{M}$  x  $\vec{H}$ ) obtida pela técnica do MAV exhibe valores de magnetização de um material considerado mole.

Palavras-Chave: Perovskita, Superparamagnetismo, Combustão.

## ABSTRACT

The continued and growing demand for high-performance, more versatile and miniaturized electronic devices has increased interest in the study and development of new materials. In that sense ceramic with magnetic properties has emerged as a field of great interest and new studies are developed every day. In this work the mixed perovskite of iron and manganese ( $\text{MnFeO}_3$ ) was synthesized by the combustion method, sintered at different temperatures ( $500^\circ\text{C}$ ,  $750^\circ\text{C}$  and  $900^\circ\text{C}$ ) and characterized by X-ray diffraction associated with the Rietveld method (DRX-Rietveld) and X-Ray Fluorescence (FRX), while its magnetic properties were studied by Vibrating Sample Magnetometry (VSM) and Electronic Paramagnetic Resonance (EPR). Analysis of the DRX-Rietveld spectra showed that in the sample sintered at  $500^\circ$ , formation of oxide mixtures occurred while only 64% of the material was transformed into  $\text{FeMnO}_3$  of cubic structure, whereas in the sintered samples at  $750$  and  $900^\circ$  the formation almost that absolute of  $\text{FeMnO}_3$  with a small excess of iron oxide III, attributed to an experimental error. The X-ray fluorescence confirms the XRD information, showing the percentages of oxides formed, proving the stoichiometry of the reaction. Paramagnetism was investigated by EPR analysis and showed a wide signal in the region of 0.3 teslas, the calculation of the factor  $g$  for the three samples shows values close to two, being close to the theoretical value for a free electron confirming the paramagnetism. The magnetization curve as a function of the applied field ( $\vec{M}$  x  $\vec{H}$ ) obtained by the VSM technique shows values of magnetization of material considered soft, including the sample sintered at  $750^\circ\text{C}$  shows results for a superparamagnetic material.

**Keywords: perovskite, superparamagnetism, combustion.**



## LISTA DE SÍMBOLOS E ABREVIATURAS

$\Sigma$	Somatório
$^{\circ}\text{C}$	Graus Celsius
$\mu$	Permeabilidade magnética
$\mu_0$	Permeabilidade magnética no vácuo
$\mu_B$	Magnéton de Bohr
$\mu_i$	Dipolo magnético
$\mu\text{m}$	Micrômetro
$\text{Å}$	Ângstron
a, b e c	Parâmetros de Redes
$\text{ABO}_3$	Estrutura da Perovskita
B	Campo magnético
cos	Cosseno
D	Diâmetro ou tamanho do cristalito
d	Distância
DRX	Difração de Raios – X
e	Carga do elétron
emu /g	Abreviatura de Unidade magnética
EPR	Ressonância Paramagnética Eletrônica
FRX	Fluorescência de Raios – X
Fator g	Fator Lánder
G	Gauss
g	Gramas
h	Constante de Planck
Hc	Campo coercitivo
hkl	Índices de Miller
K	Constante da equação de Scherrer
Oe	Oersted–unidade de intensidade de campo magnético
M	Magnetização
m	Massa
MAV	Magnometria de Amostra Vibrante
Mesh	Abertura da peneira

mm	Milímetro
Mr	Magnetização remanescente
Ms	Magnetização de saturação
nm	Nanômetro
PFM	Perovskita mista de Ferro e Manganês
Pm3m	Grupo espacial da perovskita
sen	Seno
cos	Cosseno
T	Tesla
TC	Temperatura crítica
v	Volume
V	Volt
VSM	Vibrating Sample magnetometry
$\alpha, \beta$ e $\gamma$	Parâmetro de Rede da célula unitária
$\theta$	Ângulo
$\lambda$	Comprimento de onda

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Célula unitária perovskita ideal.....	16
Figura 2 - Desdobramento do campo cristalino.....	20
Figura 3- Fluxograma dos procedimentos da reação de combustão do $\text{FeMnO}_3$ .....	23
Figura 4 - Esquema de um difratômetro de Raios – X.....	25
Figura 5- Magnetômetro de Amostra Vibrante.....	29
Figura 6 - Curva de Histerese.....	30
Figura 7 - Padrão de difração de Raios-X das amostras de $\text{FeMnO}_3$ tratadas a diferentes temperaturas. ....	31
Figura 8- Imagens de MEV obtidas das amostras.....	38
Figura 9- espectro de EPR para amostra tratada a $500^\circ\text{C}$ .....	37
Figura 10- espectro de EPR para amostra tratada a $750^\circ\text{C}$ .....	37
Figura 11- espectro de EPR para amostra tratada a $900^\circ\text{C}$ .....	37
Figura 12- MAV da amostra tratada a $500^\circ\text{C}$ .....	42
Figura 13- MAV da amostra tratada $750^\circ\text{C}$ .....	43
Figura 14- MAV da amostra tratada a $900^\circ\text{C}$ .....	43

## **LISTA DE TABELAS**

Tabela 1 Parâmetros do refinamento.....	35
Tabela 2 Tamanho do cristalito.....	36
Tabela 3 Porcentagem dos elementos na amostras. ....	36
Tabela 4 Massa molar dos óxidos. ....	37
Tabela 5 Resultados do MAV.....	43

## **LISTA DE EQUAÇÕES**

Equação 1.....	23
Equação 2.....	23
Equação 3.....	23
Equação 4.....	23
Equação 5.....	25
Equação 6.....	27
Equação 7.....	27
Equação 8.....	31

## SUMÁRIO

DEDICATÓRIA .....	5
AGRADECIMENTOS .....	6
1 INTRODUÇÃO.....	13
2 OBJETIVOS .....	15
2.1 OBJETIVOGERAL. ....	15
2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	15
3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	16
3.1 Óxidos com estrutura do tipo perovskita.....	16
3.2 Óxido de ferro e manganês III – $\text{FeMnO}_3$ .....	17
3.3 MAGNETISMO EM FERRITAS .....	18
3.4 Materiais Magnéticos. ....	20
3.5 Magnetismo em composto de Ferro III. ....	21
3.6 Síntese de combustão. ....	22
4 MATERIAIS E MÉTODOS. ....	23
4.1 Procedimentos .....	23
4.2 Caracterização das amostras.....	24
4.2.1 Difração de raios X. ....	24
4.2.2 O Difratorômetro .....	24
4.2.3 Método Rietveld.....	26
4.2.4 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	27
4.2.5 Fluorescência de Raios X.....	28
4.2.6 Ressonância paramagnética Eletrônica (RPE). ....	28
4.2.7 Magnetização de Amostra Vibrante (MAV).....	29
5 RESULTADOS E DISCUSSÕES .....	31
5.1 Difratomia de Raios-X para a mostra de OFM.....	31
5.2 Refinamento Rietveld aplicado a perovskita de Ferro e Manganês. ....	32
5.3 Florescência de Raios – X para amostra de perovskita mista de ferro e manganês. ...	33
5.4 Resultados do MEV .....	34
5.5 Ressonância Paramagnética Eletrônica (RPE).....	35

5.6	Magnometria de Amostra Vibrante (VSM).....	38
6	Conclusão.....	42
	Referências.....	43
	Apêndice A.....	48

## 1 INTRODUÇÃO.

Uma área muito promissora e atraente para o desenvolvimento científico e tecnológico é a nanociência. Essa área estuda materiais que varia o tamanho entre 1 e 100 nm. Partículas desse tamanho geralmente apresentam propriedades diferentes dos materiais de tamanhos macroscópicos e essas propriedades pode ser interessante para indústria dentre as quais podem-se destacar as áreas eletroeletrônica, geração de energia, médicas e farmacêuticas<sup>1,2</sup>.

A necessidade de se produzir material com maior eficiência e preservando a estética justifica o estudo de novos materiais e suas propriedades. Sendo assim, cerâmicas com tamanhos na ordem de nanômetros. Nanocerâmicas vêm sendo estudadas para serem usadas nas mais diversas aplicações. As propriedades geralmente estudadas nesses materiais são: elétrica, magnéticas, químicas, ópticas e térmicas<sup>1</sup>. Além de natureza e tamanho do átomo, estrutura e defeitos nos cristais e posição atômica que podem influenciar as propriedades desses materiais<sup>1</sup>. Com isso, a identificação e o estudo das propriedades de novos materiais poderão ser usados para dar maior eficiência a processos e equipamentos que tenham em sua composição esses materiais.

Outro fator que pode influenciar nas propriedades dos compostos é seu método de síntese. Por isso, os estudos sobre esses materiais devem levar em conta o método de síntese e ainda levar em consideração o método mais simples, rápido, barato e que permita uma alta precisão em poder ser repetido e alcançar os mesmos resultados. Diversos métodos estão sendo aplicados para a fabricação de cerâmicas magnéticas, dentre eles destacamos os métodos Pechini, método de precipitação, método de moagem dos pós e o método de combustão. O método de combustão é um método simples, pois não apresenta muitas etapas nem precisa de aparelhos sofisticados, além disso, é auto-sustentável após o início da reação e alcançam elevadas temperaturas com liberação de gases, o que garante a cristalização e formação de pós e alto grau de pureza nos produtos<sup>3</sup>.

O  $\text{FeMnO}_3$ , também chamado de maganoferrite , tem sido aplicado como: material superparamagnético, em oxidação catalítica, em sensores, em supercondensadores, como ânodo de alto desempenho e em estudos biológicos. Ele se cristaliza em estrutura do tipo perovskita em que o ferro e o Manganês assumem aleatoriamente as posições 8a e 24d da estrutura cúbica de grupo espacial Ia3.

As propriedades do tipo perovskita  $\text{FeMnO}_3$  são bastante características. É relatado ser ferrimagnético à temperatura ambiente seguido de um antiferromagnético ordenando abaixo de 36 K<sup>3,4</sup>. O ferrimagnetismo também foi relatado com TC ~ 40 K e foi atribuído ao acoplamento antiferromagnético entre os momentos desiguais de Fe e Mn com um momento líquido de 2,8  $\mu\text{B}$  por unidade de fórmula. Tendo em mente isso, consideramos que valeria a pena olhar para a propriedade magnética cuidadosamente.

Devido a tudo isso, é justificada a realização de trabalhos que estude alternativas de rotas para boa eficiência em produção desse composto como também, estudo das propriedades para a melhor aplicação desse material.

Nesse trabalho o óxido misto de ferro e manganês ( $\text{FeMnO}_3$ ) foi sintetizado pelo método de combustão usando a uréia como combustível. A uréia é um bom combustível na reação de combustão, porque durante o processo forma uma grande quantidade de gases favorecendo a cristalinidade, homogeneidade de pós e quantidades menores de aglomerados e o menor tamanho de partículas. A uréia por ter menor valência do que a glicina apresenta temperatura de reação mais baixa, sendo assim mais apropriada para preparação de cerâmicas. Além disso, ela é de fácil aquisição e barata em relação aos demais.

A caracterização foi feita pelas técnicas de Difração de Raios -X (DRX), Fluorescência de Raios - X (FRX) e Microscopia eletrônica de varredura (MEV) para identificação das fases e refinamento da estrutura cristalina pelo método Rietveld. O tamanho do cristal também foi obtido por DRX e comparado com o MEV. A ressonância paramagnética eletrônica (RPE) foi utilizada para investigar a formação de íons paramagnéticos e a magnetização de amostra vibrante (MAV) foi usada para investigar o comportamento magnético dos pós.



## **2 OBJETIVOS**

### **2.1 OBJETIVOGERAL.**

- Sintetizar o óxido de ferro e manganês com estrutura de perovskita através do método de combustão usando uréia como combustível.

### **2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS.**

- Avaliar o efeito da temperatura sobre as propriedades morfológicas e magnéticas das amostras;
- Avaliar a eficiência do método de síntese por combustão na formação de  $\text{FeMnO}_3$

### 3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.

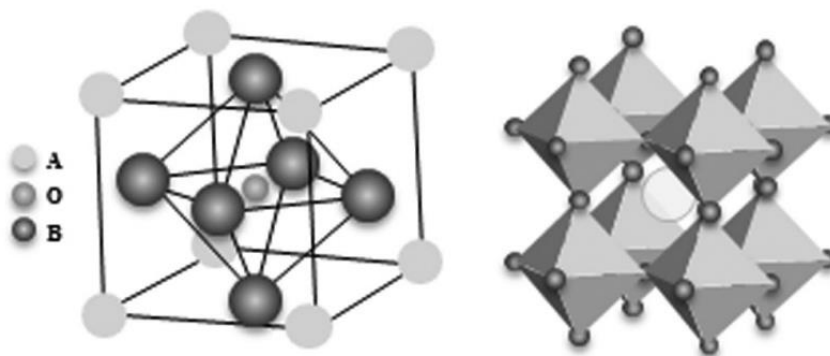
#### 3.1 Óxidos com estrutura do tipo perovskita

Os óxidos com estrutura perovskita são uma família de materiais cerâmicos que tem a fórmula estrutural  $ABO_3$ . Na natureza foi primeiro encontrado como titanato de cálcio ( $CaTiO_3$ )<sup>5</sup>, foi descoberto por Gustav Rouse em 1839 e batizada em homenagem ao mineralogista russo Count Lev Alexevich Von Perovski<sup>6</sup> daí o nome Perovskita. Esse material tem uma variedade grande de aplicação devido as suas propriedades Físicas e químicas especialmente propriedades elétricas, magnéticas, óticas e catalíticas<sup>7</sup>.

Muitos materiais de alto valor tecnológico, como componentes eletrônicos, apresentam a estrutura da perovskita  $ABO_3$ . Esse é um material promissor para a nova geração de células solares, LEDs e memórias RAM. Nesse material os elementos que ocupam o sítio A e o B são elementos metálicos do grupo de transição enquanto que o O representa o átomo de oxigênio, ou seja, estas são óxidos mistos de metais de transição. Muitas perovskitas são cúbicas e são denominadas perovskitas ideais outras são estruturas deformadas ou distorcidas que podem apresentar forma tetragonal, ortorrômbica ou romboédrica.

A estrutura ideal da perovskita, **Figura 1**, possui um cátion grande, comparável ao tamanho do ânion, e um cátion menor. O cátion pequeno situa-se no centro de um cubo, cujos vértices são ocupados pelos cátions maiores e cujos centros das faces são ocupados pelos ânions.

**Figura 1 - Célula unitária perovskita ideal.**



Fonte: Santos, 2010

Embora apresentem idealmente simetria cúbica, a diferença entre os tamanhos dos cátions nos sítios da perovskita podem distorcer a rede, provocando uma redução da simetria do sistema. Como o cristal ideal é entendido como vários íons ou átomos dispostos numa região do espaço de forma periódica, o cristal não perfeito pode conter impurezas e imperfeições na sua rede, as quais não podem ser desprezadas. Por que, elas são responsáveis por muitas propriedades físicas importantes, cujo entendimento é essencial para o melhor aproveitamento do material.

Os defeitos são classificados como: Pontual, quando for apenas uma vacância; Linear, quando segue por uma dimensão; planar, quando estiver presente em duas dimensões e volumétrico ou poro, quando estiver presente nas três dimensões. Em óxidos do tipo perovskita é comum ser encontrado vacâncias, esse defeito pontual é responsável por distorções na rede cristalina, alterando a distribuição de cargas dentro da célula unitária, fazendo aparecer assim, dipolos magnéticos<sup>8</sup>.

### **3.2 Óxido de ferro e manganês III – FeMnO<sub>3</sub>.**

O óxido de ferro e manganês pode ser encontrado na natureza na forma do mineral bixbyite e de perovskita. As propriedades da perovskita desse material são bastante curiosas. É relatado ser ferrimagnético à temperatura ambiente seguido de um antiferromagnético ordenando abaixo de 36 K<sup>3,4</sup>. O ferrimagnetismo também foi relatado com TC ~ 40 K e foi atribuído ao acoplamento antiferromagnético entre os momentos desiguais de Fe e Mn com um momento líquido de 2,8  $\mu\text{B}$  por unidade de fórmula.

Esse composto tem importante aplicação em sistemas mistos, tais como, materiais superparamagnéticos, oxidação catalítica, termistores (NTC), dentre outras. Ele também é interessante porque o manganês é geralmente encontrado no minério de ferro, então, a incorporação de manganês influencia nas propriedades metalúrgicas<sup>4</sup>. O resultado é que essas propriedades podem ser ajustadas de modo a melhor se adequar à aplicação desejada, por exemplo, em energia fotovoltaica, LEDs e telas, mas também na construção de eletroímãs supercondutores, transformadores de alta tensão, geladeiras magnéticas, sensores de campo magnético, catálise ou memórias RAM capazes de guardar trits, em vez de bits<sup>9</sup>.

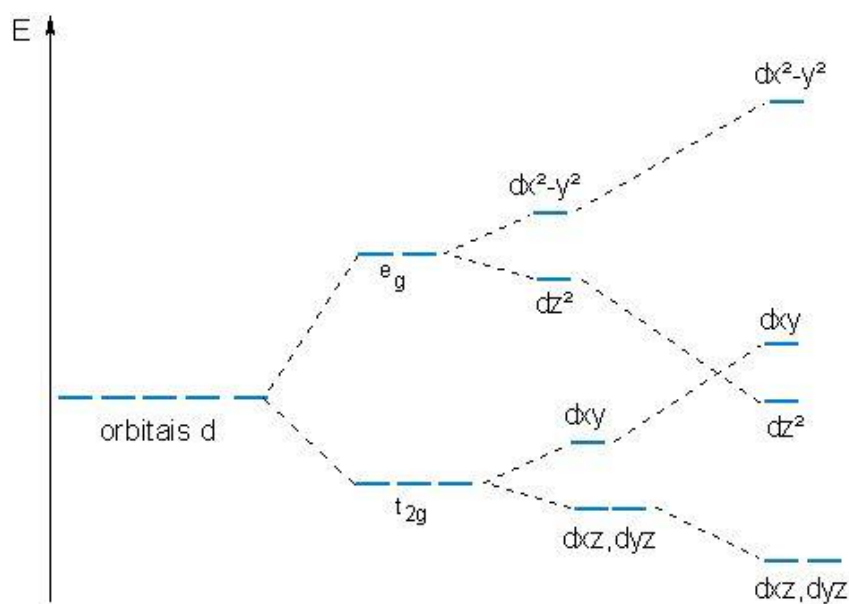
### 3.3 MAGNETISMO EM FERRITAS

A teoria do campo cristalino (TCC) prever que metal do grupo  $d$ , quando em um campo eletrostático (campo cristalino), tem a energias de seus orbitais  $d$  separadas (desdobradas), devido à posição espacial dos ligantes. A TCC é um modelo eletrostático que trata os elementos como cargas pontuais e não há qualquer interação covalente.

Para um campo octaédrico, há atração eletrostática entre os núcleos do metal e os elétrons dos ligantes, porém existe repulsão entre os elétrons dos ligantes e os elétrons nos orbitais do metal. Se o campo cristalino fosse esférico a energia dos ligantes teria os valores aumentado igualmente. Como os orbitais  $d_{z^2}$  e  $d_{x^2-y^2}$  apontam diretamente para os ligantes suas energias são aumentadas. Os ligantes apontam entre os orbitais atômicos  $d_{xy}$ ,  $d_{xz}$  e  $d_{yz}$ , então esses orbitais são estabilizados.

No campo tetraédrico nenhum ligante aponta diretamente para os orbitais  $d$ , porém os orbitais  $d_{xy}$ ,  $d_{xz}$  e  $d_{yz}$ , se aproximam mais, então para os compostos tetraédricos o desdobramento do campo cristalino é invertido em relação ao desdobramento do campo octaédrico. Na **Figura 2** é observado o desdobramento do campo cristalino para algumas orientações.

**Figura 2 - Desdobramento do Campo Cristalino.**



Fonte: [http://zeus.qui.ufmg.br/~quipad/ino/quad\\_plano.jpg](http://zeus.qui.ufmg.br/~quipad/ino/quad_plano.jpg)

Os materiais podem ser classificados de acordo com a sua interação com um campo magnético externo. Todos os materiais exibem características magnéticas, mas somente quando estão na presença de um campo magnético externo é que se pode classificá-los de acordo com os tipos de interação e alinhamento entre os seus momentos de dipolo magnéticos. Os principais tipos de comportamento magnético são o diamagnetismo, o paramagnetismo, o ferromagnetismo, antiferromagnetismo e o ferrimagnetismo<sup>10</sup>.

O diamagnetismo é uma forma de magnetismo que só persiste enquanto o campo está aplicado ao material. Materiais com essas características apresentam momento magnético nulo, porém quando são submetidos à ação de um campo magnético, seus átomos apresentam um momento magnético extremamente fraco, contrário ao campo aplicado. A susceptibilidade magnética dos diamagnéticos está compreendida na faixa entre  $(-10^{-6}$  a  $-10^{-5})$  e não varia com a temperatura<sup>11</sup>.

Muitos materiais podem apresentar o diamagnetismo, entre eles moléculas diatômicas, compostos orgânicos, gases inertes, além de vários sais e íons metálicos e não metálicos.

Os materiais paramagnéticos possuem dipolos magnéticos permanentes, mas não possuem magnetização, ou seja, os dipolos adjacentes não têm interação entre si e estão orientados ao acaso, na presença de um campo magnético externo alinham-se na direção e no sentido do campo aplicado<sup>11</sup>. Da mesma forma que o diamagnetismo, essa característica é uma forma de magnetismo muito fraca apresentando valores de susceptibilidade na faixa de  $(+10^{-5}$  a  $+10^{-3})$  e a susceptibilidade magnética desses materiais diminui com o aumento da temperatura.

Como exemplos de materiais paramagnéticos têm-se alguns gases diatômicos como  $O_2$  e  $NO$ , alguns metais de transição como cromo, terras raras e seus sais e óxidos.

Os materiais ferromagnéticos possuem dipolos magnéticos permanentes que interagem entre si, com alinhamento paralelo. A magnetização desaparece numa determinada temperatura, chamada temperatura Curie, onde os momentos de dipolo magnético estão aleatoriamente alinhados. Materiais com essa propriedade podem apresentar susceptibilidade magnética alta como  $10^6$ . Ferro, cobalto, níquel e gadolínio são os principais exemplos de materiais ferromagnéticos, algumas ligas de manganês também apresentam essas propriedades<sup>12</sup>.

O ferrimagnetismo é um fenômeno intimamente relacionado ao ferromagnetismo, porém diferentemente do ferromagnetismo, os materiais

ferrimagnéticos são compostos por íons distintos e que possuem dipolos permanentes e com um alinhamento antiparalelo e desigual. Nos sistemas ferrimagnéticos os íons de metais de transição fornecem momentos magnéticos, assim como átomos de metais de transição fazem no ferromagnetismo. Na presença de um campo magnético externo alinham-se na direção e sentidos do campo aplicado, desaparecendo na temperatura Curie. A susceptibilidade magnética para esses materiais é alta e se encontra na faixa de  $10^{-2}$  a  $10^6$ . Esse comportamento é característico de cerâmicas de alguns elementos como ferro III, manganês II, cobre II dentre outros íons<sup>13</sup>.

Materiais antiferromagnéticos possuem momentos de dipolo permanentes, mas não tem magnetização resultante devido ao alinhamento antiparalelo dos momentos de dipolo de seus íons. Na presença de um campo magnético externo alinham-se na direção e no sentido do campo aplicado com valores de susceptibilidade na faixa entre 0 a  $10^{-2}$ . Seu principal exemplo é o óxido de manganês II, porém outros compostos apresentam essa propriedade como: óxido de cobalto, óxido de cromo e cloreto de cobre.

Quando partículas pequenas o suficiente tiver um único domínio magnético, esse comportamento pode ser chamado de superparamagnetismo. Esse termo surge da analogia entre um único átomo paramagnético e o momento resultante de uma partícula nanométrica que surge do acoplamento ferromagnético de muitos spins atômicos dentro de um monodomínio<sup>14</sup>.

### **3.4 Materiais Magnéticos.**

Os primeiros registros de materiais magnéticos datam de aproximadamente três mil anos atrás. Os chineses já utilizavam as propriedades magnéticas de materiais para fabricar bússolas há dois milênios<sup>51</sup>. No início do século XIX Oersted descreveu a relação entre o magnetismo e a eletricidade. Ele observou que a direção de uma corrente elétrica em um fio mudava a orientação de uma bússola.

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

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

O magnetismo é uma propriedade de todos os materiais, ou seja, todos os materiais apresentam alguma propriedade magnética seja ele, sólido, líquido ou gás<sup>15</sup>.

A magnetização de um material pode ser dada pela **Equação 1**.

$$\vec{M} = \frac{1}{V} \sum \mu_i \quad \text{Equação 1}$$

Em que  $\vec{M}$  é a magnetização do material, V é o volume e  $\mu$  o momento de dipolo magnético.

A magnetização  $\vec{M}$  se relaciona com a indução  $\vec{B}$  e o campo magnético pela **Equação 2**.

$$\vec{B} = \mu_0 (\vec{H} + \vec{M}) \quad \text{Equação 2}$$

Em que  $\mu_0$  é a permeabilidade magnética no vácuo. O comportamento magnético de um material caracteriza a propriedade magnética em um campo aplicado.

A susceptibilidade magnética relaciona o campo aplicado a magnetização através da **Equação 3**.

$$\chi = \vec{M} / \vec{H} \quad \text{Equação 3}$$

O momento magnético  $\mu$  de um átomo ou íon isolado é dado pela Equação 4.

$$\mu = -g\mu_B J \quad \text{Equação 4}$$

Em que g é o fator de Landé,  $\mu_B$  é o magneto de Bohr de valor aproximado  $9,27 \times 10^{-24} \text{J.T}$ .

### 3.5 Magnetismo em composto de Ferro III.

O íon  $\text{Fe}^{3+}$  tem os orbitais 3d semipreenchidos com 5 elétrons que é quase sempre de baixo spin, isso faz que um elétron fique desemparelhado. O  $\text{Fe}^{3+}$  quando está ligado a compostos orgânicos demonstrou três sinais de em g: primeiro em 4,3; segundo em 2,4 e outro em 2,005.

Para  $g = 2,4$  é associado à ligação do ferro com composto orgânico em um estado de baixo spin. O  $g = 4,3$  é associado a algum composto ligado ao íon de baixa simetria o que é característico dos compostos orgânicos. Para o g com valor de 2,005 a associação feita com partículas supermagnéticas. O sinal próximo a 4,3 é característico de simetria ortorrômbica enquanto próximo a 2 é característico de estruturas cúbicas<sup>16</sup>.

### 3.6 Síntese de combustão.

A síntese de reação por combustão é um método relativamente simples, na preparação de uma variedade de cerâmicas avançadas, como catalisadores e nanomateriais<sup>15</sup>.

Esse método consiste em misturar os precursores dos cátions desejados em uma cápsula de porcelana com o combustível apropriado e levar a mistura a uma fonte externa de aquecimento até entrar em ignição<sup>17</sup>. Aqui se utiliza a química dos propelentes e explosivos para promover uma reação de uma mistura redox, contendo os íons metálicos de interesse como oxidantes e um combustível, como redutor. Dentre os combustíveis mais utilizados se destaca a uréia, hidrazina maleica, tetraformol, carboidrazina e glicina<sup>18</sup>.

A uréia é um bom combustível na reação por combustão, por que, durante o processo forma grande quantidade de gases, favorecendo a cristalinidade e homogeneidade dos pós em escala manométrica. Favorece ainda, menor formação de aglomerados se comparado com outros combustíveis e por ter somatório de valência menor que outros combustíveis, apresentam ponto de fusão mais baixo que estes, sendo ideal para a formação de cerâmicas<sup>19</sup>.

A estequiometria dos reagentes é calculada segundo a química dos propelentes, no qual usa a valência dos reagentes para se chegar à quantidade de combustível necessária. A reação de combustão é iniciada por uma fonte externa de energia que pode ser um aquecedor ou um forno tipo mufla.

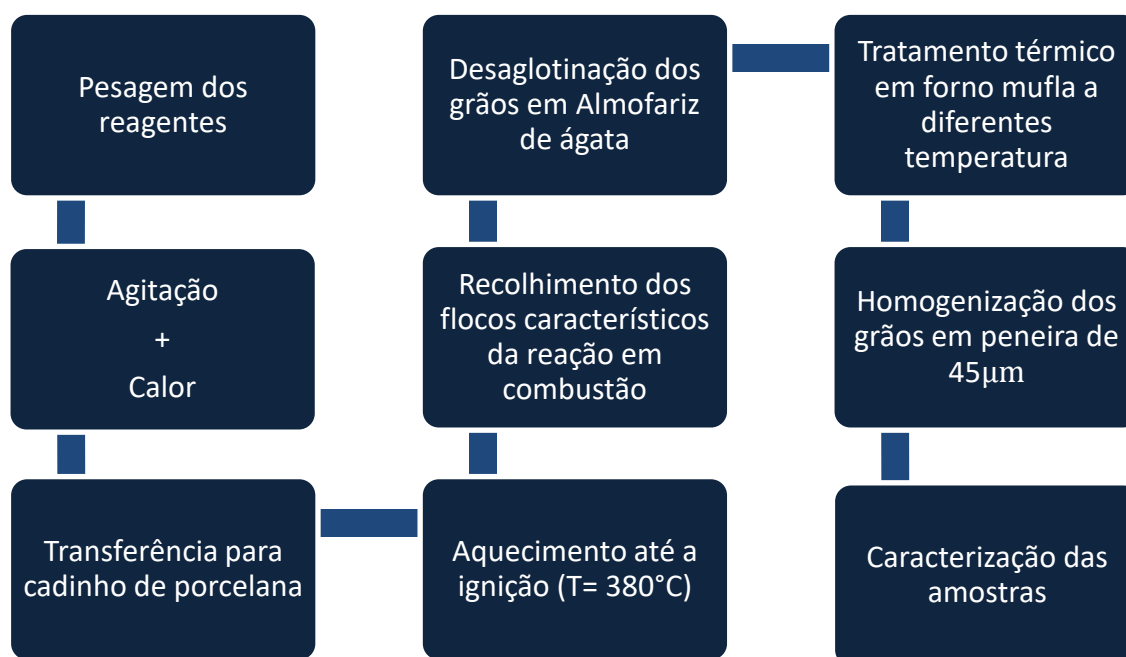


## 4 MATERIAIS E MÉTODOS.

### 4.1 Procedimentos

A síntese do óxido desejado pelo método de combustão foi feita seguindo o fluxograma da **Figura 3**.

**Figura 3 - Fluxograma dos procedimentos da reação de combustão do  $\text{FeMnO}_3$ .**



Os pós-cerâmicos de  $\text{FeMnO}_3$  foram sintetizados a partir dos nitratos de ferro nona hidratados e nitrato de manganês tetra hidratados, usando-se como combustível redutor a uréia. As especificações dos reagentes são mostradas na tabela do **Apêndice B**. Os reagentes foram levados a uma balança de precisão para aferição das massas segundo os cálculos estequiométricos. Em seguida, a mistura foi levada a um cadinho cerâmico e aquecida com taxa de 2 graus por minutos com agitação constante. Após a desidratação obteve-se um material homogêneo que foi levado ao forno tipo mufla com uma taxa de aquecimento de 2 graus por minutos até a ignição. Os produtos da reação foram resfriados na mesma taxa do aquecimento e posteriormente os flocos, característicos da reação de combustão, foram recolhidos e pulverizados em grau e pistilo de ágata. Depois da homogeneização do material, os pós foram tratados nas

temperaturas (500°C, 750°C e 900°C) por período de duas horas com taxa de aquecimento de 20 graus por minutos sendo posteriormente mandados para análises.

## 4.2 Caracterização das amostras.

### 4.2.1 Difração de raios X.

A descoberta dos raios X, data do final do século XIX pelo Físico Wilhelm Conrad Röntgen ao estudar tubos catódicos. Porém, o estudo em cristais só se deu em 1912 com Laue. Ele percebeu que os Raios X tinha comprimento de onda de mesma ordem de grandeza dos espaçamentos atômicos. Logo um cristal serviria como uma grade ideal de difração dos Raios X <sup>20</sup>.

Grande parte do conhecimento que se tem sobre as estruturas cristalinas vem da utilização da técnica de difração de Raios X. Dela tiram-se informações detalhadas de dimensões, presença de defeitos e orientações das redes cristalinas. O uso dos Raios X no estudo de cristais vem do fato de essa radiação ter comprimento de onda próximo aos valores de distância interplanares.

Então, quando um feixe de Raios X incide sobre um material sólido, uma fração desse feixe será dispersa em todas as direções pelos elétrons que estão associados a cada átomo ou íon que se encontra na trajetória do feixe. Para que haja difração é necessário obedecer à lei de Bragg, Equação 6.

$$n\lambda = 2d \sin\theta \quad \text{Equação 6}$$

A lei de Bragg faz a relação entre o ângulo do feixe difratado, o comprimento de onda  $\lambda$  e a distância interplanar  $d_{hkl}$ . O tamanho do cristalito pode ser calculado através da equação de Scherrer, equação 7.

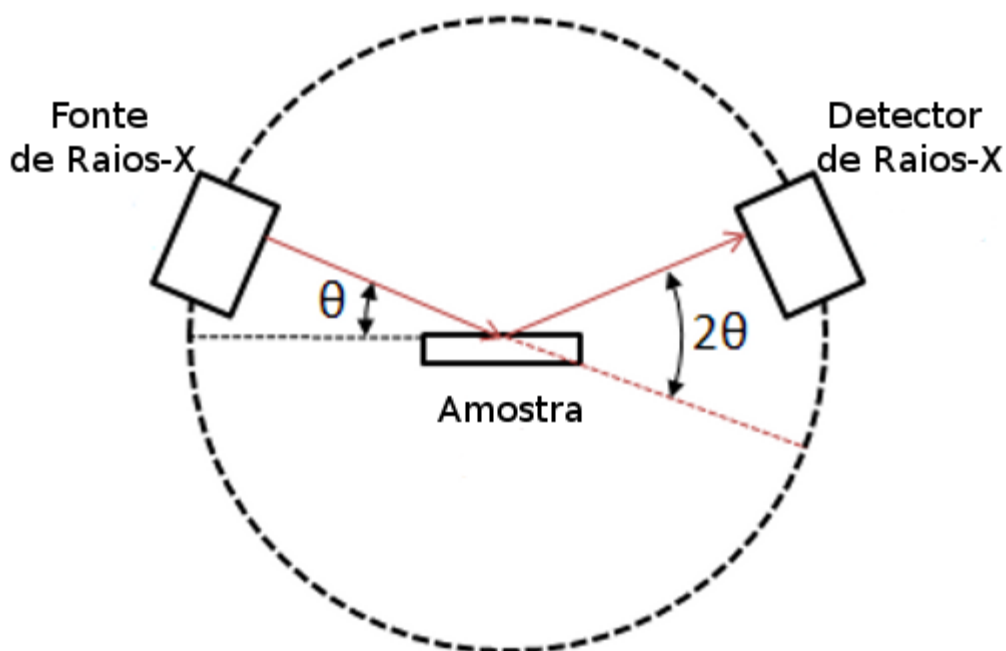
$$D_{hkl} = \frac{K\lambda}{\beta \cos(\theta)} \quad \text{Equação 7}$$

Onde  $D_{hkl}$  é o diâmetro médio dos cristalitos admitindo forma esférica, e  $\lambda$  é o comprimento de onda dos Raios-X,  $\theta_{hkl}$  é o ângulo do pico de difração e  $\beta$  é o fator de correção de Warren de valor 0,94

### 4.2.2 O Difrátometro

O difratômetro é o aparelho usado para detectar os ângulos nos quais ocorre a difração nas amostras. Na figura 4 é possível observar um esquema de funcionamento de um difratômetro de Raios – X.

**Figura 4** - Esquema de um difratômetro de Raios – X



Fonte: <http://sites.ifi.unicamp.br/lfmoderna/files/2014/09/xrd.png>

Uma amostra é posicionada entre a fonte de Raios X e o contador, esses dois últimos estão montados sobre uma plataforma móvel de forma que seja possível o movimento em um ângulo de  $2\theta$ . Colimadores são posicionados na trajetória do feixe para garantir um feixe focado e bem definido. A utilização de filtro garante um feixe praticamente monocromático.

Na medida em que o conjunto se move com velocidade constante ao redor de  $2\theta$ , um registrador plota automaticamente a intensidade do feixe difratado. O ângulo de difração é obtido experimentalmente. Os picos de alta intensidade são produzidos quando a equação de Bragg é satisfeita por algum conjunto de planos cristalográficos.

Para determinar as fases presentes nas amostras, foi utilizado um difratômetro de Raios-X Shimadzu XRD 6000, com uma fonte de radiação  $\text{CuK}\alpha$  de  $1,5418 \text{ \AA}$ , tensão de 30 kV e corrente de 20 mA. Sistema de filtragem: monocromador secundário de grafite curvo. Os difratogramas foram obtidos na faixa de  $2\theta$  de 10 a 70 graus em modo contínuo a  $0,2^\circ/\text{min}$ .

A partir dos dados de difração de raios-X utilizou-se o método de Rietveld para determinação do tamanho de cristalito, microdeformação da rede e parâmetro da cela unitária.

#### 4.2.2.1 A identificação qualitativa das fases.

Os gráficos foram gerados usando o programa originPro 8 e na análise qualitativa foi usado o programa HighScore Plus. Essa análise é feita pelo método de comparação entre os dados experimentais e os padrões de referência disponíveis em bancos de dados Cristalográficos de difração de Raios X. Esses bancos de dados contêm informações cristalográficas, tais como distâncias interplanares e intensidades difratadas normalizadas para vários planos  $hkl$ , além de propriedades físicas e do fato que são atualizadas constantemente.

A identificação das fases e estruturas cristalinas da amostra foi obtida utilizando as posições e as intensidades dos picos de difração observados e comparando com dados fornecidos pelas fichas de referências do JCPDS (Joint Committee on Powder Diffraction Standards) contidas na base de dados do ICDD (International Center for Diffraction Data) versão 2003, permitindo uma correta identificação das fases cristalinas contidas nos materiais analisados.

#### 4.2.2.2 Identificação quantitativa das fases.

Conhecendo-se o conjunto de picos que forma as fases presente na amostra faz-se a relação entre as proporções das fases. Para isso alguns métodos foram desenvolvidos, tais como método de adição, método do padrão interno, curva de calibração e método Rietveld. Esses métodos permitem conhecer as quantidades das fases nas amostras.

#### 4.2.3 Método Rietveld.

O método desenvolvido por Hugo Rietveld aplicado a difração de Raios X tem a característica de minimizar as diferenças entre o difratograma calculado e o experimental através dos métodos dos mínimos quadrados e permite o cálculo quantitativo das fases<sup>21</sup>.

O refinamento consiste em ajustar os parâmetros utilizados para se fazer os padrões calculados a fim de que seja o mais próximo do experimental. Assim cada ponto observado no espectro experimental é calculado uma intensidade  $y_i$  que é comparado com outra intensidade teórica  $y_{oi}$ <sup>22</sup>. Então qualquer alteração nos parâmetros causa alterações tanto na intensidade quanto na forma dos picos. O método Rietveld procura minimizar a soma do quadrado da diferença entre a intensidade observada e a calculada ( $\epsilon_i = y_i - y_{oi}$ ).

Existem dois tipos de Parâmetros que devem ser refinados, os específicos e os globais. Os globais se relacionam com o aparelho e os específicos com a amostra<sup>16</sup>. No **Apêndice A** é exibido a tabela de ajustamento dos parâmetros de refinamento.

Durante o refinamento, alguns parâmetros devem ser observados para saber se o refinamento está indo na direção certa. O parâmetro  $R_w$  deve estar diminuindo durante todo refinamento e no final ele deve estar constante. Se  $R_w$  estiver aumentando é porque alguns parâmetros estão divergindo e os parâmetros estão se afastando dos valores reais. O parâmetro  $R_{exp}$  é o valor esperado estatisticamente para  $R_w$ . O parâmetro  $S = R_{wp}/R_{exp}$  deve estar próximo de 1 ao final do refinamento. Isso indica que nada mais pode ser melhorado, pois  $R_w$  já chegou ao limite que pode ser esperado para aquele difratograma. O parâmetro  $R_B$  é responsável por avaliar a qualidade do modelo estrutural escolhido<sup>22</sup>.

Para que o refinamento seja considerado satisfatório a linha que representa os resultados experimentais deve se sobrepuser a linha que representa os resultados calculados e a linha que representa a diferença de ser próximo a uma reta.

Para fazer o tratamento matemático (refinamento), existe uma variedade de software disponível no mercado, dentre eles, podemos destacar o Fullprof, DBWS, GSAS, Rietan e Maud. Neste trabalho foi utilizado o programa Maud, versão 2.044, para análise de refinamento Rietveld. O Maud foi desenvolvido por pesquisadores da Universidade da Califórnia em Berkeley e pode ser baixado gratuitamente no site <http://www.ing.unitn.it/~maud/><sup>17</sup>.

A qualidade do refinamento é aferida por fatores estatísticos que são acompanhados durante os cálculos esses fatores indicarão se o refinamento está satisfatório. Os dois fatores acompanhados no programa Maud são:  $R_{wp}$  que deve estar entre 2 a 10% e  $S = R_{wp}/R_{Exp}$  que deve estar próximo a 1<sup>21</sup>.

#### **4.2.4 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)**

O microscópio eletrônico de varredura é um equipamento que permite a obtenção de informações morfológicas e químicas de diversas amostras. A incidência de um feixe de alta energia na superfície da amostra gera uma interação por parte do feixe com a amostra e parte desse feixe é refletido e depois coletado por um detector que converte esse sinal em imagem<sup>23</sup>.

O uso da microscopia eletrônica de varredura se faz necessária para um bom entendimento dos sistemas cristalinos. Através das imagens podem-se obter

informações importantes a respeito das partículas, como por exemplo, o tamanho, crescimento, orientações, entre outros. A Microscopia eletrônica é uma ferramenta de trabalho utilizada pelos pesquisadores em várias áreas de concentração, uma vez que ela abrange um conjunto de técnicas que possibilitam a caracterização da morfologia do material, composição química e determinação da estrutura atômica, tanto de metais, cerâmicas e polímeros, como de espécies biológicas<sup>24</sup>.

As análises das amostras do óxido foram feitas no laboratório de Caracterização de Estrutura de Materiais do Departamento de Engenharia de Materiais da UFRN, em um aparelho da marca Hitachi, modelo: Hitachi Tabletop Microscope TM-3000.

#### **4.2.5 Fluorescência de Raios X.**

A técnica de Fluorescência consiste na detecção de raios X característicos emitidos pelos elementos químicos da amostra, após sua excitação por um feixe de raios X<sup>25</sup>.

Nessa técnica o feixe de Raios X produzido em um tubo operado a alta voltagem, produz uma radiação secundária (fluorescente), característica dos elementos da amostra. Um detector registra os pulsos característicos emitidos pela amostra. Com auxílio de um analisador multicanal é possível separar os pulsos por sua amplitude, obtendo-se um espectro em função da energia de radiação incidente no detector. Conhecendo-se os ângulos de reflexão e as intensidades dessa radiação é possível mensurar os elementos presentes na amostra<sup>16</sup>. Essa técnica tem com vantagem cobrir praticamente todos os elementos da tabela periódica desde o berílio até o urânio.

As análises das amostras do óxido foram feitas no laboratório de Caracterização de Estrutura de Materiais do Departamento de Engenharia de Materiais da UFRN, em um aparelho EDX-720 em atmosfera de vácuo e usando um colimador de 10 mm.

#### **4.2.6 Ressonância paramagnética Eletrônica (RPE).**

A ressonância paramagnética eletrônica (RPE) é uma excelente técnica para o estudo de íons paramagnéticos em sólidos, pois se baseia em princípios simples. Espécies diamagnéticas não apresentam sinal nessa técnica, enquanto que espécies paramagnéticas sempre apresentam sinal de RPE. Isso acontece por que quando um íon possui momento magnético eletrônico diferente de zero e é submetido a um campo magnético constante, seu orbital *d* sofre uma separação (desdobramento) dos níveis de energia, esse processo conhecido como efeito Zeeman<sup>26</sup>, permite que elétrons

desemparelhados sofram transição entre os dois níveis de energia. A condição ressonante é dada pela equação 8:

$$h\nu = g\mu_B B_0 \quad \text{Equação 8}$$

Onde  $g$  é conhecido como fator de Landé ou Fator  $g$  do radical e é específico para cada íon,  $B_0$  é o campo magnético e  $\mu_B$  é o magneto de Bohr de valor  $9,3 \times 10^{-24} \text{JT}^{-1}$ . Conhecida a frequência e o campo que houve a transição é possível encontrar o fator  $g$  para a espécie.

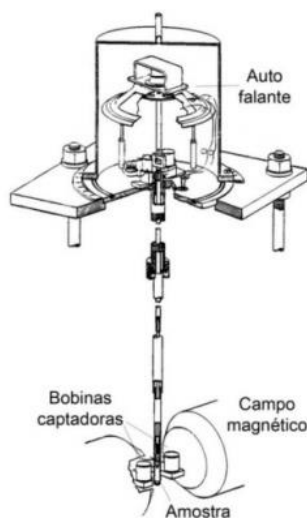
O equipamento utilizado nesse trabalho foi um aparelho EPR modelo EMXmidro da Bruker, com cavidade com frequência de 9,82Ghz, o campo magnético externo variável de +/- 14 kG. O campo de modulação foi de 3G.

#### 4.2.7 Magnetização de Amostra Vibrante (MAV).

No magnetômetro de amostra vibrante a amostra é fixada na extremidade de uma haste rígida e um campo magnético é aplicado na direção transversal, enquanto na outra extremidade da haste é fixada à membrana de um alto-falante ou a um motor com um sistema de polias ou engrenagens. A amostra é colocada para vibrar num movimento senoidal. O material é submetido a um campo magnético uniforme e um momento de dipolo magnético é induzido na amostra<sup>27</sup>.

Na **Figura 5** é observado o esquema do funcionamento de um magnetômetro de amostra vibrante

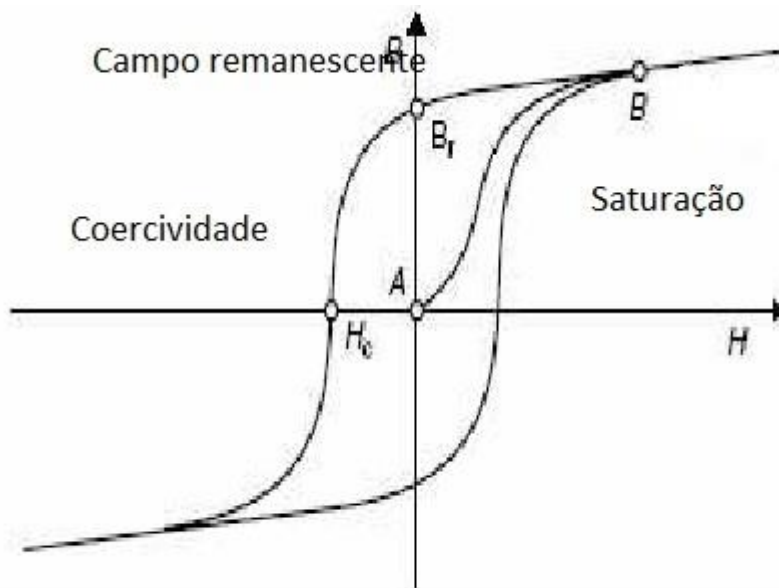
**Figura 5- Magnetômetro de Amostra Vibrante.**



A intensidade do sinal dependerá das propriedades magnéticas do material. O sinal que é captado nas bobinas e implica na magnitude do sinal, a voltagem e o campo magnético aplicado pelo Gaussímetro são enviados para um processador que processam os dados e geram um gráfico.

No gráfico de histerese magnética, **Figura 6**, observa-se a coercividade, magnetização de saturação e o campo remanescente.

**Figura 6 - Curva de Histerese.**



Fonte: Autor

O VSM utilizado neste trabalho, tem autonomia para medir  $M \times T$  em um intervalo de temperatura de 77 a 650 K e em campos magnéticos de até 15 kOe. O ciclo de histerese pode ser traçado em campos de -15 a 15 kOe na mesma região de temperatura. O VSM foi montado e desenvolvido no Laboratório de Magnetismo e Materiais Magnéticos (LMMM) do Departamento de Física Teórica e Experimental (DFTE) da UFRN, tendo a mesma qualidade de medidas feitas por equipamentos comerciais similares.

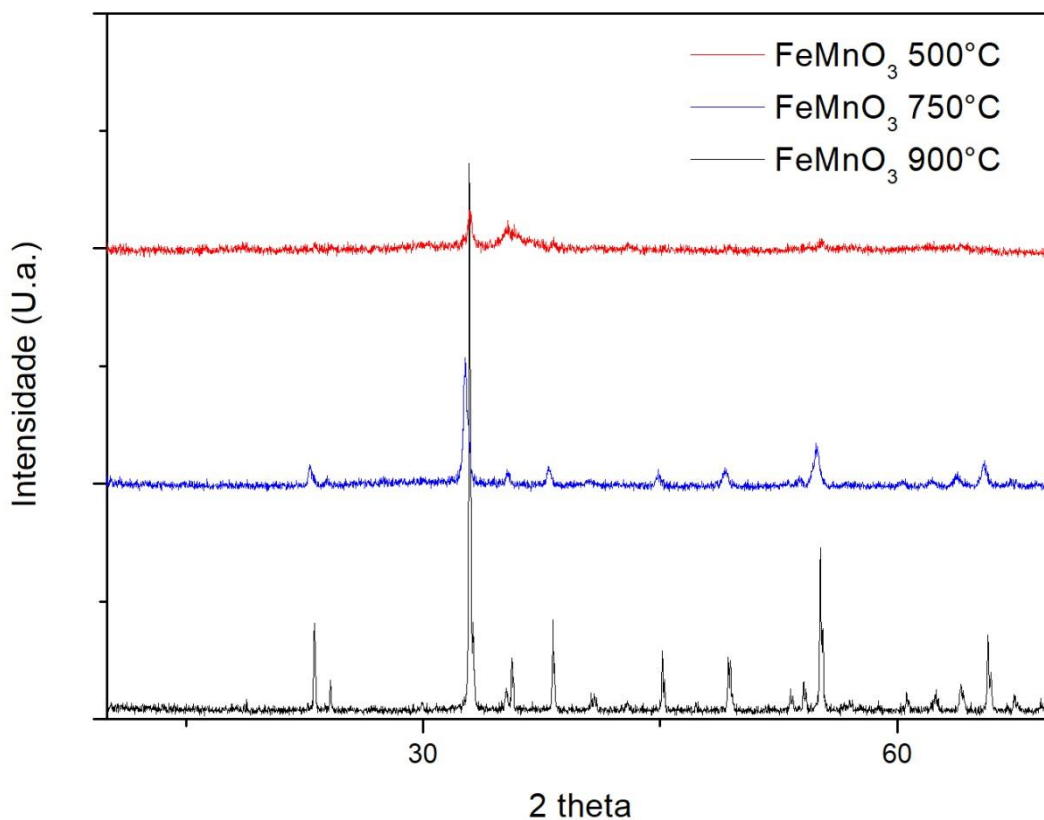


## 5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

### 5.1 Difratomia de Raios-X para a mostra de OFM.

As análises de DRX foram feitas no Laboratório de Materiais Multifuncionais e Experimentação Numérica – LAMMEN – a temperatura Ambiente usando o método do pó. Nessa técnica foi investigada a formação das fases, estrutura e ordenamento das amostras do material tratadas a diferentes temperaturas. Na **Figura 7** são observados os resultados de DRX das amostras.

**Figura 7** - Padrão de difração de Raios-X das amostras de  $\text{FeMnO}_3$  tratada a diferentes temperaturas.



Fonte: Autor

Todas as amostras foram investigadas usando com referência o grupo espacial Ia-3 de geometria cúbica segundo o ICSD de N° 030237 da fase  $\text{FeMnO}_3$ , para a fase de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  foi usado a carta ICSD de número 082135 e para a fase de  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  o ICSD de número 9091.

Na fase tratada termicamente a 500°C é possível perceber grande ruído no sinal, isso pode ser entendido como grande quantidade de fase amorfa. Além disso, a diferença nos tamanhos dos picos de 32,7 – referente à fase  $\text{FeMnO}_3$  – e o pico 39,1 referente a fase  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  é pequena, levando a crer que existe quantidades próximas das duas fases na forma cristalina.

Na análise do difratograma da amostra tratada termicamente a 750°C pode ser percebido uma melhor definição dos picos, isso pode indicar a melhor formação das fases cristalinas. Também é percebido o aumento da diferença no tamanho dos picos referentes à fase da perovskita e o da fase de hematita ( $\text{FeMnO}_3$ ) o que pode indicar um aumento da quantidade de fase perovskita em relação a fase hematita.

A análise da amostra tratada a 900°C mostra a definição dos picos e pouco ruído no sinal indicando assim, a diminuição de fases amorfa, mostra ainda um aumento da diferença no tamanho dos picos, isso pode ser atribuído ao aumento da quantidade de perovskita em fase cristalina na amostra.

## 5.2 Refinamento Rietveld aplicado a perovskita de Ferro e Manganês.

A identificação dos picos, formação das fases e o grupo espacial foram identificados utilizando o software Highscore (Plus versão 4.6) pelo método de comparação. Os arquivos CIF's usados para o refinamento foram encontrados no banco de dados ICSD disponível em:

<https://www.fiz-karlsruhe.de/de/leistungen/kristallographie/icsd.html>

Os cálculos para o refinamento Rietveld foram feitos usando o programa Maud (versão 2.78). Utilizando o difratograma obtido e as fichas obtidas no banco de dados. Para a amostra sintetizada a 500°C foram utilizadas as fichas ICSD N°30237, 082135 e 9091 referentes as fases PFM, hematita e óxido de manganês III. Para as demais amostras foram refinadas utilizando os respectivos difratogramas e os CIF's N° 30237, 082135 e 9091 referentes às fases PFM e hematita.

Os parâmetros foram refinados observando os valores descritos na seção 4.3.2 e os resultados desses parâmetros estão descritos na **Tabela 1**.

**Tabela 1- Parâmetros do refinamento a diferentes temperaturas.**

Amostra	500°C	750°C	900°C
Intervalo 2 $\theta$	10 – 70	10 – 70	10 – 70
Grupo espacial	Ia-3	Ia-3	Ia-3
Tamanho do Passo	0,2	0,2	0,2
Comprimento de onda	1,54	1,54	1,54
Número de Parâmetros	21	21	21
Sig	1,14	1,34	1,55
Rwp	22,03	26,88	29,70
Rexp	19,26	20,16	18,90
RB	17,29	20,82	25,33

Fonte: Autor

Os tamanhos dos cristalitos foram determinados pela equação de Scherrer a partir do maior pico dos respectivos difratograma. Os tamanhos dos cristalitos para cada temperatura de sinterização são apresentados na **Tabela 2**.

**Tabela 2 - Tamanho do Cristalito a diferentes temperaturas.**

Amostra	PFM- 500°C	PFM- 750°C	PFM- 900°C
<b>Tamanho do Cristalito (nm)</b>	19,41	19,35	36,55

Fonte: Autor

A análise dos tamanhos dos cristalitos tratados a diferentes temperaturas mostram um aumento gradual acompanhando o aumento na temperatura de sinterização. Isso pode ser atribuído a maior aglutinação dos grãos com o aumento de temperatura.

### 5.3 Florescência de Raios – X para amostra de perovskita mista de ferro e manganês.

As amostras das perovskitas foram submetidas à análise por fluorescência de Raios-X, A fim de checar a estequiometria do material produzido. Os resultados das análises em porcentagem em massa estão mostrados na **Tabela 3**.

**Tabela 3- Porcentagens dos elementos nas amostras.**

Elemento/Amostras	500°C	750°C	900°C
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	52,65	51,47	51,36
Mn <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	47,35	48,52	46,57

Fonte: Autor

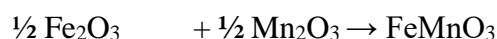
Para fazer a verificação dos resultados fazem-se os cálculos utilizando as massas molares. Na **Tabela 4** são exibidas as massas molares, em gramas por mol, das substâncias envolvidas.

**Tabela 4- massas molares das substâncias envolvidas nos cálculos.**

Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Mn <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	FeMnO <sub>3</sub>
159,7	157,9	158,8

Fonte: Autor

Pela equação seguinte, pode-se observar que um mol de óxido de ferro é responsável por dois mols da perovskita.



Então se pode verificar pela composição centesimal que os óxidos presentes na perovskita pura, ou seja, em 100g de FeMnO<sub>3</sub> é constituído de 50,28% de óxido de ferro. Esse resultado confirma a estequiometria da reação com um pequeno excesso de ferro na composição da amostra. Ele também mostra uma perda de massa de óxido de manganês com o aumento da temperatura de tratamento térmico da amostra.

#### 5.4 Resultados do MEV

As imagens obtidas pela microscopia eletrônica de varredura (MEV) são apresentadas na **Figura 8**.

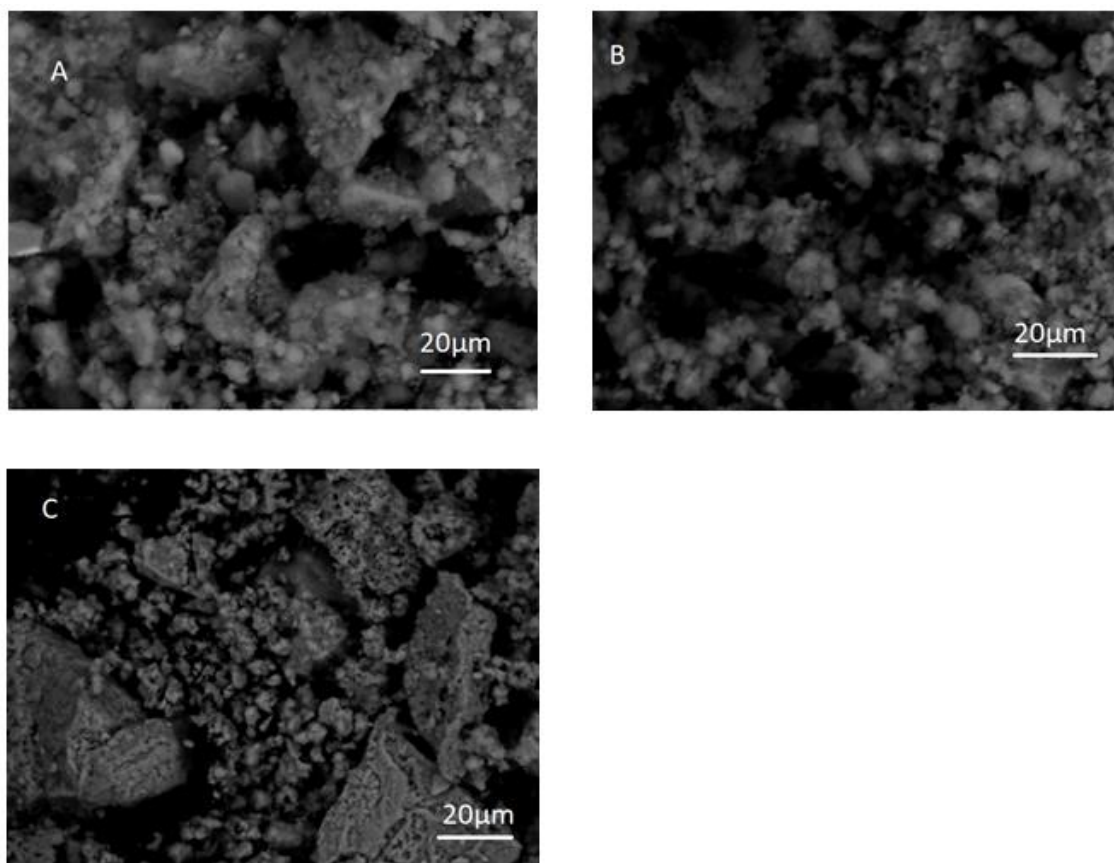
Na **Figura 8A**, é possível observar a formação de pequenos aglomerados de cristais com forma aproximadamente cúbica para a amostra tratada termicamente a 500°C. Esses resultados foram comparados com os dados estatísticos obtidos através do refinamento de Rietveld e tiveram boa concordância.

Na **Figura 8B**, é exibida a imagem da amostra tratada termicamente a 750°C, nela é possível perceber a formação homogênea dos cristais, com forma aproximadamente cúbica, esses resultados foram comparados com os dados estatísticos obtidos através do refinamento de Rietveld tiveram boa concordância.

Na **Figura 8C** é exibida a imagem obtida para amostra tratada termicamente a 900°C e é possível perceber a grande formação de grãos de forma cúbica, também é

percebido maior homogeneidade quando comparados com os resultados das outras amostras. Esses resultados apresentaram boa concordância quando comparados com os dados estatísticos obtidos através do refinamento de Rietveld.

**Figura 8 -** Imagens de MEV obtidas das amostras. A - amostra tratada termicamente a 500°C, B- amostra tratada termicamente a 750° e C- amostra tratada termicamente a 900°C.



Fonte: Autor

### 5.5 Ressonância Paramagnética Eletrônica (RPE)

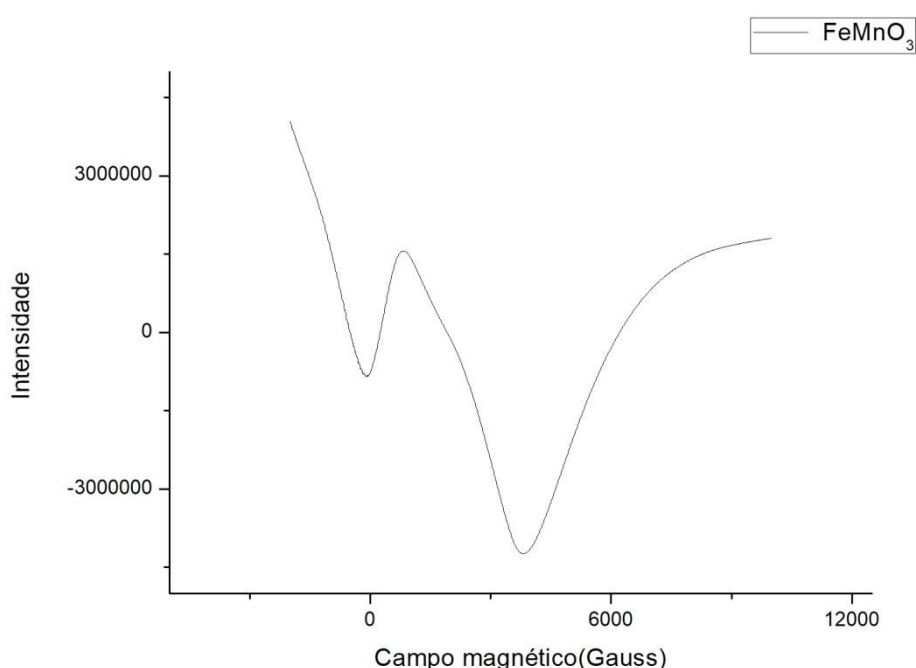
Na **Figura 9** é observado o espectro de EPR obtido pela análise da amostra tratado termicamente a 500°C. Na análise desse espectro é observado dois sinais intensos. Os dois têm valores próximos a o resultado obtido na literatura para um elétron livre. O primeiro e menos intenso é registrado em 1600 Gauss e quando tratado com a **Equação 9** e fazendo-se o ajuste das unidades de Gauss para Tesla ( 10000 Gauss = 1 Tesla) foi calculado o Fator g igual a 4,12. Esse sinal é atribuído ao ferro três ligado a compostos orgânicos.

O segundo e maior sinal tem seu centro em 3000 Gauss. O cálculo do Fator g encontrou o valor de 2,19 esse valor é encontrado em compostos de Ferro III. Nesse

caso temos um sinal maior devido á presença desse íon tanto na perovskita quanto na hematita. Investigações em amostra contendo esse íon mostram que ele pode ser encontrado com um Fator g entre 2,0 e 2,4.

A presença de dois sinais indica ainda, a presença de duas estruturas diferentes ou deformação na estrutura do cristal. Observou-se pelo DRX a presença de hematita em concentração significativa e isso pode indicar os dois sinais no espectro de RPE.

**Figura 9- espectro de RPE da amostra tratada termicamente a 500°C.**

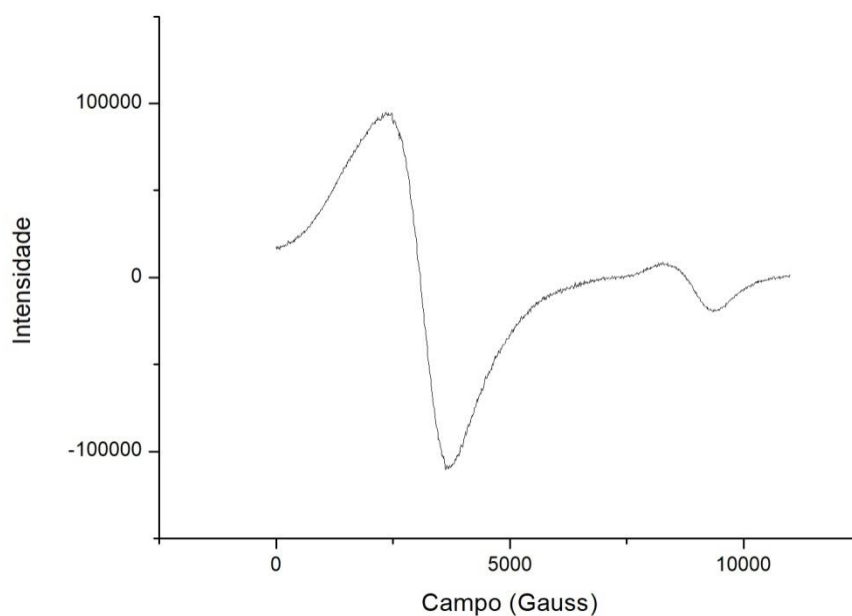


Fonte: Autor

A Presença do íon  $Mn^{3+}$ , não pode ser verificada por essa técnica, pois devido ao íon não ser paramagnético, ele não apresenta sinal de RPE. Porém não é verificado sinal referente ao íon  $Mn^{2+}$  isso é um bom indício que o manganês está no estado de oxidação três.

Observa-se, na **Figura 10**, o espectro de RPE para amostra tratada termicamente a 750°C, nela é possível perceber um sinal intenso na região de 3000 Gauss e um sinal muito pequeno na região de 9000 gauss.

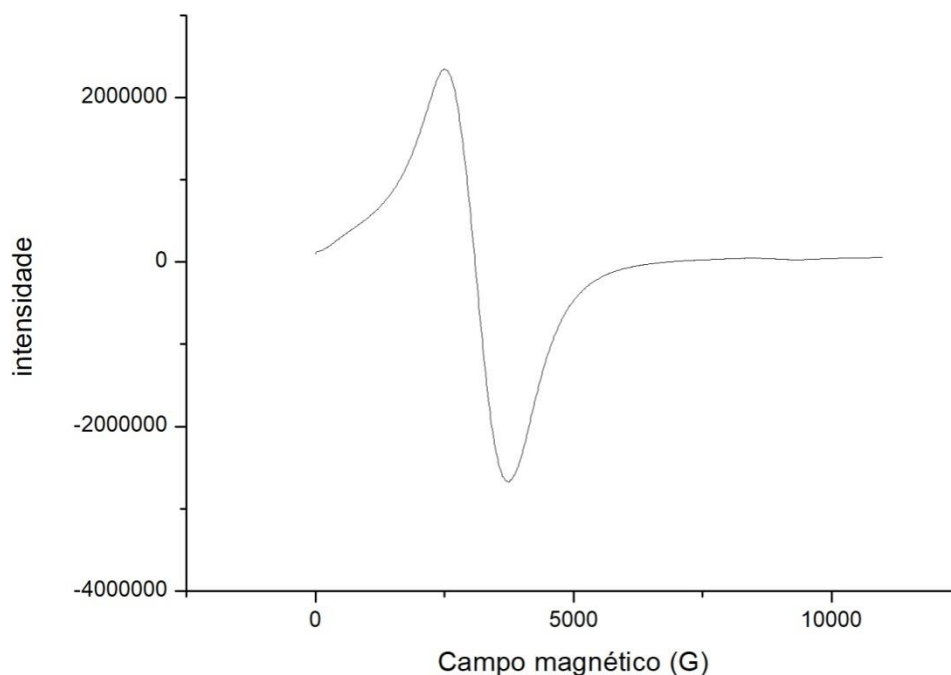
**Figura 10- espectro de RPE para amostra tratada termicamente a 750°C**



Fonte: Autor

O cálculo do fator  $g$  para o primeiro sinal resulta no valor de 2,14 e do segundo a um valor de 0,08. O primeiro sinal é atribuído ao ferro III, pode ser observada que esse sinal continuou do primeiro para o segundo gráfico. Esse fato deve-se ao fato que não houve mudança no estado de oxidação do ferro. O segundo sinal tem valores abaixo do valor registrado para o elétron livre o que indica uma interferência ou ruído no sinal.

O segundo sinal mostra uma desordem na formação do cristal mostrando uma anisotropia magnética, isto é, o sinal varia de acordo com a direção de medida do sinal. Isso é indicativo de quantidade significativa de ferro III em outra fase, que não a principal.

**Figura 11-RPE para amostra tratada termicamente a 900°C**

Fonte: Autor

No gráfico da **Figura 11** é observado o resultado do EPR para a amostra sinterizada a 900°C. Nele é observado que o sinal em 0,25 Teslas se manteve indicando a presença de íons  $\text{Fe}^{3+}$ . Nesse gráfico também é observado que o sinal apresentado é de um cristal isotrópico, ou seja, não se tem quantidades significativas de outras fases contendo o ferro III.

A presença desses sinais além de indicar os íons presentes também confirma o comportamento paramagnético para o material, isso é previsto para perovskitas de ferro.

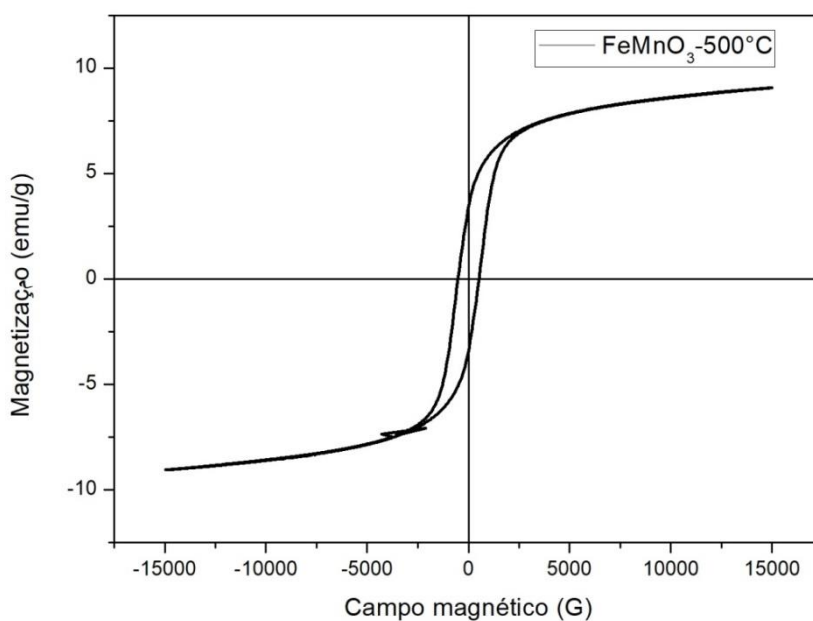
### 5.6 Magnometria de Amostra Vibrante (VSM).

Utilizando a técnica de VSM foi estudado os comportamentos magnéticos das amostras de  $\text{FeMnO}_3$  tratadas a diferentes temperaturas. Nessa caracterização, foram obtidas curvas de histereses magnéticas de amostras tratadas nas temperaturas de 500° e 750°C. Observa-se na **Figura 12** o gráfico da curva obtida para as fases tratadas termicamente a 500°C, enquanto que na **Figura 13** observa-se o gráfico da curva obtida para as fases tratadas termicamente a 750°C e na **Figura 14** é observado o gráfico da curva obtida para as fases tratadas termicamente a 900°C.



A análise do comportamento do gráfico da **Figura 12** referente à PFM-500 mostra que tanto o Campo coercitivo ( $H_c$ ), como a magnetização de saturação ( $M_s$ ) e ainda a magnetização remanescente ( $M_r$ ) tem valores pequenos mas não nulos. Esse comportamento deve-se a presença de fases secundárias como hematita que apresenta comportamento paramagnético.

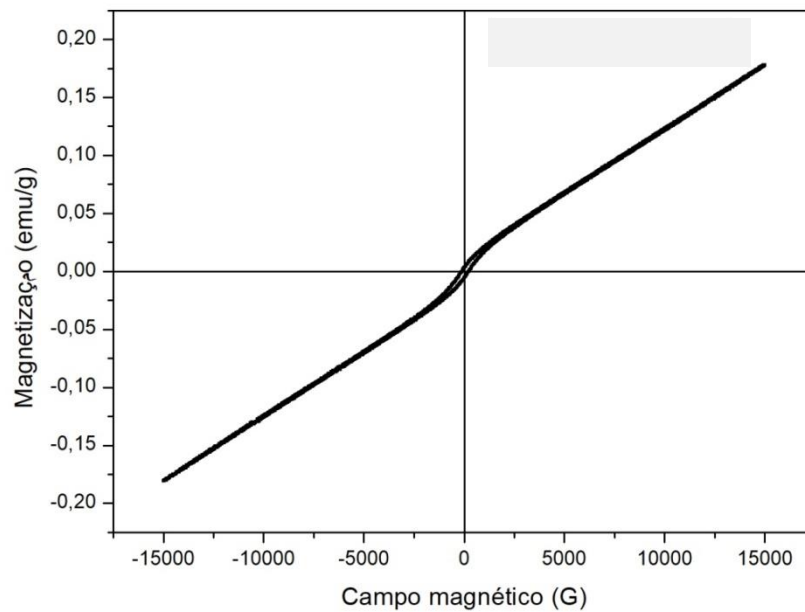
**Figura 12- Curva de histerese para o material tratado termicamente a 500°C**



Fonte: Autor

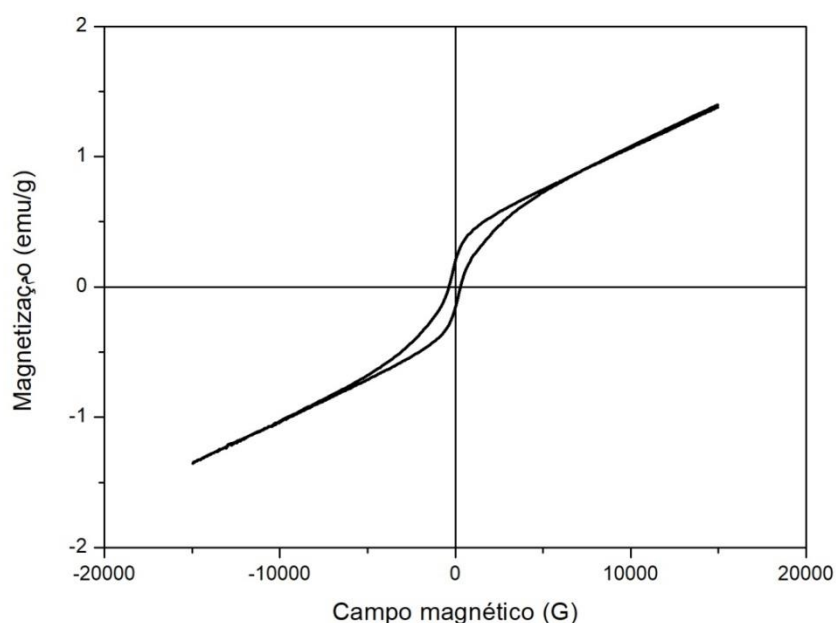
Na análise do gráfico da **Figura 13** observa-se diminuição na curva de histerese, no campo coercitivo e na magnetização de saturação, chegando a valores próximos de zero. Esse comportamento se deve ao fato da formação da perovskita mista de ferro e manganês. Compostos que apresenta um campo coercitivo zero, são caracterizados como materiais superparamagnéticos. Eles são atraídos fortemente por um campo magnético, mas, assim que esse campo é removido, sua magnetização é reduzida a zero, não apresentando magnetização residual.

**Figura 13-** Curva de histerese para o material tratado termicamente a 750°C



Fonte: Autor

No gráfico da **Figura 14** é observada uma curva de histerese mais aberta, indicando que a amostra tratada a 900° é mais mole que a tratada termicamente a 750°C. Além disso, a magnetização residual, magnetização de saturação e o campo coercitivo apresentam valores maiores em relação a amostra tratada termicamente a 750°C. Isso pode ser devido ao crescimento do cristal e conseqüente formação de poros no material.

**Figura 14- Curva de Histerese para o material tratado termicamente a 900°C**

Fonte: Autor

Utilizando a **Tabela 5** pode-se observar o abaixamento dos valores de  $M_r$ ,  $M_s$  e  $H_c$  do material tratado termicamente a 500 em relação a amostra tratada termicamente a 750, este fato confirma as previsões feitas pela análise dos gráficos das **Figuras 13** e **Figuras 14**. Esse comportamento é observado pela presença de boa concentração de hematita na primeira amostra e abaixamento dessa concentração na segunda amostra. O comportamento superparamagnético é observado para segunda amostra, ou seja, é claramente observado para a substância  $FeMnO_3$ .

Os valores dos resultados da magnetização de saturação, magnetização remanescente, e campo coercitivo são apresentados na **Tabela 5**.

**Tabela 5- Resultados do MAV.**

Temperatura	$M_s/emug-1$	$M_r/emug-1$	$H_c/Tesla$	$M_r/M_s$
500°C	8,96	3,91	0,05	0,43
750°C	0,05	0,003	0,012	0,06
900°C	0,692	0,002	0,19	0,010

Fonte: Autor

## 6 CONCLUSÃO

Neste trabalho, amostras de óxido misto de ferro e manganês foram sintetizadas por reação de combustão, tratadas termicamente em três diferentes temperaturas e suas estruturas foram caracterizadas por Difração de raios-X, fluorescência de raios-X, Microscopia Eletrônica de Varredura e suas propriedades magnéticas estudadas por Magnetização de amostra vibrante e Ressonância paramagnética eletrônica.

Nos difratogramas de Raios - X foi percebido a formação do óxido misto de ferro e manganês com estrutura do tipo perovskita, de estrutura cúbica junto com outras fases. No estudo do material tratado a 500°C foi observado uma mistura de óxidos, com concentração alta de óxidos de manganês e hematita. Na amostra tratada termicamente a 750°C é percebido que todo o manganês existente na amostra reagiu formando a perovskita mista de ferro e manganês. Já na amostra tratada a 900°C foi percebido que a composição de óxido de ferro e perovskita mista de ferro e manganês não se alteraram em relação às amostras anteriores.

A fluorescência de Raios-X confirma a estequiometria, mostrando que há um pequeno excesso de hematita nas amostras.

Nos espectros de ressonância paramagnética eletrônica foi observada a formação do íon  $\text{Fe}^{3+}$ . Na amostra obtida a 500°C é percebido ainda um sinal referente ao íon  $\text{Mn}^{3+}$  ligado a carbono o que leva a crer na existência de material orgânico, esse sinal não é percebido para as demais amostras, indicando que todo material orgânico foi consumido. O gráfico do material obtido a 900°C indicou ainda a formação de estrutura isotrópica.

Os gráficos gerados pelo VSM indicaram valores de magnetização de substâncias consideradas moles, os valores de  $M_s$ ,  $M_r$  e  $H_c$  para o material tratado termicamente a 750, apresentaram valores referentes a um material superparamagnético, que não apresenta magnetização após ser tirado o campo incidente. O gráfico referente ao material tratado termicamente a 900°C os valores de  $M_s$ ,  $M_r$  e  $H_c$  aumentaram em relação ao anterior, isso foi atribuído ao aumento no tamanho do cristal.

## Referências

1. IBIAPINO, Amanda Laura et al. **Síntese e caracterização de  $\text{CaZrO}_3$  e  $\text{BaZrO}_3$  nanoestruturados.** *Química Nova*, [s.l.], v. 36, n. 6, p.762-767, 2013. FapUNIFESP (SciELO). <http://dx.doi.org/10.1590/s0100-40422013000600003>.
2. QUINA, Frank H.. **Nanotecnologia e o meio ambiente: perspectivas e riscos.** *Química Nova*, [s.l.], v. 27, n. 6, p.1028-1029, dez. 2004. FapUNIFESP (SciELO). <http://dx.doi.org/10.1590/s0100-40422004000600031>.
3. RAYAPROL, S. et al. **Structure and magnetism of  $\text{FeMnO}$** [sub 3]. *Solid State Physics*, [s.l.], p.1132-1133, 2013. AIP. <http://dx.doi.org/10.1063/1.4791446>.
4. RAYAPROL, S.; KAUSHIK, S.d.. **Magnetic and magnetocaloric properties of  $\text{FeMnO}_3$ .** *Ceramics International*, [s.l.], v. 41, n. 8, p.9567-9571, set. 2015. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.ceramint.2015.04.017>.
5. WANDERLEY, J. B. M. et al. **Síntese e estudo microestrutural de perovskita do tipo  $\text{La}_{0,8}\text{Ca}_{0,2}\text{MO}_3$  com gelatina como precursor orgânico para aplicação em catálise automotiva.** *Cerâmica*, S.l., v. 59, p.156-159, 2013.
6. GFAMA, Grupo de Física Aplicada em Materiais. Estruturas Perovskita. 2011. Disponível em: <<http://sites.unicentro.br/wp/gfama/estruturas-perovskita/>>. Acesso em: 20 set. 2017.
7. CARRIÓ, Juan Alfredo Guevara. **Análise estrutural de materiais com estrutura perovskita.** 1998. 160 f. Tese (Doutorado) - Curso de Física, Usp, São Carlos, 1998.
8. GOMES, Aldo Matthaeus Cutrim. **Defeitos pontuais em magnetitas com estruturas perovskitas.** 2015. 90 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Física, Ufma, São Luiz, 2015.
9. PONZONI, André Luiz de Lima. **Desenvolvimento de um sistema para caracterização de sensores de gases.** 2007. 105 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Física, Universidade Estadual de Maringá, Maringá, 2007.
10. CALLISTER JUNIOR, Willian D.. **Fundamentos das ciências e engenharia dos materiais.** S.l: Etc, 2008.
11. SHACKELFORD, James F.. **Ciências dos materiais.** 6. ed.S.l: Pearson, 2008.
12. CARAM JUNIOR, Rubens. **Estrutura e Propriedades dos Materiais.** Campina-sp: UNICAMP, 2000. 138 p. Disponível em: <<http://www.fem.unicamp.br/~caram/ensino.htm>>. Acesso em: 22 set. 2017.

13. CABRAL, Alciney Miranda. **Síntese por reação de combustão modificada e caracterização das ferroperovskitas  $\text{La}_x\text{Bi}_{1-x}\text{FeO}_3$  aplicadas a multiferroicos.** 2017. 198 f. Tese (Doutorado) - Curso de Química, Instituto de Química, UFRN, Natal, 2017.
14. ANTUNES, Valdemir. **Estudo por Ressonância Paramagnética Eletrônica da fotodegradação do petróleo Brasileiro sob luz solar.** 2001. 48 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Física, Universidade Estadual de Londrina, Londrina, 2001.
15. CUNHA, Fernando Antônio Portela de. **Ferritas de Níquel como Catalisadores para Reação de Combustão do Metano na Modelagem para Aplicação.** 2009. 145 f. Tese (Doutorado) - Curso de Química, Departamento de Química, UFPB, João Pessoa, 2009.
16. DIAS, A.m. et al. Ureia e glicerina bruta como aditivos na ensilagem de cana-de-açúcar. **Arquivo Brasileiro de Medicina Veterinária e Zootecnia**, [s.l.], v. 66, n. 6, p.1874-1882, dez. 2014. FapUNIFESP (SciELO). <http://dx.doi.org/10.1590/1678-7349>.
17. SILVA, Paulo Antônio Macedo. **Síntese de ferrita de cobalto e níquel dopadas com zinco e caracterização das suas propriedades eletromagnéticas.** 2015. 135 f. Tese (Doutorado) - Curso de Engenharia dos Materiais, UFRN, Natal, 2015.
18. BLEICHER, Lucas; SASAKI, José Marcos. **Introdução a difração de Raios-X em cristais.** S.l: Universidade Federal do Ceará, 2000. 20 p.
19. ANTONIASSI, Juliana Livi. **A difração de raios X com o método de Rietveld aplicado a bauxitas do Porto de Trombetas, PA.** 2010. 111 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Ciências, Departamento de Engenharia de Minas e de Petróleo, Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, São Paulo, 2010.
20. PROCHOWICZ, D. et al. **Mechanosynthesis of the hybrid perovskite  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ : characterization and the corresponding solar cell efficiency.** **J. Mater. Chem. A**, [s.l.], v. 3, n. 41, p.20772-20777, 2015. Royal Society of Chemistry (RSC). <http://dx.doi.org/10.1039/c5ta04904k>.
21. BECK JUNIOR, Watson. **Síntese e caracterização de nanomateriais superparamagnéticos do tipo core-shell para aplicação em catálise e biomedicina.** 2016. 147 f. Tese (Doutorado) - Curso de Química, USP, São Carlos, 2016.
22. Federal da Paraíba, João Pessoa, 2009.
23. SILVA, Marcelo dos Santos. **Estudo das propriedades magnéticas das ferritas  $\text{Zn}_x\text{Mg}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$  sintetizadas pelo método da reação de**
24. GOMES FILHO, Alberto Correia. **Estudo da estrutura e propriedades magnéticas e elétricas de ferritas de Ni/Zn dopadas com Nd.** 2014. 88 f. Tese (Doutorado) - Curso de Química, UFPB, João Pessoa, 2014.

25. ASFORA, Viviane Khoury. **Fluorescência de Raios X por dispersão de energia aplicada a caracterização de tijolos de sítios históricos de Pernambuco**. 2010. 105 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Tecnologias Energéticas Nucleares, Departamento de Energia Nuclear, UFPE, Recife, 2010.
26. COZAC NETO, João. **Estudo do Manganês na Fluorapatita Por Ressonância Paramagnética Eletrônica**. 1997. 67 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Ciência dos Materiais, IME, Rio de Janeiro, 1997.
27. SILVA, Marcelo dos Santos. **Estudo das propriedades magnéticas das ferritas  $Zn_xMg_{1-x}Fe_2O_4$  sintetizadas pelo método da reação de combustão**. 2010. 71 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Física, Instituto de Física, UFG, Goiânia, 2010.
28. ARELARO, Amanda Defendi. **Síntese e caracterização de Nanopartículas magnéticas de Ferritas**. 2008. 97 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Física, USP, São Paulo, 2008.
29. ATKINS, Peter; PAULA, Juliode. **Físico-Química**. 9. ed.S.l: Ltc, 2012. 1 v.
30. AYALA, José Danilo. **Ligação química nos complexos**. Disponível em: <<http://qui.ufmg.br/~ayala/matdidatico/ligacao.pdf>>. Acesso em: 24 set. 2017.
31. BARBOSA, Mateus Bruno. **Superparamagnetismo em Jacobsitas Sintéticas**. 2012. 83 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Física, Departamento de Física Teórica e Experimental, UFRN, Natal, 2012.
32. BRUSTOLON, Marina; GIAMELLO, Elio. **ElectroParamagneticResonance**. S.l: Wiley, 2009. 553 p.
33. CALLISTER JUNIOR, Willian D.. **Fundamentos das ciências e engenharia dos materiais**. S.l: Etc, 2008.
34. DOROFTEI, Corneliu et al. Structural and catalytic characterization of nanostructured iron manganite. **Composites Part B: Engineering**, [s.l.], v. 67, p.179-182, dez. 2014. Elsevier BV.  
<http://dx.doi.org/10.1016/j.compositesb.2014.07.005>.
35. ERTHAL, Sueli Maria Drechsel. **Síntese e caracterização de compostos de coordenação de Ferro e manganês como modelo biorgânico**. 1994. 203 f. Tese (Doutorado) - Curso de Física, UFSC, Florianópolis, 1994.
36. FERNANDES, Alessandro. **Síntese e caracterização do composto  $SrTi_{x-1}Nb_xO_3$  nanoestruturado**. 2012. 95 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Ciências e Engenharia de Materiais, Usp, São Carlos, 2012.
37. GARCIA, GiullianiSachinelli et al. Mixed ionic-electronic conducting membranes (MIEC): composition, preparation, and performance.. **Química Nova**, [s.l.], v. 37, n. 2, p.302-307, 2014. GN1 Genesis Network.  
<http://dx.doi.org/10.5935/0100-4042.20140051>.
38. HOUSECROFT, Catherine E.; SHARPE, Alan G.. **Inorganic Chemisry**. 4. ed. S.l: Ltc, 2013. 471 p.

39. JUNQUEIRA, Astrogildo de Carvalho. **Estudo de interações hiperfinas em óxidos perovskitas do tipo  $L_{a-1}MT_jO_3$  (MT= METAIS DE TRANSIÇÃO Fe, Cr, Mn e Co)**. 2004. 124 f. Tese (Doutorado) - Curso de Ciências na área de Tecnologia Nuclear, IPEN, São Paulo, 2004. Cap. 6.
40. LI, Maolin et al. Facile synthesis of specific  $FeMnO_3$  hollow sphere/graphene composites and their superior electrochemical energy storage performances for supercapacitor. **Journal Of Power Sources**, [s.l.], v. 248, p.465-473, fev. 2014. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jpowsour.2013.09.075>.
41. LIMA JUNIOR, Reginaldo Gomes de. **Síntese e caracterização de óxidos perovskita contendo os elementos Pb, Sr, Y, Ca e Cu, e sua viabilidade como sensor de oxigênio**. 2010. 88 f. Tese (Doutorado) - Curso de Ciências do Materiais, Pós Graduação em Ciências dos Materiais, UFPE, Recife, 2010. Disponível em: <file:///C:/Users/User/Documents/projeto\_mestrado/dissertação.pdf>. Acesso em: 08 set. 2017.
42. LINHARE, D M S et al. **Médidas de perdas magnéticas em ferritas de ferro e zinco**. In: Congresso brasileiro de engenharia e ciências dos materiais, 16., 2004, Porto Alegre. **Cbecimat**. Porto Alegre: Usp, 2004. p. 1 - 16.
43. OLIVEIRA NETO, Francisco de. **Caracterização estrutural e magnética do composto cerâmico  $ZnO-CoFe_2O_4$** . 2015. 106 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Física, UFG, Goiânia, 2015.
44. OLIVEIRA, Carolina Gonçalves. **Síntese e caracterização de complexos de metais da primeira série do bloco d com tiossemicarbazonas para investigar seu potencial contra mycobacteriumtuberculosis**. 2013. 133 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Química, USP, São Carlos, 2013.
45. OLIVEIRA, Liana Macedo de. **Estudo por ressonância paramagnética eletrônica de defeitos induzidos pela radiação ionizante na hidroxiapatita do esmalte dentário**. 1995. 106 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Física, Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas, Rio de Janeiro, 1995.
46. PONZONI, André Luiz de Lima. **Desenvolvimento de um sistema para caracterização de sensores de gases**. 2007. 105 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Física, UEM, Maringá, 2007.
47. QUIROZ, Alberto Garcia. **Aplicação da ressonância paramagnética eletrônica e da espectroscopia fotoacústica ao estudo de íons  $Fe^{3+}$  em materiais catalíticos e argilosos**. 2002. 169 f. Tese (Doutorado) - Curso de Ciências, Instituto de Física, UNICAMP, Campinas, 2002.
48. RIEGER, Philip H. **Electron Spin Resonance**. S.l: Rsc Publishing, 2007. 185 p.
49. SALA, Oswaldo. Uma introdução a espectroscopia atômica. **Química Nova**, S.l., v. 30, p.2057-2061, 2007.
50. SANTOS, Carlos de Oliveira Paiva. **Aplicações do método Rietveld**. S.l: Unesp, 2009. 41 p.
51. SANTOS, Robinson Alves dos. **Otimização da Metodologia de Preparação do Cristal de Brometo de Tálcio Para sua Aplicação como detector de**



- Radiação.** 2012. 85 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Ciências, Instituto de Pesquisa Energéticas e Nucleares, USP, São Paulo, 2012.
52. SEVERINO, Antonio Joaquim. Universidade... In: SEVERINO, Antônio Joaquin. **Metodologia do trabalho científico.** 23. ed. São Paulo: Cortez, 2001. Cap. 1, p. 13-25.
53. SILVA, Rosivaldo Xavier da. **Síntese e caracterização de perovskita complexas multiferróicas com estrutura dupla ordenada.** 2015. 161 f. Tese (Doutorado) - Curso de Física, Programa de Pós-graduação e Física, UFMA, São Luiz, 2015.
54. SOARES, Mônica Pereira. **Síntese, Caracterização e Estudo das Propriedades Magnéticas do  $Zn_{(1-x)}Eu_xO$  Produzido por Reação de Combustão.** 2013. 79 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Química, Instituto de Química, UFG, Goiânia, 2013.
55. TOYOTA, RosimeiriGalbiati. **Caracterização química da cerâmica marajoara.** 2009. 99 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Ciências, Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares (ipen), Universidade de São Paulo, São Paulo, 2009. Disponível em:  
<[http://pelicano.ipen.br/PosG30/TextoCompleto/Rosimeiri Galbiati Toyota\\_M.pdf](http://pelicano.ipen.br/PosG30/TextoCompleto/Rosimeiri%20Galbiati%20Toyota_M.pdf)>. Acesso em: 08 set. 2017.
56. CAO, Kangzhe et al.  $FeMnO_3$ : **a high-performance Li-ion battery anode material.** *Chem. Commun.*, [s.l.], v. 52, n. 76, p.11414-11417, 2016. Royal Society of Chemistry (RSC). <http://dx.doi.org/10.1039/c6cc04891a>.
57. L. Zhou, H.B. Wu, T. Zhu, X.W. Lou. *J. Mater. Chemistry*, 22 (2012), pp. 827-829
58. [54] NAGATANI, T.-C.; SAITO, S. Development of an ultra high resolution scanning electron microscope by means of a field emission source and in-lens srsram. *Scanning Microscopy*, v. 1, n. 3, p. 901-909, 1987.

## APÊNDICE A

**Tabela de parâmetros de ajuste para o refinamento Rietveld.**

<b>Parâmetros específicos</b>	<b>Parâmetros globais</b>
Posições atômicas	Zero do goniômetro ( $2\theta = \text{zero}$ )
Fator escala	Perfil instrumental
Largura de perfil de picos	Assimetria do perfil
Célula unitária	Background
Fator de temperatura total	Comprimento de onda
Termal anisotrópico individual	Deslocamento da amostra
Orientação preferencial	Transparência da amostra
Tamanho do cristalito	Absorção
Extinção	

Fonte: Autor

**APENDICE B****Tabela de reagentes**

<b>Reagentes</b>	<b>Fabricante</b>	<b>Pureza</b>
$\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	Sigma-Aldrich	<b>99%</b>
$\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	Sigma-Aldrich	<b>99%</b>
$\text{CO}(\text{NH}_2)_2$	Sigma-Aldrich	<b>98%</b>