



Universidade Federal de Minas Gerais
Departamento de Química – ICEx

Dissertação de Mestrado

SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE FERRITAS
DOPADAS COM ESTANHO

Vitor Cezar Broetto Pegoretti
2008

**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE FERRITAS
DOPADAS COM ESTANHO**

Vitor Cezar Broetto Pegoretti
2008

UFMG–ICE_x / DQ.683^a

D. 427^a

VITOR CEZAR BROETTO PEGORETTI

**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE FERRITAS
DOPADAS COM ESTANHO**

**Dissertação apresentada ao Departamento de Química do
Instituto de Ciências Exatas da Universidade Federal de
Minas Gerais, como requisito parcial para obtenção do
grau de Mestre em Química – Físico-Química.**

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS
Belo Horizonte
2008**

AGRADECIMENTOS

A Deus pela oportunidade de realizar este trabalho e pela iluminação nos momentos difíceis.

Aos meus pais Ailton e Rosa e minha irmã Kamila pelo amor e apoio em todos os momentos de minha vida.

A minha namorada Fernanda pela compreensão, carinho e amor indispensáveis.

Ao meu orientador José Domingos Fabris pelo tempo dedicado, pelos estímulos e pela cobrança que tornaram possível a realização do trabalho.

A minha co-orientadora Maria de Fátima Fontes Lelis pelos conselhos e sugestões que muito contribuíram para o trabalho.

Aos meus queridos colegas do laboratório Márcio, Flávia, Fernando, Diana, Ana Rosa e Fernanda pelos bons momentos, pela ajuda e pelos incentivos.

Em especial aos amigos Márcio e Fernando pela ajuda na interpretação dos dados e pelos bons momentos juntos.

Ao professor Paulo Rogério da Costa Couceiro, da Universidade Federal do Amazonas pela indispensável ajuda na interpretação dos dados e dedicação.

À colega Cláudia Maria Gonçalves na ajuda em análises químicas, interpretação de dados e momentos de dedicação.

Aos amigos Luciano e Humberto pelos bons momentos compartilhados.

Aos Professores Igor Vasconcelos, da Universidade Federal do Ceará e Rogério Magalhães Paniago, da Universidade Federal de Minas Gerais, na interpretação dos dados de absorção de raios X.

Ao professor Edson Passamani, da Universidade Federal do Espírito Santo pelos conselhos na interpretação dos dados.

Ao Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS), em Campinas, pelas medidas de difração e espectroscopia de absorção de raios X.

À Coordenação de Aperfeiçoamento do Pessoal de Nível Superior (CAPES), ao Conselho Nacional de Pesquisa (CNPq) e à Fundação de Amparo à pesquisa do Estado de Minas Gerais (FAPEMIG) pelo apoio financeiro.

SUMÁRIO

1			
2			
3	ÍNDICE DE FIGURAS		3
4	ÍNDICE DE TABELAS		4
5	RESUMO		5
6	ABSTRACT		7
7	1 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA		8
8	1.1	Óxidos de ferro	8
9	1.2	Ferritas naturais	9
10	1.3	Estrutura do espinélio	10
11	1.3.1	Magnetita	12
12	1.4	Propriedades magnéticas – fundamentos teóricos	13
13	1.5	Ferritas sintéticas	14
14	1.5.1	Ferritas dopadas com estanho	15
15	1.6	Processo de obtenção de ferritas	15
16	1.6.1	Co-precipitação	15
17	1.7	Ferritas como catalisadores	16
18	1.8	Técnicas experimentais de caracterização	17
19	1.8.1	Espectroscopia Mössbauer (EM)	17
20	1.8.2	Difração de raios-X (DRX)	22
21	1.8.3	Espectroscopia de absorção de raios X (XAS)	23
22	1.8.4	Microscopia eletrônica de varredura (MEV)	26
23	1.8.5	Análise química da determinação de ferro	26
24	2 OBJETIVOS		27
25	2.1	Objetivos específicos	27
26	3 MATERIAIS E MÉTODOS		28
27	3.1	Síntese e caracterização das ferritas	28
28	3.1.1	Preparação dos precursores puro e dopados	28
29	3.1.2	Obtenção das ferritas via termólise do precursor	28
30	3.2	Procedimento das técnicas de caracterização	29
31	3.2.1	Difratometria de raios-X (DRX)	29
32	3.2.2	Espectroscopia de absorção de raios X (XAS)	29
33	3.2.3	Espectroscopia Mössbauer (EM)	30
34	3.2.4	Medidas de magnetização de saturação	30
35	3.2.5	Microscopia eletrônica de varredura (MEV)	30
36	3.2.6	Análises químicas	30

1	3.2.7	Avaliação das propriedades catalíticas	31
2	4	RESULTADOS E DISCUSSÃO	32
3	4.1	Caracterização das ferritas sintéticas	32
4	4.1.1	Análise térmica	32
5	4.1.2	Magnetização de saturação e análises químicas	33
6	4.1.3	Difratometria de raios X	33
7	4.1.4	Espectroscopia Mössbauer ⁵⁷ Fe	39
8	4.1.5	Espectroscopia Mössbauer ¹¹⁹ Sn	43
9	4.1.6	Espectroscopia de absorção de raios X (X ray absorption near edge structure- XANES)	47
10	4.1.7	Microscopia eletrônica de varredura (MEV)	48
11	4.2	Avaliação das propriedades catalíticas	49
12	5	CONCLUSÕES	51
13	6	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	53
14	ANEXO		57

ÍNDICE DE FIGURAS

1		
2		
3	FIGURA 1. PORCENTAGEM EM MASSA DOS ELEMENTOS QUÍMICOS NA TERRA E NA	
4	CROSTA TERRESTRE (APUD LELIS, 2003).	10
5	FIGURA 2. ESTRUTURA CRISTALINA DA MAGNETITA (FABRIS & COEY, 2002).	12
6	FIGURA 3. ESPECTRO MÖSSBAUER À TEMPERATURA AMBIENTE DE UMA MAGNETITA	
7	ESTEQUIOMÉTRICA, A = SÍTIO TETRAÉDRICO E B = SÍTIO OCTAÉDRICO.	13
8	FIGURA 4. REPRESENTAÇÃO ESQUEMÁTICA DE SPIN ATÔMICO EM ESTRUTURA DE SPIN	
9	ORDENADO. (REITZ ET AL., 1988) (A) FERROMAGNÉTICA. (B)	
10	ANTIFERROMAGNÉTICA. (C) FERRIMAGNÉTICA.	14
11	FIGURA 5. ESQUEMA DAS INTERAÇÕES HIPERFINAS EM ESPECTROSCOPIA MÖSSBAUER.	
12	(1A) NÚCLEO LIVRE. (2B) DESLOCAMENTO ISOMÉRICO (Δ). (3C) DESDOBRAMENTO	
13	QUADROPOLAR (Δ). (4D) CAMPO MAGNÉTICO HIPERFINO (B_{HF}).	19
14	FIGURA 6. TRANSFERÊNCIA DE CARGA E SPIN EM UM ARRANJO ESTRUTURAL DO TIPO	
15	B–O–A ORIGINANDO O CAMPO HIPERFINO SUPERTRANSFERIDO (GRANDJEAN, 1987).	
16	20
17	FIGURA 7. REPRESENTAÇÃO ESQUEMÁTICA DE UM ESPECTRO DE ABSORÇÃO DE RAIOS	
18	X (BORDA K DO FE) E DAS TRANSIÇÕES ELETRÔNICAS QUE CORRESPONDEM AS	
19	CARACTERÍSTICAS BÁSICAS DO ESPECTRO.	25
20	FIGURA 8. CURVA TG/DTG DOS PRECURSORES PURO E DOPADOS.	32
21	FIGURA 9. DIFRATOGRAMAS DE RAIOS X DE FONTE SÍNCROTRON OBTIDOS PELO	
22	MÉTODO DO PÓ E REFLEXÕES PADRÕES DO JCPDS DE Fe_3O_4 (CARTÃO JCPDS # 19-	
23	629), Fe_2O_3 (CARTÃO JCPDS # 33-664) E SnO_2 (CARTÃO JCPDS # 41-1445).	34
24	FIGURA 10. REFINAMENTO RIETVELD PARA AS AMOSTRAS Sn_0 , Sn_{x_1} , Sn_{x_2} E Sn_{x_3}	38
25	FIGURA 11. ESPECTROS MÖSSBAUER DE ^{57}Fe A 298 K, DAS AMOSTRAS Sn_0 , Sn_{x_1} , Sn_{x_2} E	
26	Sn_{x_3}	40
27	FIGURA 12. ESPECTROS MÖSSBAUER DE ^{57}Fe A 110 K, DAS AMOSTRAS Sn_{x_2} E Sn_{x_3}	42
28	FIGURA 13. DISTRIBUIÇÃO DE CAMPO HIPERFINO DOS ESPECTROS MÖSSBAUER A 110 K.	
29	42
30	FIGURA 14. ESPECTRO MÖSSBAUER DE ^{119}Sn A 298 K DA AMOSTRA Sn_{x_1}	44
31	FIGURA 15. ESPECTRO MÖSSBAUER DE ^{119}Sn A 298 K DAS AMOSTRAS Sn_{x_2} E Sn_{x_3}	45
32	FIGURA 16. ESPECTRO MÖSSBAUER DE ^{119}Sn A 110 K DA AMOSTRA Sn_{x_1}	46
33	FIGURA 17. ESPECTRO MÖSSBAUER DE ^{119}Sn A 110 K DAS AMOSTRAS Sn_{x_2} E Sn_{x_3}	46
34	FIGURA 18. ESPECTRO DE XANES PARA OS PADRÕES SNO E SNO_2 E PARA AS AMOSTRAS	
35	Sn_{x_1} , Sn_{x_2} E Sn_{x_3}	48
36	FIGURA 19. MEV DA AMOSTRA Sn_0 AMPLIADO: (A) 2000 X; (B) 5000 X	49
37	FIGURA 20. MEV DA AMOSTRA Sn_{x_1} AMPLIADO: (A) 500 X; (B) 2000 X; (C) 5000 X	49
38	FIGURA 21. MEV DA AMOSTRA Sn_{x_2} AMPLIADO: (A) 500 X; (B) 2000 X; (C) 5000 X	49
39	FIGURA 22. MEV DA AMOSTRA Sn_{x_3} AMPLIADO: (A) 500 X; (B) 2000 X; (C) 5000 X	49
40	FIGURA 23. (A) DECOMPOSIÇÃO DE H_2O_2 ; (B) DECOMPOSIÇÃO DE AZUL DE METILENO NA	
41	PRESENÇA DAS AMOSTRAS Sn_0 , Sn_{x_1} , Sn_{x_2} E Sn_{x_3}	50
42		

ÍNDICE DE TABELAS

1		
2	TABELA 1. PRINCIPAIS MINERAIS, QUE CONTÊM FERRO, ENCONTRADOS NO SOLO.	9
3	TABELA 2. VALORES DE MAGNETIZAÇÃO DE SATURAÇÃO E COMPOSIÇÃO QUÍMICA DAS	
4	AMOSTRAS.	33
5	TABELA 3. FASES, SISTEMAS CRISTALINOS, GRUPOS ESPACIAIS, PARÂMETROS DE REDE	
6	E COMPOSIÇÃO QUÍMICA DAS AMOSTRAS Sn_0 E Sn_{x_1} OBTIDOS POR REFINAMENTO	
7	RIETVELD.	37
8	TABELA 4. FATORES DE CONFIABILIDADE* E χ^2 DO REFINAMENTO RIETVELD PARA	
9	TODAS AS AMOSTRAS.	39
10	TABELA 5. PARÂMETROS MÖSSBAUER DO ^{57}Fe DAS AMOSTRAS PURA E DOPADAS COM	
11	ESTANHO A 298 K. Δ = DESLOCAMENTO ISOMÉRICO RELATIVO AO AFE; E =	
12	DESLOCAMENTO QUADRUPOLO; Δ = DESDOBRAMENTO QUADRUPOLO, B_{HF} =	
13	CAMPO MAGNÉTICO HIPERFINO; AR = ÁREA RELATIVA DO SUBESPECTRO. { } =	
14	SÍTIO OCTAÉDRICO; [] = SÍTIO TETRAÉDRICO; HM = HEMATITA; DPT = DUPLITO. 41	
15	TABELA 6. PARÂMETROS MÖSSBAUER DO ^{57}Fe DAS AMOSTRAS Sn_{x_2} E Sn_{x_3} A 110 K. Δ =	
16	DESLOCAMENTO ISOMÉRICO RELATIVO AO AFE; $2E_Q$ = DESDOBRAMENTO	
17	QUADRUPOLO; B_{HF} = CAMPO HIPERFINO; AR = ÁREA RELATIVA DO ESPECTRO. { } =	
18	SÍTIO OCTAÉDRICO; [] = SÍTIO TETRAÉDRICO; HM = HEMATITA; DPT = DUPLITO. 43	
19	TABELA 7. PARÂMETROS MÖSSBAUER DO ^{119}Sn , A 298 K, PARA AS AMOSTRAS Sn_{x_1} , Sn_{x_2}	
20	E Sn_{x_3} . Δ = DESLOCAMENTO ISOMÉRICO RELATIVO AO $CASn^{119}O_3$. E =	
21	DESLOCAMENTO QUADRUPOLO; Δ = DESDOBRAMENTO QUADRUPOLO; B_{HF} =	
22	CAMPO HIPERFINO; AR = ÁREA RELATIVA DO SUBESPECTRO. 45	
23	TABELA 8. PARÂMETROS MÖSSBAUER DO ^{119}Sn A 110 K PARA AS AMOSTRAS Sn_{x_1} , Sn_{x_2}	
24	E Sn_{x_3} . Δ = DESLOCAMENTO ISOMÉRICO RELATIVO AO $CASn^{119}O_3$. E =	
25	DESLOCAMENTO QUADRUPOLO; Δ = DESDOBRAMENTO QUADRUPOLO; B_{HF} =	
26	CAMPO HIPERFINO; AR = ÁREA RELATIVA DO SUBESPECTRO. 46	
27		

RESUMO

1 Este trabalho foi dedicado ao estudo de amostras de óxidos de ferro contendo óxidos de
2 ferro dopados com estanho, por caracterização detalhada do material quimicamente
3 preparado e da avaliação da influência do íon dopante na eficiência catalítica do
4 material, em reações químicas de decomposição de substratos orgânicos. Foi sintetizada
5 uma série de amostras, com o propósito inicialmente planejado de se obter ferritas tipo
6 espinélio, contendo estanho estrutural, de fórmula geral $Fe_{3-x-y}Sn_{x_i} \oplus_y O_4$ ($x_i=0, \dots, 3$,
7 com $x_0 = 0$; $x_1 = 0,2$; $x_2 = 0,6$ e $x_3 = 1,0$; $\oplus =$ vacância). Houve, efetivamente, co-
8 formação de uma segunda fase, isoestrutural à hematita, de fórmula geral
9 $Fe_{2-x-y}Sn_{x_i} \oplus_y O_3$, que levaram a índices diferentes dos inicialmente pretendidos. As
10 amostras, que consistiram, de fato, de mistura das duas fases, foram denominadas
11 segundo o critério da proporção de estanho, $Sn_{x_i=0,1,2,3}$, nas fórmulas genéricas, do índice
12 aplicável a ambos os óxidos. Para a amostra Sn_{x_1} , com composição total 48,2 massa%
13 de Fe^{3+} , 11,8 massa% de Fe^{2+} e 13,0 massa% de Sn, observou-se completa incorporação
14 do estanho na estrutura cristalina dos óxidos de ferro e, por conseqüência, foi
15 focadamente estudada, com particular nível de detalhes, dos pontos de vista de
16 características químicas, cristalográficas e das interações hiperfinas,
17 espectrometricamente medidas nos núcleos-sondas Mössbauer, ^{57}Fe e ^{119}Sn . Para as
18 demais amostras, não foi identificada incorporação do estanho; ocorreu segregação
19 química de SnO_2 e formação de óxidos de ferro magnéticos, em composições não-
20 estequiométricas (equivalentes a $y > 0$, na fórmula $Fe_{3-x-y}Sn_{x_i} \oplus_y O_4$). Isso indicou que
21 o estanho tem limite de solubilidade na estrutura de óxidos de ferro não muito distante
22 da composição encontrada para a amostra Sn_{x_1} . Análises numéricas, por refinamento
23 estrutural Rietveld, dos dados de difração de raios X de fonte síncrotron, método do pó,
24 para todas as amostras, revelaram coexistência de duas fases cristalográficas: uma, com
25 simetria trigonal-hexagonal (grupo espacial $R\bar{3}c$), genericamente, equivalente a
26 $\alpha Fe_{2-x-y}Sn_{x_i} \oplus_y O_3$, e, outra, com estrutura cúbica do espinélio ($Fd\bar{3}m$). A partir dos
27 dados obtidos por espectroscopia Mössbauer do ^{57}Fe , confirmou-se a co-existência das
28 duas fases. Para a amostra Sn_{x_1} , a área espectral relativa encontrada foi de 50,6 % e
29 49,4 %, para sítios de ferro nas estruturas químicas $Fe_{2,44}Sn_{0,43} \oplus_{0,13} O_4$ e
30 $Fe_{1,84}Sn_{0,12} \oplus_{0,04} O_3$, respectivamente, deduzidas dos resultados de composição química

1 e de espectroscopia Mössbauer, do ^{57}Fe e do ^{119}Sn . O valor medido de magnetização de
2 saturação $\sigma = 30 \text{ J T}^{-1} \text{ kg}^{-1}$ para a amostra Sn_{x_1} corresponde a uma Sn^{4+} -ferrita pura
3 com $\sigma = 60 \text{ J T}^{-1} \text{ kg}^{-1}$. O campo magnético hiperfino encontrado por espectroscopia
4 Mössbauer do ^{119}Sn é atribuído à supertransferência de momento magnético dos cátions
5 de ferro para os íons Sn^{4+} no sítio octaédrico das estruturas dos óxidos de ferro. As
6 ferritas sintetizadas foram testadas na decomposição de um substrato, com substância-
7 modelo de azul de metileno, utilizando-se a reação Fenton e não mostraram efeito
8 catalítico superior ao da ferrita pura.

ABSTRACT

The chemical preparation of tin-doped iron oxides *via* the co-precipitation method rendered samples containing a binary mixture of iron oxides, initially planned to correspond to the general chemical formula $\text{Fe}_{3-x-y}\text{Sn}_{x_i}\oplus_y\text{O}_4$ ($x_i=0,\dots,3$, with $x_0=0$; $x_1=0.2$; $x_2=0.6$ and $x_3=1.0$; \oplus = vacancy; although a second specie related to $\text{Fe}_{2-x-y}\text{Sn}_{x_i}\oplus_y\text{O}_3$ was also formed and final formula indexes varied significantly from these). The samples were labeled accordingly, as $\text{Sn}_{x_i=0,\dots,3}$. The sample Sn_{x_1} , containing 48.2 mass% Fe^{3+} ; 11.8 mass% Fe^{2+} and 13.0 mass% Sn constituted a special case of complete incorporation of Sn into the crystallographic structure of the iron oxides, and was studied in more detail. For samples with Sn content above Sn_{x_1} , no incorporation was actually detected as the Sn was chemically segregated as SnO_2 , leaving iron oxides with non-stoichiometric ($y > 0$) structures. This indicates the solubility limit of Sn in the iron oxides mixture to be not far from the composition of sample Sn_{x_1} . Rietveld analysis of powder X-ray diffractometry data collected with synchrotron radiation source for all samples revealed the co-existence of two crystallographic phases: one with trigonal-hexagonal (spatial group, $R\bar{3}c$) lattice, assigned to $\alpha\text{Fe}_{2-x-y}\text{Sn}_{x_i}\oplus_y\text{O}_3$, and other with a cubic (Fd3m) spinel structure. The ^{57}Fe Mössbauer spectroscopy analysis confirmed the occurrence of the two phases. For the sample Sn_{x_1} it was found a relative spectral area of 50.6 % and 49.4 %, for deduced chemical structures corresponding to $\text{Fe}_{2.44}\text{Sn}_{0.43}\oplus_{0.13}\text{O}_4$ and $\text{Fe}_{1.84}\text{Sn}_{0.12}\oplus_{0.04}\text{O}_3$, respectively. The measured value of $\sigma = 30 \text{ J T}^{-1}\text{kg}^{-1}$ for the saturation magnetization for this Sn_{x_1} sample corresponds to a pure Sn^{4+} -ferrite with $\sigma = 60 \text{ J T}^{-1}\text{kg}^{-1}$. The magnetic hyperfine field detected with ^{119}Sn Mössbauer spectroscopy was interpreted as being due to a supertransferred magnetic moment from iron cations to Sn^{4+} in octahedral sites of the iron oxides lattices. No significant catalytic effect of the Sn-doped samples was observed in the reaction to decompose methylene blue, as an organic substrate model, relatively to the Sn_0 sample.

1 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

As ferritas são compostos magnéticos que contém ferro, com estruturas cristalinas e composições químicas variadas. Cristalograficamente há quatro grupos aos quais as ferritas podem pertencer que possuem estruturas análogas aos minerais:

- Espinélio (fórmula ideal, $MgAl_2O_4$); sistema cúbico;
- Magnetoplumbita ($PbFe_{12}O_{19}$); hexagonal;
- Do grupo das Granadas, como a estrutura do mineral grossulária ($Ca_3Al_2(SiO_4)_3$);
- Ortoferrita que possui estrutura cúbica, monoclinica ou ortorrômbica, como a Perovskita ($CaTiO_3$).

Dos grupos citados, a ferrita que será objeto de estudo deste trabalho é a magnetita, que possui a estrutura do espinélio, em que os íons Fe^{3+} estão igualmente distribuídos entre os sítios tetraédricos e octaédricos. Elas podem ser encontradas naturalmente em rochas máficas e em solos delas desenvolvidos (TAYLOR et al., 1974; RESENDE et al., 1986; CAMARGO et al., 1987; FABRIS et al., 1995).

As propriedades magnéticas e elétricas das ferritas são função, não apenas dos raios e das valências, mas também do método de obtenção, das propriedades químicas, morfológicas, estequiométricas e tamanho de partículas. As ferritas despertam um grande interesse tecnológico, na fabricação de cabeça para leitura/escrita de superfícies magnéticas na transmissão de microondas, isolantes, dispositivos de mudança de fase, entre inúmeros outros (ADAM, 1990; DESHPANDE & DATE, 1996; CHENG et al., 1999). Existem aplicações específicas que requerem alta densidade, baixa porosidade e microestrutura controlada, como no caso das fitas ou discos magnéticos (KODAMA et al., 1996; CHENG et al., 1999). Apresentam também grande interesse no campo da tecnologia da eletrocatalise (MALTHA et al., 1994). São muito bem conhecidas pela atividade catalítica em reações de oxirredução (DOPPLER et al., 1988; SREEKUMAR et al., 1999; QUADRO et al., 1999).

1.1 Óxidos de ferro

Os teores de ferro nos solos brasileiros podem variar de 2 a 40%, presentes na forma de Fe_2O_3 , distribuídos uniformemente ou em concentrações localizadas. O acúmulo de ferro nos solos depende, de maneira geral, de diversos fatores, mas, principalmente, do tipo de pedogênese da rocha e da idade do solo (MELFI et al., 1979).

Há, pelo menos, seis formas diferentes de óxidos e hidróxidos de ferro conhecidas em solos (Tabela 1). Apesar desses compostos serem quimicamente simples (apenas ferro, oxigênio e hidrogênio), eles são bastante diferentes quanto às estruturas cristalinas, à cristalinidade e à substituição isomórfica (FONTES, 1988).

Tabela 1. Principais minerais, que contêm ferro, encontrados no solo.

Óxidos e Hidróxidos	
α - Fe ₂ O ₃	Hematita
γ - Fe ₂ O ₃	Maghemita
α - FeOOH	Goethita
γ - FeOOH	Lepidocrocita
Fe ₅ (HO) ₈ .4H ₂ O	Ferridrita
Fe ₃ O ₄	Magnetita

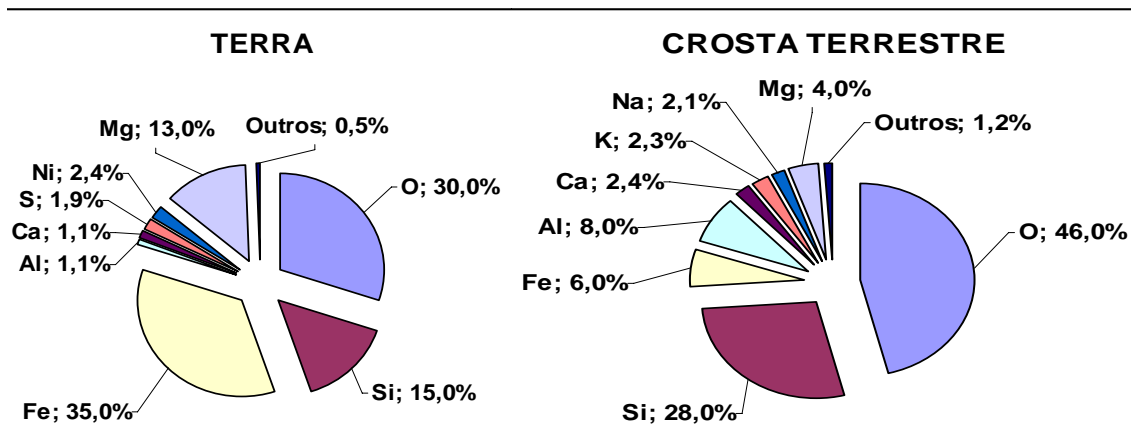
Os principais minerais, que contêm ferro, são os óxidos e hidróxidos de ferro como a hematita, responsável pela cor avermelhada, a goethita, de cor amarelada, a lepidocrocita, de cor alaranjada, e as ferridritas, de cor bruno-amarelada (SCHWERTMANN, 1985).

A ferridrita é um óxido mal cristalizado, que por arranjo interno e desidratação, origina a hematita (SCHWERTMANN & TAYLOR, 1977). A transformação de ferridrita em goethita também pode ocorrer e é favorecida pelo aumento da concentração de Fe³⁺ no cristal. O decréscimo da concentração de Fe³⁺ favorece a formação de hematita (SCHWERTMANN & MURAD, 1983).

Magnetita (Fe₃O₄) pode se converter em maghemita por oxidação direta do Fe²⁺ a Fe³⁺, mantendo a mesma unidade estrutural, ou ainda, pode se transformar em hematita (BIGHAM, 1977).

1.2 Ferritas naturais

O ferro é o elemento mais abundante na Terra, em proporção de massa, embora figure em quarto em ocorrência na crosta terrestre (Figura 1)



1
2 Figura 1. Porcentagem em massa dos elementos químicos na Terra e na Crosta Terrestre (apud
3 LELIS, 2003).

4
5 As altas proporções de óxidos de ferro e de alumínio em solos tropicais
6 respondem por muitas de suas principais propriedades físicas (estrutura, cor,
7 plasticidade, estabilidade de agregados e suscetibilidade à erosão) e químicas (dinâmica
8 de íons no sistema solução do solo). A identificação e a caracterização de óxidos de
9 ferro de geomateriais, no entanto, é uma tarefa bastante complexa. Esses ocorrem mais
10 comumente em mistura de minerais, fortemente cimentados; com composição química
11 não homogênea, com substituição do ferro por outros cátions (Mg^{2+} , Al^{3+} , Ti^{4+} , Cr^{3+} ,
12 Co^{2+} , Ni^{2+} , etc) e em extensa distribuição de tamanho e morfologia ou em partículas
13 muito pequenas, de cristalinidade variável.

14 Em solos, a magnetização espontânea relaciona-se com a proporção de óxido de
15 ferro ferrimagnéticos, como magnetita (Fe_3O_4 , magnetização espontânea de $\sigma \approx 90 \text{ J T}^{-1} \text{ kg}^{-1}$)
16 e maghemita ($\gamma - Fe_2O_3$, $20 < \sigma < 60 \text{ J T}^{-1} \text{ kg}^{-1}$) (RESENDE et al., 1986). A hematita
17 ($\alpha - Fe_2O_3$, $0,2 < \sigma < 0,5 \text{ J T}^{-1} \text{ kg}^{-1}$) contribui relativamente pouco diante dos dois
18 primeiros, enquanto a goethita ($\alpha - FeOOH$) e os silicatos com ferro estrutural não são
19 magneticamente ordenados à temperatura do ambiente (COEY et al., 1992).

20 21 **1.3 Estrutura do espinélio**

22 A estrutura cristalina do espinélio, $MgAl_2O_4$, é do tipo cúbica de face centrada
23 (fcc) empacotada de ânions. Considerando que a composição para um espinélio ideal
24 pode ser dada pela fórmula AB_2X_4 , em que A e B denotam átomos metálicos de
25 diferentes valências e X normalmente é um ânion oxigênio. Existem oito unidades de

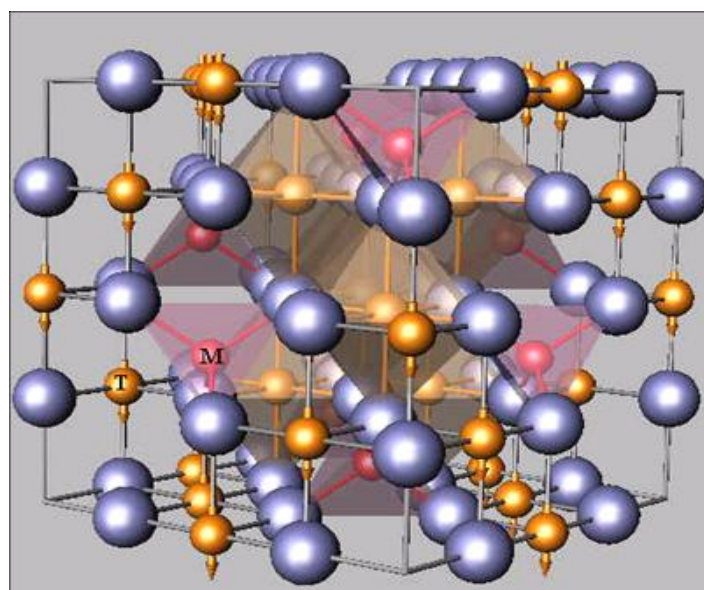
1 fórmula AB_2O_4 para cada célula unitária. Os cátions preenchem dois tipos de sítios: 8
2 tetraédricos e 16 octaédricos.

3 As ferritas com estrutura do espinélio apresentam-se na forma $[M^{II}]\{M_2^{III}\}O_4$,
4 espinélio normal, em que $[\]$ representa sítios tetraédricos, $\{\ \}$ representa sítios
5 octaédricos e M representa o íon metálico bivalente no sítio tetraédrico e o íon metálico
6 trivalente no sítio octaédrico (FAIRWEATHER et al., 1952), no qual, as ligações
7 possuem um forte caráter iônico, devido à alta eletronegatividade dos átomos de
8 oxigênio.

9 Muitos espinélios de ocorrência natural têm distribuição de cátions
10 intermediária entre os tipos normal e invertida. Na distribuição totalmente invertida, os
11 íons trivalentes e íons bivalentes encontram-se igualmente distribuídos no sítio
12 octaédrico, enquanto que os íons trivalentes restantes encontram-se no sítio tetraédrico,
13 na forma $[M^{III}]\{M^{II}, M^{III}\}O_4$. A magnetita, por exemplo, possui a estrutura do espinélio
14 invertido, $[Fe^{3+}]\{Fe^{3+}, Fe^{2+}\}O_4$.

15 Em geral, as ferritas com estrutura do espinélio normalmente se apresentam
16 substituídas por cátions metálicos e têm fórmula geral $M_xFe_{1-x}Fe_2O_4$, onde M representa
17 um íon metálico e x varia de 0 a 1. A distribuição preferencial do substituinte entre os
18 sítios tetraédricos e octaédricos exerce grande influência e às vezes até determina
19 importantes propriedades físicas e químicas (JESUS et al., 1992; SOUZA et al., 1998).

20 Na Figura 2, encontra-se a estrutura cristalina da magnetita. As setas apontam
21 no sentido dos momentos magnéticos dos átomos de ferro, de simetria de coordenação
22 tetraédrica (T) e octaédrica (M), com o oxigênio, na estrutura ferrimagnética (FABRIS
23 & COEY, 2002).



1 Figura 2. Estrutura cristalina da magnetita (FABRIS & COEY, 2002).

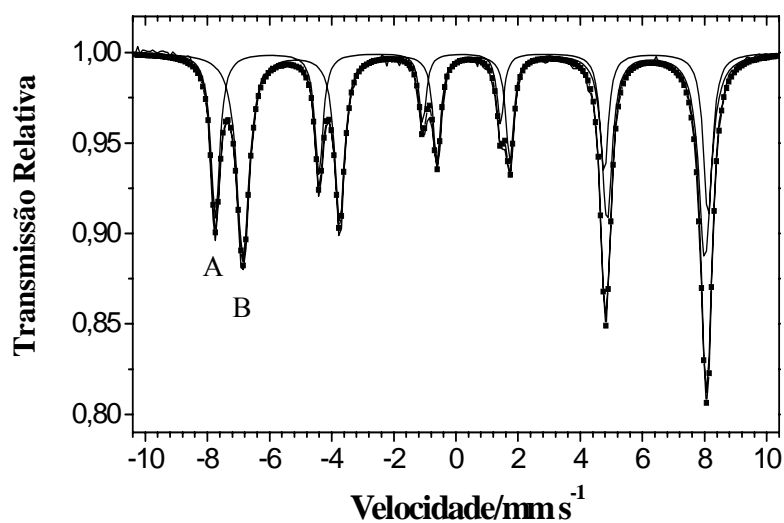
2

3 1.3.1 Magnetita

4 A magnetita é um mineral primário, presente na maioria das rochas ígneas e
5 metamórficas, sendo mais comum nas máficas. Juntamente com a maghemita, é a
6 responsável pelo caráter magnético e estão intimamente ligadas à fertilidade natural de
7 alguns solos. Possui a estrutura do espinélio invertido e é representada pela expressão
8 Fe_3O_4 como fórmula química ideal e sistema de cristalização cúbico com parâmetro de
9 rede $a_0 = 8,394 \text{ \AA}$ (ANAND & GILKES, 1984).

10 Os íons Fe^{2+} e Fe^{3+} estão presentes em igual número no sítio octaédrico e,
11 devido ao salto de elétrons que ocorre entre esses dois íons, à temperatura do ambiente,
12 e ao pequeno intervalo de tempo despendido neste salto (10^{-9} segundos), eles
13 apresentam parâmetros de um íon intermediário. (BANERJEE,1991).

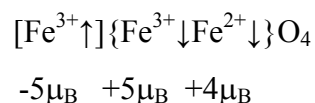
14 O espectro Mössbauer da magnetita, obtido à temperatura de 298 K é
15 constituído por dois sextetos (Figura 3). O sexteto mais externo é relativo ao Fe^{3+} no
16 sítio tetraédrico (sítio A), enquanto o mais interno refere-se aos íons Fe^{3+} e Fe^{2+}
17 localizados no sítio octaédrico (sítio B) (MURAD & JOHNSTON, 1987). Na magnetita
18 estequiométrica, a população de ferro no sítio octaédrico é o dobro daquela no sítio
19 tetraédrico. Assim, nos espectros Mössbauer à temperatura do ambiente, a intensidade
20 das linhas correspondentes ao sítio B é maior que a do sítio A. A presença de apenas um
21 sexteto no sítio octaédrico deve-se ao tempo de troca eletrônica entre o Fe^{2+} e o Fe^{3+} ser
22 da ordem de 10^{-9} s, tempo menor do que o necessário para a detecção do espectro
23 Mössbauer, que é da ordem de 10^{-7} s (COEY et al., 1992).



24

1 Figura 3. Espectro Mössbauer à temperatura ambiente de uma magnetita estequiométrica, A =
2 sítio tetraédrico e B = sítio octaédrico.

3
4 A distribuição dos íons Fe^{2+} e Fe^{3+} é a principal causa do caráter magnético
5 nesses compostos. À temperatura ambiente, os spins dos sítios tetraédricos e octaédricos
6 estão alinhados de forma antiparalelas, mas como em sítios octaédricos há duas vezes
7 mais átomos do que em sítios tetraédricos, um momento magnético líquido de $4 \mu_B$ (μ_B
8 = magnéton Bohr) é esperado (REITZ et al., 1988). Esse tipo de arranjo de spin pode ser
9 representado do seguinte modo:



12 Como consequência, a magnetita apresenta caráter ferrimagnético, com
13 magnetização espontânea de $100 \text{ J T}^{-1} \text{ Kg}^{-1}$ a 298 K (COEY, 1988).

14 A oxidação da magnetita pode levar a formação de soluções sólidas de
15 magnetita-maghemita ou magnetita-hematita ou ainda, diretamente hematita. A
16 oxidação do $\text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Fe}^{3+}$ na magnetita, leva ao desaparecimento da forma reduzida do
17 metal, acarretando a redução da intensidade do sexteto interno relativo ao sítio B no
18 espectro Mössbauer (MURAD & JOHNSTON, 1987).

19 20 **1.4 Propriedades magnéticas – fundamentos teóricos**

21 Em materiais que não são magneticamente ordenados, não há magnetização
22 espontânea e a magnetização induzida é proporcional ao campo aplicado. Magnetização
23 é o momento magnético por kg, por m^3 ou por mol de material.

24 O magnetismo está relacionado com a estrutura eletrônica da substância. Os
25 elétrons desemparelhados acoplam entre si, abaixo de uma temperatura característica.
26 Se esse acoplamento é paralelo, a substância é considerada ferromagnética e tem o
27 momento magnético permanente (Figura 4a). Em substâncias antiferromagnéticas, os
28 spins estão acoplados antiparalelamente dentro dos domínios (Figura 4b). Quando o
29 momento vizinho for antiparalelo, não de mesma magnitude, existindo, portanto, um
30 momento magnético permanente, diz-se que a substância é ferrimagnética (Figura 4c).

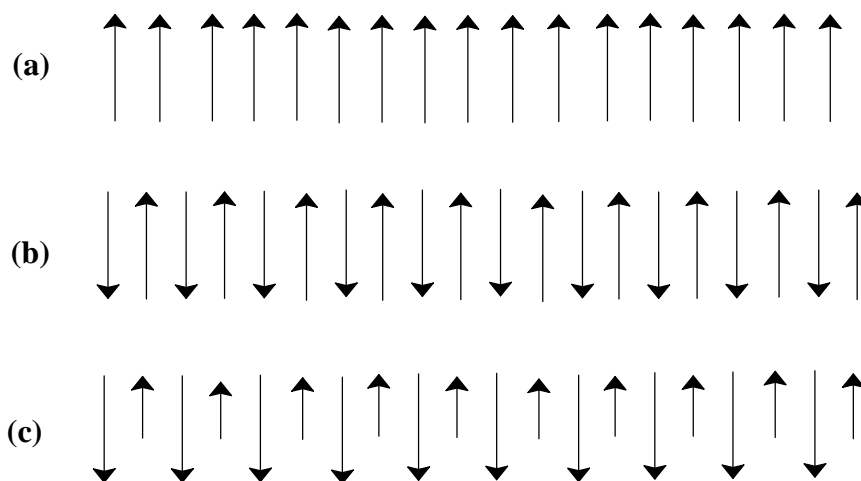


Figura 4. Representação esquemática de spin atômico em estrutura de spin ordenado. (REITZ et al., 1988) (a) Ferromagnética. (b) Antiferromagnética. (c) Ferrimagnética.

Partículas ferromagnéticas ou ferrimagnéticas muito pequenas podem apresentar superparamagnetismo. Quando os diâmetros das partículas são da ordem de algumas dezenas de nanômetros, há flutuações térmicas espontâneas do momento magnético, que se comportam como íons paramagnéticos com *spin* gigante. O espectro Mössbauer muda do padrão magnético de seis linhas para o de um duplete quadrupolar, paramagnético (FABRIS & COEY, 2002).

1.5 Ferritas sintéticas

Um aspecto interessante das ferritas é a possibilidade de se poder variar extensivamente a composição por adição de um metal, obtendo: $Fe_{3-x}M_xO_4$ ($x = 0$ a 1), condicionando algumas propriedades do óxido (SOUZA et al., 1998; SREEKUMAR et al., 1999; LELIS, 2003; OLIVEIRA et al., 2004; COSTA et al., 2006). A escolha do metal dopante é feita de acordo com o interesse a uma aplicação específica. Para materiais dos quais se deseja alta magnetização, íons metálicos com maior número de elétrons desemparelhados são escolhidos e esses íons devem ser posicionados na rede cristalina, de forma a contribuir positivamente para a magnetização do sólido. Suas propriedades magnéticas são funções não apenas de seus raios iônicos e de suas valências, mas também do método de síntese, das propriedades físicas, químicas e morfológicas (LELIS, 2003).

1 *1.5.1 Ferritas dopadas com estanho*

2 A dopagem de óxidos de ferro, como hematita e magnetita, envolvendo o metal
3 estanho vem sendo uma área de muitos estudos (BERRY, 1997). Independente do
4 óxido, geralmente propõe-se que o dopante, íon Sn^{4+} , substitui o íon Fe^{3+} na estrutura do
5 mesmo formando vacâncias aniônicas e catiônicas. Essa substituição torna-se possível
6 devido à proximidade dos raios iônicos, 69 pm para o Sn^{4+} contra 65 pm para Fe^{3+} ,
7 ambos em coordenação octaédrica. Mesmo pequena, essa diferença nos raios é grande
8 suficiente para influenciar nas características estruturais e determinar o sítio preferencial
9 do Sn^{4+} na dopagem de magnetitas, o sítio octaédrico (BERRY et al., 1997; YANVU et
10 al., 2006).

12 *1.6 Processo de obtenção de ferritas*

13 Para se obter ferritas com estrutura cristalina do espinélio, é importante prepará-
14 las a partir de métodos convencionais que consistem na mistura de proporções
15 estequiométricas de sais ou óxidos inorgânicos. Este método é bastante utilizado para a
16 preparação de ferritas em grande escala devido ao seu baixo custo e adaptabilidade. No
17 entanto, há algumas limitações e desvantagens, como: longos ciclos de aquecimento a
18 altas temperaturas, longo tempo para moagem dos pós, até atingirem o tamanho de grão
19 desejado. A moagem leva a uma grande distribuição de formas e tamanho de partículas,
20 estequiometria alterada devido à contaminação do material etc. Assim, nos últimos
21 tempos, gerou-se um maior interesse na síntese de materiais por métodos não-
22 convencionais (que não envolvem os processos citados anteriormente como, mistura,
23 calcinação e moagem dos precursores sólidos ou matérias-primas brutas). A partir
24 destes métodos têm-se conseguido obter resultados em materiais com morfologia e
25 estequiometria desejadas, homogêneo e alta pureza (DESHPANDE & DATE, 1996).

27 *1.6.1 Co-precipitação*

28 A co-precipitação é um dos métodos não convencionais de preparação de
29 ferritas, realizados por via úmida. Baseia-se na obtenção de uma mistura homogênea de
30 sais em solução aquosa. Adiciona-se lentamente uma solução do agente precipitante
31 (por exemplo, NaOH e NH_4OH), acompanhado de agitação, com a finalidade de manter
32 um baixo grau de supersaturação, durante a precipitação. O precipitado assim obtido é
33 lavado com eletrólitos, para se evitar a peptização e ajudar a remover as impurezas
34 adsorvidas. Normalmente, o eletrólito é o $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ porque os íons CH_3COO^- são

1 fortemente adsorvidos, deslocando impurezas com facilidade, durante o aquecimento do
2 precipitado. O material é mantido em estufa até secagem, pulverizado, passado em
3 peneira e depois calcinado (LELIS et al., 2004(b); OLIVEIRA et al., 2004).

4 No processo de obtenção do precursor da magnetita, emprega-se usualmente
5 uma solução aquosa de NH_4OH , adicionada lentamente sobre a solução contendo os
6 íons ferro (III). Após a reação de hidrólise e subsequente condensação das espécies
7 hidratadas, ocorre a formação de uma fase dispersa (colóide), que coagula quando
8 aquecida, resultando em uma massa gelatinosa marrom-avermelhada que fica em
9 suspensão (LELIS et al., 2004(b); OLIVEIRA et al., 2004).

11 ***1.7 Ferritas como catalisadores***

12 Os principais óxidos de ferro usados em catálise de reações industriais são a
13 magnetita (Fe_3O_4) e a hematita ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$). Ambas apresentam características
14 semicondutoras que são adequadas para reações onde estejam envolvidos processos de
15 oxidação e redução. Os óxidos de ferro, puro e dopados com metais, constituem
16 catalisadores ativos para uma vasta gama de reações de oxidação. Dentre elas destacam-
17 se as reações de oxidação seletiva de hidrocarbonetos. Apesar de haver várias
18 controvérsias sobre a natureza e o funcionamento dos sítios ativos desses catalisadores,
19 os mecanismos reacionais que envolvem o par redox $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ superficial tem sido cada
20 vez mais aceito para explicar o melhor desempenho do sistema $\text{FeO}/\text{Fe}_2\text{O}_3$.

21 A presença do cátion dopante no sistema MFe_2O_4 pode levar a um aumento das
22 propriedades redox do sistema (DESHPANDE & DATE, 1996; LELIS et al., 2004(b);
23 OLIVEIRA et al., 2004). O método de preparação desse sistema tem grande influência
24 na formação das espécies superficiais presentes nos catalisadores, e conseqüentemente
25 na atividade catalítica do sistema. Aqui, vale salientar que a catálise é um fenômeno de
26 superfície e as características texturais e estruturais dos catalisadores são bastante
27 sensíveis ao método de síntese empregado. Assim, o processo de co-precipitação
28 apresenta-se como uma alternativa para a obtenção de ferritas substituídas, com a
29 vantagem de se utilizarem baixas temperaturas e produzir o catalisador na sua fase ativa
30 (magnetita).

31 A conversão de um determinado composto ocorre em lugares específicos da
32 superfície dos catalisadores heterogêneos, chamados de sítios ativos. Deste modo, a
33 atividade e a seletividade do sistema catalítico estão diretamente relacionadas com o

1 numero desses sítios, suas características físico-químicas, bem como a acessibilidade do
2 reagente a eles e a saída do produto.

3 A alteração de estequiometria nas ferritas gera mudanças significativas nas
4 propriedades de oxi-redução desses óxidos, efeito de grande importância em catálise,
5 pois permite preestabelecer as propriedades catalíticas de acordo com a reação de
6 interesse (QUADRO et al., 1999; LELIS et al., 2004(b); OLIVEIRA et al., 2004).

7 8 **1.8 Técnicas experimentais de caracterização**

9 Neste tópico apresentam-se, de forma resumida, algumas técnicas utilizadas
10 para caracterizar e entender as propriedades estruturais das ferritas obtida, em função da
11 sua composição química. As técnicas a serem apresentadas são: (i) a espectroscopia
12 Mössbauer (EM), (ii) difração de raios-X (DRX), (iii) Microscopia Eletrônica de
13 Varredura (MEV) e (iv) análise química.

14 15 **1.8.1 Espectroscopia Mössbauer (EM)**

16 O impulso observado nos últimos tempos nos estudos dos óxidos de ferro
17 naturais aparece associado à utilização de, entre outras, uma técnica bastante adequada a
18 tais eventos, que é a espectroscopia Mössbauer (BARBOSA et al., 1991; FONTES et
19 al., 1991b; BERRY et al., 1998; DORIGUETTO, 2000, FABRIS & COEY, 2002).
20 Técnica não destrutiva baseada na absorção ressonante da radiação γ sem recuo do
21 núcleo, é atualmente fundamental nos estudos de mineralogia dos óxidos de ferro
22 abundante nos solos (2,16% em massa do ferro natural) e sedimentos. Apresenta alta
23 especificidade e sensibilidade para o estudo de compostos ferruginosos. É uma técnica
24 que se destaca por seus custos relativamente baixos, pela grande variedade de
25 parâmetros que podem ser estudados, pelo tempo moderado da medida e sendo uma
26 técnica baseada em fenômenos nucleares não exige que o sistema estudado seja
27 cristalino, como ocorre na difratometria por raios X, além da detecção de baixos teores
28 de óxidos de ferro (até 0,5%) (GREENWOOD & GIBB, 1971).

29 Na caracterização de um material por espectroscopia Mössbauer, são utilizados
30 os parâmetros oriundos das interações hiperfinas entre o núcleo do elemento absorvedor
31 e sua vizinhança. O sistema núcleo-camada eletrônico-cristal representa um sistema
32 acoplado com várias interações entre os subsistemas. Os campos elétricos ou
33 magnéticos em torno do núcleo, gerados pelos elétrons do próprio átomo ou de outros
34 átomos influem no núcleo e provocam pequenas alterações nos níveis energéticos do

1 átomo. Esta interação é chamada de interação hiperfina, que pode promover
2 deslocamento ou desdobramento dos níveis de energia do núcleo atômico.

3 As três principais interações hiperfinas são:

4 a. Interação Elétrica Monopolar

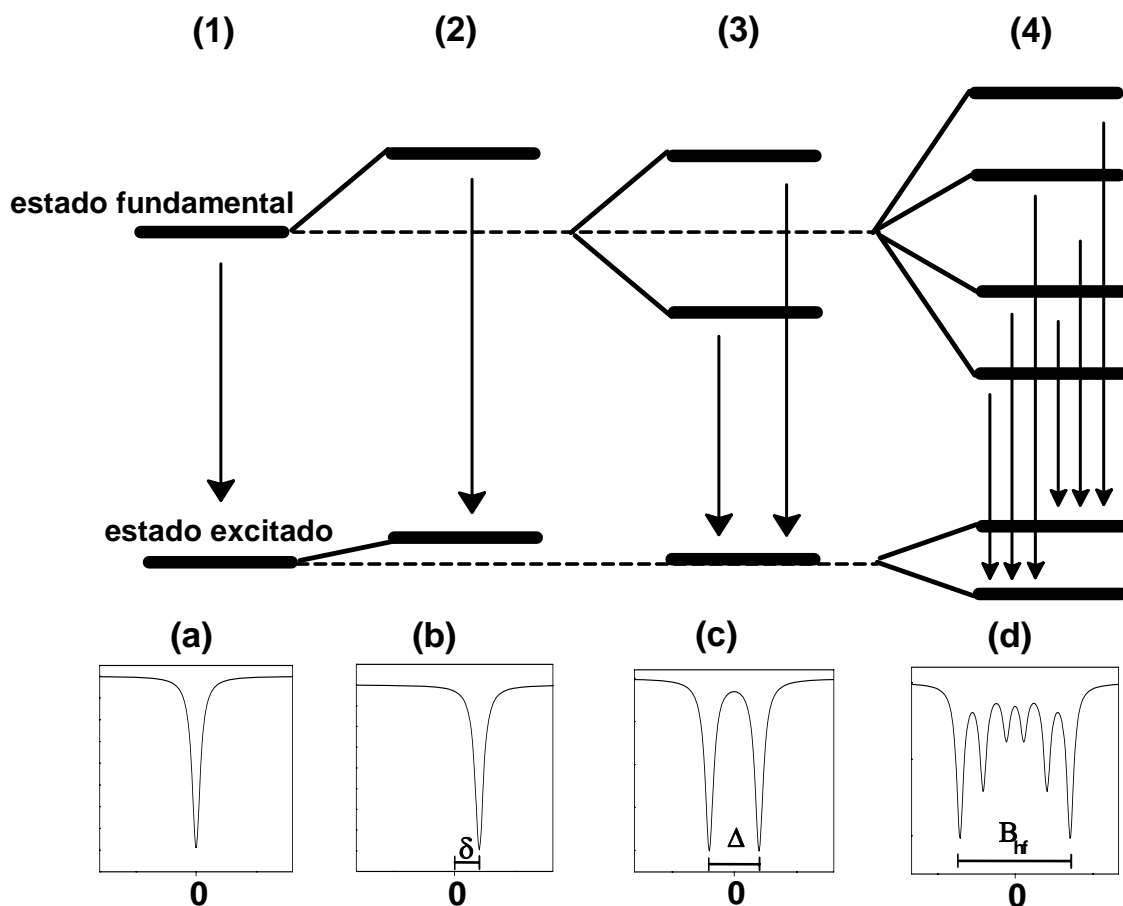
5 Esta interação é responsável pelo aparecimento do deslocamento isomérico (δ).
6 São as interações entre os elétrons s com o núcleo. Ocorre o deslocamento do espectro
7 de acordo com a concentração de energia eletrônica no núcleo (Figura 5b). Como a
8 densidade de elétrons s no núcleo depende do estado de oxidação e da covalência das
9 ligações, pode-se obter estas propriedades a partir do deslocamento isomérico.

10 b. Interação Elétrica Quadrupolar

11 É responsável pelo desdobramento quadrupolar (ϵ). São as interações das cargas
12 nucleares com o gradiente de campo externo, criada pela distribuição das cargas em
13 torno do núcleo. O gradiente de campo elétrico pode ser devido às contribuições dos
14 elétrons de valência do átomo considerado (^{57}Fe , por exemplo), das cargas elétricas dos
15 ligantes na rede ou ainda dos elétrons de condução. Essas interações provocam então o
16 desdobramento da linha de ressonância do ^{57}Fe gerando um espectro de duas linhas
17 (Figura 5c). A distância entre as duas linhas corresponde ao desdobramento quadrupolar
18 que fornece informações sobre a simetria do sítio ocupado pelo átomo absorvedor,
19 populações de elétrons nos orbitais p e d , semicondução e defeitos em sólidos de modo
20 em geral (BERRY, 1983).

21 c. Interação Magnética

22 São as interações do núcleo do átomo absorvedor com o campo magnético
23 externo. No caso do ^{57}Fe , o estado excitado nuclear $L= 3/2$ desdobra em quatro níveis
24 $m_L = \pm 3/2$ e $\pm 1/2$ e o estado fundamental em dois níveis $m_L = \pm 1/2$. Como são seis as
25 transições permitidas existentes entre os estados excitado e fundamental, o espectro de
26 uma amostra magnética possui seis linhas. Essa interação é responsável pelo
27 aparecimento do desdobramento magnético cuja magnitude é proporcional ao campo
28 magnético hiperfino (B_{hf}) experimentado pelo núcleo. Esse campo pode ter origem na
29 própria esfera eletrônica atômica ou ser externamente aplicado na amostra (Figura 5d).



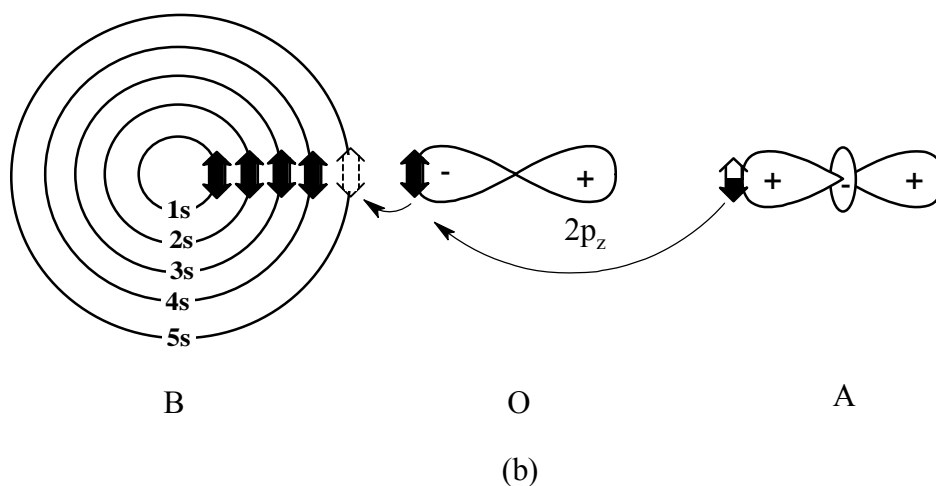
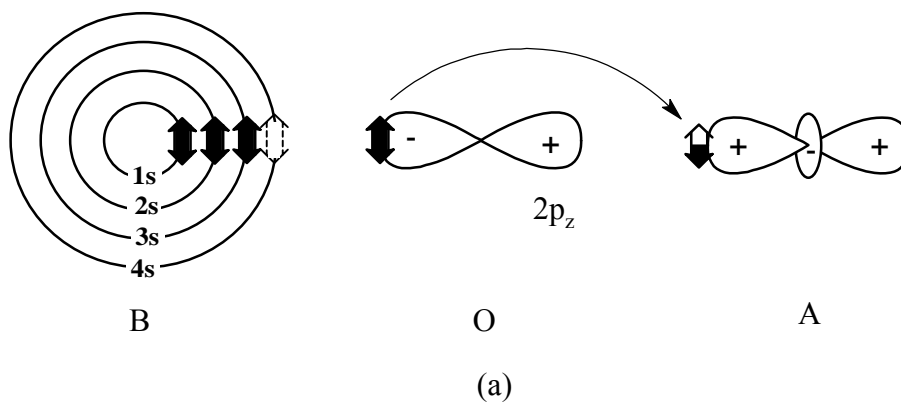
1

2 Figura 5. Esquema das interações hiperfinas em espectroscopia Mössbauer. (1a) Núcleo livre.
 3 (2b) Deslocamento isomérico (δ). (3c) Desdobramento quadrupolar (Δ). (4d) Campo magnético
 4 hiperfino (B_{hf}).

5

6 c.1. Campo hiperfino supertransferido (CHST)

7 O campo hiperfino supertransferido é uma contribuição dada ao campo
 8 magnético sentido pelo núcleo que resulta da transferência de densidade de spin entre
 9 dois íons, via um íon intermediário. A medida do CHST fornece importantes
 10 informações a respeito de covalência da ligação e dos mecanismos de transferência de
 11 elétrons. Seja a estrutura linear A–O–B, mostrada na Figura 6, em que A é o cátion
 12 magnético no sítio tetraédrico (sítio A), O é o ânion oxigênio e B o cátion não
 13 magnético no sítio octaédrico (sítio B) no qual o campo hiperfino será medido. Devido
 14 ao caráter altamente covalente das ligações A–O e O–B, pode ocorrer a transferência de
 15 densidade de spin entre os cátions A e B.



1
2 Figura 6. Transferência de carga e spin em um arranjo estrutural do tipo B–O–A originando o
3 campo hiperfino supertransferido (GRANDJEAN, 1987).

4
5 No mecanismo mostrado na Figura 6a, os elétrons alto spin do oxigênio são
6 transferidos para os orbitais $3d$ e $4s$ do cátion A, como os orbitais de B e O estão
7 sobrepostos a densidade de elétrons baixo spin que age sobre o núcleo de B aumenta.
8 Esse é o caso de estruturas do tipo espinélio em que A e B são o íon Fe^{3+} . No segundo
9 mecanismo, Figura 6b, também válido para estruturas do tipo espinélio, ocorre que um
10 elétron do orbital $3d$ do cátion A é transferido para o orbital vazio $5s$ do cátion B,
11 através das ligações A–O e O–B. Essa transferência de carga é acompanhada por uma
12 transferência de densidade de spin que irá contribuir para a origem de um campo
13 hiperfino sobre o núcleo de B. Esse mecanismo pode ser exemplificado para estruturas
14 do tipo espinélio que possuem, além do Fe^{3+} , íons diamagnéticos como Sb^{5+} e Sn^{4+} . A
15 configuração das cargas iônicas em cada mecanismo pode ser vista a seguir:

16 Mecanismo (a):

17 i. Antes da transferência (B–O–A)



1 ii. Após a transferência (B–O–A)



3 Mecanismo (b):

4 iii. Antes da transferência (A–O–B)



6 iv. Após a transferência (A–O–B)

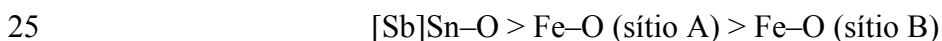


8 Quanto menor a diferença de energia entre os estados, maior é a contribuição do
9 campo hiperfino supertransferido. As diferenças de energia ($E_{ii} - E_i$) e ($E_{iv} - E_{iii}$) são,
10 respectivamente, 30 e 14eV, ou seja, a transferência de carga para os orbitais 5s do Sn^{4+}
11 é consideravelmente maior do que para o orbital 4s do Fe^{3+} (EVANS &
12 SWARTZENDRUBER, 1972).

13 No mecanismo (b), a transferência de carga do Fe^{3+} para o Sb^{5+} ou Sn^{4+} , ambos
14 diamagnéticos – momento diamagnético induzido antiparalelo ao campo aplicado –
15 (FABRIS & COEY, 2002), é acompanhada por uma transferência de momento
16 magnético, que levará ao ordenamento magnético dos mesmos. Como consequência, o
17 espectro Mössbauer dos núcleos do ^{121}Sb e ^{119}Sn apresentará seis linhas
18 (GRANDJEAN, 1987).

19 Há pelo menos seis mecanismos que explicam a transferência de densidade de
20 spin, discutidos por Evans e Swartzendruber (1972).

21 O primeiro mecanismo, já discutido anteriormente, envolve a transferência de
22 densidade de spin do orbital t_{2g} do Fe^{3+} do sítio A para o orbital 5s do Sn^{4+} ou Sb^{5+} no
23 sítio B, por meio das ligações covalentes $\text{Fe}^{3+}\text{--O}^{2-}\text{--Sn}^{4+}[\text{Sb}^{5+}]$. O que torna esse
24 mecanismo bastante aceito é o grau de covalência das ligações:



26 portanto, é plausível que a transferência de densidade de spin ocorra do Fe^{3+} do sítio A
27 para o $\text{Sn}^{4+}[\text{Sb}^{5+}]$.

28 O segundo mecanismo envolve a sobreposição dos elétrons 2s e 2p do oxigênio
29 com os orbitais internos, 4s, 3s, 2s e 1s do $\text{Sn}^{4+}[\text{Sb}^{5+}]$. No terceiro mecanismo, os
30 orbitais 3d do Fe^{3+} do sítio A sobrepõem com os orbitais 4d e s internos do $\text{Sn}^{4+}[\text{Sb}^{5+}]$.
31 No entanto, na maior parte dos estudos envolvendo CHST essa sobreposição entre
32 átomos vizinhos próximos tem sido descartada. O quarto mecanismo baseia na
33 sobreposição dos orbitais 3d do Fe^{3+} do sítio A e dos orbitais 2s e 2p do oxigênio do
34 sítio do $\text{Sn}^{4+}[\text{Sb}^{5+}]$. Todavia, o comprimento das ligações Fe–O–Sn[Sb] é muito grande

1 para permitir tal sobreposição e esse mecanismo será descartado. O quinto mecanismo
2 envolve a sobreposição dos orbitais dos íons O^{2-} com os orbitais $4d$ do $Sn^{4+}[Sb^{5+}]$.
3 Nesse caso, o valor de CHST para o Sn^{4+} seria maior do que para o Sb^{5+} , em desacordo
4 com várias observações. Assim, esse mecanismo não pode ser aceito para esse caso. O
5 sexto e último mecanismo propõe a transferência dos elétrons $4d$ do $Sn^{4+}[Sb^{5+}]$ para o
6 íon O^{2-} . Esse mecanismo é baseado no fato de que no íon O^{2-} há orbitais $2p$
7 parcialmente ocupados cujos spin são antiparalelos (baixo spin) ao do momento do
8 metal (alto spin). Haverá uma preferência de transferência de baixo spin do metal para o
9 oxigênio que levará a um aumento da densidade de alto spin nos orbitais $4d$ do metal.
10 Esse mecanismo não é muito aceito, pois provocaria um aumento significativo de
11 energia do sistema. A diferença de energia entre os estados $Fe^{3+}-O^{2-}-Sn^{4+}$ e $Fe^{2+}-O^{2-}-$
12 Sn^{5+} é 42 eV e entre os estados $Fe^{3+}-O^{2-}-Sb^{5+}$ e $Fe^{2+}-O^{2-}-Sb^{6+}$ é 78 eV para os íons no
13 estado gasoso (GRANDJEAN, 1987).

14 A espectroscopia Mössbauer tem alcançado níveis crescentes de aplicação nas
15 últimas décadas. Entretanto, a análise Mössbauer apresenta algumas dificuldades
16 experimentais e requer cuidados especiais na preparação da amostra, na medida
17 experimental na escolha dos procedimentos de análise numérica e na interpretação de
18 dados. Na análise quantitativa de espectros Mössbauer faz-se uso de programa de
19 computação com algoritmos iterativos, que permitem ajustar os dados experimentais ao
20 conjunto de funções teóricas. Durante o refinamento de um espectro Mössbauer,
21 existem vários ajustes que podem ser alocados, mas deve-se frisar que a decisão final
22 por um sítio alocado no espectro deve ser tomada pela pessoa que está analisando os
23 dados, baseada numa análise crítica dos resultados.

24

25 1.8.2 Difração de raios-X (DRX)

26 O fenômeno de difração de raios X, no qual se baseia a técnica, é bem
27 conhecido e descrito na literatura (KLUG & ALEXANDER, 1974; CULLITY, 1978).

28 Convencionalmente, os raios-X são produzidos pela desaceleração de elétrons
29 movendo-se na direção de um alvo metálico (por exemplo, de cobre). Numa fonte
30 convencional dessa radiação, os elétrons gerados pelo aquecimento de um filamento de
31 tungstênio são acelerados através de uma diferença de potencial no cátodo e atingem um
32 alvo (ânodo), sob vácuo, para produzir o espectro de radiação X.

33 Quando a tensão de aceleração atinge um certo potencial crítico, dependendo do
34 material do alvo, os elétrons são capazes de remover elétrons das camadas mais interna

1 do material, produzindo vacância na camada do cerne. Os elétrons das camadas mais
2 externas passam a ocupar esse buraco e ocorre a emissão de radiação eletromagnética de
3 energia bem definida conhecida como linhas características.

4 A linha $K\alpha$ do cobre de energia 8,04 eV e comprimento de onda médio
5 0,15418 nm, ocorre devido à criação de um buraco na camada K, o qual é preenchido
6 por um elétron da camada L, emitindo um quanta de raios X. A radiação $K\beta$ é emitida
7 quando esse buraco é preenchido por um elétron da camada M.

8 A técnica de difração em policristais é muito utilizada para a identificação e
9 caracterização de compostos cristalinos. Informações tais como tamanho de cristalito,
10 parâmetros de rede, substituição isomórfica entre outras, podem ser obtidas.

11 Os raios X utilizados na difração ter comprimento de onda da ordem de 0,05 a
12 0,25 nm, ou seja, da ordem de grandeza dos diâmetros atômicos que funcionam como
13 redes de difração.

14 O processo de difração de raios X consiste no espalhamento elástico dos fótons
15 da radiação pelos átomos do material analisado que estão dispostos numa rede
16 cristalina. Os raios X são espalhados pelos elétrons devido a uma interação entre o
17 campo magnético do mesmo com a carga negativa dos elétrons. A lei de Bragg prevê as
18 condições em que é possível ocorrer a difração dos raios X por um cristal.

$$2d \sin\theta = n\lambda$$

19 No qual d é a distancia perpendicular entre os planos, θ é o ângulo de Bragg, n é
20 um número inteiro de comprimento de onda e λ é o comprimento de onda dos raios X.

21 O espaçamento interplanar d_{hkl} é função dos índices de Miller (índices planares,
22 h, k, l) e das constantes de rede ($a, b, c, \alpha, \beta, \gamma$). A relaxação exata depende do sistema
23 cristalino envolvido, por exemplo:

$$\text{Sistema cúbico: } d_{hkl} = \frac{a}{(h^2 + k^2 + l^2)^{1/2}}$$

24 1.8.3 Espectroscopia de absorção de raios X (XAS)

25 A espectroscopia de absorção de raios X mede o coeficiente de absorção dos
26 raios X, $\mu(E)$, como uma função da energia da função incidente, $E = hv$. Quando um
27 feixe de fótons de raios X atravessa um material, a intensidade do raio incidente, I_0 ,
28 decresce de uma quantidade que é dependente das características de absorção do
29 material sendo irradiado. Para uma trajetória de radiação de comprimento dx através do
30 material o decréscimo dI é dado por
31
32
33

1
$$dI = \mu(E)I dx$$

2 Integrando a equação acima sobre a espessura total x , obtém-se a lei de Beer-Lambert

3
$$I_t = I_0 e^{-\mu(E)x}$$

4 Em que I_t é a intensidade do feixe transmitido.

5 Quando o comprimento de onda λ dos raios X decresce gradualmente, o
6 coeficiente de absorção μ decresce até um certo valor de λ para o qual a absorção cresce
7 abruptamente, voltando a um decaimento monoatômico até outro valor de energia ser
8 alcançado. Essa descontinuidade no coeficiente de absorção correspondente à ejeção de
9 um elétron do caroço de uma das diferentes camadas eletrônicas do átomo é conhecida
10 como borda de absorção (CULLITY, 1978). Quando os elétrons ligados pertencem à
11 camada $1s$ a borda é chamada de borda K, se a camada é a $2p$ a borda correspondente
12 chama-se borda L. As regiões em torno dessas bordas de absorção são os pontos
13 principais a serem explorados na técnica de absorção. Uma vez que os valores de
14 energia são bem específicos para cada um dos elementos químicos, abre-se uma
15 seletividade dos tipos de átomos a serem observados nas amostras (DYURHAM, 1988;
16 GURMAM, 1995).

17 O espectro XAS, ilustrado na Figura 7, pode ser descrito dividindo-o em três
18 regiões principais:

19 i. região de pré-borda (pre-edge): refere-se a transições eletrônicas com absorção de
20 energia menor que a energia de ligação, as quais ocorrem apenas quando o átomo
21 absorvedor possui estados desocupados ou parcialmente desocupados. Tais transições
22 têm poucas probabilidades e, portanto, produzem somente pequenas oscilações no
23 espectro de absorção. A posição exata do pico depende de detalhes de estado de
24 oxidação, sítio de simetria e da natureza da ligação;

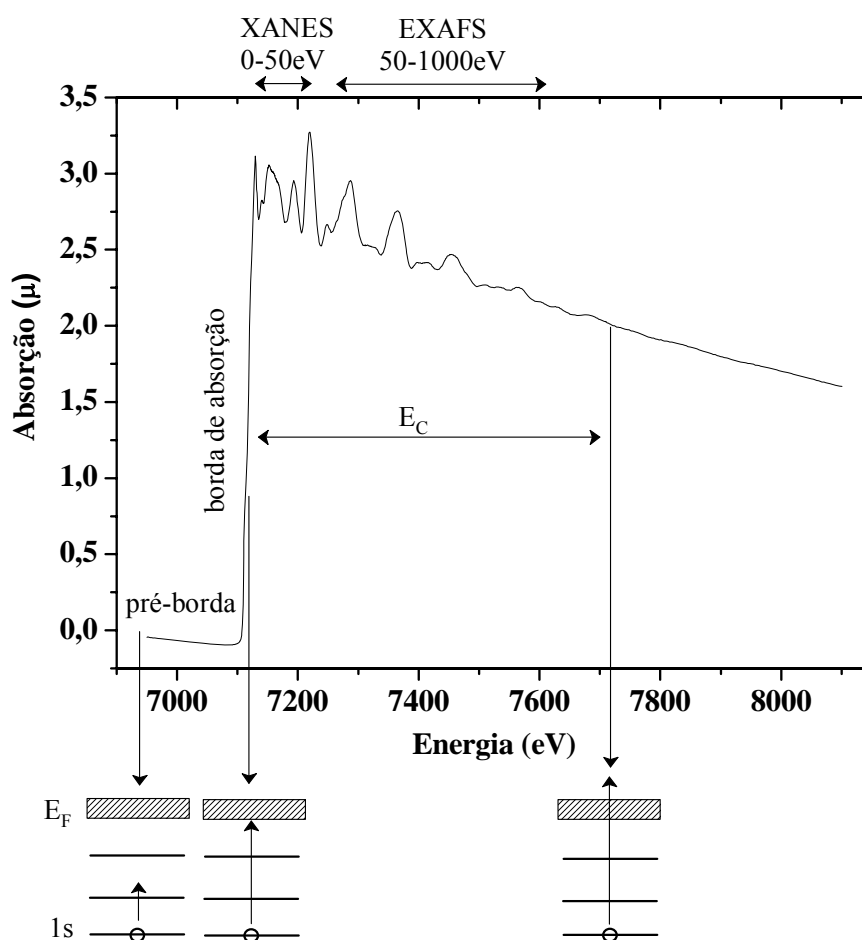
25 ii. borda de absorção (egde): região caracterizada pelo aumento abrupto da absorção
26 quando a energia absorvida é suficiente para retirar elétrons do átomo absorvedor;

27 iii. transições para o estado do contínuo: correspondem a absorção de energias
28 maiores que a energia de ligação, ocorrendo transições para o estado do contínuo, não
29 localizados no átomo absorvedor e o excesso de energia é carregado pelo fotoelétron na
30 forma de energia cinética. Esta região é subdividida em:

31 iii.1. região de XANES (X-ray absorption near-edge structure): está compreendida na
32 faixa de até 50 eV acima da borda de absorção, a qual apresenta variações estreitas e
33 intensas da absorção. O espectro XANES trabalha na região onde o comprimento de

1 onda do fotoelétron é da ordem das distâncias interatômicas e, portanto, o seu livre
 2 caminho médio é longo o suficiente para que possam ocorrer espalhamentos múltiplos
 3 antes que ele retorne ao átomo central. Dessa maneira, o espectro XANES envolve
 4 espalhamentos múltiplos e transições para níveis desocupados, sendo rico em
 5 informações cristaloquímicas do átomo absorvedor, como o estado de oxidação, a
 6 densidade de estados desocupados e a estrutura cristalina em que está inserido o átomo
 7 absorvedor.

8 iii.2. região de EXAFS (Extended X-ray absorption fine structure): a absorção de
 9 energia ocorre na faixa de 50 a 1000 eV acima da borda de absorção e apresenta
 10 oscilações mais suaves na absorção. No espectro EXAFS estão envolvidos apenas dois
 11 átomos, um absorvedor e outro retroespalhador, ocorrendo o chamado espalhamento
 12 simples, sendo possível obter informações a respeito da distância e do número de
 13 vizinhos ao redor do átomo central. Nesta região, o caminho livre médio do fotoelétron
 14 é curto e os espalhamentos múltiplos se tornam improváveis (MAZALI, 1998).



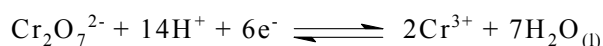
15
 16 Figura 7. Representação esquemática de um espectro de absorção de raios X (borda K do Fe) e
 17 das transições eletrônicas que correspondem as características básicas do espectro.

1.8.4 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

O Microscópio Eletrônico de Varredura (Scanning Electron Microscope, SEM) é um equipamento versátil que permite a obtenção de informações estruturais e químicas de amostras diversas. Um feixe fino de elétrons de alta energia incide na superfície da amostra onde, ocorrendo uma interação, parte do feixe é refletida e coletada por um detector que converte este sinal em imagem de BSE (ou ERE) - imagem de elétrons retroespalhados - ou nesta interação a amostra emite elétrons produzindo a chamada imagem de ES (elétrons secundários).

1.8.5 Análise química da determinação de ferro

As análises químicas foram feitas com o método clássico da dicromatometria. O íon dicromato que possui coloração laranja é um forte oxidante e é reduzido ao íon crômico. Segundo a reação:



O dicromato de potássio, $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, é um padrão primário e as suas soluções são estáveis. Como o $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ é laranja e os complexos de Cr^{3+} se situam na faixa entre o verde e o violeta, temos que recorrer a indicadores com mudanças de cor bem marcantes, como a difenilamina para determinarmos o ponto final das titulações com dicromato (HARRIS, 2005).

1 **2 OBJETIVOS**

2

3 O objetivo deste trabalho foi sintetizar e caracterizar uma série de ferritas
4 dopadas com estanho utilizá-las como catalisadores na degradação oxidativa em meio
5 Fenton heterogêneo.

6

7 **2.1 Objetivos específicos**

- 8 i. Sintetizar uma série de ferritas dopadas com estanho pelo método da co-
9 precipitação nas quais se variam a concentração dos íons dopantes;
- 10 ii. Avaliar o efeito da substituição do estanho na estrutura de ferritas sintéticas;
- 11 iii. Caracterizar as ferritas sintetizadas utilizando-se as técnicas que forem necessárias
12 para se obter o máximo de informação a respeito do material obtido;
- 13 iv. Utilizar as ferritas dopadas como catalisadores de degradação oxidativa em meio
14 Fenton heterogêneo de moléculas orgânicas

15

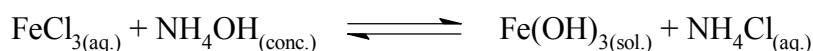
3 MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 Síntese e caracterização das ferritas

Esta parte do trabalho foi dividida em três etapas: (i) preparação dos precursores das ferritas pura e dopadas; (ii) tratamento térmico desses precursores sob atmosfera de N₂ à 430 °C e (iii) caracterização das ferritas obtidas por, análises químicas, medidas de magnetização de saturação, difratometria de raios X (DRX) de fonte síncrotron (método do pó), espectroscopia Mössbauer (EM) e microscopia eletrônica de varredura (MEV).

3.1.1 Preparação dos precursores puro e dopados

O método utilizado para síntese das ferritas parte da preparação de precursores seguido de tratamento térmico dos mesmos. O precursor da ferrita não dopada é preparado a partir da precipitação de Fe(OH)₃, misturando-se soluções de FeCl₃ e NH₄(OH), conforme a reação:



O cloreto férrico foi dissolvido em água destilada e, a seguir, adicionou-se uma solução aquosa de hidróxido de amônio (12 mol L⁻¹) sob constante agitação e à temperatura do ambiente. A adição de NH₄OH foi lenta, até total precipitação do Fe(OH)₃. Após a adição da base, centrifugou-se o material desprezando-se o excesso de base e o sólido obtido foi lavado com uma solução de acetato de amônio (10 %) por 6 vezes, a fim de promover a adsorção do acetato pelo precipitado. O sólido obtido foi secado em estufa a 80 °C por 24 horas. Em seguida foi pulverizado e passado em peneira de 250 mesh.

Para as ferritas dopadas com estanho, a adição da base é feita à uma mistura de soluções de cloreto férrico e cloreto estanoso variando-se a concentração do dopante na tentativa de obter ferritas com várias proporções de dopagem.

3.1.2 Obtenção das ferritas via termólise do precursor

A decomposição térmica dos precursores, hidroxiacetato de Fe(III) puro e dopados (HAF), foi primeiramente conduzida na termobalança TGA 50H da Shimadzu, permitindo monitorar a decomposição do mesmo, estabelecendo-se, a temperatura limite para o início do processo. A amostra foi aquecida continuamente a temperaturas que variaram de 25 a 750 °C, com razão de aquecimento de 10 °C por minuto, sob fluxo

1 de N_2 (100 mL min^{-1}), em cadinho de alumínio. Utilizaram-se, aproximadamente,
2 3,0 mg da amostra.

3 As ferritas pura e dopadas foram obtidas por tratamento térmico dos respectivos
4 precursores. O objetivo da decomposição térmica deste material é a obtenção da ferrita
5 livre de oxidação e contaminação por outros óxidos de ferro, para isso, o HAF obtido
6 foi transferido para um balão de síntese, em que foi permitida a entrada de nitrogênio. O
7 balão foi acoplado a um outro balão de borracha, que permitiu a expansão do gás
8 durante o aquecimento na mufla. O sistema é fechado, não permitindo a contaminação
9 por oxigênio. O balão foi então levado para o aquecimento do precursor à temperatura
10 de aproximadamente $430 \text{ }^\circ\text{C}$ em mufla previamente aquecida, durante duas horas.

11 Para nomear as ferritas, adotou-se como critério a quantidade de estanho
12 utilizada para preparação dos precursores. Portanto, para a magnetita pura, usou-se
13 “ Sn_0 ” e, para as três ferritas dopadas, “ Sn_{x_1} ”, “ Sn_{x_2} ” e “ Sn_{x_3} ” em que $x_1 > 0$, $x_2 > x_1$ e
14 $x_3 > x_2$, nas quais o subscrito indica o aumento da quantidade de estanho na amostra.

15

16 **3.2 Procedimento das técnicas de caracterização**

17 **3.2.1 Difratomia de raios-X (DRX)**

18 Os difratogramas de raios-X foram obtidos no Laboratório Nacional de Luz
19 Síncrotron (LNLS) em Campinas. Na ocasião, utilizou-se a linha de luz D10B – XPD,
20 método do pó, com $E = 7.042,53 \text{ eV}$ e $\lambda = 0,176051 \text{ nm}$ na faixa angular de
21 $20^\circ \leq 2\theta \leq 90^\circ$, passo de $0,02^\circ/2\theta$, e constante de tempo de 1s.

22

23 **3.2.2 Espectroscopia de absorção de raios X (XAS)**

24 Os espectros de absorção de raios X foram coletados no Laboratório Nacional
25 de Luz Síncrotron (LNLS), em Campinas, com o uso da linha D04B – XAS1. Neste
26 estudo, utilizou-se apenas a técnica de XANES (*X-ray absorption near-edge structure*).
27 O anel de armazenamento de raios X estava operando em xx eV e 250-150 mA. O
28 monocromador utilizado foi de Si (111), calibrado com Ti (4965 eV). As medidas foram
29 feitas na borda L_3 do estanho ($L_3 = 3929 \text{ eV}$) no modo de transmissão. Na região de
30 $3910 - 3980 \text{ eV}$, operou-se a um passo de $0,3 \text{ eV/7 s}$ e na região de $3980 - 4150 \text{ eV}$ a
31 um passo de $1,0 \text{ eV/7 s}$. Além das amostras, foram medidos os padrões de SnO e SnO₂.
32 Para comparação entre os diferentes espectros as intensidades foram normalizadas
33 usando o programa ATHENA.

3.2.3 *Espectroscopia Mössbauer (EM)*

As ferritas foram submetidas à análise Mössbauer utilizando um espectrômetro com transdutor e gerador de função CMTE modelo MA250. Para as medidas cujo núcleo absorvedor é ^{57}Fe utilizou-se uma fonte de $^{57}\text{Co/Rh}$ a uma velocidade máxima de aproximadamente 10 mm s^{-1} . Para medidas cujo núcleo absorvedor é o de ^{119}Sn utilizou-se uma fonte de $\text{Ca}^{119}\text{SnO}_3$ nas velocidades máximas de aproximadamente 4 mm s^{-1} e 20 mm s^{-1} . As calibrações foram feitas com folha de ferro metálico (αFe) e os espectros foram obtidos nas temperaturas de 110 K e 298 K.

3.2.4 *Medidas de magnetização de saturação*

As medidas de magnetização de saturação foram realizadas nas amostras, à temperatura do ambiente ($\approx 298\text{ K}$), em um magnetômetro portátil, com campo magnético fixo de 0,3 T produzido por um ímã permanente em cilindro na configuração de Halbach (LEUPOLD & PONTENZIANI, 1991). A medida é realizada pela queda da amostra, contida em um tubo de plástico, por dentro do cilindro. O magnetômetro desenvolvido no Departamento de Física Pura e Aplicada da Universidade de Dublin, Irlanda, permite medir a tensão induzida, num circuito elétrico, quando o momento magnético é variado (COEY et al., 1992).

3.2.5 *Microscopia eletrônica de varredura (MEV)*

As Figuras por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) foram obtidas em um microscópio eletrônico Jeol modelo JSM-840 A, operando entre 20 e 25 kV. A amostra foi colocada sobre a superfície do suporte (pequeno cilindro de latão maciço com $\cong 1\text{ cm}$ de diâmetro previamente coberto com uma fita adesiva de dupla-face. Posteriormente, o material foi coberto com uma finíssima camada de ouro por evaporação, aproximadamente 15 nm min^{-1} .

3.2.6 *Análises químicas*

As ferritas pura e dopadas foram submetidas a análises dicromatométricas para determinação de Fe^{2+} e ferro total. Os dados obtidos permitiram determinar o teor de FeO e Fe_2O_3 nas ferritas. Foram realizadas também medidas de microsonda eletrônica no modo EDX.

1
2
3
4
5
6
7
8
9
10
11
12
13
14
15
16
17
18
19
20
21
22
23
24
25
26

3.2.6.1 *Determinação de Fe²⁺ e ferro total*

Conduziu-se a abertura da amostra com ácido clorídrico concentrado, sob aquecimento, em um erlenmeyer. Para determinação de ferro total utilizou-se cloreto estanoso, sob agitação, para promover a redução do Fe³⁺, difenilamina como indicador e cloreto de mercúrio na oxidação do Sn²⁺. A titulação foi realizada com uma solução padrão de dicromato de potássio. Na determinação de Fe²⁺, realizou-se a titulação sob atmosfera de CO₂.

3.2.6.2 *Análise por microsonda eletrônica*

As análises por microsonda eletrônica foram realizadas no Departamento de Física da UFMG. As amostras foram depositadas em resina acrílica e a superfície foi cuidadosamente polida. As medidas foram feitas utilizando um aparelho Jeol JXA 8900RL WD/ED no modo EDS utilizando tensão de 15 keV e largura do feixe de elétron de 1 mm. A partir dessas análises foi possível determinar os teores dos elementos dados em forma de óxidos.

3.2.7 *Avaliação das propriedades catalíticas*

Realizaram-se testes de decomposição de peróxido de hidrogênio e oxidação do azul de metileno. As reações de decomposição foram realizadas em 5 mL de H₂O₂ em presença de 15 mg da ferrita e foram monitoradas por Demanda Química de oxigênio (DQO). As reações de oxidação foram realizadas em 5 mL de azul de metileno (0,05 g L⁻¹), como molécula modelo, em presença de 15 mg das ferritas pura e dopadas a 25 °C e 1 atm. A descoloração foi monitorada por espectrofotometria UV-vis no comprimento de onda de 645 nm.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Caracterização das ferritas sintéticas

4.1.1 Análise térmica

As análises de termogravimetria e termogravimetria diferencial (TG/DTG) foram realizadas para estabelecerem a temperatura ideal de conversão dos precursores hidroxiacetato de Fe (III) (puro e dopados) em suas respectivas ferritas. As curvas foram obtidas para o precursor puro “HAF-Sn₀” e para os precursores dopados “HAF-Sn_{x₁}” e “HAF-Sn_{x₃}”. Os gráficos de análise térmica, que podem ser observados na Figura 8, indicam que ocorre perda de massa até, aproximadamente, 400 °C para ambas as amostras. Na região de 25-110 °C, a perda de massa pode ser atribuída à moléculas de água e alguns compostos voláteis. Entre 250 e 350 °C atribui-se a perda de massa à decomposição do acetato e correspondente redução de Fe³⁺ a Fe²⁺. Esse é um ponto muito importante da síntese, pois é nessa etapa que formam os íons Fe²⁺. Praticamente, não há perda de massa entre 400 e 550 °C e, a partir de 550 °C, indicam um aumento na massa que pode ser atribuído à oxidação do Fe²⁺, no caso da Sn₀ (LELIS, 2003). No caso das amostras Sn_{x₁} e Sn_{x₃} o aumento da massa pode ser atribuído à segregação do material formando Fe₂O₃ e SnO₂.

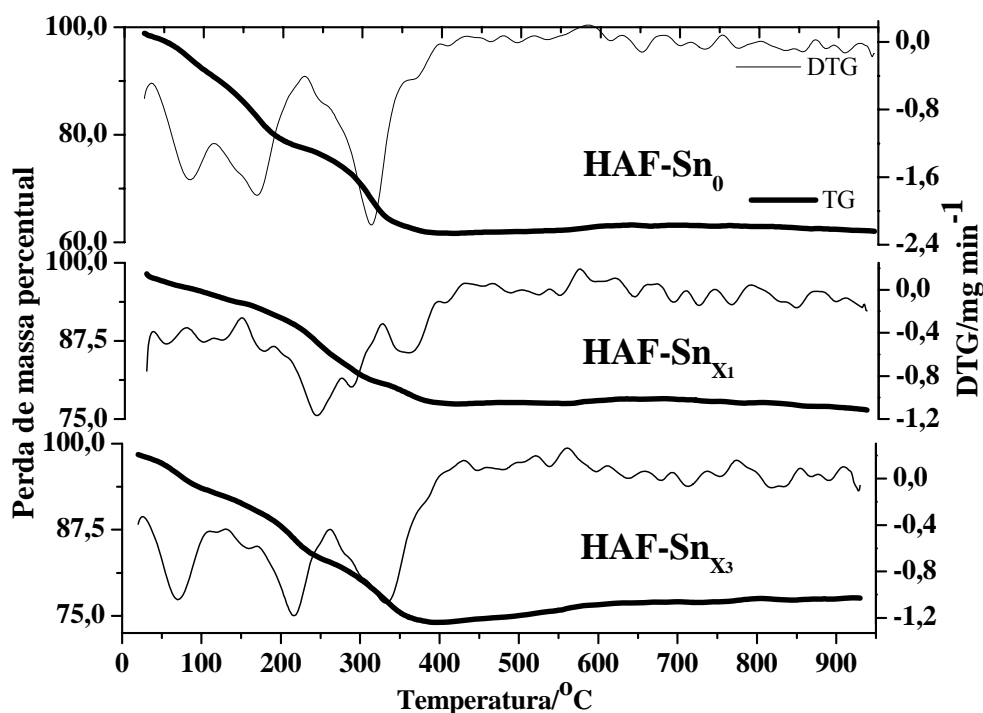


Figura 8. Curva TG/DTG dos precursores puro e dopados.

4.1.2 Magnetização de saturação e análises químicas

Foram realizadas medidas de magnetização de saturação para as amostras pura e dopadas (Tabela 2). A amostra Sn₀ apresenta um valor de magnetização um pouco menor do que o esperado para uma magnetita pura (100 J kg⁻¹ T⁻¹), o que pode ser explicado pela parcial oxidação da mesma. Os valores para as amostras com estanho são progressivamente mais baixos, por (i) substituição de Fe por Sn, na rede cristalina ou (ii) diluição da amostra de ferrita, por formação de SnO₂.

As análises químicas por dicromatometria confirmam a oxidação da amostra Sn₀ devido ao teor de Fe²⁺ estar um pouco abaixo do esperado para uma magnetita pura (Fe²⁺ = 24,1%). Os valores de composição obtidos por EDS apresentam resultados satisfatórios se comparados com os resultados obtidos por volumetria. O EDS é uma técnica de sondagem pontual na amostra e deve ser analisado com cuidado quando se trata de uma amostra não homogênea.

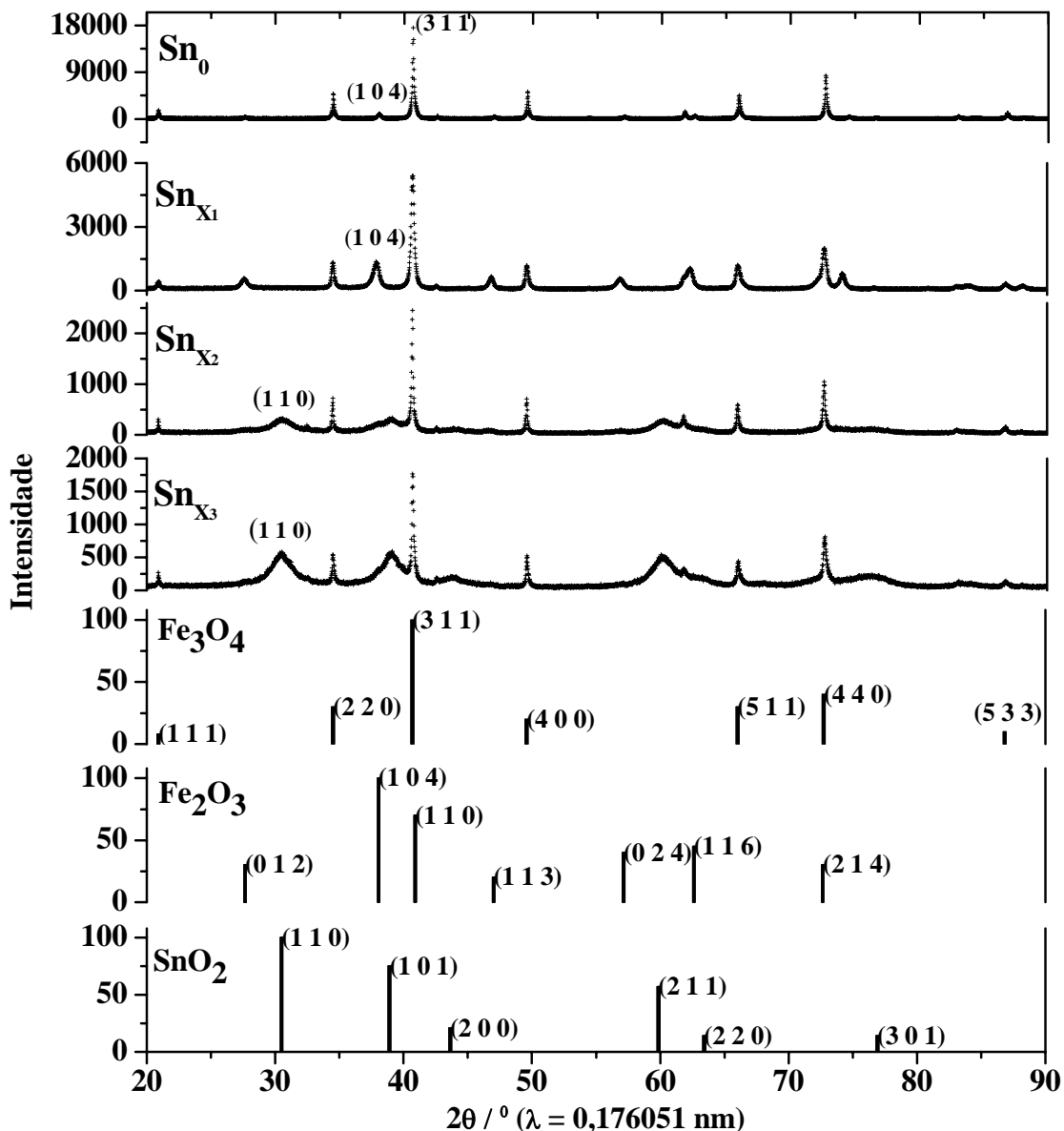
Tabela 2. Valores de magnetização de saturação e composição química das amostras.

Amostra	Magnetização, $\sigma/\text{J kg}^{-1} \text{T}^{-1}$	Teor/massa%				
		EDS*		Dicromatometria		
		Fe _{total}	Sn _{total}	Fe ²⁺	Fe ³⁺	Fe _{total}
Sn ₀	83	-	-	18,9	53,4	72,3
Sn _{x₁}	30	68(2)	11(1)	11,5	47,2	58,7
Sn _{x₂}	28	45(3)	34(2)	12,8	29,8	42,6
Sn _{x₃}	17	22(3)	56(3)	5,3	23,4	28,7

*"Energy dispersive spectroscopy". Média de valores obtidos da sondagem de dez pontos, na amostra.

4.1.3 Difratometria de raios X

Geralmente, pode-se estimar a cristalinidade de uma amostra através do alargamento das linhas de difração. Esse alargamento pode ser causado pelo pequeno tamanho de cristalito, pela distorção estrutural ou pela presença de fases com reflexões sobrepostas. Na Figura 9, encontram-se os difratogramas de raios X de fonte síncrotron obtidos pelo método do pó para as amostras Sn₀, Sn_{x₁}, Sn_{x₂} e Sn_{x₃}, bem como as distâncias interplanares mais relevantes dos compostos Fe₃O₄ (cartão JCPDS # 19-629), Fe₂O₃ (cartão JCPDS # 33-664) e SnO₂ (cartão JCPDS # 41-1445).



1
 2 Figura 9. Difratogramas de raios X de fonte síncrotron obtidos pelo método do pó e reflexões
 3 padrões do JCPDS de Fe_3O_4 (cartão JCPDS # 19-629), Fe_2O_3 (cartão JCPDS # 33-664) e SnO_2
 4 (cartão JCPDS # 41-1445).

5
 6 Os difratogramas apresentados mostram a presença de reflexões típicas de
 7 ferrita (311) e hematita (104) em todas as amostras. No entanto, nas amostras Sn_{X_2} e
 8 Sn_{X_3} , foi identificada também a presença de SnO_2 (110)

9 A existência de hematita no difratograma da amostra Sn_0 confirma a leve
 10 oxidação da magnetita, já identificada pelas análises volumétricas (Tabela 2). No caso
 11 do difratograma da amostra Sn_{X_1} , a inexistência de reflexões referentes ao SnO_2 indica
 12 que não houve segregação e que todo o estanho da amostra encontra-se substituindo o

1 ferro nas fases ferrita e hematita. O mesmo não se pode dizer para as amostras Sn_{x_2} e
2 Sn_{x_3} , cujos difratogramas apresentam reflexões muito largas de SnO_2 que acabam
3 sobrepondo algumas reflexões de hematita.

4 Foram realizados refinamentos Rietveld para todas as amostras (Figura 10) que
5 permitiram obter a composição química, os parâmetros de rede e o tamanho de cristalito
6 de cada fase. Todos os dados estão listados na Tabela 3.

7 A partir dos teores de cada fase, foram obtidas as quantidades de Sn e Fe total,
8 cujos valores estão próximos aos encontrados pelas análises químicas (Tabela 2).
9 Enquanto que na amostra Sn_0 há cerca de 14 % de hematita e 86 % de magnetita, na
10 amostra Sn_{x_1} a alocação do estanho na estrutura cúbica do espinélio provoca a expulsão
11 do ferro fazendo com que a proporção de hematita para ferrita fique em torno de 1:1,
12 considerando os limites de incerteza.

13 Nas amostras Sn_{x_2} e Sn_{x_3} , a quantidade de SnO_2 corresponde a 42,5 e 60,8 %
14 da amostra, respectivamente. Para a amostra Sn_{x_2} , essa quantidade do óxido equivale a
15 34,0 % de Sn total, que é exatamente o valor obtido pela análise química, sugerindo que
16 todo estanho encontra-se na forma de óxido. Para a amostra Sn_{x_3} , essa porcentagem do
17 óxido equivale a 48,2 % do Sn total, bem diferente dos 56 % obtidos a partir da análise
18 química, no entanto, vale lembrar que EDS é uma técnica pontual e a amostra Sn_{x_3} é
19 uma mistura não homogênea de três fases que possuem quantidades diferentes de Sn.

20 Como já citado, existem três motivos para o alargamento das linhas de reflexão
21 de um difratograma: (i) tamanho de cristalito; (ii) distorção estrutural causada pela
22 incorporação do estanho na rede e (iii) sobreposição de reflexões da ferrita com a
23 hematita. A fase magnetita da amostra Sn_0 não apresenta linhas alargadas o que pode
24 indicar uma boa cristalinidade para essa fase. No entanto, a fase hematita apresenta
25 linhas de reflexões com significativo alargamento sendo o tamanho de cristalito (37 nm)
26 o principal fator.

27 Nos difratogramas das amostras Sn_{x_1} , Sn_{x_2} e Sn_{x_3} podem-se observar que
28 tanto a fase ferrita quanto à hematita apresentam suas linhas de difração alargadas em
29 relação à amostra pura. Para a fase do espinélio da amostra Sn_{x_1} , a distorção estrutural,
30 causada pela substituição isomórfica do estanho, e a sobreposição das linhas de hematita
31 e ferrita devem ser os fatores responsáveis pelo alargamento das linhas de reflexão, uma
32 vez que, o tamanho de cristalito não é alterado em relação à amostra pura. Para a

1 hematita, no entanto, o tamanho de cristalito diminui de 37 nm na amostra pura para
2 28 nm na amostra dopada sendo, então, esse fator também, um dos responsáveis pelo
3 alargamento das reflexões. O mesmo raciocínio pode ser adotado para a fase cúbica e a
4 hematita da amostra Sn_{x_2} , no entanto, vale ressaltar que, a diminuição do tamanho de
5 cristalito da fase cúbica de 71 nm na amostra pura para 62 nm nessa amostra e da fase
6 hematita de 29 nm para 7 nm, também influenciam no alargamento das reflexões.

7 Para a amostra Sn_{x_3} , não foram observadas mudanças nos parâmetros de rede
8 das fases relativas aos óxidos de ferro, portanto, não se apresentam dopadas e os
9 pequenos tamanhos de cristalito tornam-se os principais responsáveis pelo alargamento
10 das linhas de reflexão.

11 A fase SnO_2 nas amostras Sn_{x_2} e Sn_{x_3} apresenta tamanho de cristalito muito
12 pequeno, 5 nm, caracterizando um material com cristalinidade muito baixa ilustrado nas
13 largas linhas de reflexão da Figura 10.

14 Os parâmetros de rede obtidos para a amostra pura (Tabela 3) estão próximos
15 dos listados na literatura $a = 0,83969$ nm, para a magnetita e $a = 0,50356$ nm; $c =$
16 $1,37489$ nm para a hematita (SCHWERTMANN, 1983).

17 O refinamento Rietveld para a amostra Sn_{x_1} mostra um aumento significativo
18 dos parâmetros de rede da ferrita e da hematita, em relação às fases puras. Na fase
19 cúbica, para que haja aumento do parâmetro de rede, é necessário que ocorra a
20 substituição isomórfica do Fe^{3+} pelo Sn^{4+} (raio iônico de 65 pm para 69 pm, em
21 coordenação octaédrica), caso contrário, a substituição isomórfica do Fe^{2+} pelo Sn^{4+}
22 levaria a uma diminuição do parâmetro de rede (raio iônico de 78 pm para 69 pm, em
23 coordenação octaédrica). Para que haja equilíbrio de cargas, a cada 3Sn^{4+} que entram na
24 rede 4Fe^{3+} devem sair formando uma vacância (\oplus). Na Tabela 3, a proporção
25 $3\text{Sn}^{4+}:1\oplus$ pode ser confirmada na fórmula química da ferrita para a amostra Sn_{x_1}
26 $(0,43/0,13 \approx 3,31)$. Para a hematita esse raciocínio é análogo e a proporção de $3\text{Sn}^{4+}:1\oplus$
27 também é confirmada na fórmula química da amostra Sn_{x_1} $(0,12/0,04 = 3)$.

1 Tabela 3. Fases, sistemas cristalinos, grupos espaciais, parâmetros de rede e composição química das amostras Sn₀ e Sn_{x₁} obtidos por refinamento Rietveld.

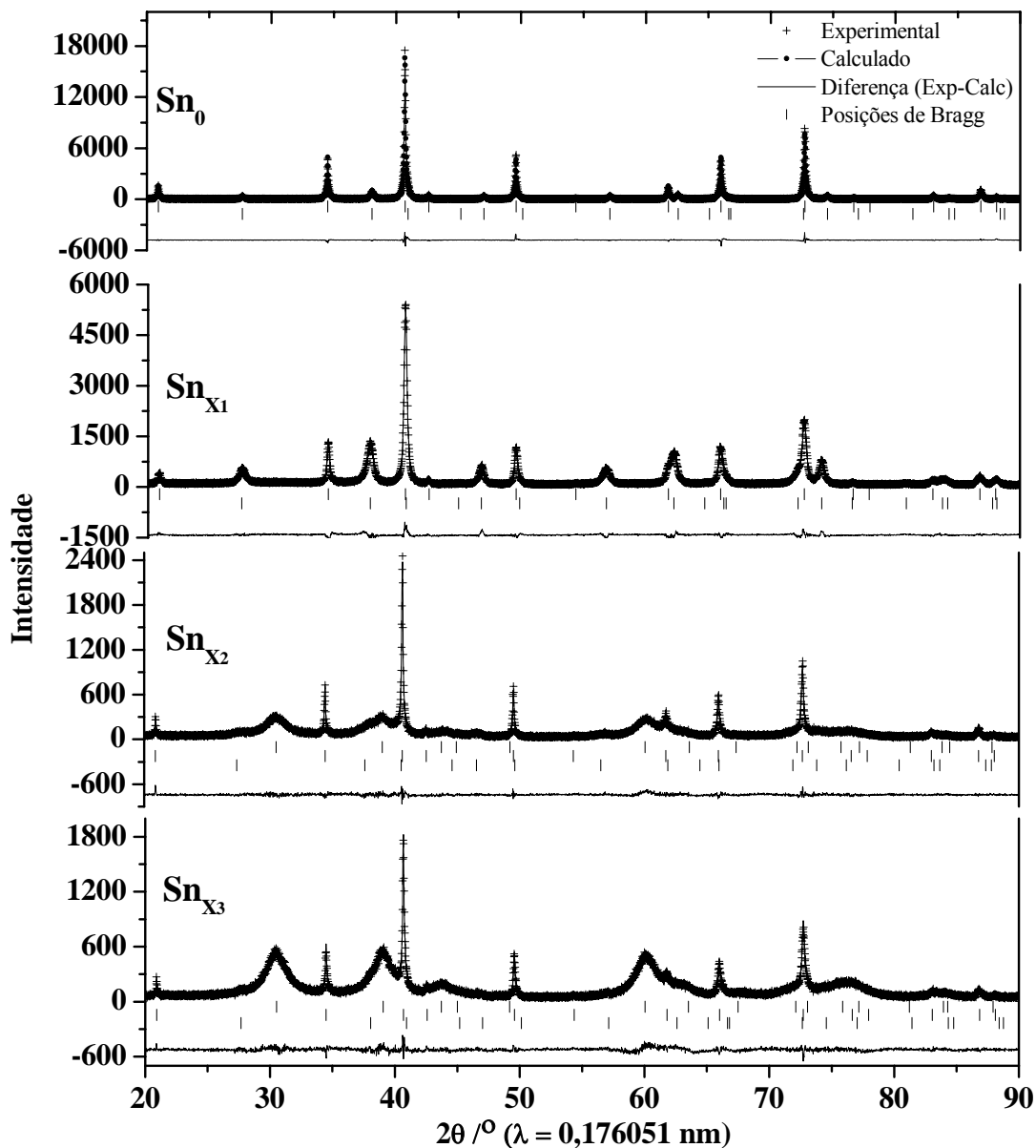
2 ⊕ = vacância catiônica.

Amostra	Teor/massa%	Simetria/Grupo espacial	Fórmula química ^a	Parâmetro de rede/Å	Teor da fase na amostra/massa%	Tamanho médio de cristalito ^b /nm
Sn ₀	Fe _{total} = 72(1)	Cúbico/Fd3m	Fe ₃ O ₄	a = 8,3970(1)	86(1)	71
		Trigonal/R $\bar{3}$ c	Fe ₂ O ₃	a = 5,0348(2) c = 13,7537(8)	14(1)	37
Sn _{x₁}	Fe _{total} = 60(1) Sn _{total} = 13(1)	Cúbico/Fd3m	Fe _{2,44} Sn _{0,43} ⊕ _{0,13} O ₄	a = 8,4015(3)	49(1)	71
		Trigonal/R $\bar{3}$ c	Fe _{1,84} Sn _{0,12} ⊕ _{0,04} O ₃	a = 5,0620(3) c = 13,824(1)	51(1)	29
Sn _{x₂}	Fe _{total} = 41,2(3) Sn _{total} = 34,0(4)	Tetragonal/P4(2)/mnm	SnO ₂	a = 4,719(1) c = 3,175(1)	42,5(5)	5
		Cúbico/Fd3m	Fe ₃ O ₄	a = 8,4036(1)	49,6(5)	62
		Trigonal/R $\bar{3}$ c	Fe ₂ O ₃	a = 5,072(2) c = 13,933(8)	7,9(4)	7
Sn _{x₃}	Fe _{total} = 28,1(3) Sn _{total} = 48,2(2)	Tetragonal/P4(2)/mnm	SnO ₂	a = 4,7274(8) c = 3,1713(8)	60,8(6)	5
		Cúbico/Fd3m	Fe ₃ O ₄	a = 8,3973(8)	26,6(3)	46
		Trigonal/R $\bar{3}$ c	Fe ₂ O ₃	a = 5,034(2) c = 13,748(3)	12,6(8)	4

3 ^a Fórmula química estimada com base no refinamento Rietveld dos dados de DRX, espectroscopia Mössbauer e análises químicas elementares.

4 ^b Tamanho de cristalito médio obtido a partir dos dados de DRX usando a equação de Scherrer.

1 Na amostra Sn_{x_2} , o aumento dos parâmetros de rede não é o suficiente para
2 confirmar a substituição isomórfica do Fe pelo Sn nas fases ferrita e hematita uma vez
3 que a quantidade de SnO_2 equivale a todo Sn presente no composto.



4
5 Figura 10. Refinamento Rietveld para as amostras Sn_0 , Sn_{x_1} , Sn_{x_2} e Sn_{x_3} .

6
7 Na Tabela 4, encontram-se os fatores de confiabilidade e o Chi^2 para os
8 refinamentos Rietveld. Os valores demonstram que os refinamentos apresentam
9 resultados confiáveis.

1 Tabela 4. Fatores de confiabilidade* e χ^2 do refinamento Rietveld para todas as amostras.

Amostra	Fase	R_{wp}	R_p	R_B	R_f	χ^2
Sn ₀	Magnetita	10,3	7,68	1,94	2,75	2,34
	Hematita	10,3	7,68	3,66	2,93	2,34
Sn _{x₁}	Ferrita (espinélio)	10,8	8,28	3,07	3,02	2,56
	Hematita	10,8	8,28	4,56	4,03	2,56
Sn _{x₂}	Ferrita (espinélio)	13,5	10,3	2,16	1,15	1,91
	Hematita	13,5	10,3	1,57	0,703	1,91
	SnO ₂	13,5	10,3	3,57	1,27	1,91
Sn _{x₃}	Ferrita (espinélio)	15,9	13,1	5,12	3,75	2,06
	Hematita	15,9	13,1	13,5	11,9	2,06
	SnO ₂	15,9	13,1	3,30	2,44	2,06

2 * Os fatores de confiabilidade foram calculados da seguinte maneira: $R_{wp} =$
3 $100 \left[\frac{\sum w_i (I_o - I_c)^2}{\sum w_i I_o^2} \right]^{1/2}$; $R_p = 100 \frac{\sum |I_o - I_c|}{\sum I_o}$; $R_B = 100 \frac{\sum |I_{ko} - I_{kc}|}{\sum I_{ko}}$;
4 $R_f = 100 \frac{\sum |F_{ko} - F_{kc}|}{\sum F_{ko}}$; onde I_o e I_c – intensidade observadas e calculadas,
5 respectivamente; w_i – peso assinalado a cada intensidade; I_{ko} e I_{kc} – intensidades observadas e
6 calculadas, respectivamente, para as reflexões de Bragg; F_{ko} e F_{kc} – fatores estruturais
7 observados e calculados.

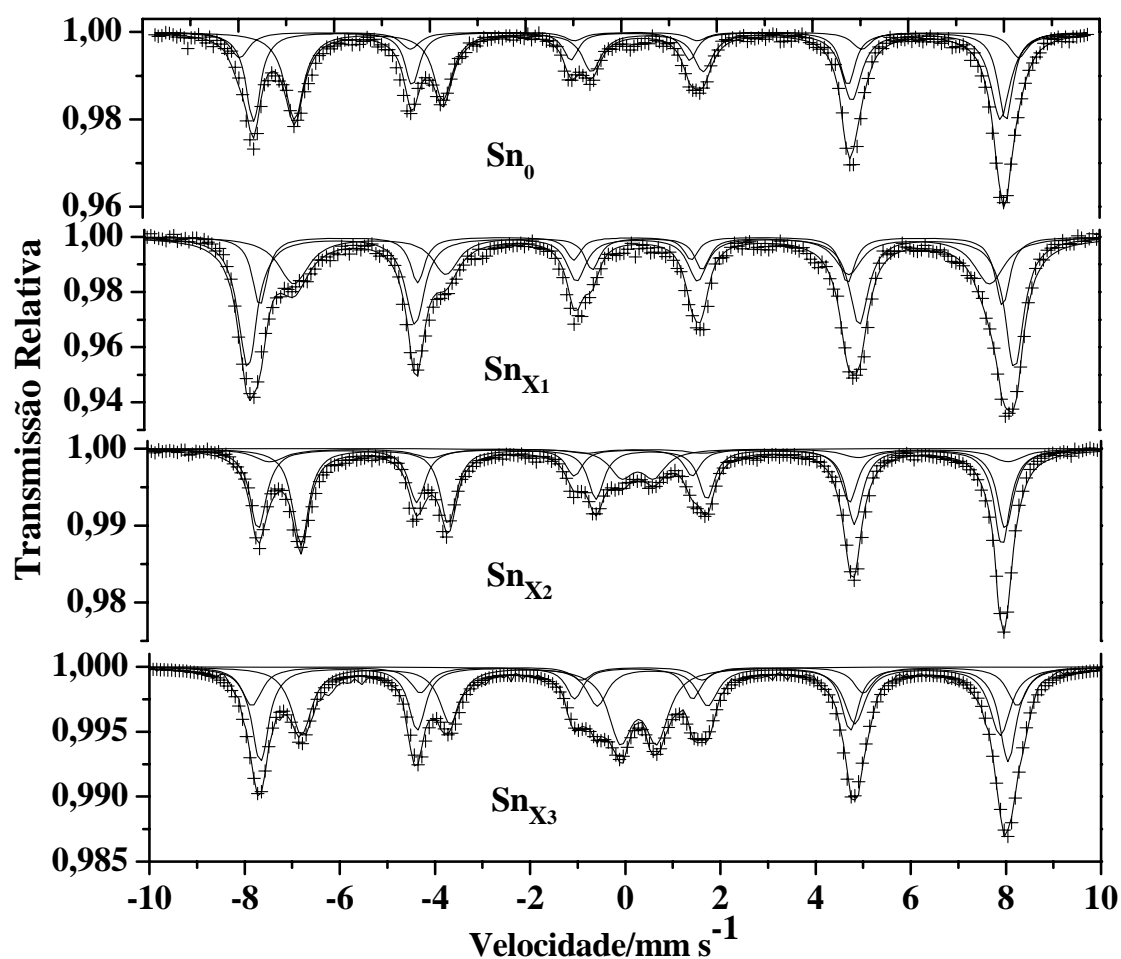
8

9 4.1.4 Espectroscopia Mössbauer ⁵⁷Fe

10 Na Figura 11 são apresentados os espectros Mössbauer de ⁵⁷Fe à temperatura do
11 ambiente (≈ 298 K) para as amostras Sn₀, Sn_{x₁}, Sn_{x₂} e Sn_{x₃}. Os espectros das amostras
12 Sn₀ e Sn_{x₁} foram ajustados com 3 sextetos que, por sua vez, correspondem aos sítios
13 tetraédrico, sítio-A, com Fe³⁺, e octaédrico, sítio-B, com Fe²⁺ e Fe³⁺, comportando-se
14 como Fe^{2,5+}. O terceiro sexteto é atribuído à hematita. Para as amostras Sn_{x₂} e Sn_{x₃},
15 além dos três sextetos há também um subspectro referente a um duplete, atribuído à
16 transição superparamagnética em partículas de hematita muito pequenas. Os dados
17 obtidos dos ajustes dos espectros Mössbauer estão listados na Tabela 5.

18 Em uma magnetita estequiométrica, a razão característica entre as áreas
19 relativas dos subspectros Mössbauer referentes aos sítios octaédrico e tetraédrico, é

1 1,88. A oxidação do Fe^{2+} a Fe^{3+} e a substituição do ferro pelo estanho modificarão essa
2 razão característica. Por outro lado, valores maiores indicam a diminuição do teor de
3 Fe^{3+} no sítio tetraédrico. Para a magnetita não substituída, a razão entre as áreas dos
4 sítios B e do sítio A ($R_{B/A}$) é igual a 1,49, Tabela 5. Esse valor está abaixo do esperado
5 para uma magnetita estequiométrica, confirmando a oxidação já prevista pela análise
6 química (Tabela 2). Para a amostra Sn_{x_1} , o valor de $R_{B/A}$ é igual a 1,45 e o alargamento
7 das linhas de absorção do subspectro do sítio B são indicativos de que ocorre
8 substituição isomórfica no sítio octaédrico. Para as amostras Sn_{x_2} e Sn_{x_3} , os baixos
9 valores de $R_{B/A}$ mostram que há uma menor quantidade de ferro no sítio octaédrico,
10 provavelmente causado pela oxidação parcial do Fe^{2+} .



11

12 Figura 11. Espectros Mössbauer de ^{57}Fe a 298 K, das amostras Sn_0 , Sn_{x_1} , Sn_{x_2} e Sn_{x_3} .

13

14 Os parâmetros Mössbauer obtidos a partir do ajuste dos espectros são listados
15 na Tabela 5 e estão de acordo com os dados obtidos a partir das análises químicas e
16 difração de raios X.

1 Tabela 5. Parâmetros Mössbauer do ^{57}Fe das amostras pura e dopadas com estanho a 298 K. δ =
 2 deslocamento isomérico relativo ao αFe ; ϵ = deslocamento quadrupolar; Δ = desdobramento
 3 quadrupolar, B_{hf} = campo magnético hiperfino; AR = área relativa do subespectro. { } = sítio
 4 octaédrico; [] = sítio tetraédrico; Hm = hematita; Dpt = duplete.

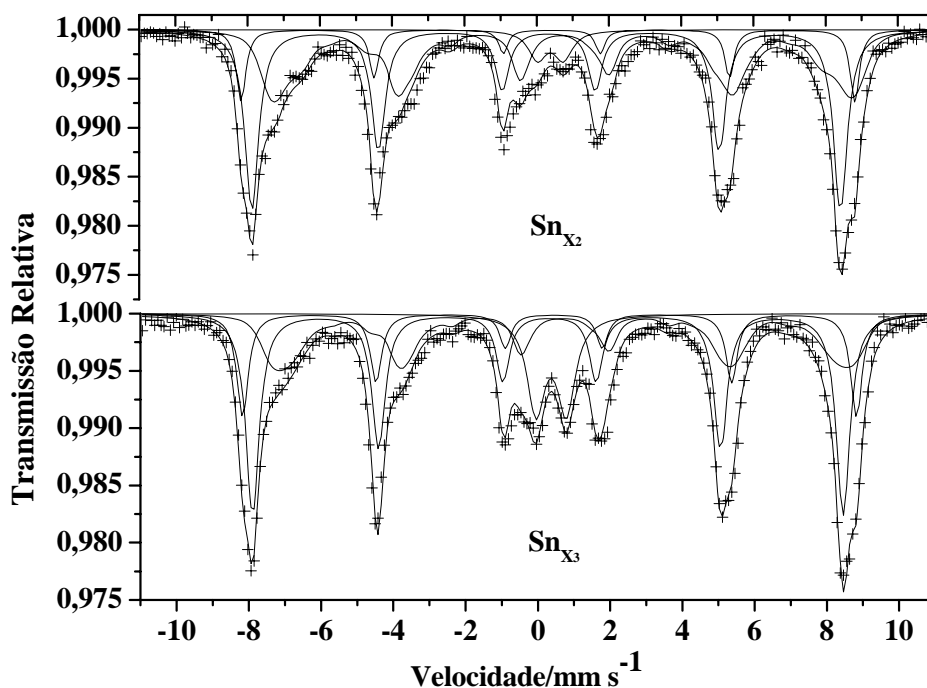
Amostra	Atribuição	$\delta/\text{mm s}^{-1}$	$\Delta, \epsilon/\text{mm s}^{-1}$	B_{hf}/T	$\Gamma/\text{mm s}^{-1}$	AR %
Sn_0	{ $\text{Fe}^{2+;3+}$ }	0,662(3)	0,00(6)	45,76(2)	0,49(1)	51,9(3)
	[Fe^{3+}]	0,296(3)	-0,015(6)	48,76(2)	0,37(1)	34,8(2)
	Hm	0,353(9)	-0,14	50,50	0,47	13,3(3)
Sn_{x_1}	{ $\text{Fe}^{2+;3+}$ }	0,593(3)	-0,04(1)	44,92(6)	0,37(2)	29,2(7)
	[Fe^{3+}]	0,333(4)	-0,043(8)	48,18(4)	0,38(1)	20,2(7)
	Hm	0,362(2)	-0,130(4)	49,76(2)	0,474(7)	50,6(6)
Sn_{x_2}	{ $\text{Fe}^{2+;3+}$ }	0,675(2)	0,030(3)	45,76(1)	0,368(4)	47,0(3)
	[Fe^{3+}]	0,229(3)	-0,058(4)	48,39(2)	0,399(7)	34,8(4)
	Hm	0,45(1)	-0,11	48,00	0,80	10,1(2)
	Dpt	0,362(9)	0,68(1)		0,60	8,1(3)
Sn_{x_3}	{ $\text{Fe}^{2+;3+}$ }	0,642(3)	-0,032	45,54(3)	0,53(1)	34,5(4)
	[Fe^{3+}]	0,271(3)	0,011(6)	48,74(2)	0,44(1)	33,1(9)
	Hm	0,360(7)	-0,15	49,86(6)	0,50(2)	15,7(3)
	Dpt	0,368(5)	0,766(8)	-	0,60	16,7(2)

5
 6 Para a amostra pura, os parâmetros Mössbauer obtidos para os sítios A e B
 7 estão de acordo com os listados na literatura. Para a hematita, o aumento do
 8 deslocamento quadrupolar (ϵ) e a diminuição do campo hiperfino (B_{hf}) estão associados
 9 ao pequeno tamanho de cristalito dessa fase. Comparando-se com a amostra pura, o sítio
 10 octaédrico da amostra Sn_{x_1} , apresenta um deslocamento isomérico (δ) menor devido ao
 11 baixo teor de Fe^{2+} , mostrado pela análise química. O ϵ possui valor típico para o sítio B
 12 de uma magnetita e o campo hiperfino apresenta-se um pouco menor devido à
 13 substituição de um íon com momento magnético (Fe^{3+}) por um não magnético (Sn^{4+}).
 14 Para o sítio tetraédrico, os valores de δ e ϵ também são aceitáveis e a diminuição no
 15 campo hiperfino acompanha a registrada para o sítio octaédrico.

16 Os sítios B das amostras Sn_{x_2} e Sn_{x_3} possuem parâmetros Mössbauer típicos
 17 de uma magnetita pura e não são suficientes para confirmar substituição isomórfica do
 18 Sn^{4+} . Para a fase hematita, foi necessário fixar alguns parâmetros Mössbauer e, os
 19 valores de ϵ , B_{hf} e Γ obtidos são típicos de fases cujo tamanho de cristalito é muito
 20 pequeno. Os dupletos com parâmetros típicos de Fe^{3+} são indicativos de presença de
 21 partículas em transição superparamagnética que pode ser confirmada nos espectros

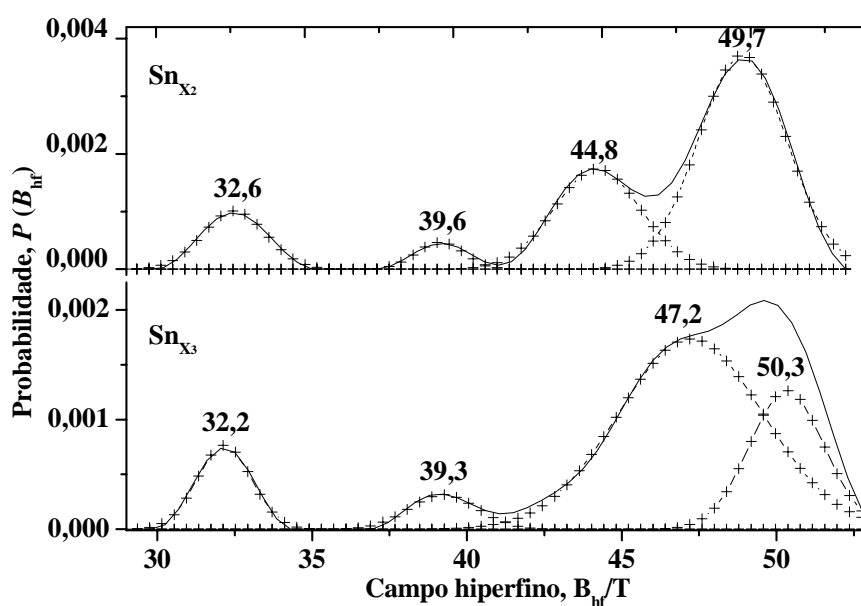
1 Mössbauer a 110 K (Figura 12), devido à pequena diminuição nas áreas relativas dos
2 subspectros (Tabela 6).

3 O sítio B foi ajustado com uma distribuição de campo hiperfino e a curva de
4 distribuição mostra quatro picos de probabilidade (Figura 13). A fim de considerar
5 pequenas assimetrias dos espectros variou-se o deslocamento isomérico, em uma
6 relação linear, juntamente com a distribuição de campo hiperfino.



7

8 Figura 12. Espectros Mössbauer de ^{57}Fe a 110 K, das amostras Sn_{x_2} e Sn_{x_3} .



9

10 Figura 13. Distribuição de campo hiperfino dos espectros Mössbauer a 110 K.

11

1 Tabela 6. Parâmetros Mössbauer do ^{57}Fe das amostras Sn_{x_2} e Sn_{x_3} a 110 K. δ = deslocamento
 2 isomérico relativo ao αFe ; $2\varepsilon_Q$ = desdobramento quadrupolar; B_{hf} = campo hiperfino; AR = área
 3 relativa do espectro. { } = sítio octaédrico; [] = sítio tetraédrico; Hm = hematita; Dpt = duplete.

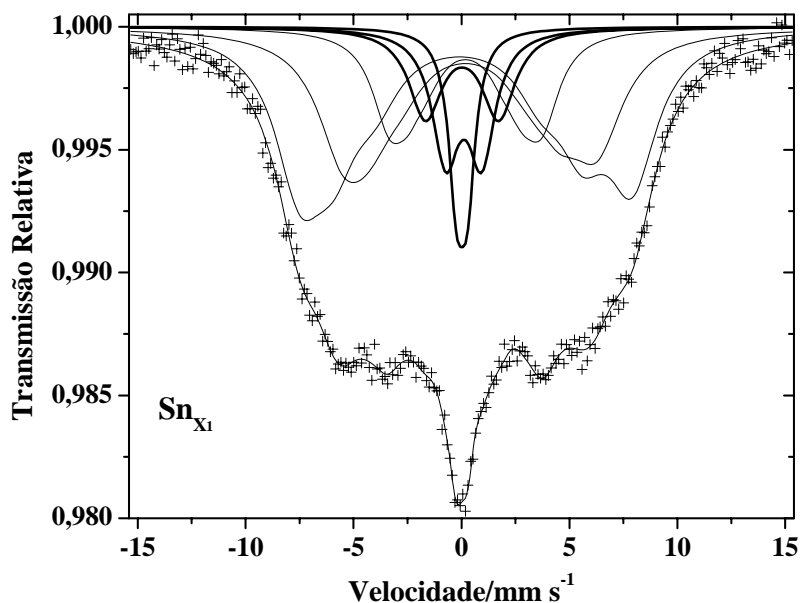
Amostra	Atribuição	$\delta/\text{mm s}^{-1}$	$2\varepsilon_Q/\text{mm s}^{-1}$	B_{hf}/T	AR %
Sn_{x_2}	{ $\text{Fe}^{2+;3+}$ }	0,71	-0,05	32,6	41
		0,77		39,6	
		0,81		44,8	
		0,85		49,7	
	[Fe^{3+}]	0,40	-0,07	50,5	43
	Hm	0,47	-0,11	52,7	12
	Dpt	0,48	0,72		4
Sn_{x_3}	{Mt}	0,70	-0,05	32,2	29
		0,75		39,3	
		0,82		47,2	
		0,84		50,3	
	[Mt]	0,40	-0,05	50,7	40
	Hm	0,48	-0,12	52,7	18
	Dpt	0,47	0,84		13

4

5 4.1.5 Espectroscopia Mössbauer ^{119}Sn

6 Os espectros Mössbauer de ^{119}Sn foram coletados a 110 e 298 K. O espectro à
 7 temperatura do ambiente da amostra Sn_{x_1} (Figura 14) foi ajustado com seis
 8 componentes, sendo três sextetos e três dupletos.

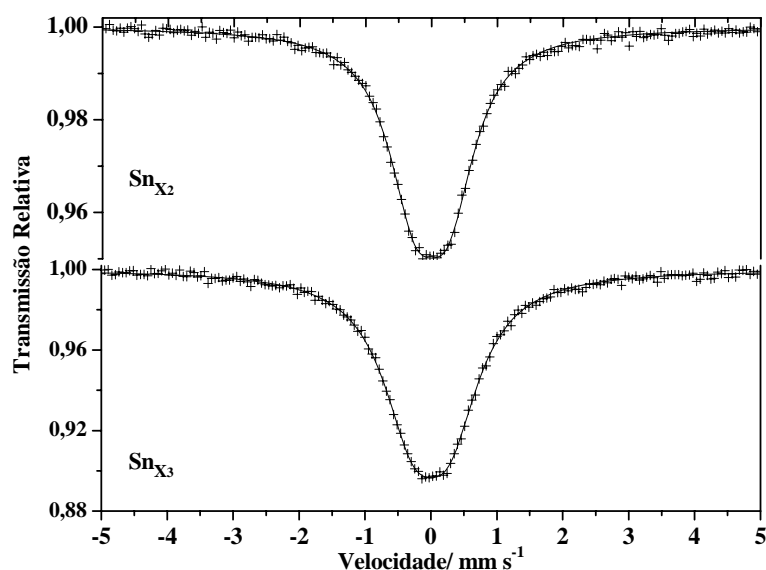
9 A partir dos parâmetros obtidos (Tabela 7) foi possível observar apenas a
 10 presença do íon Sn^{4+} . Embora o Sn^{4+} não seja magnético, seu núcleo é capaz de ordenar
 11 magneticamente por meio do fenômeno de campo hiperfino supertransferido (CHST)
 12 com participação dos íons ferro presentes na estrutura do espinélio. Os três sextetos com
 13 campos hiperfinos na faixa de 5–12 T e deslocamentos quadrupolares que variam de 0,4
 14 a $0,02 \text{ mm s}^{-1}$ sugerem que esse íon não está igualmente substituído na estrutura do
 15 composto. Como não foi detectada a presença de SnO_2 por DRX, os dupletos podem
 16 estar relacionados tanto a partículas muito pequenas que provocam transição
 17 superparamagnética quanto a um campo hiperfino muito baixo, menor ou igual a 2 T,
 18 que não é evidenciado devido à alta largura de linha (BERRY et al., 2004).



1
2 Figura 14. Espectro Mössbauer de ^{119}Sn a 298 K da amostra Sn_{x_1} .

3
4 De acordo com o refinamento Rietveld, o tamanho de cristalito da hematita
5 substituída é cerca de 29 nm, significativamente menor do que o da ferrita substituída,
6 que é de 71 nm. Este fato é um indicio de que os dupletos referem-se ao Sn na estrutura
7 da hematita e os sextetos ao Sn na estrutura da ferrita. A razão entre a soma das áreas
8 relativas dos sextetos (78 %) e a soma das áreas relativas dos dupletos (22 %) é,
9 aproximadamente, 3,55. De acordo com o refinamento Rietveld, 78,2 % em massa do
10 estanho encontra-se na ferrita e 21,8 % na hematita, reforçando a hipótese de que os
11 sextetos podem ser atribuídos ao estanho alocado na estrutura da ferrita e os dupletos ao
12 estanho na estrutura da hematita.

13 Os espectros Mössbauer de ^{119}Sn das amostras Sn_{x_2} e Sn_{x_3} a 298 K (Figura 15)
14 evidenciam a presença de uma única fase com parâmetros típicos de SnO_2 , confirmando
15 que nessas amostras a maior parte do estanho, se não todo, encontra-se na forma do
16 óxido segregado. Os parâmetros obtidos para esses espectros são listados na Tabela 7.



1

2 Figura 15. Espectro Mössbauer de ^{119}Sn a 298 K das amostras Sn_{x_2} e Sn_{x_3} .

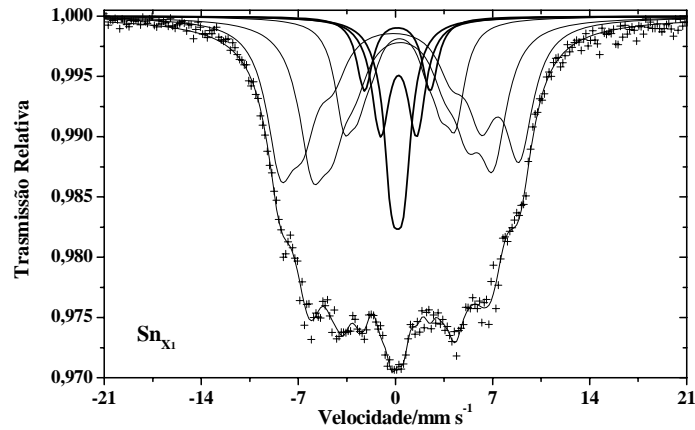
3

4 Tabela 7. Parâmetros Mössbauer do ^{119}Sn , a 298 K, para as amostras Sn_{x_1} , Sn_{x_2} e Sn_{x_3} . δ =
 5 deslocamento isomérico relativo ao $\text{CaSn}^{119}\text{O}_3$. ε = deslocamento quadrupolar; Δ =
 6 desdobramento quadrupolar; B_{hf} = campo hiperfino; AR = área relativa do subespectro.

Amostra	Atribuição	$\delta/\text{mm s}^{-1}$	$\Delta, \varepsilon/\text{mm s}^{-1}$	B_{hf}/T	$\Gamma/\text{mm s}^{-1}$	AR %
Sn_{x_1}	Sexteto 1	0,03(9)	0,4(2)	11,6(1)	2,8(2)	37(6)
	Sexteto 2	0,3(1)	0,27(9)	8,9(2)	2,9(7)	27(8)
	Sexteto 3	0,19(5)	0,02(9)	5,4(2)	1,91(6)	14(5)
	Dupleto 1	0,02(4)	0,49(8)		0,9(3)	6(3)
	Dupleto 2	0,10(5)	1,7(3)		1,5(9)	9(7)
	Dupleto 3	0,03(6)	3,4(6)		1,9(8)	8(6)
Sn_{x_2}	SnO_2	0,001(3)	0,53(1)		0,98(1)	100(1)
Sn_{x_3}	SnO_2	0,001(3)	0,56(1)		1,14(1)	100(1)

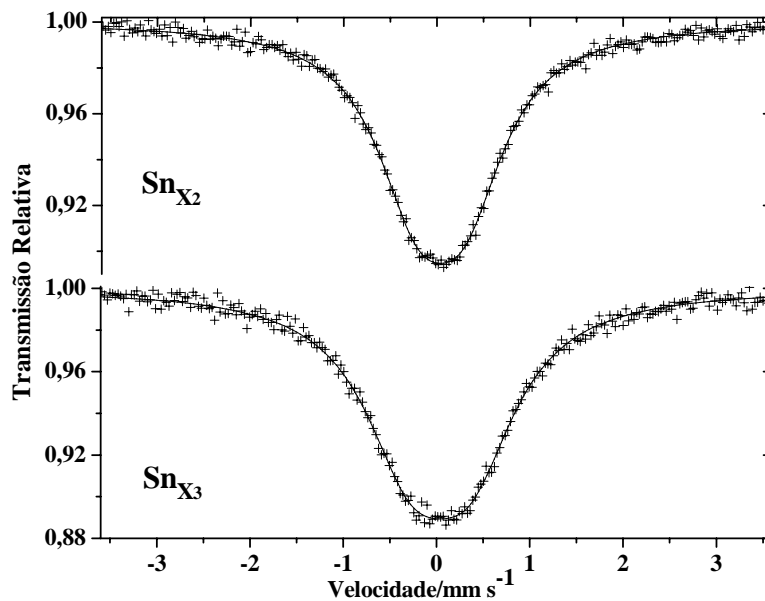
7

8 Para confirmar que os dupletos presentes no espectro da Figura 14 são
 9 atribuídos à transição superparamagnética, foi coletado um espectro para a amostra Sn_{x_1}
 10 a 110 K (Figura 16). A diminuição da temperatura produz, como esperado, um aumento
 11 na magnitude dos campos hiperfinos dos sextetos (Tabela 8), mas não altera
 12 significativamente os demais parâmetros. As áreas dos dupletos não são modificadas em
 13 relação à medida de 298 K, sendo, pois, necessário diminuir ainda mais a temperatura a
 14 fim de observar o ordenamento magnético.



1
2 Figura 16. Espectro Mössbauer de ^{119}Sn a 110 K da amostra Sn_{x_1} .

3
4 Também foram coletados espectros Mössbauer de ^{119}Sn das amostras Sn_{x_2} e
5 Sn_{x_3} a 110 K (Figura 17) que não mostraram qualquer mudança com a diminuição da
6 temperatura, indicando que nessas amostras os dupletos referem-se a SnO_2 .



7
8 Figura 17. Espectro Mössbauer de ^{119}Sn a 110 K das amostras Sn_{x_2} e Sn_{x_3} .

9
10
11 Tabela 8. Parâmetros Mössbauer do ^{119}Sn a 110 K para as amostras Sn_{x_1} , Sn_{x_2} e Sn_{x_3} . δ =
12 deslocamento isomérico relativo ao $\text{CaSn}^{119}\text{O}_3$. ε = deslocamento quadrupolar; Δ =
13 desdobramento quadrupolar; B_{hf} = campo hiperfino; AR = área relativa do subspectro.

Amostra	Atribuição	$\delta/\text{mm s}^{-1}$	$\Delta, \varepsilon/\text{mm s}^{-1}$	B_{hf}/Γ	$\Gamma/\text{mm s}^{-1}$	AR %
Sn_{x_1}	Sexteto 1	0,04(2)	0,54(4)	12,93(3)	2,43(5)	32(1)
	Sexteto 2	0,42(2)	0,20(2)	9,82(3)	2,34(8)	30(1)
	Sexteto 3	0,29(1)	0,03(2)	6,06(3)	1,61(9)	14(1)
	Dupleto 1	0,16(1)	0,82(6)		1,4(2)	10(2)
	Dupleto 2	0,23(2)	2,60(9)		1,6(2)	9(3)
	Dupleto 3	0,14(2)	4,73(8)		1,4(2)	5(1)
Sn_{x_2}	SnO_2	0,039(3)	0,51(1)		1,08(2)	100(1)
Sn_{x_3}	SnO_2	0,044(4)	0,63(1)		1,23(2)	100(1)

1

2

4.1.6 Espectroscopia de absorção de raios X (X ray absorption near edge

3

structure- XANES)

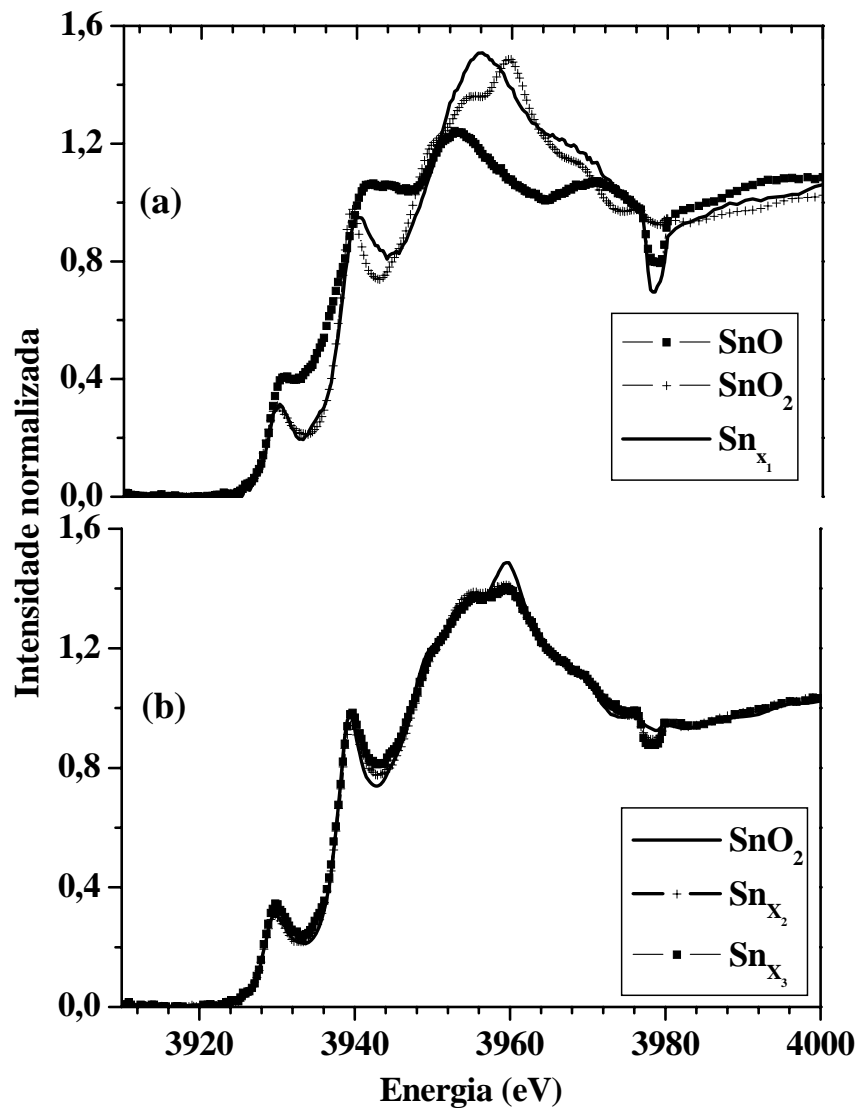
4

Os espectros de XANES foram normalizados e mostrados sobre a mesma escala de energia. Para uma melhor visualização, o espectro da amostra Sn_{x_1} foi comparado com os padrões de SnO e SnO_2 e estão mostrados na Figura 18a. Na Figura 18b encontram-se os espectros das amostras Sn_{x_2} e Sn_{x_3} , bem como do padrão SnO_2 .

8

Os espectros foram analisados com a intenção de confirmar que não havia Sn^{2+} nas amostras. A amostra Sn_{x_1} mostra-se bastante semelhante ao espectro do padrão SnO_2 , embora alguns picos de absorção estejam deslocados e alargados, motivo que pode ser provocado pelo fato de o estanho estar numa matriz totalmente diferente do padrão. Para as amostras Sn_{x_2} e Sn_{x_3} , os espectros são semelhantes ao padrão com alguns picos alargados, fato que pode ser ocasionado pelo pequeno tamanho de cristalito do SnO_2 nas amostras. A presença do *glichting* em, aproximadamente, 3978 eV, em todos os espectros, pode ser devido a alguma falha no monocromador para tal energia. Esse defeito não interfere na análise qualitativa dos dados, uma vez que, não foi feito qualquer tipo de tratamento estatístico.

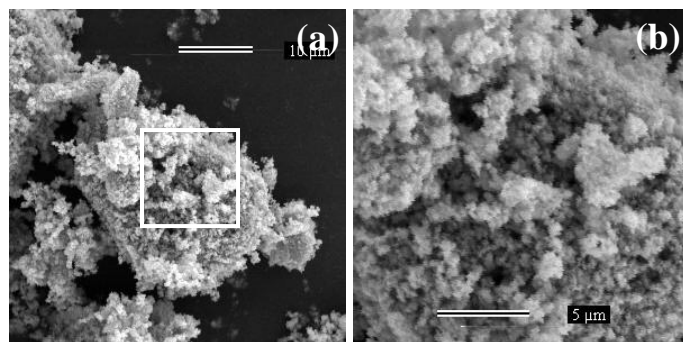
17



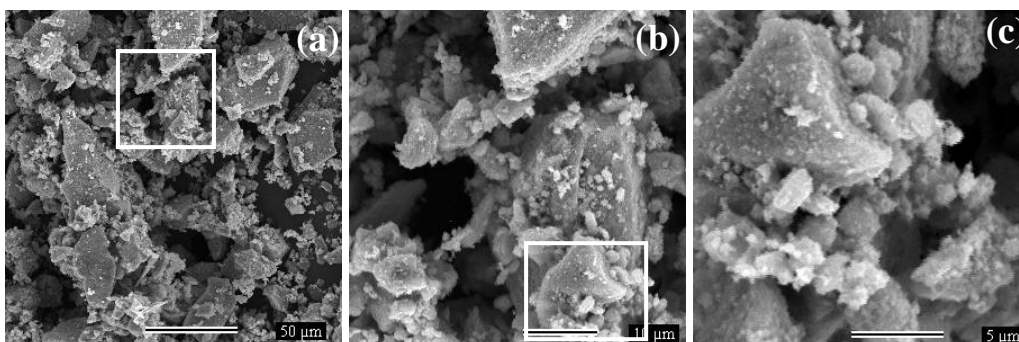
1
 2 Figura 18. Espectro de XANES para os padrões SnO e SnO₂ e para as amostras Sn_{x1}, Sn_{x2} e
 3 Sn_{x3}.

4.1.7 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

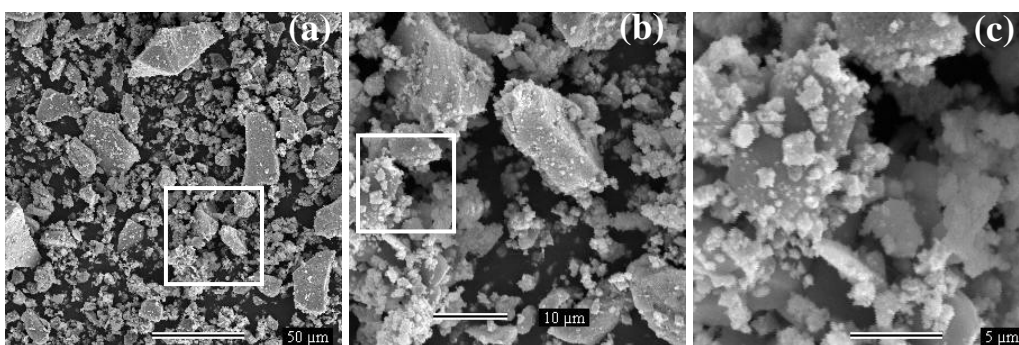
4
 5 Da caracterização morfológica das amostras, observou-se que na amostra Sn₀
 6 existe um aglomerado de partículas esféricas, muito pequenas. Enquanto que nas
 7 amostras que contém estanho é possível observar algumas formas octaedrais.
 8



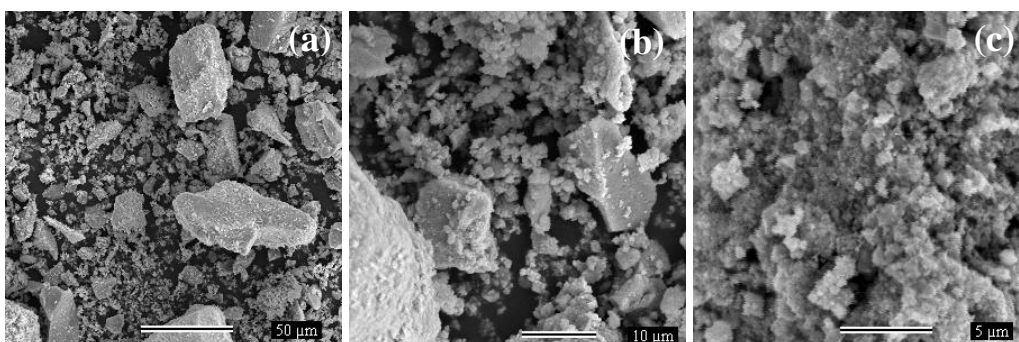
1
2 Figura 19. MEV da amostra Sn₀ ampliado: (a) 2000 x; (b) 5000 x



3
4 Figura 20. MEV da amostra Sn_{x₁} ampliado: (a) 500 x; (b) 2000 x; (c) 5000 x



5
6 Figura 21. MEV da amostra Sn_{x₂} ampliado: (a) 500 x; (b) 2000 x; (c) 5000 x



7
8 Figura 22. MEV da amostra Sn_{x₃} ampliado: (a) 500 x; (b) 2000 x; (c) 5000 x.

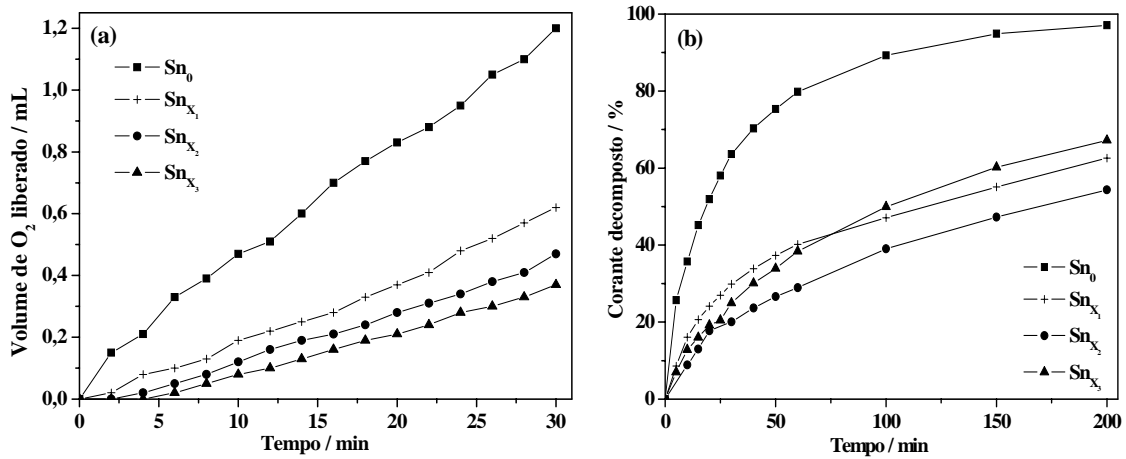
9

10 **4.2 Avaliação das propriedades catalíticas**

11

As amostras que contém estanho mostraram um menor efeito catalítico, em
12 relação à amostra Sn₀, frente à decomposição de peróxido de hidrogênio (Figura 23a) e

- 1 azul de metileno (Figura 23b). Isso pode ser explicado por três motivos: (i) baixa
 2 quantidade de íons Fe^{2+} , (ii) formação de hematita, principalmente para a amostra Sn_{x_1} e
 3 (iii) segregação das amostras Sn_{x_2} e Sn_{x_3} , levando à formação de SnO_2 .



4
 5 Figura 23. (a) Decomposição de H_2O_2 ; (b) Decomposição de azul de metileno na presença das
 6 amostras Sn_0 , Sn_{x_1} , Sn_{x_2} e Sn_{x_3} .

7

1 5 CONCLUSÕES

2 A síntese de materiais baseados em óxidos de ferro, puros e dopados com
3 estanho, pelo método de formação do precursor por co-precipitação, seguida de
4 aquecimento dos produtos a 420 °C, em atmosfera de N₂, levou à mistura de fases
5 cristalinas, com estrutura química geral $\text{Fe}_{3-x-y}\text{Sn}_{x_1}\oplus_y\text{O}_4$ ($x_{i=0,\dots,3}$; \oplus = vacância), até
6 um limite de composição em que a proporção máxima de estanho incorporado na
7 estrutura cristalina corresponde à amostra Sn_{x_1} ; acima desse limite, ocorreu especiação
8 química, com produção de SnO₂, e os óxidos de ferro remanescentes têm estrutura
9 química não-estequiométrica ($y > 0$). A partir dos dados obtidos por espectroscopia
10 Mössbauer do ⁵⁷Fe, confirmou-se a co-existência das duas fases, para todas as amostras.
11 Para a Sn_{x_1} , a área espectral relativa encontrada foi de 50,6 % e 49,4 %, para sítios de
12 ferro nas estruturas químicas $\text{Fe}_{2,44}\text{Sn}_{0,43}\oplus_{0,13}\text{O}_4$ e $\text{Fe}_{1,84}\text{Sn}_{0,12}\oplus_{0,04}\text{O}_3$. O espectro
13 Mössbauer do ⁵⁷Fe a 298 K para a amostra Sn_{x_1} revela, ainda, diminuição do campo
14 hiperfino magnético, para o átomo-sonda em sítio de coordenação octaédrica, em
15 relação à amostra pura; o mesmo efeito não foi observado para os espectros das
16 amostras Sn_{x_2} e Sn_{x_3} , que apresentaram parâmetros muito próximos dos da ferrita pura,
17 da amostra Sn_{x_0} .

18 O refinamento Rietveld, de dados de difração de raios X de fonte síncrotron,
19 para a amostra Sn_{x_1} , com estanho estrutural, revela aumento do parâmetro de célula
20 unitária, para ambas as fases cristalinas, isoestruturais ao espinélio e ao corundum,
21 comparativamente aos valores de rede para a amostra pura. Somente o aumento do
22 parâmetro, no entanto, não é informação suficiente para se confirmar a substituição do
23 ferro pelo estanho, nas amostras Sn_{x_2} e Sn_{x_3} : as estimativas são facilmente mascaradas
24 pela relativamente alta proporção de SnO₂, na formação do padrão difratométrico.

25 Os espectros Mössbauer do ¹¹⁹Sn e de absorção de raios X de fonte síncrotron,
26 na região de XANES, permitiram concluir que o estanho ocorre na forma iônica 4+. O
27 estado eletrônico d¹⁰ não pressupõe momento magnético do íon Sn⁴⁺. O campo
28 magnético hiperfino sobre o núcleo de ¹¹⁹Sn, na amostra Sn_{x_1} , observado por
29 espectroscopia Mössbauer do ¹¹⁹Sn, foi interpretado como sendo devido ao momento
30 magnético no estanho, criado por supertransferência induzida pelo ferro, em sítios de
31 coordenação octaédrica, da estrutura da Sn-ferrita. Para as demais amostras, observou-

1 se apenas a ocorrência estanho na forma de SnO_2 , confirmando que não há substituição
2 isomórfica na estrutura dos óxidos de ferro, acima do limite máximo de solubilidade de
3 estanho, desta série, correspondente à composição $x_1 = 0,2$. A especiação das fases
4 cristalinas de óxidos de (ferro, estanho) e de SnO_2 leva à diminuição do efeito catalítico
5 dos materiais sintetizados, em relação à amostra sem estanho.

6 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ADAM, J.D. Thin-film ferrites for microwave and millimeter-waver applications. *J. Magn. Mater.*, 83: 419-424, 1990.

ANAND, R.R., GILKES, R.J. Mineralogical and chemical properties of weathered magnetite grains from lateritic saprolite. *Journal of soil Science, Dorchester*, 35: 559-567, 1984.

BANERJEE, S.K. Magnetic properties of Fe-Ti Oxides Minerals: Petrologic and Magnetic Significance. D.H, Lindsley (Ed). *Mineralogical Society of America. Reviwe in Mineralogy*, 25: 107-127, 1991.

BARBOSA, L.C.A., FABRIS, J.D., RESENDE, M., COEY, J.M.D., GOULART, A.T., CADOGAN, J. e SILVA, E.G. da, *Mineralogia e química de um latossolo câmbico desenvolvido de rocha pelítica do grupo Bambuí, M.G., R. Brás. Ci. Solo*, 15: 259-266, 1991.

BERRY, F.J., GREAVES, C., McMANUS J.G., MORTIMER, M., OATES G., *Solid State Chemistry* 130: 272-276, 1997.

BERRY, F.J., HELGASON, O., MOORE, E. A, MOSSELMANS F., REN X., The magnetic hyperfine field in tin-doped Fe₃O₄: variations during oxidation and subsequent phase transformations. *J. Phys: Condens. Matter* 16: 5119–5128, 2004.

BERRY, F.J., Mössbauer spectroscopy 25 years after the discovery. *Phys. Bull.*, 34: 517-519, 1983

BERRY, F.J., SKINNER, S. and THOMAS, M.F. ⁵⁷Fe Mössbauer spectroscopic examination of a single crystal of Fe₃O₄. *J. Phys. Condens. Matter* 10: 215-220, 1998.

BIGHAM, J. M. Iron mineralogy of red-yellow trued ultisols and oxisols as determined by Mössbauer spectroscopy, x-ray diffratometry and supplemented laboratory techniques Raleigh, North Carolina State University, p.165, 1977.

CAMARGO, M.N. KLAMT, E. e KAUFFMAN, J.H. Classificação de solos usada em levantamentos pedológicos no Brasil. *B. Inf. Soc. Brás. Ci. Solo, Campinas*, 12 (1): 11-33, 1987.

CHENG, F., LIAO, C., KUANG J., XU, Z., YAN, C., Nanostructure magneto-optico thin films of rare earth (RE = Gd, Tb, Dy) doped cobalt spinel by sol-gel synthesis. *Journal of Applied Physics*. 85(5): 2782-2786, 1999.

COEY, J. M.D.; CUGAT, O.; MAC CAULEY, J. & FABRIS, J. D. A portable soil magnetomer., *Revista de Física Aplicada e Instrumentação. São Paulo*, 7:25-30, 1992.

COEY, J.M.D. Magnetics properties of iron in soil oxides and clay minerals. In: STUCK, J.M., GOOMAN, B.A., SCHERTMANN, U. (Eds.) *Iron soils and clay minerals*. Dordodrecht, Reildel Publishing Co., p.893., 1988.

- 1
2 COSTA, R. C.C., LELIS, M.F.F., OLIVEIRA, L.C.A., FABRIS, J.D., ARDISSON,
3 J.D., RIOS, R.R.V.A., SILVA, C.N., LAGO, R.M., Journal of Hazardous Materials,
4 171–178, 2006.
- 5
6 CULLITY, B. D. Elements of X-ray diffraction. 2ª ed. Reading, Addison Wesley, 1978.
7
- 8 DESHPANDE, C.E. & DATE, S.K. Recent developments in processing of Mn-Zn
9 ferrites. An overview. Indian Journal of Chemistry, 35A: 353-365, 1996.
- 10
11 DOPPLER, G.; TRAUTWEIN, A.X.; ZIETHEN, H.M.; AMBACH, E.; LEHNERT,
12 R.;SORAGUE, M.; GONSER, U. Physical and catalytic Properties of high-temperature
13 water-gas shift catalysts based upon iron-chromium oxides, Applies catalysis, 40: 119-
14 130, 1988.
- 15
16 DORIGUETTO, A.C. Estudo cristalográfico de óxidos de ferro naturais com a estrutura
17 do espinélio: magnetita e Franklinita. Universidade Federal de Minas Gerais. Tese de
18 Doutorado, 2000.
- 19
20 DYURHAM, P.J. Theory of XANES. In KONINGSBERGER, D.C., PRINS, R. (Eds)
21 X-ray absorption principles, applications, techniques of EXAFS, SEXAFS and XANES.
22 New York: John Wiley, p. 53-84, 1988.
- 23
24 EVANS, B.J. e SWARTZENDRUBER, L.J., *Phys. Rev. B* 6, 223, 1972.
- 25
26 FABRIS, J.D. and COEY, M.F., Espectroscopia Mössbauer do ⁵⁷Fe e Medidas
27 Magnéticas na Análise de Geometrias. In:Tópicos em Ciências dos Solos. V.1: 47-102,
28 2002.
- 29
30 FABRIS, J.D.; COEY, M.F., J.M.D.; QI, Q.; MUSSEL, W.N. Characterization of Mg-
31 rich from tuffite. American Mineralogist. 80: 664-669, 1995.
- 32
33 FAIRWEATHER, A., ROBERTS, F.F. WELCH, J.E. Ferrites. Rep. Prog. Phys., 15:
34 142-172, 1952.
- 35
36 FONTES, M. P. F. Iron mineralogy in some Brazilian oxisols. North Carolina. State
37 University. Raleigh. p.175, 1988.
- 38
39 FONTES, M.P.F., BOWEN, L.H. and WEED, S.B., Iron oxides in selected Brazilian
40 oxisols: II. Mössbauer studies. Soil Sci, Soc. Am. J., 55: 1150-1155, 1991b.
- 41
42 GRANDJEAN, F., In: LONG, Gary J., Mössbauer spectroscopy applied to inorganic
43 chemistry. Vol. 2, p. 241 – 271, 1987.
- 44
45 GREENWOOD, N.N. and GIBB, T.C. Mössbauer spectroscopy. Chapman and Hall
46 Ltd. London. p.659. 1971.
- 47
48 GURMAM, S.J., Interpretation of EXAFS data. J. Synchrotron Rad. 2: 56-63, 1995.
- 49
50 HARRIS, D.C., Análise Química Quantitativa, 6 ed. LTC Editora, p.350, 2005.

1
2 JESUS FILHO, M.F., MUSSEL, W. DA N., QINIAN QI and COEY, J.M.D., Magnetic
3 properties of aluminum-doped γ -Fe₂O₃. In: Ferrites proceedings of the ICF 6. Ed by
4 Takashi Yamaguchi and Masanori Abe. The Japan Society of Powder Metallurgy,
5 Tokyo, Japan p. 126-128, 1992.
6
7 JCPDS - Joint Committee on Powder Diffraction Standards -, Mineral powder
8 diffraction files data book, International Center for Diffraction Data, Swarthmore, PA,
9 1168, 1980.
10
11 KLUG, H.P. and ALEXANDER, L.E. X-ray diffraction procedures for polycrystalline
12 and amorphous material. 2. ed. New York: John Wiley & Sons, New York, 966p. 1974
13
14 KODAMA, R.H.; BERKOWITZ, A.E. Surface spin disorder in NiFe₂O₃ nanoparticles,
15 Physical Review Letters, 77: 394-397, 1996.
16
17 LELIS, M. F. F., Ferritas dopadas com Níquel ou Cobalto: Síntese, Caracterização e
18 Ação Catalítica na Oxidação do Monóxido de Carbono. Tese de Doutorado, UFMG,
19 2003.
20
21 LELIS, M. F. F.; MENINI L.; da SILVA M. J.; FABRIS, J. D.; LAGO, R. M.;
22 GUSEVSKAYA E. V.; Novel solvent free liquid-phase oxidation of [beta]-pinene over
23 heterogeneous catalysts based on Fe_{3-x}M_xO₄ (M=Co and Mn). Applied Catalysis A-
24 General, 2004(b).
25
26 LEUPOLD, H.A., PONTENZIANI, E. Augmentation of field uniformity and strength in
27 spherical and cylindrical magnetic-field sources. Trans Mag., MAG 23:3628, 1991.
28
29 MALTHA, A.; KIST, H.F.; BRUNET, B.; ZIOLKOWSKI, J.; ONISHI, H.;
30 IWASAWA, Y.; PONEC, V. The a sites of manganese-and-cobalt containing catalysts
31 in the selective gas phase reduction of nitrobenzene. Journal of Catalysis, 149: 356-363,
32 1994.
33
34 MAZALI, I. O., EXAFS Como Técnica de Caracterização Estrutural. de Materiais:
35 Fundamentos Teóricos e Aplicações. Exame Geral de Qualificação de Doutorado,
36 Instituto de Química, UNICAMP, 1998.
37
38 MELFI, A. J.; PEDRO, G.; VOLKOFF, B. Natureza e distribuição dos compostos
39 ferríferos no solo do Brasil. R. bras. Ci. Solo 3: 47-54, 1979
40
41 MURAD E. and JOHNSTON, J.H., Iron Oxides and oxyhydroxides. In: Mössbauer
42 Spectroscopy applied to inorganic chemistry,. G. Long. Ed. Plenum Press, New York,
43 507-582, 1987.
44
45 OLIVEIRA L.C.A.; FABRIS J.D.; RIOS, R.R.V.A.; MUSSEL W.N.; LAGO R.M.,
46 Fe_{3-x}Mn_xO₄ catalysts: phase transformations and carbon monoxide oxidation. Appl.
47 Catal. A 259: 253, 2004.
48

- 1 QUADRO, E.B.; DIAS, M.L.R.; AMORIM, A.M.M. & RANGEL, M.C., Chromium
2 and copper doped magnetite catalysts for the high temperature shift reaction. J. Braz.
3 Chem. Soc. 10(1): 51-59, 1999
4
- 5 REITZ, J. R.; MILFORD, F.J.;CHRISTY, R.W., Fundamentos da teoria
6 eletromagnética. 3ª edição. Campus, Rio de Janeiro. 1988.
7
- 8 RESENDE, M. ALLAN, J. & COEY, J.M.D. The magnetic soils of Brasil. Earth and
9 Planetary Science Letters. 78: 322-326, 1986.
10
- 11 SAYERS, D.E., STERN, E.A., LYTLE, F.W. New technique for investigating
12 noncrystalline structures: Fourier analysis of the extended X-ray absorption fine
13 structure. Phys. Rev. Lett., 27:, p.1204-1207, 1971.
14
- 15 SCHWERTMANN, U. e TAYLOR, R. M. Minerals in soil environments, Soil Sci. Soc.
16 Am., Madison. WI. p. 145-180, 1977.
17
- 18 SCHWERTMANN, U. MURAD, E. Effect of pH on the formation of goethite and
19 hematite from ferrydrite. Clays ad Clays Minerals 31(4): 277-284, 1983.
20
- 21 SCHWERTMANN, U. Ocurrence and formation of iron oxides in various
22 pedoenviroment. In: iron in soils and clay minerals. Bad Winsheim, Germany, 1985.
23
- 24 SOUZA, M. O. G., QUADRO, E. B. & RANGEL, M.C. Propriedades texturais e
25 catalíticas de óxidos de ferro contendo cromo e cobre. Química Nova, 21:(4), 1998.
26
- 27 SREEKUMAR, K., RAJA, T., KIRAN, B.P., SUGUNAN, S. & RAIIO, B.S., Seletive N
28 – monomethylation of aniline over $Zn_{1-x}Zn_xFe_2O_4$ ($x = 0, 0.2, 0.5, 0.8$ and 1) type
29 systems. Applied Catalysis A: General, 182:(2): 327-3369, 1999.
30
- 31 STERN, E.A. Theory of the extended X-ray absorption fine structure. Phys. Rev., 10,
32 p.3027-3037, 1974.
33
- 34 TAYLOR, R.M. and SCHWERTAMAN, U. Maghemite in soils and its origin. I
35 Properties and observations on soil maghemites. Clay Minerals, 10: 289-197. 1974.
36
- 37 VALENZUELA, R. Magnetic Ceramics. Edit. Cambridge University. Press, 312p. 1994
38
- 39 YANVU, L., YIYU, O., FANGXIN, L., Rare Metals 25, 493-497, 2006.

1

ANEXO

Parâmetros nucleares para ^{57}Fe e ^{119}Sn *

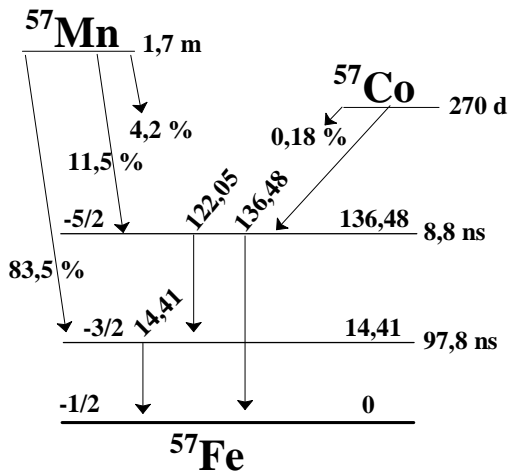


Diagrama de decaimento para ^{57}Fe

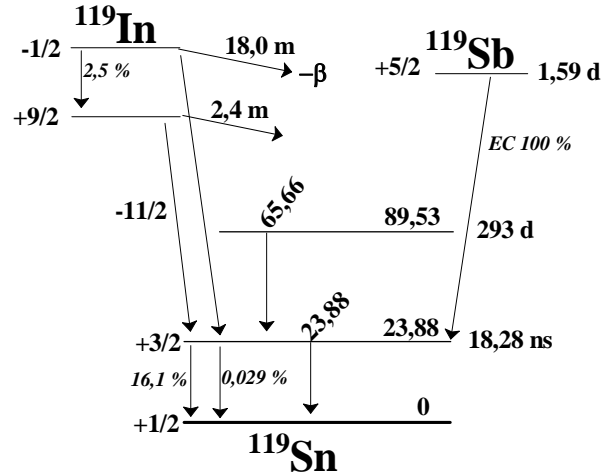


Diagrama de decaimento para ^{119}Sn

2

* E.Browne R.B.Firestone Table of radioactive Isotopes Publ. John Wiley & Sons, 1986

3