



**UNIVERSIDADE**  
**ESTADUAL DE MARINGÁ**  
**PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA**

---

***Arquimedes Luciano***

***Síntese e Caracterização de Compostos***  
***Obtidos por Moagem de Alta Energia do Sistema***  
***Fe-Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>***

Orientador: Prof. Dr. Andrea Paesano Júnior

---

Maringá  
2004



**UNIVERSIDADE**  
**ESTADUAL DE MARINGÁ**  
**PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA**

---

***Arquimedes Luciano***

***Síntese e Caracterização de Compostos***  
***Obtidos por Moagem de Alta Energia do Sistema***  
***Fe-Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>***

Dissertação apresentada à Universidade Estadual de Maringá, para obtenção do grau de Mestre em Física.

Orientador: Prof. Dr. Andrea Paesano Júnior

---

Maringá  
2004

## Resumo

Compostos cerâmicos foram preparados a partir do processamento mecânico do sistema  $\text{Fe}_x(\text{Mn}_2\text{O}_3)_{1-x}$  em moinho de bolas de alta energia, no intervalo de composições nominais de 0.00  $\leq x \leq$  0.70. Uma série de amostras foi sintetizada mecanicamente em atmosfera livre (ar) e outra série em atmosfera inerte (argônio). Os compostos foram caracterizados por difratometria de raios-X, espectroscopia Mössbauer e magnetização. Os resultados revelam a formação do espinélio de ferro-manganês para amostras com as menores concentrações iniciais de ferro, e da manganowustita para concentrações intermediárias ou majoritárias de ferro. Observou-se, também, que a presença de oxigênio disponível no vaso de moagem retarda a formação da manganowustita, relativamente à atmosfera inerte, mas possibilita uma transição estrutural no óxido de manganês puro da fase a para a fase g.

## Abstract

Ceramic compounds were prepared starting from the mechanical processing of the system  $\text{Fe}_x(\text{Mn}_2\text{O}_3)_{1-x}$  in mill of balls of high energy, in the interval of nominal compounds of 0.00  $\leq x \leq$  0.70. A series of samples was synthesized mechanically in free atmosphere (air) and other series in inert atmosphere (argon). The compounds were characterized by X-ray diffractometry, Mössbauer spectroscopy and magnetization. The results reveal the formation of the spinel of iron-manganese for samples with the smallest initial concentrations of iron, and of the manganowustite for concentrations intermediate or majority of iron. It was observed, also, that the presence of available oxygen in the grinding vase delays the formation of the manganowustita, relatively to the inert atmosphere, but it makes possible a structural transition in the oxide manganese pure of the phase a for the phase g.

## *Dedicatória*

*À minha querida esposa Ana Paula*

## **Agradecimentos**

Agradeço a Deus que me acompanha durante todo o tempo e que me auxiliou para o término desta etapa da minha vida.

Agradeço ao Professor Andrea, por toda sua orientação e competência com que se dedicou a todo o trabalho.

Agradeço à Professora Suzana, pela co-orientação e empenho dedicados durante todo o projeto.

Agradeço a todos os colegas do laboratório, que muito colaboraram neste trabalho.

Agradeço à minha família pelo apoio e compreensão.

Aos técnicos e funcionários do Departamento de Física e da Pós-graduação, pela ajuda e dedicação.

Agradeço à CAPES, por disponibilizar os recursos para a realização deste trabalho.

# Conteúdo

1 – Introdução e Justificativa do Trabalho	1
2 – Revisão Bibliográfica	8
2.1 Espinélio	8
2.2 Wustita	16
2.3 Moinhos de Bolas e Moagem de Alta Energia	27
2.3.1 Moinho Vibratório	27
2.3.2 Moinho Canhão de Bolas	28
2.3.3 Moinho Planetário	29
2.3.4 Moinho Atritor	31
2.3.5 Parâmetros de Moagem	33
3 – O Efeito Mössbauer	36
3.1 Introdução	36
3.2 Interações Hiperfinas	53
3.2.1 Interações Eletrostáticas	54
3.2.2 Deslocamento Isomérico	57
3.2.3 Desdobramento Quadrupolar	60
3.3 Interação Magnética Hiperfina	66
3.4 Interação Magnética e Desdobramento Quadrupolar Combinados	71

4 – Descrição Experimental	74
4.1 Preparação das Amostras	74
4.2 Técnicas de Análise	76
4.2.1 Difração de Raios-X	76
4.2.2 Espectroscopia Mössbauer	77
4.2.3 Magnetização	81
5 – Resultados	83
6 – Discussão dos Resultados	108
6.1 Discussão : Amostras Como-Moídas em Atmosfera Livre	108
6.2 Discussão : Amostras Como-Moídas em Atmosfera Inerte	116
7– Conclusões	120
Apêndice A	122
Apêndice B	123
Apêndice C	131
Referências	139



# Capítulo 1

## Introdução e Justificativa do Trabalho

A busca por materiais com aplicações tecnológicas novas ou diferenciadas é a força que impulsiona a ciência dos materiais. Neste tipo de pesquisa, a determinação das propriedades físicas e químicas de um dado composto ou liga conecta-se intrinsecamente com o processo em si de preparação do material [1].

Certamente, este é o caso representado pela investigação de ligas e compostos processados mecanicamente em moinho de bolas de alta energia. Tal método de processamento tem como característica mais importante a obtenção de materiais metaestáveis ou, ainda, nanoestruturados. Por este motivo, tem sido extensivamente utilizado nos últimos anos na síntese de materiais com propriedades novas e peculiares [2].

A redução do tamanho de partícula do material moído induz, dependendo da energia do moinho e do tempo de moagem, à nanoestruturação do material. Materiais nanoestruturados, sabe-se, são um universo de novos fenômenos físicos e, por este motivo, a moagem de alta energia é de grande interesse à Física de Materiais e vem sendo aplicada na preparação de amostras já há alguns anos pelo Grupo de Materiais Especiais do DFI.

Utilizando este método de síntese, pós precursores (i.e., reagentes) são manualmente pré-misturados em proporções determinadas e, a seguir, moídos

em atmosfera inerte ou reativa, geralmente na busca de compostos ou ligas mono ou polifásicas, factíveis ou não por outro método de síntese.

A situação mais simples pode ser representada pela junção de dois metais ou dois óxidos ou, ainda, um metal e um óxido. Comumente encontrada na literatura, é aquele procedimento em que um metal (A), mais reativo com o oxigênio que outro metal (B), é moído com o óxido  $B_2O_3$ , buscando induzir a redução química deste último. Nesta redução induzida mecanicamente, deve resultar  $A_2O_3$  e B.

Muitas vezes, os materiais obtidos por moagem são classificados como “compósitos”. Compósitos são combinações de materiais básicos como metal e cerâmica, metal e polímero, polímero e fibras, etc.. Tais combinações reúnem propriedades individuais de ambos os materiais, numa determinada configuração desejável. Dentro de uma vastidão de possibilidades, podemos citar como exemplo a resistência ao atrito ou a dureza de uma cerâmica, reunidas com algumas características elétricas e magnéticas típicas de uma liga metálica. Essas combinações, em tese, podem ser projetadas de acordo com a finalidade do compósito [3].

Ressalte-se, que a utilização da moagem como processo de preparação de compósitos metal-cerâmica, por exemplo, é extremamente conveniente, posto que ambos são facilmente encontrados comercialmente na forma de pó e podem ser reunidos sem dificuldades maiores para a moagem.

Outra possibilidade explorada, e que também não objetiva o amálgama completo de diferentes precursores é, partindo de um composto de equilíbrio e bem cristalizado, preparado por métodos “convencionais”, submetê-lo à moagem com a finalidade de reduzir o tamanho de partícula ou, ainda, metaestabilizá-lo. Transformações polimórficas nos óxidos ou metais isoladamente processados também podem ocorrer em tempos de moagem relativamente curtos (i.e., algumas horas) [4].

Uma grande variedade de técnicas de caracterização tem sido empregada na caracterização dos materiais obtidos mas, principalmente, aquelas que oferecem informações fundamentais quanto às propriedades de estrutura cristalográfica e magnética dos compostos pulverizados produzidos. A morfologia dos aglomerados e as propriedades de transporte de pastilhas sinterizadas são, eventualmente, também determinadas. No entanto, é interessante citar a difratometria de raios-X, a espectroscopia Mössbauer, a microscopia eletrônica e a espectroscopia fotoeletrônica de raios-X.

Dentro deste contexto, o Grupo de Materiais Especiais do DFI tem explorado as possibilidades de preparação de novas fases sólidas, cerâmicas ou metálicas, homogêneas ou binárias, de granulares ou compósitos, através do uso da moagem de alta energia e da mecanosíntese eventualmente decorrente. Trata-se, fundamentalmente, de um extenso e sistemático estudo de reações e transformações de fase induzidas mecanicamente ou, adicionalmente, por sinterização em compostos metal-cerâmicos.

Metodologicamente, investiga-se os produtos resultantes da moagem de alta energia de misturas inter-óxidos do tipo  $(M_2O_3)_x(M'_2O_3)_{1-x}$ , onde M e M' são Metais de Transição (MT) ou Terras Raras (TR), de misturas metal-óxido dos tipos  $M_x(M'_2O_3)_{1-x}$  e  $M_x(M'O_2)_{1-x}$ , todas processadas em moinho de bolas, variando-se a estequiometria da mistura original e as condições de moagem (i.e., energia, RMBP<sup>1</sup>, tempo de moagem, meio de moagem, atmosfera, etc). Casos em que a razão Metal/Oxigênio é constante, ou seja, do tipo  $M_{1+x}M'_{2-x}O_4$  (i.e., espinélios) ou  $M_3M'_5O_{12}$  (i.e., granadas – *garnets*) também constituem escopo de investigação.

Ao mesmo tempo em que estes estudos são animados pela possibilidade de real produção de cerâmicas especiais para algum tipo particular de aplicação, o método de preparação em si, da moagem de alta energia, também é analisado. Verifica-se, por exemplo, para quais parâmetros de moagem uma determinada solução sólida é mais eficientemente preparada, ou, mantendo-se constante um conjunto de parâmetros, quais propriedades físicas e químicas, envolvendo um determinado par de moagem, influenciam na quantidade ou espécie de reação mecanicamente induzida.

Foi seguindo esta linha de pesquisa, que já vem efetivamente sendo desenvolvida pelo Grupo há alguns anos, através de diversas dissertações de

---

<sup>1</sup> Razão Massa das Esferas/Massa do Pó.

mestrado e teses de doutorado cujos temas envolvem extensamente este método na preparação de amostras, é que esta dissertação foi conduzida.

Neste sentido, no presente trabalho, procedeu-se à moagem de alta energia de pós precursores de óxido de manganês ( $\alpha\text{-Mn}_2\text{O}_3$ ) e ferro metálico ( $\alpha\text{-Fe}$ ), reunidos previamente em diferentes concentrações e caracterizando, na seqüência, estrutural e magneticamente os produtos finais da moagem. Trata-se, assim, de um estudo cujo objetivo é identificar a(s) fase (s) presente(s) no produto resultante da moagem do ferro com um sesquióxido, justificando sua formação com base na concentração inicial e nos parâmetros selecionados para a moagem.

A escolha deste sistema, isto é, o porquê do sesquióxido  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  como óxido “parceiro” do ferro, para objeto de estudo justificou-se, inicialmente, pelo fato de que, entre os sesquióxidos de metais de transição, o manganês tem o raio atômico mais próximo do ferro, além de, entre vários possíveis estados de valência, o manganês tem mais freqüentemente valência 3+ ou 2+. A proximidade de raios atômicos e as valências coincidentes permitem pressupor a possibilidade de substituição do manganês pelo ferro, no óxido. Isto foi encarado como uma situação potencialmente mais rica, até mesmo, do que o próprio sistema  $\text{Fe-Al}_2\text{O}_3$  já extensivamente investigado pelo grupo [5]. Cite-se, ainda, que não havia registro na literatura, por ocasião do início deste trabalho, de estudos reportados sobre o sistema binário  $\text{Fe-Mn}_2\text{O}_3$  moído em moinho de

bolas de alta energia. Em contraposição, já haviam sido publicados alguns resultados sobre o sistema óxido-óxido correspondente, ou seja, sobre o binário  $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-Mn}_2\text{O}_3$ , moído em condições variadas. Estes resultados poderiam propiciar uma interessante comparação, o que animou adicionalmente a escolha do presente sistema. Considerando que sistemas equivalentes encontram-se correntemente em estudo pelo Grupo de Materiais Especiais do DFI (p.ex., o  $\text{Fe-Cr}_2\text{O}_3$ ), espera-se poder reunir e interpretar, em breve, resultados dos vários sistemas pesquisados. O objetivo é construir modelos que possibilitem explicar e prever ou antecipar o resultado de reações mecanicamente induzidas em função de parâmetros gerais dos sistemas.

Entre estes, explorou-se especialmente no presente trabalho a mudança na atmosfera de moagem. Como será visto adiante, resultados diferentes surgem quando se muda a atmosfera dentro do vaso.

Para fornecer alguns dos elementos necessários à leitura deste trabalho, são descritos no Capítulo 2 os principais tipos de moinhos de bolas e os parâmetros que podem ser “ajustados” no processo de moagem de alta energia. Com a mesma intenção, fases cristalinas que foram identificadas nos compostos moídos (i.e., a wustita e o espinélio de ferro-manganês) e que, por isto, assumem aqui particular importância, são apresentadas e seus parâmetros cristalográficos e hiperfinos, como reportados previamente por outros autores, são apresentados. Estes dados são importantes para efeitos de comparação com os valores obtidos experimentalmente neste trabalho.

Além disto, por ser a técnica mais utilizada no presente estudo, no Capítulo 3 discorre-se sobre a teoria do Efeito Mössbauer e os princípios de aplicação da técnica de Espectroscopia Mössbauer.

Os procedimentos de preparação de amostras e as especificações dos equipamentos e técnicas de análise utilizadas estão descritos no Capítulo 4.

Os resultados obtidos nos compostos  $\text{Fe}_x(\text{Mn}_2\text{O}_3)_{1-x}$  moídos são apresentados no Capítulo 5, individualizados por técnica de análise e atmosfera de moagem.

No Capítulo 6 é conduzida uma discussão dos resultados obtidos, analisando o efeito da concentração e da atmosfera no processo de moagem.

Enfim, as conclusões deste trabalho são apontadas no Capítulo 7.

No Apêndice B foram apresentados os resultados das medidas de magnetização e no Apêndice C foi incluído o artigo publicado sobre o sistema metal-óxido em questão. Embora não tenham sido utilizadas, as curvas de histerese obtidas foram reunidas neste documento visando dar continuidade à documentação organizada deste estudo.

## Capítulo 2

### Revisão Bibliográfica

Neste capítulo, como antecipado na Introdução, discorre-se resumidamente sobre propriedades reportadas de alguns sistemas óxidos envolvidos neste estudo e sobre os principais tipos de moinhos de bolas de alta energia.

#### 2.1 Espinélio

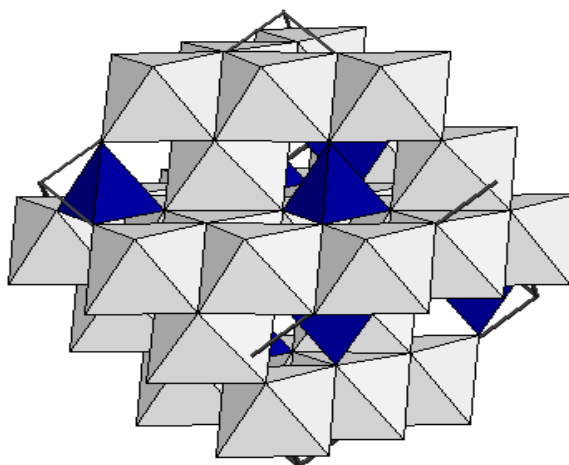
Espinélio é o nome dado a um grupo de compostos que possuem estrutura cristalina e composição química análoga ao  $MgAl_2O_4$ . Estes compostos são formados por íons divalentes como o  $Fe^{2+}$ ,  $Mn^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$  ou  $Ni^{2+}$ , e íons trivalentes como  $Fe^{3+}$ ,  $Mn^{3+}$  ou  $Cr^{3+}$ . A estrutura cristalina do espinélio é do tipo cúbica de faces centradas e a fórmula estequiométrica genérica do espinélio é  $AB_2O_4$ . Em um espinélio dito “normal”, todos os íons  $2+$  estão nas posições tetraédricas pertencentes ao sítio A e todos os íons  $3+$  ocupam as posições octaédricas pertencentes ao sítio B.

Devido à capacidade de poder acomodar uma grande variedade de cátions metálicos, torna-se possível encontrar uma enorme multiplicidade de espinélios contendo ferro ou outros metais [7]. Os sistemas  $FeCr_2O_4$ ,  $MnFe_2O_4$ ,  $FeAl_2O_4$ , e



$ZnAl_2O_4$  são exemplos de compostos com estrutura de espinélio. O espinélio  $Fe_3O_4$  representa o caso peculiar no qual  $A=B$ , ou seja, o ferro em particular pode ocupar um ou ambos sítios do espinélio, com suas duas valências. A estrutura cristalina de um espinélio “normal” está representada na figura 2.1.1 e, na figura 2.1.2, pode-se ver uma fotografia de um espinélio de magnésio-alumínio, na forma de uma gema semi-preciosa.

Na figura 2.1.1, os octaedros cinzas representam os íons do sítio B e os tetraedros azuis representam os íons que ocupam o sítio A. Sua célula unitária é formada por oito unidades  $AB_2O_4$ , ou seja, por cinquenta e seis átomos.



**Figura 2.1.1: Representação da estrutura de um espinélio “normal”.**



**Figura 2.1.2: Fotografia de um espinélio de  $MgAl_2O_4$ .**

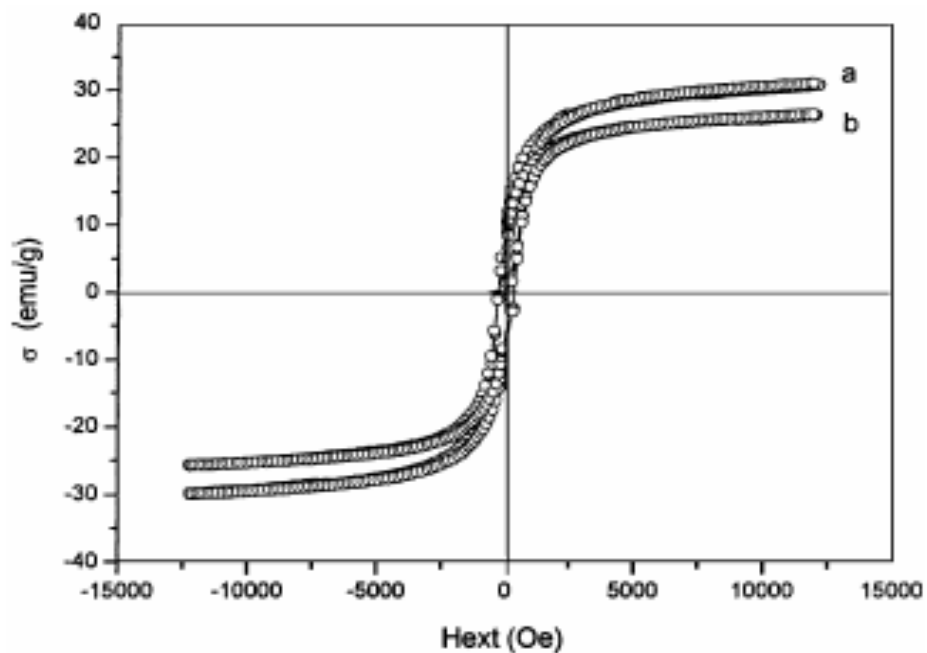
Existem, ainda, os espinélios invertidos, em cujos compostos os íons 2+ ocupam as posições octaédricas e os íons 3+ estão igualmente distribuídos entre os dois tipos de posições. Alguns exemplos de espinélio invertido são os compostos  $\text{Fe}(\text{FeMg})\text{O}_4$ ,  $\text{Ga}(\text{MgGa})\text{O}_4$ , e  $\text{Zn}(\text{SnZn})\text{O}_4$ .

Assim, uma das propriedades mais interessantes dos espinélios é a possibilidade da ocorrência de misturas ou soluções sólidas, de diferentes composições. Estas misturas são capazes de induzir alterações nos momentos magnéticos, na temperatura de Néel e no grau de inversão dos espinélios [8].

Do ponto de vista do magnetismo, existem três interações principais entre os sítios do espinélio. São estas : A–A (entre os íons do sítio A), B–B (entre os íons do sítio B) e A–B (entre a rede dos íons dos sítios A e B) [9]. Todas as interações são antiferromagnéticas, a mais forte sendo a interação entre a rede formada pelos íons do sítio A e a rede formada pelos íons do sítio B.

Tecnologicamente falando, muitas são as aplicações dos compostos do tipo espinélio. Dentre estas aplicações, destaca-se a produção de ímãs permanentes, de absorvedores de microondas, de sistemas de gravação de dados e de sensores químicos [10].

Técnicas de magnetometria como, por exemplo, curvas de histerese e SQUID (Dispositivo Supercondutor de Interferência Quântica) têm sido exaustivamente empregadas na caracterização dos espinélios [11]. Na figura 2.1.3 estão dispostas algumas curvas de histerese referentes a compostos do tipo espinélio, obtidos por diferentes métodos de fabricação [8].



**Figura 2.1.3:** Curvas de histerese para compostos do tipo espinélio; (a) amostra  $\text{MgFe}_2\text{O}_4$  preparada por calcinação em  $1100^\circ\text{C}$  e (b) amostra de  $\text{MgFe}_2\text{O}_4$  produzido por método cerâmico [8].

A espectroscopia Mössbauer, de seu lado, permite um estudo mais detalhado dos efeitos nos cátions, podendo revelar alterações energéticas ocasionadas pelos efeitos dos sítios vizinhos. A combinação dos dados de deslocamento isomérico, desdobramento quadrupolar e campo magnético hiperfino, junto com as medidas de espectroscopia com campo magnético aplicado, fornecem um poderoso meio de estudo da ocupação dos sítios e das medidas de simetria dos sítios.

Exemplificando: Em um espinélio normal o sítio tetraedral tem simetria cúbica e, portanto, não possui gradiente de campo elétrico no cátion. Contudo, o sítio octaedral possui simetria trigonal, apresentando um grande gradiente de campo elétrico visível pela espectroscopia Mössbauer [12].

Ainda para efeitos de ilustração, analisa-se alguns resultados de espectroscopia Mössbauer de espinélios de ferro-manganês.

Em seu trabalho, Battault *et. al.* prepararam, por exemplo, amostras de espinélio de ferro-manganês via co-precipitação e analisaram-nas através de difração de raios-X e espectroscopia Mössbauer [11]. A correlação entre os resultados destas duas técnicas permitiram aos autores descrever a representação da distribuição catiônica através da fórmula estequiométrica :



Na figura 2.1.4, pode-se ver o resultado obtido através da espectroscopia Mössbauer para uma dessas amostras.

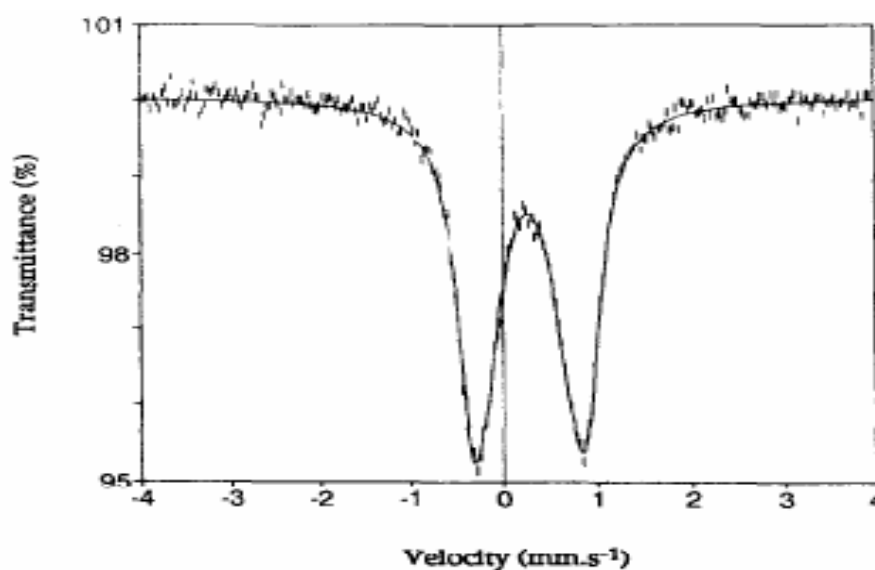
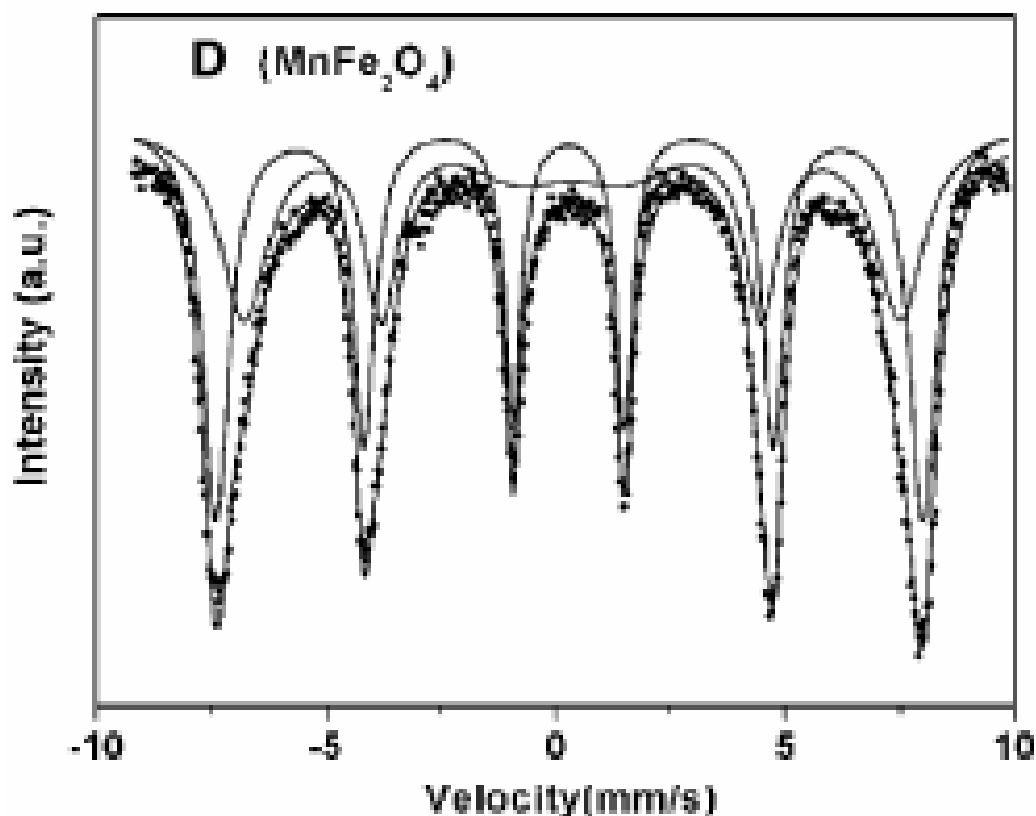


Figura 2.1.4: Espectro Mössbauer obtido de espinélio de ferro-manganês [11].

Conforme o trabalho de Wang *et. al*, que encontraram um espinélio com a fórmula  $Zn_zMn_{1-z}Fe_2O_4$ , os espectros Mössbauer apresentam dois sextetos, com desdobramento quadrupolar nulo e deslocamento isomérico característico de  $Fe^{3+}$  [13]. Na figura 2.1.5 observa-se um espectro obtido pelos autores.

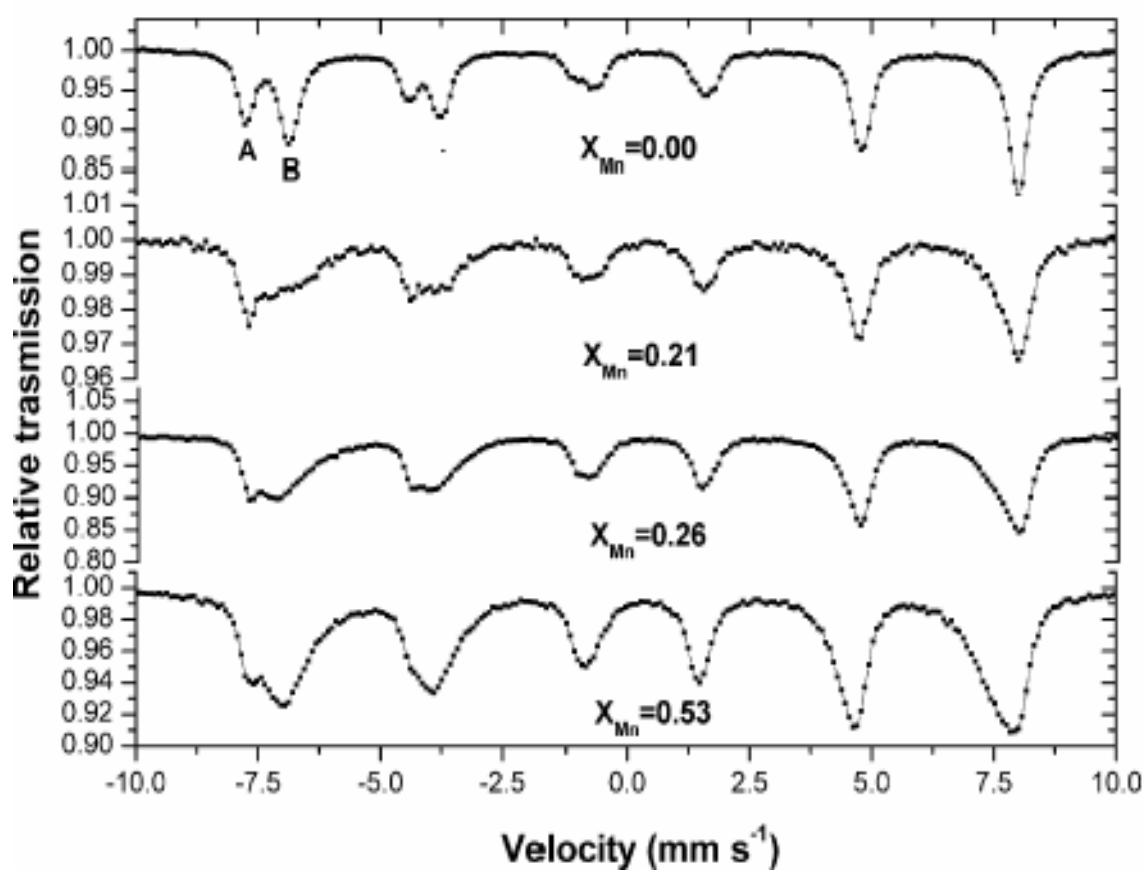


**Figura 2.1.5:** Espectro Mössbauer do espinélio de ferro-manganês [13].

Para Oliveira *et. al.*, os resultados de espectroscopia Mössbauer em amostras preparadas através de co-precipitação sugerem que, em baixas concentrações de manganês, os cátions do manganês ocupam preferencialmente o sítio octaedral e que, para concentrações mais ricas em manganês, também

ocorra uma ocupação do sítio tetraedral [14]. Em vista dessa situação, os autores utilizaram a fórmula química  $\text{Fe}_{3-x}\text{Mn}_x\text{O}_4$  para representar o espinélio obtido em seu trabalho. Os resultados encontrados através da espectroscopia Mössbauer para tais espinélios estão dispostos na figura 2.1.6.

Os valores dos parâmetros hiperfinos encontrados nos trabalhos dos autores citados estão apresentados na tabela 2.1.1.



**Figura 2.1.6:** Espectros Mössbauer de espinélios de ferro-manganês para diferentes concentrações de manganês [14].

Sítio A*			Sítio B*			Z	Ref.
IS (mm/s)	QS (mm/s)	B <sub>HF</sub> (T)	IS (mm/s)	QS (mm/s)	B <sub>HF</sub> (T)		
0.345	0	44.5	0.287	0	47.9	1.0	[13]
0.18	-0.10	45.7	0.43	0.05	45.6	0.53	[14]
0.38	1.23	-	0.37	0.87	-	2.42	[11]

\*A = Sítio tetraedral, B = Sítio octaedral.

**Tabela 2.1.1: Parâmetros hiperfinos para espinélios contendo ferro e manganês; As fórmulas genéricas para estes espinélios são:  $Mn^{2+}_{1-Y}Fe^{3+}_Y[Fe^{3+}_ZMn^{3+}_{2-Z-Y}Mn^{2+}_Y]O^{2-}_4$  [11],  $Zn_ZMn_{1-Z}Fe_2O_4$  [13],  $Fe_{3-Z}Mn_ZO_4$  [14].**

Esse levantamento de resultados prévios sobre espinélios e compostos tipo wustita têm como objetivo contextualizar o leitor em relação aos dois compostos obtidos das amostras preparadas neste trabalho e também servir de referência bibliográfica para futuros trabalhos desenvolvidos na área.

## 2.2 Wustita

O composto formado por ferro e oxigênio na proporção não-estequiométrica de  $\text{Fe}_{1-w}\text{O}$  é conhecido por wustita. A fórmula não estequiométrica representa que o composto possui vacâncias de ferro na rede, ou seja, apresenta uma estrutura cristalina semelhante à do cloreto de sódio (NaCl), porém, “defeituosa”.

A wustita possui um intervalo de concentrações para estabilidade e, em condições normais de temperatura e pressão (CNTP), não é possível obter a fase  $\text{Fe}_{1-w}\text{O}$ . Contudo, sob condições metaestáveis, torna-se possível a obtenção desta fase, estabilizada por resfriamento rápido desde a região de equilíbrio (~580 K) até a temperatura ambiente. Conforme se pode notar através de sua fórmula, para que este composto possua eletroneutralidade, faz-se necessário à participação de dois íons férricos ( $\text{Fe}^{3+}$ ) nas regiões da rede onde ocorre a vacância de um cátion ferroso ( $\text{Fe}^{2+}$ ).

A wustita já foi extensamente caracterizada por muitas técnicas experimentais. Alguns dos resultados obtidos demonstraram que a relação  $\frac{\text{n}^\circ \text{ de átomos de Fe}}{\text{n}^\circ \text{ de átomos de oxigênio}}$ , isto é, que a não-estequiometria de sua fórmula química possui uma dependência muito complexa com a pressão de equilíbrio de oxigênio e, desta forma, não pode ser explicada em termos da termodinâmica dos defeitos de ponto [15].



Observa-se na figura 2.2.1 a relação não-estequiométrica representada por (W) *versus* (pressão de oxigênio). Verifica-se na figura, que a concentração de vacâncias catiônicas diminui com o aumento da temperatura, o que é contrário ao esperado para uma estrutura de defeitos pontuais ordinários. Numa estrutura como a wustita, fortes interações e aglomerados de defeitos podem ser encontrados, o que torna a estrutura realmente muito complexa.

Graças ao trabalho pioneiro de Roth [16], descobriu-se que, além de ocupar posição na rede estrutural, os cátions de  $\text{Fe}^{3+}$  também podem ocupar regiões intersticiais da célula da wustita. Roth mostrou que, para cada vacância catiônica que surge do desbalanço estequiométrico do sistema, um par de íons de ferro passa da posição octaedral para uma posição tetraedral (interstício), sendo estes íons trivalentes. Na figura 2.2.2 representa-se essa situação, conhecida como complexo de Roth. Como pode ser verificado, os octaedros representam as vacâncias catiônicas nos sítios octaedrais e o íon  $\text{Fe}^{3+}$  está disposto na sub-rede tetraedral, de modo intersticial.

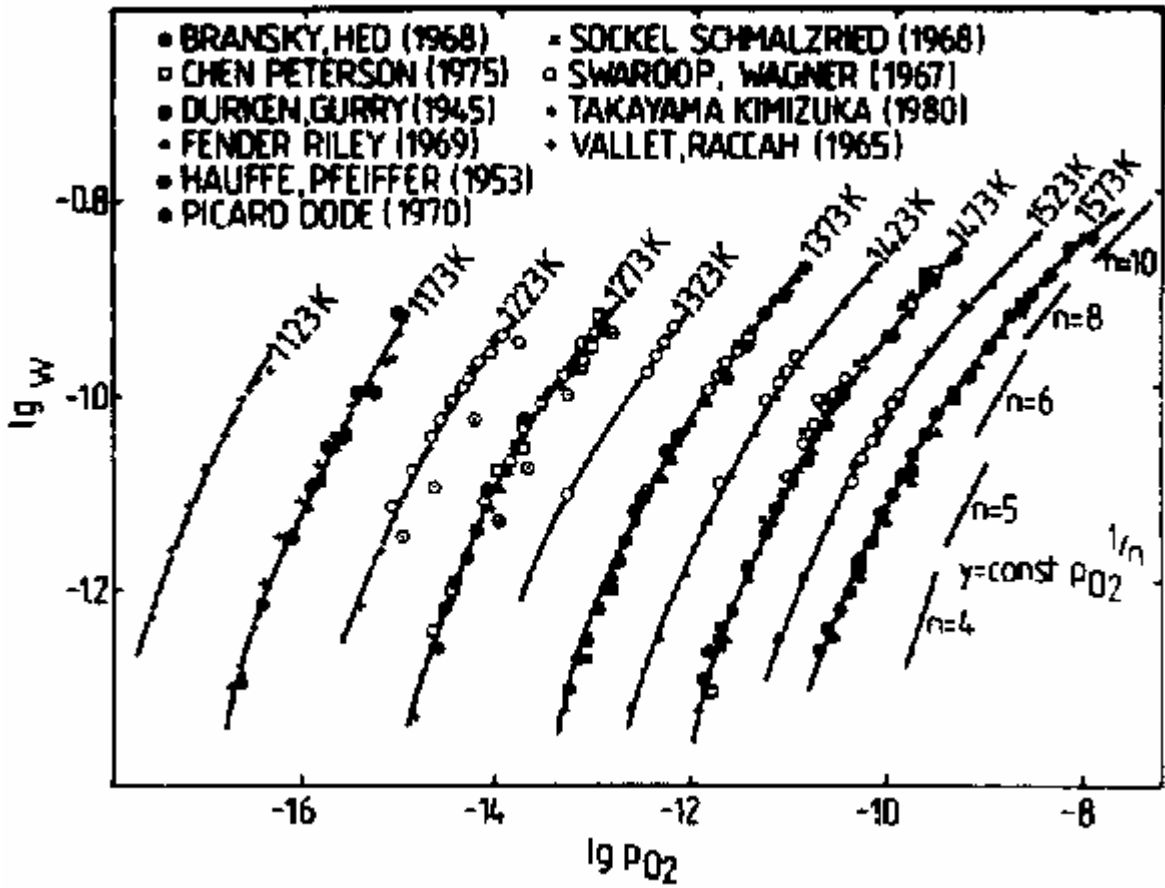


Figura 2.2.1: Comportamento da não-estequiometria  $W$  em  $Fe_{1-W}O$  versus pressão de equilíbrio de oxigênio [15].

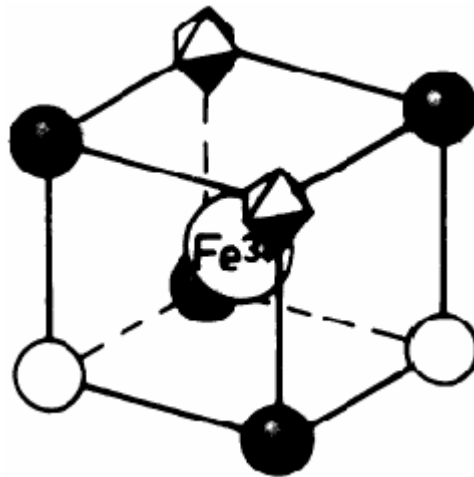
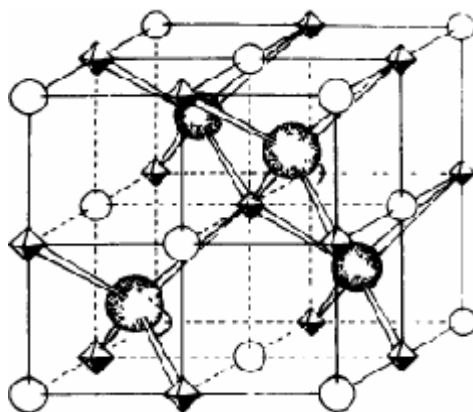


Figura 2.2.2: Estrutura representativa do complexo de Roth [16].

Estudos posteriores, realizados por Koch e Cohen [17], mostram que a quantidade de íons intersticiais em comparação com a quantidade de vacâncias pode ser maior que a apontada por Roth sugerindo, assim, que o complexo de Roth é um modelo simplificado para a estrutura da wustita. Por isto, propuseram um modelo mais detalhado da vacância catiônica neste óxido ferroso, onde a relação entre vacância e íon intersticial é de 3:35, consistindo de 13 vacâncias catiônicas octaédricas e quatro cátions intersticiais tetraédricos  $3^+$ , como visto na figura 2.2.3.



**Figura 2.2.3: Modelo estrutural para a wustita, conforme Koch e Cohen [17].**

Battle e Cheetham [18], usando difração de nêutrons, analisaram a população relativa de vacâncias e de sítios intersticiais na wustita, mostrando que a razão entre vacância e cátion intersticial varia com a não-estequiometria

(i.e., W) por um valor entre 3 e 4. Estes resultados acabam por evidenciar a existência de diferentes tipos de aglomerados de defeitos.

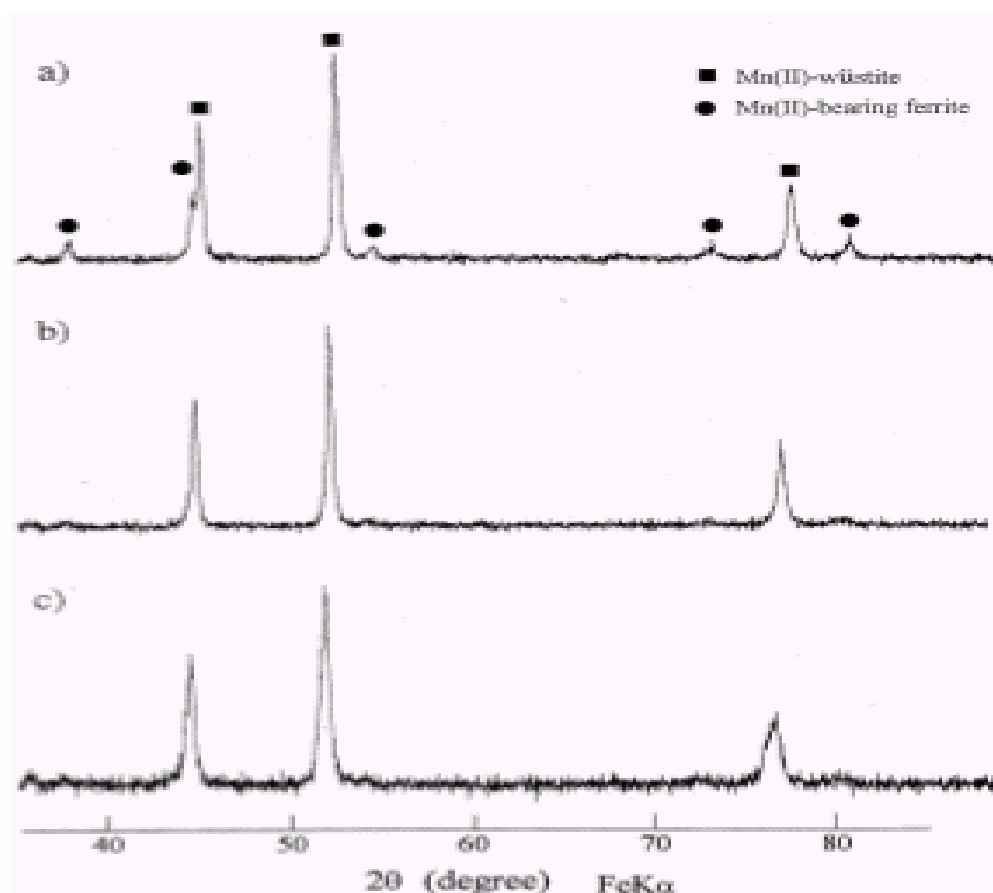
Estudos ainda mais recentes, feitos através de simulações computacionais, revelam, que a estabilidade dos cátions intersticiais provém, basicamente, de interações coulombianas com agregados de vacâncias circundantes [15].

Do ponto de vista do magnetismo, a wustita procede a uma transição de fase na temperatura  $T_N \sim 210$  K, quando deixa de ser paramagnética e se torna antiferromagnética. A temperatura exata em que ocorre essa transição é dependente da concentração de ferro divalente na rede [16]. Simultaneamente à transição de fase magnética, observa-se também uma transição de fase estrutural, saindo a wustita de uma estrutura cúbica do tipo NaCl para uma estrutura romboedral como a do NiAs [17].

Na natureza, encontra-se a wustita em camadas inferiores da crosta terrestre e em formações de rochas ígneas. Em laboratório existem diversas técnicas que possibilitam a preparação da fase wustita, ou de fases “tipo-wustita” (*wustite-like*),  $(\text{Fe},\text{M})_{1-w}\text{O}$ , com outros metais substituindo os cátions férricos [21,22]. Dentre os processos empregados na preparação destas soluções sólidas destaca-se o resfriamento rápido (quenching) [22], o método sol-gel [23] e, menos freqüentemente, a moagem mecânica [21].

Uma estrutura do tipo-wustita, foi preparada por Sano *et. al.*, por exemplo, através de resfriamento rápido do composto, desde a temperatura em que o composto se encontrava na fase líquida até a temperatura ambiente. Neste

caso, o manganês foi utilizado para estabilizar a fase, com os cátions  $Mn^{2+}$  ocupam os sítios do ferro. Abaixo, estão dispostos os difratogramas de raios-X (figura 2.2.4) para uma amostra deste óxido misto, a manganowustita, caso em que o composto é representado pelo autor através da fórmula não-estequiométrica  $(Mn_YFe_{1-Y})_{1-w}O$  [22].



**Figura 2.2.4:** Difratogramas de raios-X da manganowustita com concentração Mn:Fe 1:3 (a) e Mn:Fe 1:1 (b), tratadas termicamente por 3 h, Mn:Fe 1:3 (c) sem tratamento térmico [22].

Entre outros autores que vêm utilizando o moinho de bolas na preparação de amostras de fases tipo-wustita, Shi *et. al.* procederam à moagem mecânica de

misturas de níquel e hematita, realizando posteriormente um tratamento térmico de 200 °C a 900 °C, para obter uma estrutura como a da wustita [21]. Medidas de magnetização referentes a estas amostras são mostradas na figura 2.2.5.

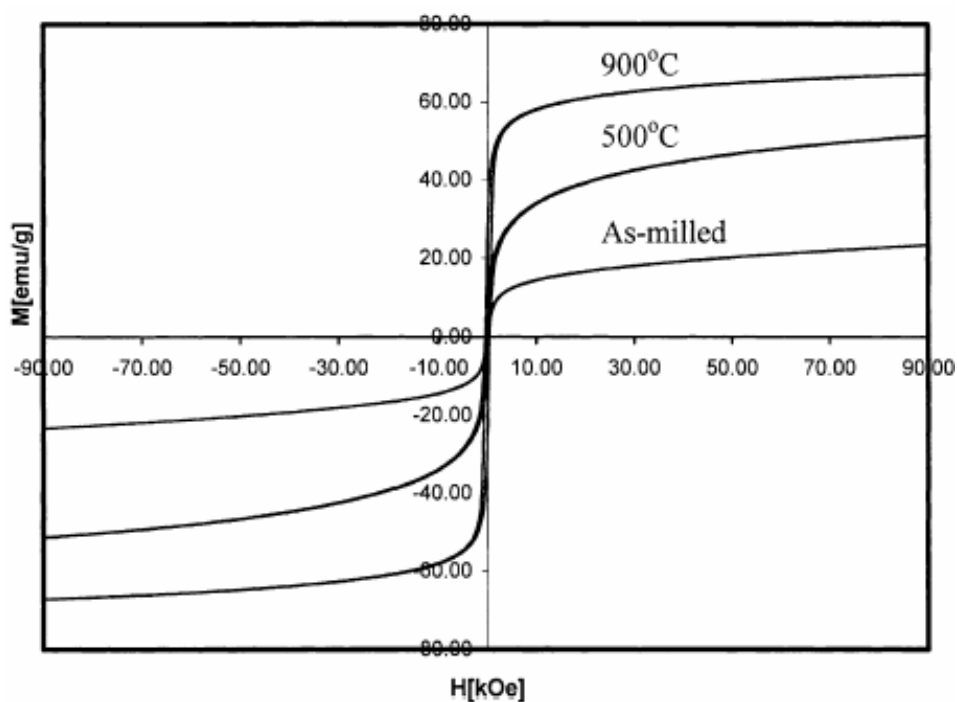


Figura 2.2.5: Curvas de magnetização de amostras tipo wustita tratadas termicamente [21].

Também Ding *et. al.* utilizaram-se de moagem mecânica para a obtenção de wustita usando hematita e ferro metálico como precursores. Neste trabalho, observa-se que o aumento da formação da fase wustita ocorre simultaneamente com o aumento do tempo de moagem [24].

A espectroscopia Mössbauer, enquanto técnica de análise, tem sido aplicada na caracterização da wustita. No entanto, existem divergências na interpretação dos resultados apresentados por esta técnica. Apesar da simetria

teoricamente cúbica da rede cristalina, as simetrias dos sítios são menores, pois existem as vacâncias e os cátions férricos que acabam por gerar um gradiente de campo elétrico na região nuclear.

Na figura 2.2.6 observa-se os espectros Mössbauer originados do trabalho de Janczyk *et. al*, que prepararam amostras através do método cerâmico tradicional, promovendo a mistura de hematita com ferro metálico e, assim, obtendo wustitas com diversas concentrações [25]. Os valores dos parâmetros hiperfinos para a amostra com concentração  $W = 0.950$  estão dispostos na tabela 2.2.1.

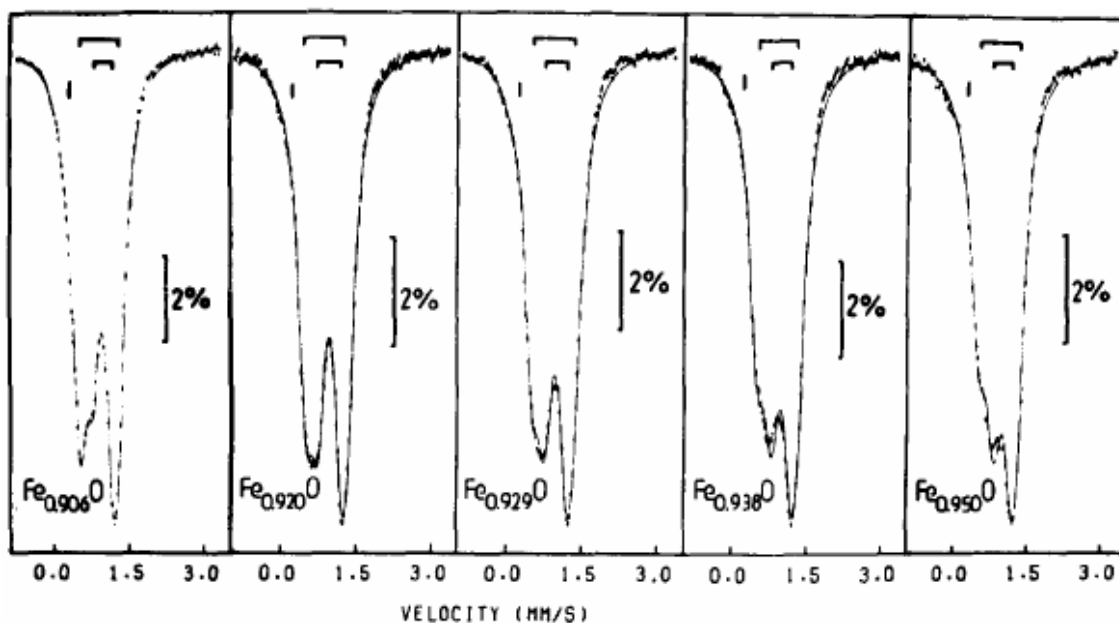


Figura 2.2.6: Espectros Mössbauer pertencentes a amostras de wustita com diferentes concentrações de ferro [34].

Para D. P. Johnson *et al.* o espectro obtido da wustita superpõe dois desdobramentos quadrupolares referentes aos íons  $Fe^{2+}$  e, também, um singlete

devido aos íons  $\text{Fe}^{3+}$  [26]. Para esses resultados, as medidas foram efetuadas com wustitas de concentração de ferro variando de 90,5% até 93,5%, em temperaturas de 203 K e 297 K.

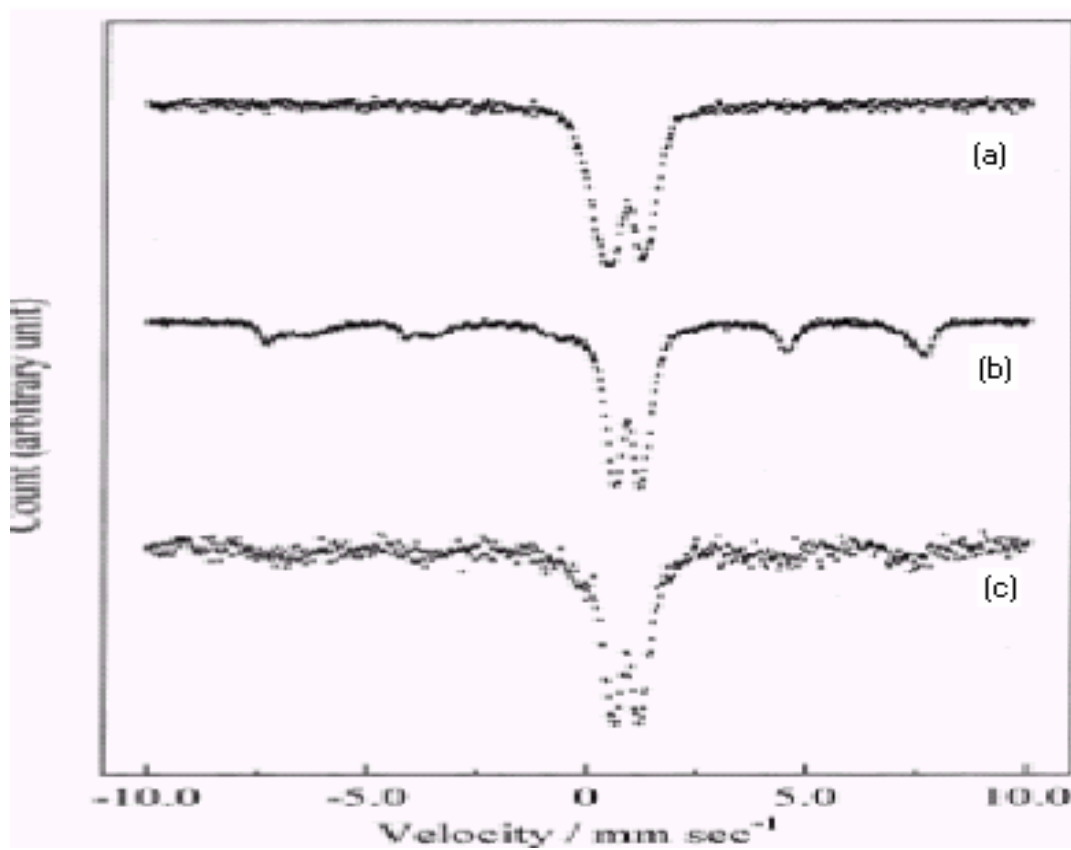
Ao contrário de Johnson, D. J. Elias e J. W. Linnet descrevem uma estrutura para a wustita baseados numa medida que é a superposição de dois dubletos com parâmetros hiperfinos diferentes [27]. Assim, os cátions  $\text{Fe}^{2+}$  ocupam os sítios octaedrais (Sítio 2) e apresentam troca de elétrons entre os íons  $\text{Fe}^{2+}$  e  $\text{Fe}^{3+}$ , e os sítios tetraedrais (Sítio 1) são ocupados por  $\text{Fe}^{3+}$  que trocaram de posição com íons  $\text{Fe}^{2+}$  das posições octaedrais. Os parâmetros hiperfinos encontrados pelos autores supracitados estão dispostos na tabela 2.2.1.

<b>Subspectros</b>	<b>d (mm/s)</b>	<b>DE<sub>Q</sub> (mm/s)</b>	<b>Ref.</b>
Dubleto 1	0.93	0.77	
Dubleto 2	1.02	0.35	[25]
Singleto	0.20	-	
Dubleto 1	0.91	0.46	
Dubleto 2	0.86	0.78	[26]
Singleto	0.42	-	
Dubleto 1	0.76	0.73	
Dubleto 2	0.88	0.50	[27]

**Tabela 2.2.1: Parâmetros hiperfinos da wustita encontrados na literatura.**



Compostos do tipo wustita onde o manganês substitui parcialmente o ferro na sub-rede metálica (i.e., “manganowustita”) também foram caracterizados previamente por espectroscopia Mössbauer. Estudos realizados por Sano *et. al.* sobre a manganowustita, investigam quais sítios os metais substituintes do ferro preferem ocupar [22]. Segundo os autores, que prepararam suas amostras via co-precipitação, e aplicaram diversas técnicas de análise, o íon  $Mn^{2+}$  não possui preferência pela ocupação do sítio tetraedral ou octaedral. Isto é o contrário do que ocorre com outros metais, como o  $Zn^{2+}$ , que têm preferência pelo sítio tetraedral [22]. Na figura 2.2.7 observa-se espectros Mössbauer para a manganowustita, como obtidos por Sano *et. al.* (em T.A.). O espectro pertencente à amostra com concentração nominal de 1:1 para Mn:Fe (2.2.7-b) apresenta um caráter magnético devido à presença da ferrita de manganês na amostra.



**Figura 2.2.7:** Espectros Mössbauer pertencentes a manganowustita com concentrações Mn:Fe 1:3 (a), Mn:Fe 1:1 (b), tratadas termicamente por 3 h e Mn:Fe 1:3 sem tratamento térmico (c) [22].

## 2.3 Moinhos de Bolas e Moagem de Alta Energia

A moagem “mecânica” (*mechanical milling*) é uma técnica de processamento de compostos sólidos que, inicialmente, foi projetada para ser utilizada na indústria aeroespacial [1]. Contudo, com a evolução técnica dos equipamentos, a moagem acabou se tornando uma técnica laboratorial poderosa para a produção de novos compostos de equilíbrio ou metaestáveis.

Existem diversos modelos de moinhos de bolas, dentre os quais, o moinho atritor, o moinho vibratório, o moinho canhão de bolas e o moinho planetário. Estes moinhos estão descritos na seqüência deste capítulo.

### 2.3.1 Moinho Vibratório

No moinho vibratório, o vaso de moagem é posto em movimento na direção de um, dois ou três eixos de translação, cujas frequências de vibração são da ordem de dezenas de Hz. Este tipo de moinho envolve principalmente choques frontais. Alguns autores mostram que, em um moinho vibratório (modelo SPEX 8000), as bolas atingem velocidades da ordem de vários m/s e os choques conduzem a elevados valores de pressão instantânea (40 kbar com bolas de aço inox de 6 mm de diâmetro) [3], o que classifica este moinho na categoria

de moinhos de alta energia. Na figura 2.3.1 temos uma fotografia de um moinho vibratório (*shaker*).

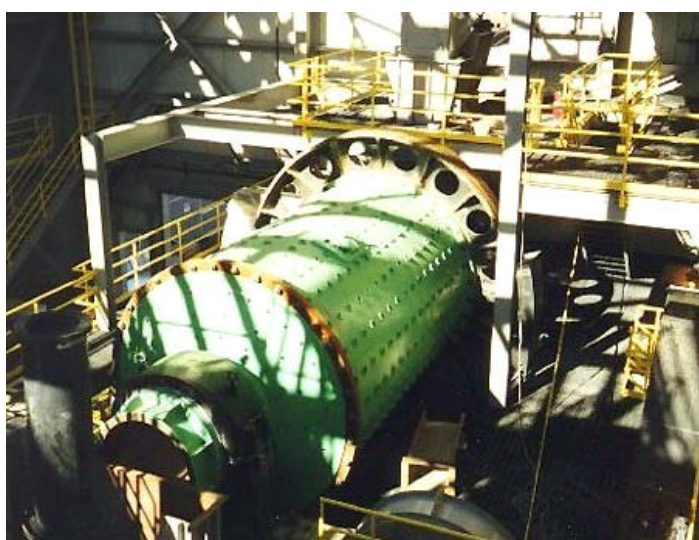


**Figura 2.3.1: Moinho vibratório, modelo 8000M da empresa SPEX.**

### 2.3.2 Moinho Canhão de Bolas

O moinho canhão de bolas faz com que o vaso de moagem rotacione horizontalmente sobre seu eixo de revolução. Quando parte das bolas e das partículas sob moagem é arrastada pelas paredes, caem devido à gravidade. Além do mais, parte das bolas que sobem escorregam sobre as outras. A combinação entre estes dois movimentos provoca choques e atrito com as

partículas. Os impactos produzidos por esses movimentos dependem principalmente da velocidade de rotação e do diâmetro do vaso. Pode-se observar dois moinhos deste tipo, com diferentes capacidades de carga, na figura 2.3.2.



(a)



(b)

**Figura 2.3.2: Moinhos de Bolas tipo “Canhão de Bolas”. (a) Grande capacidade de carga; (b) Média capacidade de carga [1].**

### 2.3.3 Moinho Planetário

No moinho planetário o vaso rotaciona com uma velocidade angular  $\omega$ , em torno do seu próprio eixo, enquanto o suporte de tal eixo gira com uma velocidade  $\Omega$  oposta a  $\omega$ .

Pode-se considerar três diferentes regimes de moagem como função da razão entre  $\omega$  e  $\Omega$  [28]. Se esta razão for pequena, o regime é qualificado como caótico pois, tão logo as esferas colidam com a parede do vaso de moagem, essas são repelidas. Entretanto, quando a razão é grande temos que o regime é um modo de fricção, pois as esferas permanecem por algum tempo mantendo contato com as paredes do vaso. Entre estes dois extremos existe um regime no qual o movimento das bolas é descrito como sendo uma fricção, seguida de impacto. Na figura 2.3.3 está disposta uma fotografia de um moinho de bolas do tipo planetário, e na figura 2.3.4 observa-se um diagrama dos movimentos realizados pelo vaso de moagem durante o processamento mecânico neste tipo de moinho.



**Figura 2.3.3: Moinho planetário da marca Fritsch, modelo Pulverisette 6.**

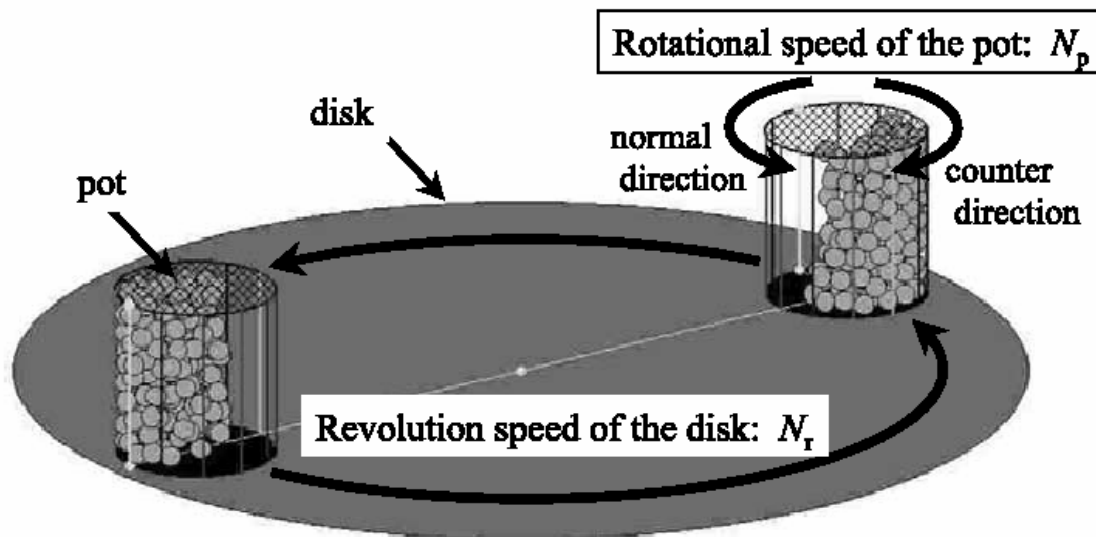
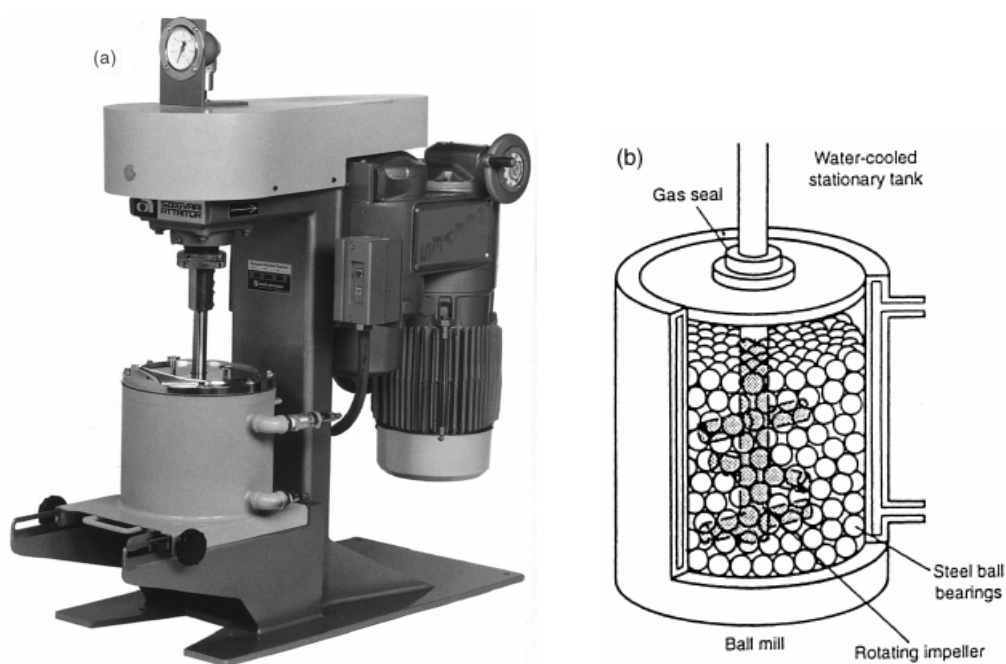


Figura 2.3.4: Diagrama representativo dos movimentos realizados pelo vaso de moagem durante o processamento.

### 2.3.4 Moinho Atritor

O princípio do moinho atritor é diferente dos moinhos mostrados anteriormente pois, neste modelo, o vaso de moagem fica em repouso. São colocados um ou mais agitadores dentro do vaso e estes agitadores giram a centenas de rotações por minuto, misturando assim as bolas e as partículas dos precursores. Deste modo, o atrito e o cisalhamento são predominantes. Contudo, a eficiência deste moinho é relativamente baixa pois, devido à ação da gravidade, o pó tende a ir para o fundo do vaso e, pela rotação dos agitadores, a

se concentrar nas paredes do vaso, locais onde a moagem é limitada. Desta forma, alguns modelos recentes possuem uma curvatura no fundo do vaso para conduzirem as bolas e o pó para regiões onde a moagem é mais ativa. Modelos comerciais deste moinho possuem capacidade para processar até 40 kg de amostra. Na figura 2.3.5-a está exposta uma fotografia de um moinho atritor, e na figura 2.3.5-b pode-se observar um diagrama da parte interna de um vaso de moagem.



**Figura 2.3.5: (a) Modelo comercial de um moinho atritor; (b) Esquema representativo do interior do vaso de moagem.**



### 2.3.5 Parâmetros de Moagem

Numerosos parâmetros influenciam a cinética da moagem bem como a microestrutura dos compostos formados. Dentre estes parâmetros pode-se citar o tempo ou duração da moagem, a atmosfera de moagem, a razão entre massa da amostra e massa das bolas (também definida como razão de carga), tamanho e natureza das bolas e velocidade de rotação do vaso de moagem.

Particularmente, a velocidade de rotação na moagem é um parâmetro fundamental, pois ao aumentar a velocidade aumenta-se a energia transferida para o material que está sendo processado. Entretanto, dependendo do tipo do moinho existem certas limitações na velocidade máxima que pode ser atingida pelo vaso de moagem. Em um moinho de bolas “canhão de bolas”, por exemplo, ao aumentar a velocidade acima de um valor crítico, as bolas não irão mais cair da parede do vaso de moagem e assim não exercerão nenhum impacto no material. Assim, a velocidade máxima deverá ser menor que a velocidade crítica para que as bolas caiam da altura máxima, transferindo o máximo de energia durante a colisão.

Outra limitação da velocidade máxima é o aquecimento produzido pelo processo. Se em algumas situações este aquecimento é desejado para homogeneizar a formação de uma dada fase, em outras situações a exposição do

composto a altas temperaturas pode antecipar o processo de decomposição de soluções sólidas supersaturadas ou de outras fases metaestáveis.

Dentre os outros parâmetros de moagem, o tempo de moagem também é extremamente importante e dependente do tipo de moinho, da razão massa-bola e da temperatura de moagem. Assim, para se decidir sobre o tempo de moagem é necessário avaliar todos estes parâmetros e os compostos que serão combinados. O aumento do tempo de moagem, dependendo da atmosfera, aumenta o nível de contaminação desta amostra. Além disso, deseja-se sempre que a moagem dure apenas o tempo necessário para a formação da fase desejada.

São vários os materiais com que os vasos de moagem e as bolas são confeccionados. Os materiais mais utilizados são aço endurecido, aço rápido, zircônia, ágata e aço temperado. As densidades das bolas e do vaso são responsáveis para fornecer condições de alto impacto durante a moagem.

Outro parâmetro muito influente no processo é a atmosfera de moagem, sendo seu maior efeito observado na oxidação das amostras. Sempre existe, é claro, a possibilidade de extrair o ar atmosférico do vaso de moagem e preenchê-lo com algum gás inerte. Ou, mesmo, realizar a moagem com outros gases que induzam propositadamente uma certa reação da fase final.

A razão entre a massa de amostra e massa das bolas (RMBP) é outro parâmetro que deve ser considerado com cuidado na preparação do processo de moagem. Altas RMBP permitem que se reduza o tempo de moagem para a

obtenção de determinada fase. Entretanto, para a produção de fases metaestáveis é recomendada a utilização de RMBP menores [1].

Em resumo, conforme se nota pelo exposto, a combinação de diferentes parâmetros é capaz de produzir uma infinidade de compostos diferenciados.

## Capítulo 3

### 3.0 Efeito Mössbauer

#### 3.1 Introdução

Em meados do ano de 1957, Rudolph Mössbauer, o então estudante de pós-graduação do Instituto Max Planck de pesquisas em Heidelberg – Alemanha, realizando estudos no espalhamento de raios gama, começou a desvendar um novo fenômeno o qual viria, pouco tempo depois, a constituir uma nova técnica nuclear experimental, com possibilidade de análises poderosas.

Enquanto R. Mössbauer analisava o espalhamento de raios gama com energia de 129 keV do  $\text{I}^{191}$  em amostras contendo platina e o próprio irídio, observou um aumento no sinal de espalhamento, ao realizar a experiência em baixas temperaturas. Este aumento, por razões que serão explicadas adiante, era contrário às previsões clássicas. Ao interpretar este fenômeno, Mössbauer deu início a uma nova espectroscopia, baseada no efeito que leva o seu nome, isto é o Efeito Mössbauer, o qual se trata, basicamente, de um efeito de absorção nuclear ressonante.

Dentre os fenômenos físicos que envolvem ressonância, o mais facilmente demonstrável é o da ressonância acústica. Para essa demonstração, pode-se utilizar dois diapasões sintonizados (i.e., mesma frequência natural de vibração) de modo que, quando um emitir um som com frequência  $\omega$ , excita ondas sonoras

que irão transmitir a vibração para o outro diapásão o qual, se suficientemente próximo, irá vibrar com a mesma frequência do emissor devido à ressonância acústica. Em um sistema físico, atômico ou nuclear, é possível, também, verificar-se um efeito de ressonância.

Particularmente, a ressonância em sistemas atômicos foi demonstrada no início do século passado [31], através da emissão de luz por átomos de sódio. As linhas de emissão do sódio podem ser obtidas através da combustão do elemento. Cada uma de suas linhas, com comprimento de onda e frequência bem definidas são correspondentes à frequência natural de vibração dos átomos de sódio. Para obter a ressonância, utilizou-se um tubo de vidro onde foi evaporado sódio metálico. Quando a luz do sódio em combustão incidia no tubo de vidro que continha sódio evaporado, fazia surgir no tubo um brilho amarelado. Os átomos no tubo estavam agindo de modo análogo ao segundo diapásão. Assim, estes átomos estavam absorvendo energia do feixe de fótons incidente e reemitindo com a mesma energia. Se outros átomos que não de sódio fossem iluminados, nenhum efeito era observado.

Ao realizar uma comparação entre a luz emitida pela chama e a luz que atravessa o tubo, o resultado não é somente o enfraquecimento das linhas do sódio, mas a redução da intensidade dos picos. Esse efeito surge devido à diferença na temperatura dos átomos emissores (i.e., na chama) e dos átomos re-emissores (i.e., no tubo). Como os átomos da chama se movem mais rapidamente que os átomos que estão no tubo, a luz que eles emitem possui um

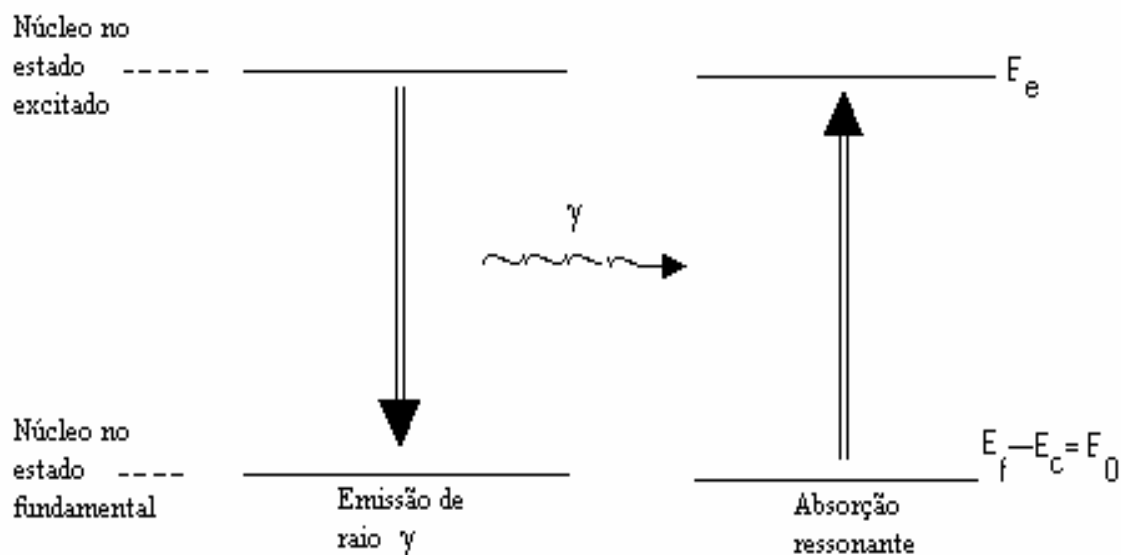
alargamento na linha de emissão devido ao efeito Doppler. Os átomos que estão no tubo por terem uma temperatura menor absorvem apenas a porção central da linha alargada. Neste exemplo, pode-se ver, a alta seletividade do processo de ressonância atômica. Quânticamente pode se dizer que a luz emitida pelos átomos de sódio revela o resultado de uma transição eletrônica entre o estado fundamental e o estado excitado do átomo de sódio. Para retornar ao estado inicial o átomo emite um fóton com energia

$$E = h\nu \quad (3.1.1),$$

onde  $h$  é a constante de Planck e  $\nu$  é a frequência de uma particular linha de emissão do sódio. O processo de absorção ressonante só é possível se o fóton emitido tem energia exatamente igual àquela que o átomo de sódio no tubo necessita para transitar para um estado excitado.

Similarmente aos átomos, todos os núcleos possuem estados excitados, acessíveis do estado fundamental através da absorção de fótons. Ao realizar a transição inversa, ou seja, quando um núcleo decai de um estado excitado para um estado de menor energia, muitas vezes a energia de excitação é emitida como um raio gama. Nos casos em que isso não ocorre, dá-se o efeito de conversão eletrônica, no qual o núcleo transfere diretamente a energia para um elétron que esteja em região próxima do núcleo. Este elétron é, em seguida, lançado para fora da região nuclear devido à energia extra que recebeu.

Visando compreender o efeito de ressonância nuclear, considera-se um núcleo emissor que, a partir de um estado excitado efetua uma transição para o estado fundamental (estado esse com menor energia) e, para tanto, emite um fóton gama, liberando assim o excesso de energia (ver figura 3.1.1). Tal energia, em certas condições, pode ser absorvida por outro núcleo, não excitado, que seja do mesmo isótopo do emissor. Este núcleo absorvedor transita, então, para um estado excitado idêntico ao que estava o núcleo que emitiu o fóton gama.



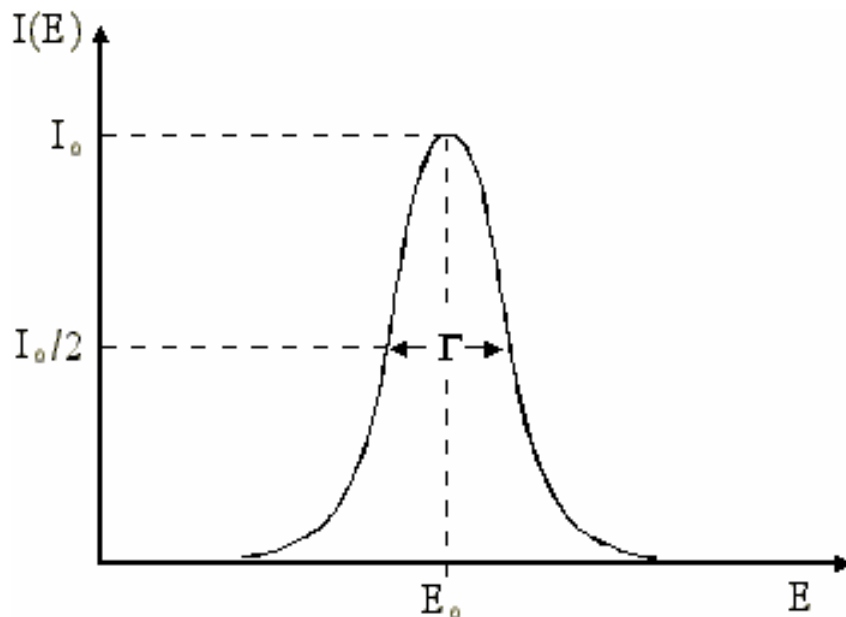
**Figura 3.1.1: Representação da absorção nuclear ressonante.**

A probabilidade  $I(E)$  do decaimento ou da excitação de um núcleo ocorrer com uma energia de valor  $E$  é representada por uma linha espectral centrada no valor mais provável da energia da transição  $E_0$ . Segundo Weisskopf e Wigner, a linha espectral de emissão possui a forma analítica de uma Lorentziana, ou

forma de Breit-Wigner, que pode ser representada matematicamente pela equação 3.1.2 [32]:

$$I(E) = \frac{\Gamma}{2p} \frac{1}{(E-E_R)^2 + [(1/2)\Gamma]^2}, \quad (3.1.2)$$

onde  $\Gamma$  é a chamada largura natural de linha, e é considerada uma medida da incerteza na energia do nível nuclear. Pode-se ver na figura 3.1.2 uma representação da intensidade da emissão como uma função da energia de transição.



**Figura 3.1.2:** Representação da intensidade de emissão em função da energia de transição.  $\Gamma$  é a largura de linha a meia altura da curva lorentziana representada.



Como o princípio da incerteza de Heisenberg estabelece que:

$$\Delta E \Delta t \geq \hbar \quad (3.1.3),$$

onde  $\hbar = h/2\pi$ ,  $\Delta E$  é a incerteza na energia de um estado quântico e  $\Delta t$  é a incerteza no tempo que o sistema permanece no estado em questão.

Substituindo na equação da incerteza de Heisenberg  $\Delta E$  por  $\Gamma$  e  $\Delta t$  pelo tempo de vida média do estado excitado,  $\tau$ , obtemos:

$$\Gamma \cdot \tau = \hbar \quad (3.1.4),$$

onde se verifica explicitamente que estados com longa vida média produzem espectros com pequena largura de linha. Ou, alternativamente, vê-se que estados excitados de um certo absorvedor, que têm tempos longos de vida média, terão uma estreita faixa de energias para os fótons que proporcionam a absorção ressonante. Assim, para núcleos fixos, as transições nucleares de um estado excitado para o estado fundamental, ou em sentido contrário, envolvem a maioria dos valores possíveis de energia no intervalo  $E_0 \pm \Gamma/2$ .

Ocorre, entretanto, que nem sempre os núcleos estão em situação de repouso incondicional, o que pode mudar o padrão de emissão (ou absorção).

Considere um átomo livre, com massa  $M$ , que durante a emissão ou absorção de um raio gama recua ou, ao menos, deveria fazê-lo devido à conservação de momento. Uma ilustração destes recuos é representada na figura 3.1.3.



**Figura 3.1.3 : Recuo do átomo livre na emissão e absorção de raios gama.**

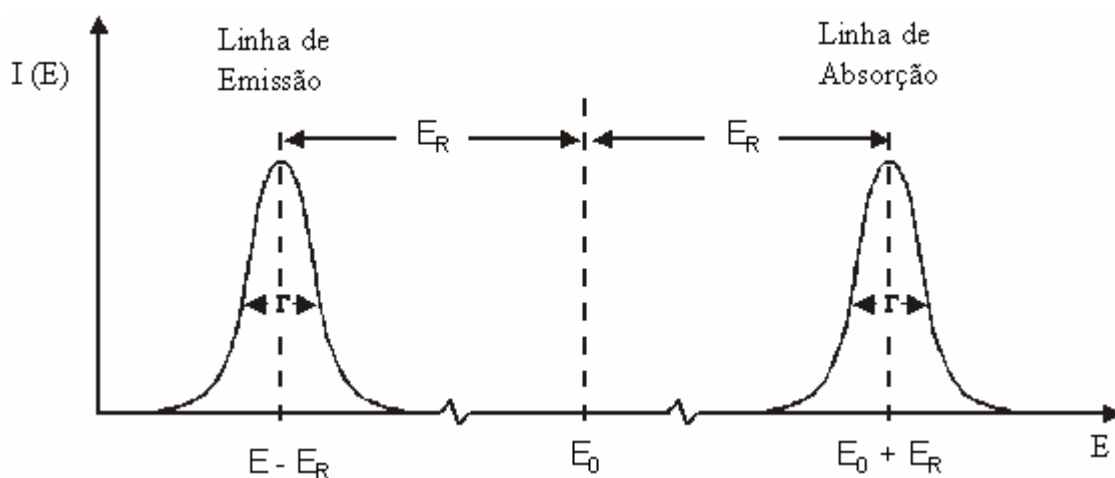
Tal recuo ocorre com uma energia representada propriamente de  $E_R$ , que é dada por:

$$E_R = \frac{E_g}{2M c^2} \cong \frac{E_0^2}{2Mc^2} \quad (3.1.5).$$

Nesta equação,  $E_0$  representa a energia de transição,  $E_\gamma$  a energia efetiva do fóton gama emitido ou absorvido,  $c$  é o valor da velocidade da luz e  $M$  a massa do átomo.

Desta forma, toda vez que o átomo sofre recuo, ocorre um deslocamento na centróide da linha de emissão, que vai de um valor  $E_0$  para um valor  $E_0 - E_R$ . Por outro lado, para ocorrer o fenômeno de absorção ressonante, a energia de

recuo do átomo absorvedor do raio gama deve ser necessariamente compensada, o que desloca a centróide da curva de emissão para um valor  $E_0 + E_R$ . Tal efeito está disposto esquematicamente na figura 3.1.4. Normalmente, os valores da energia de recuo são muito maiores que os valores da largura natural de linha.



**Figura 3.1.4: Efeito do recuo causado pela emissão e absorção de raios gama em um átomo livre.**

Diferentemente, quando considera-se a energia de recuo de um núcleo que faz parte de um sólido (átomo ligado), a interação do mesmo com o restante da estrutura cristalina do sólido deve ser considerada.

Explica-se: quando átomos estão rigidamente presos a uma matriz sólida ou cristal, a massa “efetiva” a recuar, torna-se, para todos os efeitos, a massa de todo o sistema ou cristal ao qual o átomo está ligado. Assim, a energia de recuo ( $E_R$ ) torna-se muito pequena, como se verifica pela equação (3.1.5).

Entretanto, o núcleo pode, eventualmente, transferir parte da energia para a rede por excitação de estados vibracionais, através da criação de fônons. Mas, se a energia do fóton gama for suficientemente pequena, o recuo do núcleo é insuficiente para ser transmitido como um fônnon à rede e, desta maneira, todo o sistema recua, fazendo a energia de recuo ser praticamente zero. Nesta situação, conforme representado na figura 3.1.5, onde os núcleos do emissor e do absorvedor estão em matrizes sólidas, os fótons gama emitidos possuirão a energia necessária à absorção, ocorrendo o fenômeno da absorção ressonante.

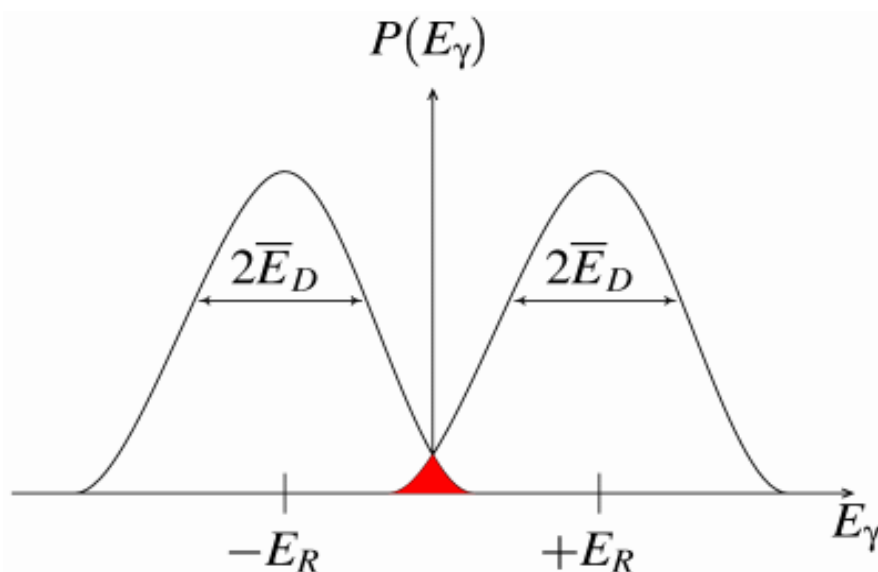


**Figura 3.1.5 : Emissão e absorção quando os átomos estão ligados a matrizes sólidas.**

Na realidade, estando os átomos sujeitos ao movimento térmico em qualquer meio que se encontrarem a temperatura acima de 0 K, a energia efetiva do fóton gama apresenta um espalhamento nos valores da energia, representado na figura 3.1.6 por  $E_D$ , causado pelo efeito Doppler da agitação térmica. Este alargamento tem como consequência uma mudança no perfil de emissão de energia para o fóton gama, como mostrado na figura. Para produzir um efeito ressonante as duas energias precisariam se sobrepor, como mostrado no detalhe em vermelho na figura o qual está, no entanto, exagerado. Na realidade, a

sobreposição quando há recuo é extremamente pequena, sendo que apenas menos de um milionésimo de raios gama caem nesta região, o que torna a técnica impraticável nestas condições (i.e., átomo livre ou que recua). Ainda assim, é exatamente esta sobreposição que era perseguida por aqueles que tentaram, antes de Mössbauer, produzir a absorção nuclear ressonante.

Por estas práticas equivocadas, isto é, tentando-se aquecer a amostra, é que este efeito, previsto teoricamente por Kuhn desde 1929 não foi satisfatoriamente comprovado [35].



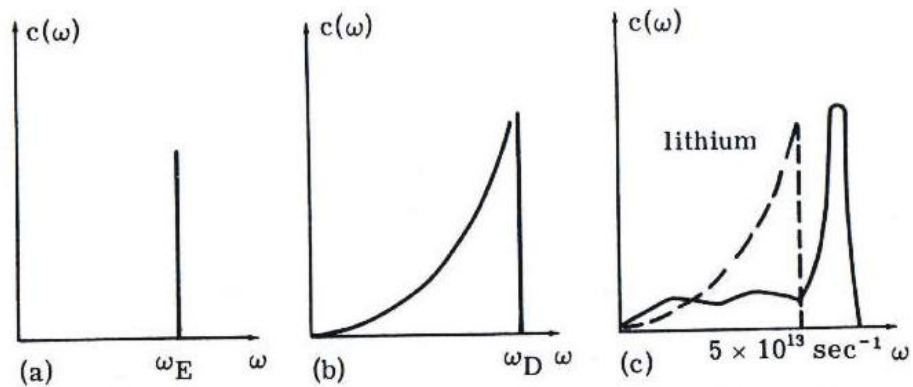
**Figura 3.1.6: Sobreposição ressonante em átomos livres.**

Isto, até que durante os estudos de R. Mössbauer, sobre a absorção ressonante de radiação gama no irídio metálico, ocorreu-lhe a observação do fato contrário ao tradicionalmente esperado, de um aumento da absorção nuclear

ressonante, quando a temperatura diminuiu de 300K para 88K. O que R. Mössbauer descobriu, enfim, foi que se os núcleos emissores (ou absorvedores) estão ligados num sólido, a fração dos raios gama que são emitidos (ou absorvidos), sem perda de energia devido ao efeito de recuo aumenta, desde que o sólido esteja em temperaturas suficientemente baixas. Deste modo, tornava-se possível através da redução da temperatura da amostra a observação da absorção ressonante dos raios gama em linhas com a largura natural  $\Gamma$ , linhas estas não deslocadas pelo efeito de recuo e não muito alargadas pelo movimento térmico.

Para uma melhor compreensão da emissão ou absorção de raios gama sem recuo, como foi explicada por Mössbauer, faz-se necessária, ao menos, uma breve introdução da teoria de vibração de rede em cristais.

Uma das primeiras questões a ser respondida sobre a estrutura dos sólidos foi: “porque o calor específico dos sólidos diminuía quando o sólido atingia uma temperatura abaixo de uma temperatura crítica?”. Esta questão foi respondida por Einstein, em 1907, supondo que o sólido consiste de um grande número de osciladores lineares independentes, cada um vibrando com uma frequência  $\omega_E$ . O espectro de frequências correspondente às vibrações de rede é mostrado na figura 3.1.7.



**Figura 3.1.7 : Espectro de frequências correspondente às vibrações da rede em um sólido: (a) Modelo de Einstein, (b) modelo de Debye, (c) Modelo de Born-von Karman. [32].**

A teoria de Einstein explica a diminuição do calor específico qualitativamente, mas o comportamento exponencial em baixas temperaturas predito por esta teoria difere dos resultados experimentais observados, os quais apresentam uma dependência de  $T^3$ , conforme observa-se na figura 3.1.7-a.

Em 1912, Debye derivou a dependência em  $T^3$  e dessa forma melhorou o entendimento entre a teoria e o experimento através da introdução de uma faixa de valores para as frequências dos osciladores, que varia de 0 até uma frequência máxima  $\omega_D$  e, assim, obtendo a seguinte função distribuição, a qual está representada graficamente na figura 3.1.7-b.

$$c(\omega) = \text{const} \cdot \omega^2, \quad [32] \quad (3.1.6).$$

Na distribuição representada na figura 3.1.7-b, o sólido considerado é um meio homogêneo isotrópico, em que a velocidade de grupo das ondas é única para todas as ondas, e o número total de osciladores lineares é igual a três vezes o número de átomos presentes neste sólido.

A teoria de Debye é capaz de explicar muito bem os resultados experimentais. Isto, pois ela foi proposta para espectros vibracionais reais, obedecendo a uma dependência em  $\omega^2$  para baixas frequências.

Considerando tal modelo, Wood chegou a um valor de fração de emissão a zero fônons, que é dada pelo fator de Debye – Waller, ou fator  $f$ , o qual é função da temperatura característica de Debye (a ser definido adiante), da energia do raio gama e da temperatura do emissor e do absorvedor [32]. Na prática, o fator  $f$ , que também é chamado de fração sem recuo, representa a probabilidade de observação do efeito Mössbauer.

Considerando que cada átomo do sólido vibra em torno de sua posição de equilíbrio, comportando-se como um oscilador harmônico, escreve-se o fator  $f$  como [30]:

$$f = \exp(-4\pi^2/\lambda^2 \langle x^2 \rangle), \quad (3.1.7)$$

onde  $\lambda$  é o comprimento de onda do fóton gama emitido e  $\langle x^2 \rangle$  é o deslocamento quadrático médio de vibração do núcleo emissor no sólido, na



direção de emissão do fóton gama. Verifique-se que, quanto menor for  $\langle x^2 \rangle$ , o que representa átomos rigidamente ligados à estrutura cristalina do sólido, maior será o fator  $f$ . Assim, grande número das emissões de raios gama desse núcleo ocorre sem recuo. Para o limite de baixas temperaturas  $T \ll \Theta_D$ , ou quando os átomos encontram-se fortemente ligados na rede cristalográfica, o fator  $f$  pode ser expresso, usando-se o modelo de Debye, por [32]:

$$f = \exp \left[ \frac{E_R}{k_B \Theta_D} \left( \frac{3}{2} + \frac{\mathbf{p}^2}{\Theta_D} T^2 \right) \right] \quad (3.1.8)$$

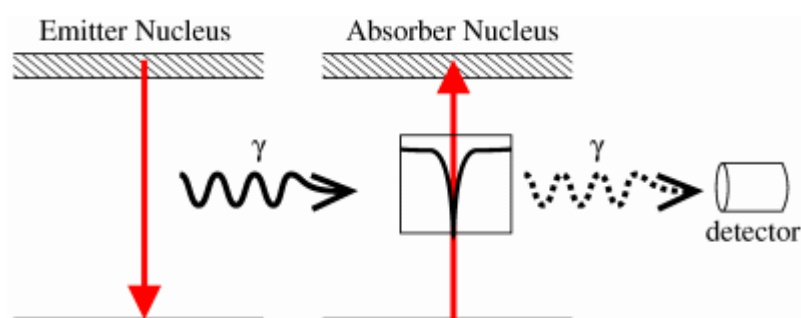
na qual,  $k_B$  é a constante de Boltzmann e  $\Theta_D$  a temperatura de Debye, temperatura esta considerada como uma medida da energia de ligação entre o isótopo e a matriz na qual está vinculado.

Guiando-se pela equação 3.1.8, verifica-se que uma redução na energia de recuo promove um aumento no valor do fator  $f$ . Também é possível observar que o decréscimo da temperatura induz um aumento no valor do fator  $f$ . Nota-se na equação que o aumento da temperatura de Debye acarreta um aumento do fator  $f$ .

Pode-se, ainda, representar o valor do fator  $f$  através da seguinte expressão [29]:

$$f = \exp(- E_R / E_{\text{vib}}), \quad (9)$$

onde,  $E_{\text{vib}}$  representa a energia vibracional do núcleo que está ligado a uma rede cristalina, e  $E_{\text{R}}$  é a energia de recuo. Em resumo, como a excitação vibracional é um processo quantizado, existe a probabilidade não nula de que uma dada transição nuclear não transfira energia para a rede, produzindo a emissão sem recuo. Se não forem produzidos fônons (a mecânica quântica permite isso), então toda a energia da transição será portada pelo fóton. Este é o modo pelo qual ocorre a emissão sem recuo. Um espectro de transmissão típico, seria aquele mostrado na figura 3.1.8.



**Figura 3.1.8:** Condição de ressonância quando os átomos estão ligados a matrizes sólidas.

Para usar a fonte de Mössbauer como instrumento espectroscópico eficaz é necessário fazer variar a sua energia num dado intervalo. Esta necessidade redundou no desenvolvimento de uma técnica precisa de ressonância, para o estudo de mudanças nas energias de transições nucleares, tornando possível o estudo da estrutura hiperfina de transições nucleares, bem como as interações de natureza elétrica, magnética ou gravitacional. Isto é alcançado através do efeito

de Doppler, usando um movimento relativo provocado entre a fonte e absorvedor. Movendo a fonte a uma velocidade de 1 mm/s em direção à amostra, tem-se um aumento da energia dos fótons de  $4,8 \times 10^{-8}$  eV, para a radiação de 14,4 eV do  $^{57}\text{Fe}$ , por exemplo.

Nestes termos, pode-se medir energias de 10 - 100 keV com uma precisão de  $\Gamma_n \gg 10^{-6} - 10^{-9}$  eV, ou seja, com uma resolução de  $\Gamma_n/E_g \gg 10^{-11} - 10^{-13}$ .

Estando o núcleo emissor e o absorvedor em condições estrutural e/ou química diferentes, as transições entre níveis não serão idênticas em energia. Pois tais diferenças implicarão em diferentes energias de recuo, fazendo com que as centróides das linhas de emissão sejam um pouco deslocadas. Saliente-se, que o número relativo de eventos sem recuo é fortemente dependente da energia do fóton gama e, assim, o efeito Mössbauer é detectado mais facilmente em isótopos com estados excitados não muito energéticos. Similarmente, a resolução é dependente do tempo de vida média do estado excitado, conforme tratado anteriormente. Estes dois fatores limitam o número de isótopos que podem ser usados com sucesso para espectroscopia Mössbauer. O isótopo mais usado neste e em outros planetas para espectroscopia Mössbauer é o  $^{57}\text{Fe}$  (i.e., 14,4 keV), que possui, raio gama de baixa energia e estado excitado com longa vida. Na figura 3.1.9 é apresentada uma tabela periódica com os isótopos em que o efeito Mössbauer já foi detectado.

H																	He	
Li	Be											B	C	N	O	F	Ne	
Na	Mg											Al	Si	P	S	Cl	Ar	
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr	
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe	
Cs	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn	
Fr	Ra	Ac																
			Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu		
			Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr		

Figura 3.1.9: Elementos da tabela periódica que possuem isótopos Mössbauer (em vermelho), Os isótopos mais usados estão preenchidos com a cor preta.

## 3.2 Interações Hiperfinas

Deve-se considerar que um núcleo, normalmente, está submetido a campos elétricos e magnéticos originados pelo próprio átomo e/ou pelos átomos ou íons vizinhos. Possuindo, o núcleo, carga elétrica positiva, pode ter vários tipos de momentos nucleares. Como estes momentos intrínsecos interagem com os campos elétrico e magnético existentes na região nuclear, ocorre uma perturbação nos níveis de energia do átomo considerado. A tais perturbações denomina-se Interações Hiperfinas Nucleares.

As principais interações hiperfinas são:

Deslocamento Isomérico ( $\mathbf{d}$ );

Desdobramento Quadrupolar ( $\Delta EQ$ );

Interação Magnética ( $H_{hf}$ ).

O ponto fundamental para realizar a análise dos espectros experimentais é a descrição correta das interações por meio de uma Hamiltoniana de interação para o núcleo.

Podemos escrever a Hamiltoniana como  $H = H_0 + E_0 + M_1 + E_2 + \dots$ , na qual  $H_0$  representa todos os termos da Hamiltoniana para o núcleo, com exceção, apenas, das interações hiperfinas que estiverem sendo consideradas. As

interações do monopólo elétrico entre o núcleo e os elétrons são referenciadas à  $E_0$ .  $M_1$  é o termo referente às interações hiperfinas magnéticas dipolares, e  $E_2$  é o termo que representa às interações elétricas quadrupolares. Usualmente, despreza-se os termos de ordem superior.

No decorrer deste capítulo, cada termo será desenvolvido para que se torne possível entender a composição da hamiltoniana.

### 3.2.1 Interações Eletrostáticas

Muitas vezes, é possível analisar as interações entre o núcleo e os elétrons considerando o núcleo como uma carga puntiforme. Aqui, entretanto, esta simplificação não é oportuna.

Um núcleo de carga esfericamente distribuída  $+Ze$  em um campo elétrico produzido pelos elétrons interagem, sendo que a energia total de interação eletrostática é dada por :

$$E_{EL} = \int \mathbf{r}_n(r)V(r)dt , \quad (3.2.1)$$

onde  $\mathbf{r}_n(r)$  é a densidade nuclear de cargas em um ponto com coordenadas  $r = (x_1, x_2, x_3)$ ,  $V(r)$  é o potencial Coulombiano existente em  $r$  (potencial este,

gerado por todas as outras cargas vizinhas ao núcleo) e  $d\mathbf{t}$  representa o elemento de volume ( $d\mathbf{t} = dx_1 \cdot dx_2 \cdot dx_3$ ). A origem do sistema de coordenadas coincide com o centro de simetria da carga nuclear.

Fazendo uma expansão de  $V(r)$  em série de Taylor em torno do ponto  $r = 0$ , obtém-se:

$$V(r) = V_0 + \sum_{i=1}^3 \left( \frac{\partial V}{\partial x_i} \right)_0 x_i + \frac{1}{2} \sum_{i,j=1}^3 \left( \frac{\partial^2 V}{\partial x_i \partial x_j} \right)_0 x_i x_j + \dots \quad (3.2.2)$$

Ao substituir a equação 3.2.2 em 3.2.1, tem-se:

$$E_{EL} = V_0 \int \mathbf{r}_n(r) dt + \sum_{i=1}^3 \left( \frac{\partial V}{\partial x_i} \right)_0 x_i \int \mathbf{r}_n(r) x_i dt + \frac{1}{2} \sum_{i,j=1}^3 \left( \frac{\partial^2 V}{\partial x_i \partial x_j} \right)_0 x_i x_j \int \mathbf{r}_n(r) x_i x_j dt + \dots \quad (3.2.3)$$

Assim, como  $eZ = \int \mathbf{r}_n(r) dt$  para a carga nuclear, o primeiro termo iguala-se a  $eZV_0$  e representa a interação entre o núcleo, tomado como uma carga puntual, e o restante de cargas vizinhas. Devido a uma condição natural de simetria do núcleo, não existe o segundo termo, pois este termo representaria a interação eletrostática dipolar. O terceiro termo constitui a interação quadrupolar. Este é o último termo considerado, pois os termos superiores são

descartados por provocarem variações energéticas consideradas muito pequenas para a técnica de Espectroscopia Mössbauer.

Observa-se que a quantidade  $(\partial^2 V / \partial x_i \partial x_j)_0 = V_{ij}$  constitui um tensor de segunda ordem denominado gradiente de campo elétrico. Ao utilizar um sistema de coordenadas tal que os elementos  $V_{ij}$  se anulem, exceto na diagonal principal, pode-se então colocar o terceiro termo na forma:

$$E = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^3 V_{ii} \int \mathbf{r}_n(r) x_i^2 dt = \frac{1}{2} \sum_{i,j=1}^3 V_{ii} \int \mathbf{r}_n(r) \left( x_i^2 - \frac{r^2}{3} \right) dt + \frac{1}{6} \sum_{i=1}^3 V_{ii} \int \mathbf{r}_n(r) r^2 dt$$

(3.2.4)

sendo nesta,  $r = \sum_{i=1}^3 x_i^2$ , reescreve-se a equação 3.2.3 na forma :

$$E = \frac{2}{3} \mathbf{pe} |\mathbf{y}(0)|^2 \int \mathbf{r}_n(r) r^2 dt + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^3 V_{ii} \int \mathbf{r}_n(r) \left( x_i^2 - \frac{r^2}{3} \right) dt \equiv E_1 + E_Q \quad (3.2.5)$$

Na equação acima o primeiro termo é a representação da interação de monopólo elétrico do núcleo, a qual origina o chamado deslocamento isomérico. O segundo termo é a interação elétrica quadrupolar, que promove um



desdobramento em níveis nucleares de energia fazendo surgir o denominado desdobramento quadripolar.

### 3.2.2 Deslocamento Isomérico

Como visto anteriormente, o deslocamento isomérico, provém da interação energética entre a nuvem eletrônica e o monopólo da carga nuclear. Esta interação está representada no primeiro termo da equação 3.2.5 e pode ser entendida como a interação eletrostática coulombiana entre a carga nuclear, que está encerrada em um volume finito, e elétrons que estejam dentro da região nuclear. Os elétrons-s possuem relativa facilidade para adentrar a região nuclear e ocupá-la por uma fração do tempo. Os elétrons que possuem momento angular não-nulo, ou seja, elétrons-p, d e f não têm a mesma facilidade para ocupar essa região do espaço.

Ao considerar o primeiro termo da equação 3.2.5 e substituir na igualdade

$$\int \mathbf{r}_n(r)r^2 dt \equiv \langle r^2 \rangle .Ze , \quad (3.2.6)$$

onde,  $\langle r^2 \rangle$  é o valor esperado do quadrado do raio nuclear e  $\int r_n(r)r^2 dt$  é a carga nuclear  $Ze$ , obtém-se:

$$E_I = \frac{2}{3} pZe^2 |\mathbf{y}(0)|^2 \langle r^2 \rangle \equiv dE \quad (3.2.7)$$

onde  $E_I$  representa portanto a energia de interação, pela qual um nível de energia de um estado nuclear é modificado devido, apenas, a interações coulombianas.

Como os raios médios,  $\langle r^2 \rangle_e$  e  $\langle r^2 \rangle_g$ , dos estados excitado e fundamental, respectivamente, são diferentes, o deslocamento isomérico também será diferente para cada nível energético nuclear. Portanto a diferença de energia entre os níveis excitado e fundamental de um dado núcleo será:

$$\Delta E = E_e - E_f = (dE_e) - (dE_f) = \frac{2}{3} pZe^2 |\mathbf{y}(0)|^2 \left[ \langle r^2 \rangle_e - \langle r^2 \rangle_f \right], \quad (3.2.8)$$

Uma expressão mais geral, para a diferença de energia deslocamento isomérico,  $\delta$ , entre a fonte e o absorvedor será:

$$\mathbf{d} = (\Delta E)_A - (\Delta E)_S = \frac{2}{3} pZe^2 \left[ |\mathbf{y}(0)|_A^2 - |\mathbf{y}(0)|_S^2 \right] \left[ \langle r^2 \rangle_e - \langle r^2 \rangle_f \right], \quad (3.2.9)$$

na qual  $(\Delta E)_A$  e  $(\Delta E)_S$  representam as variações de energia entre os níveis do estado fundamental e excitado,  $|\psi(0)|^2$  representa a densidade eletrônica na região nuclear e  $\langle r^2 \rangle$  é o valor quadrático médio do raio nuclear.

Considerando um núcleo atômico com simetria esférica, raio  $R$  e densidade de carga constante,  $r_n(r) = \frac{3Ze}{4\pi R^3}$ , torna-se possível escrever a equação

3.2.9 como:

$$\mathbf{d} = \frac{2}{5} pZe^2 \left[ |\psi(0)|_A^2 - |\psi(0)|_S^2 \right] \left[ R_E^2 - R_F^2 \right], \quad (3.2.10)$$

Considerando,  $R_E - R_F = \delta R$  e  $R_E + R_F = 2R$ , reescreve-se, finalmente, a equação 3.2.10 como:

$$\mathbf{d} = \frac{4}{5} pZe^2 \left[ |\psi(0)|_A^2 - |\psi(0)|_S^2 \right] \left( \frac{\delta R}{R} \right) R^2, \quad (3.2.11)$$

Analisando a expressão acima, nota-se que  $\delta$  informa a densidade eletrônica no absorvedor (amostra) e com isso revela propriedades de valência e de ligação química do átomo.

### 3.2.3 Desdobramento Quadripolar

Percebe-se pela equação 3.2.5, que a interação eletrostática de quadrupolo somente é observada se o átomo possuir um momento quadripolar nuclear observável e, ao mesmo tempo, apresentar um gradiente de campo elétrico não nulo na região nuclear. Na realidade, em muitas situações os núcleos apresentam uma distribuição da carga nuclear desviada da simetria esférica. Este desvio na simetria esférica de um núcleo pode se alterar de um estado excitado, ou mesmo do fundamental, para outro.

O valor do desvio da simetria é dado pelo momento de quadrupolo elétrico,  $e\tilde{Q}$ , que é um tensor de segunda ordem, com elementos dados por :

$$Q_{ij} = \int \rho_n(r) (x_i x_j - \delta_{ij} r^2) dt \quad (3.2.12)$$

onde,  $\rho_n$  é a densidade de carga nuclear;  $x_i, x_j$  são as coordenadas cartesianas de  $r$ , e  $\delta_{ij}$  é a delta de Kronecker.

Ao escolher  $x_i, x_j$  como sendo as coordenadas  $x, y, z$  do sistema principal de eixos (portanto os elementos  $Q_{ij}$  fora da diagonal principal são nulos), e considerando o eixo  $Z$  como eixo preferencial, torna-se possível definir o momento de quadrupolo elétrico para uma distribuição de carga nuclear cuja

simetria seja cilíndrica como:

$$Q = \frac{1}{e} \int \mathbf{r}_n(r) (3z^2 - r^2) dV = \int \mathbf{r}_n(r) r^2 (3\cos^2 \theta - 1) dt \quad (3.2.13)$$

onde  $\theta$  é o ângulo entre o eixo de simetria e o vetor posição  $\vec{r}$ , e  $z = r \cdot \cos \theta$ .

Q será positivo se o formato do núcleo for alongado (i.e., elipsóide prolata), e Q será negativo se o formato do núcleo for achatado (i.e., elipsóide oblata). Finalmente, Q é zero para um núcleo com distribuição esférica de carga. Para estados nucleares com número quântico de spin  $I = 0, \frac{1}{2}$ , não se observa o desdobramento quadrupolar pois estes estados possuem momento de quadrupolo nulo. Desta forma, apenas estados nucleares com  $I > \frac{1}{2}$ , que possuem um momento de quadrupolo elétrico diferente de zero, são capazes de interagir com um campo elétrico não – uniforme, descrito pelo gradiente de campo elétrico na região nuclear. Em virtude de Q ser constante para um dado nuclídeo, num certo estado, mudanças na energia de interação quadrupolar observadas espectroscopicamente em diferentes compostos, sob condições experimentais constantes, procedem apenas de variações no gradiente de campo elétrico na região nuclear.

Como as informações sobre a estrutura molecular e eletrônica de um átomo podem ser extraídas da quantificação da interação quadrupolar, originada de mudanças no gradiente de campo elétrico, para a correta interpretação dos

desdobramentos quadrupolares, faz-se necessário ter conhecimento sobre a origem do gradiente de campo elétrico e seu comportamento físico.

Considerando uma carga puntiforme localizada a uma distância  $r$  do núcleo, e o núcleo estando na origem do sistema coordenado, esta produz um potencial  $V(r)$  na região nuclear. Sendo o campo elétrico  $E$  no núcleo o gradiente negativo do potencial eletrostático, pode-se escrever :

$$\mathbf{E} = -\nabla V, \quad (3.2.14)$$

Assim, o gradiente do campo elétrico será dado por:

$$\nabla \vec{E} = \begin{bmatrix} V_{xx} & V_{xy} & V_{xz} \\ V_{yx} & V_{yy} & V_{yz} \\ V_{zx} & V_{zy} & V_{zz} \end{bmatrix}, \quad (3.2.15)$$

$$\text{onde, } V_{ij} = \frac{\partial^2 V}{\partial_i \partial_j} = q(3\delta_{ij} - r^2 \mathbf{d}_{ij})r^{-5}, \quad (i,j=x,y,z) \quad (3.2.16)$$

Apesar deste tensor de gradiente de campo elétrico possuir nove componentes, apenas cinco destas componentes são independentes, isto devido às condições de simetria do tensor. Segundo a equação de Laplace este é um tensor de traço nulo, ou seja,

$$\sum_i V_{ii} = 0, \quad i=x,y,z \quad (3.2.17)$$

Como no sistema principal de eixos os elementos fora da diagonal principal anulam-se, podem ser escolhidos os eixos em função da ordem:

$$|V_{zz}| \geq |V_{xx}| \geq |V_{yy}| \Rightarrow 0 \leq \mathbf{h} \leq 1 \quad (3.2.18).$$

Pode-se, então, especificar este tensor através de dois parâmetros independentes:

$V_{zz}$ , que é denominado como eq, onde  $e$  é a carga do próton.

$\eta$ , que representa o parâmetro de assimetria, que pode ser definido como:

$$\mathbf{h} = \frac{V_{xx} - V_{yy}}{V_{zz}} \quad (3.2.19)$$

Utilizando as equações (3.2.18, 3.2.19) pode-se verificar que:

- i. Para eixos de simetria de ordem quatro e de ordem três, tendo o núcleo Mössbauer como centro de simetria,  $V_{xx} = V_{yy}$  e portanto  $\eta = 0$ . O tensor neste caso possui simetria axial.
- ii. Para um sistema que possua dois eixos de simetria de ordem três ou superior, sendo estes eixos perpendiculares, o tensor valerá zero.

A contribuição para o tensor gradiente de campo elétrico provém de duas fontes [31]:

- Cargas de íons distantes que cercam o átomo Mössbauer em uma simetria não cúbica, chamada de contribuição de rede;
- Distribuição anisotrópica de elétrons na camada de valência do átomo Mössbauer, chamada de contribuição de elétrons de valência.

Para representar a interação entre o momento de quadrupolo elétrico do núcleo,  $Q$ , com o tensor gradiente de campo elétrico no núcleo, pode ser utilizada a hamiltoniana abaixo:

$$\hat{H}_Q = \frac{eQV_{zz}}{4I(2I-1)} \left[ 3\hat{I}_z^2 - \hat{I}^2 + \frac{\hbar(\hat{I}_+^2 + \hat{I}_-^2)}{2} \right] \quad (3.2.20)$$

na qual  $I$  representa o número quântico de spin nuclear,  $\hat{I}$  é o operador de spin nuclear,  $\hat{I}_\pm = \hat{I}_x \pm i\hat{I}_y$  representam os operadores deslocamento e  $\hat{I}_x, \hat{I}_y, \hat{I}_z$  são os operadores projeções do spin nuclear sobre os eixos principais.

Os autos valores  $E_Q$  para o operador  $\hat{H}_Q$  são:

$$E_Q = \frac{eQV_{zz}}{4I(2I-1)} [3m_I^2 - I(I+1)] \left( 1 + \frac{\hbar^2}{3} \right)^{1/2} \quad (3.2.21)$$

na qual,  $m_I = I, I-1, \dots, -I$  é o número magnético de spin nuclear.



A interação elétrica de quadrupolo provoca um desdobramento dos  $(2I+1)$  níveis de energia degenerados de um estado nuclear com número quântico de spin  $I > 1/2$  para subestados

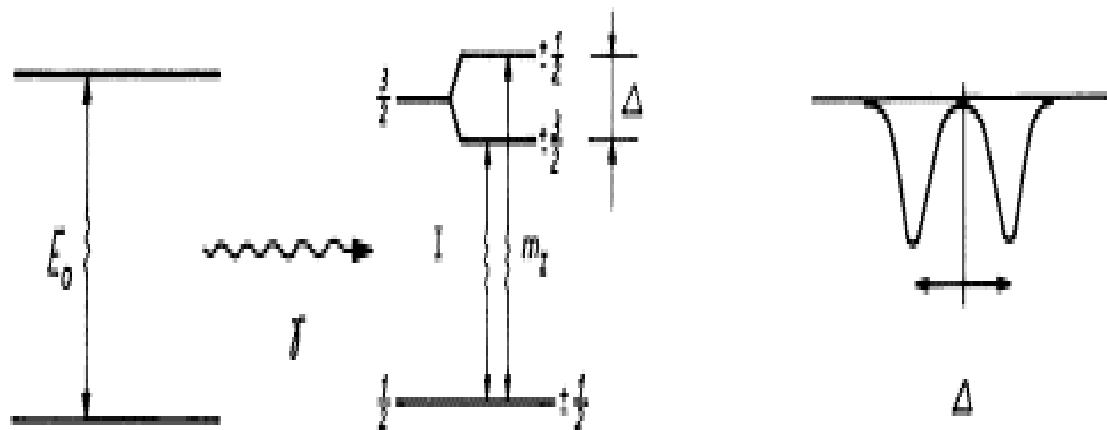
$$E_Q(\pm 3/2) = \frac{3eQV_{zz}}{12} \quad \text{para } I=3/2, m_I = \pm 3/2 \quad (3.2.22)$$

$$E_Q(\pm 1/2) = \frac{-3eQV_{zz}}{12} \quad \text{para } I=3/2, m_I = \pm 1/2$$

Conforme a equação 3.2.13, a magnitude da variação de energia é a mesma, para ambos os subestados.

Portanto a diferença de energia  $\Delta E_Q$  entre os dois subestados é:

$$\Delta E_Q = E_Q(\pm 3/2) - E_Q(\pm 1/2) = \frac{eQV_{zz}}{2} \quad (3.2.23)$$



**Figura 3.2.1 : Representação esquemática do desdobramento quadrupolar e do espectro Mössbauer resultante.**

### 3.3 Interação Magnética Hiperfina

Todo núcleo atômico com número de spin  $I > 0$  possui um momento de dipolo magnético  $\vec{m}$ . Este momento é capaz de interagir com o campo magnético que eventualmente existe na região nuclear,  $\vec{H}$ , sendo este originado pela vizinhança eletrônica. Esta interação é denominada interação magnética hiperfina ou, apenas, efeito Zeeman nuclear.

Esta interação, que levanta completamente a degenerescência dos níveis nucleares, pode ser representada por:

$$H = -\vec{\mathbf{m}} \cdot \vec{H} = -g_N \mathbf{b}_N \vec{I} \cdot \vec{H} \quad (3.3.1)$$

onde  $g_N$  é o fator nuclear de Landé e  $\mathbf{b}_N = e \cdot h / 2 \cdot M \cdot c$  (M massa do núcleo) é o magnéton nuclear de Bohr [31].

Como se vê, a magnitude do desdobramento magnético é proporcional à intensidade do campo magnético hiperfino ( $H_{\text{hiperfino}}$ ) experimentado pelo núcleo. Esse campo magnético pode ter origem na própria esfera eletrônica atômica ou ser externamente aplicado sobre a amostra, por ação de um magneto.

Mais especificamente, várias são as contribuições para a existência do campo magnético hiperfino, sendo as mais importantes:

- Campo de contato de Fermi,  $H^C$ , que se origina de uma densidade de elétrons-s de spin-up e spin-down no núcleo como uma consequência da polarização do spin;
- Campo de momento orbital,  $H^L$ , que representa a contribuição causado pelo momento orbital dos elétrons de valência, com número quântico momento orbital total L;
- Campo de Spin Dipolar,  $H^d$ , oriundo do spin eletrônico do átomo considerado.

A soma destas contribuições conduz a descrição de tal interação através da Hamiltoniana:

$$H_{\text{hiperfino}} = H^d + H^L + H^C \quad (3.3.2)$$

Na existência de um campo magnético externo aplicado, o campo efetivo na região nuclear é expresso através de:

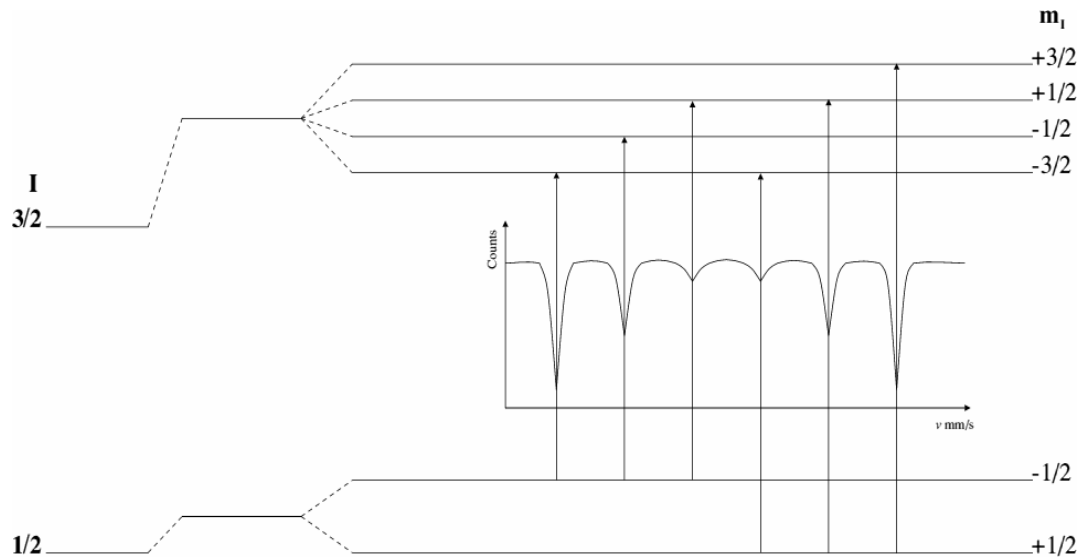
$$\vec{H}_{\text{efetivo}} = \vec{H}_{\text{hiperfino}} + \vec{H}_{\text{externo}} \quad (3.3.3)$$

Os autovalores da Hamiltoniana (3.1) são dados por [31]:

$$E_M(m_I) = -\mathbf{m} \mathbf{H} m_I \quad | I = -g \mathbf{m}_N \mathbf{b}_N H m_I \quad (3.3.4)$$

Deste modo verifica-se que, como resultado desta interação, ocorre o desdobramento dos estados nucleares em  $(2I + 1)$  subestados, igualmente espaçados e não degenerados  $| I, m_I \rangle$ , os quais são caracterizados pelo sinal e pela magnitude do número quântico spin magnético nuclear  $m_I$ .

A figura seguinte (Figura 3.1) apresenta o efeito da interação magnética para o  $^{57}\text{Fe}$ , no qual o nível  $I = 3/2$  é desdobrado em quatro subestados e o estado fundamental  $I = 1/2$  em dois subestados.



**Figura 3.3.1: Diagrama de desdobramentos de níveis nucleares sob efeito da interação magnética e espectro Mössbauer resultante.**

Observa-se na figura 3.3.1 que são indicadas apenas as seis possíveis transições entre os subníveis do estado fundamental e estado excitado. Tais transições podem ser encontradas através da utilização das regras de seleção:  $\Delta I = 1$ ,  $\Delta m = 0, \pm 1$  [32]. Desta maneira pode-se, para uma dada transição permitida, associar uma probabilidade de ocorrência  $P(I, m)$ , a qual resulta em linhas espectrais de diferentes intensidades.

Estas probabilidades são descritas por:

$$P(\pm 1/2, \pm 1/2) = \sin^2 \theta \quad (3.3.5)$$

$$P(\pm 1/2, \mp 1/2) = \frac{1}{4}(1 + \cos^2 \theta) \quad (3.3.6)$$

$$P(\pm 3/2, \pm 1/2) = \frac{3}{4}(1 + \cos^2 \theta) \quad (3.3.7)$$

Nestas equações de probabilidade  $\theta$  representa o ângulo entre a direção de propagação dos raios- $\gamma$  e a direção do campo magnético hiperfino  $H_{\text{hiperfino}}$ .

Observa-se que na equação 3.3.5 se a direção dos raios- $\gamma$  for paralela à direção do campo hiperfino, as linhas espectrais referentes às transições  $(\pm 1/2, \pm 1/2)$  não serão visíveis no espectro resultante. De modo que as linhas espectrais referentes às transições  $(\pm 1/2, \mp 1/2)$  possuirão intensidades relativas iguais a 1. E as intensidades das linhas pertencentes às transições  $(\pm 3/2, \pm 1/2)$  ficarão com valor igual a 3. Outra situação a ser considerada ocorre no caso de  $\theta = 90^\circ$ , ou seja, a direção de propagação dos raios- $\gamma$  e a direção do campo magnético hiperfino são perpendiculares entre si. Neste caso as intensidades relativas das linhas espectrais são 3:4:1:1:4:3.

No caso de um material absorvedor policristalino, com domínios magnéticos orientados aleatoriamente, as razões entre os valores das intensidades das linhas podem ser obtidas pelo valor médio sobre todas as direções, o que resulta em intensidades relativas 3:2:1:1:2:3.

Assim, para um experimento Mössbauer, no qual a fonte possua uma linha única de emissão e o absorvedor seja magneticamente ordenado, observa-se de modo usual um sexteto ressonante. Tal espectro apresenta o centróide desviado da velocidade zero pelo efeito deslocamento isomérico (interação elétrica monopolar).

### 3.4 Interação Magnética e Desdobramento Quadrupolar

#### Combinados

O caso da interação magnética pura ao lado do deslocamento isomérico (o qual está sempre presente) raramente é encontrado em aplicações do Efeito Mössbauer. O ferro metálico é uma exceção.

Freqüentemente, o estado nuclear é perturbado pelos três tipos de interações hiperfinas - deslocamento isomérico, desdobramento quadrupolar e interação magnética. O diagrama de níveis energéticos nucleares pode ser construído por um tratamento de perturbação para  $E_M \ll E_Q$  ou  $E_Q \ll E_M$ .

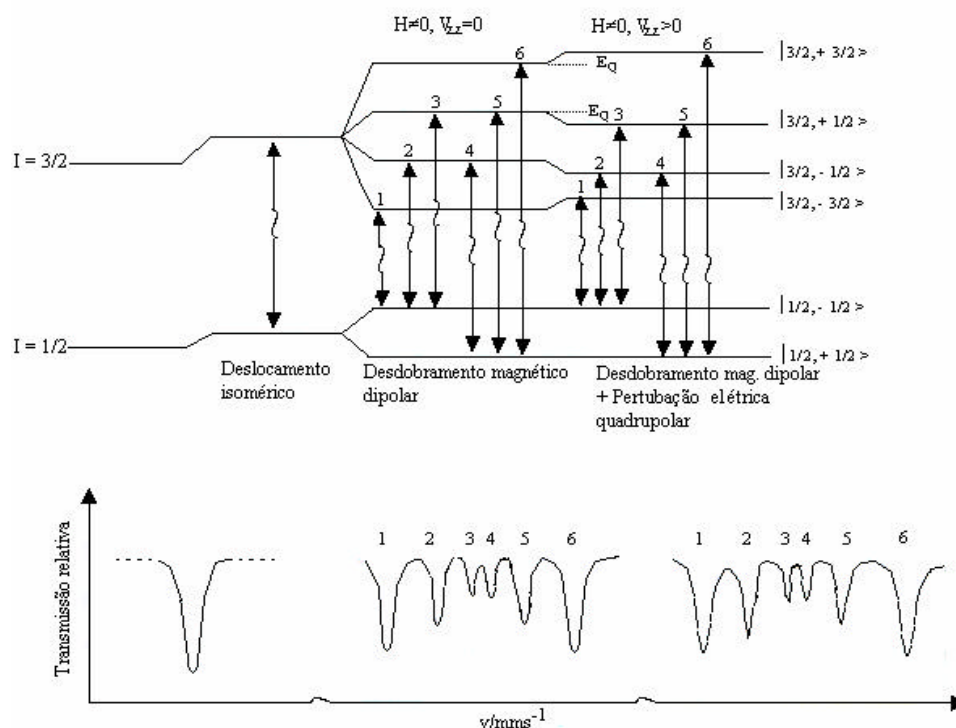


Figura 3.4.1 – Diagrama de níveis energéticos da interação quadrupolar com a interação magnética.

Através da figura 3.4.1, pode-se observar que os subníveis  $|3/2, \pm 3/2\rangle$  são desviados por um valor  $E_Q (\pm m_I) = \Delta/2$  para uma energia maior, e os subníveis  $|3/2, \pm 1/2\rangle$  desviados para uma energia menor, desde que  $V_{zz}$  seja positivo. A direção do deslocamento de energia é revertida se  $V_{zz}$  for negativo, o que possibilita a determinação do sinal de  $V_{zz}$ .

Geralmente, não existem soluções analíticas para o hamiltoniano das interações combinadas, mas existe um número de casos especiais de particular interesse que possuem soluções simples.

Para realizar o cálculo dos auto-valores de energia do Hamiltoniano da interação combinada utiliza-se alguns casos particulares de simetria [36,37]. Os dois casos mais comumente tratados são apresentados a seguir.

1-Tensor gradiente de campo elétrico axialmente simétrico ( $\eta = 0$ ), com eixo de simetria paralelo à  $H_{\text{efetivo}}$ ; Considerando o estado  $I = 3/2$ , os autovalores de energia são:

$$E = -g\mathbf{m}_N H m_I + (-1)^{|m_I| + \frac{1}{2}} eV_{zz} Q / 4 \quad (3.4.1)$$

onde  $g$  é a razão giromagnética ou fator nuclear de Landé.

2- Tensor gradiente de campo elétrico axialmente simétrico ( $\eta = 0$ ), com eixo principal fazendo um ângulo  $\theta$  com  $H_{\text{efetivo}}$  e  $|eV_{zz}| / |g\mu_N H| \ll 1$ ,



assumindo que a interação quadrupolar é muito pequena comparada com a magnética. Os autovalores ( $I = 3/2$ ) são:

$$E = -g\mathbf{m}_N H_{efetivo} m_I + (-1)^{|m_I| + \frac{1}{2}} e V_{zz} Q / 8 (3 \cos^2 \mathbf{q} - 1) \quad (3.4.2)$$

## Capítulo 4

### 4.0 Descrição Experimental

No presente capítulo são descritos os métodos utilizados para a preparação das amostras cuja caracterização foi realizada neste trabalho de mestrado. Serão especificadas as concentrações nominais iniciais das amostras, bem como as técnicas de análise empregadas para caracterização das mesmas.

#### 4.1 Preparação das Amostras

As amostras foram processadas em um moinho de bolas, a partir dos seguintes materiais:

Ferro ( $\alpha$  - Fe) em pó, da marca Alfa Aesar, com pureza de 99,9%.

Óxido de Manganês III ( $Mn_2O_3$ ) em pó, da marca Alfa Aesar, com pureza de 98%.

As massas dos elementos e compostos precursores foram medidas em uma balança Bosch modelo S2000 cuja precisão é de 0,1mg.

O moinho de bolas utilizado é do tipo planetário, da marca Fritsch, modelo Pulverisette 6. Este equipamento pode aplicar ao vaso de moagem (*vial*) onde está a amostra uma rotação de até 600 rpm. Entretanto, nas amostras preparadas utilizou-se uma única rotação, de 300 rpm, sendo o tempo de

moagem para todas as amostras igualmente mantido em 24 horas, com intervalos de parada de 10 minutos a cada 1 hora. A RMBP também foi mantida constante durante a preparação de todas as amostras (30: 1).

Foram duas as séries preparadas de amostras: a primeira moída em atmosfera livre (ar) e a segunda com moagens efetuadas em atmosfera inerte (argônio). Para ambas as séries, as concentrações das amostras foram:  $\text{Fe}_X(\text{Mn}_2\text{O}_3)_{1-X}$ ,  $X = 0.20, 0.30, 0.40, 0.45, 0.50, 0.60, 0.65$  e  $0.70$ .

Na figura 4.1.1 apresenta-se uma fotografia do moinho de bolas utilizado.



**Figura 4.1.1: Moinho de bolas Fritsch, modelo Pulverisette 6.**

## 4.2 Técnicas de Análise

### 4.2.1 Difração de Raios – X

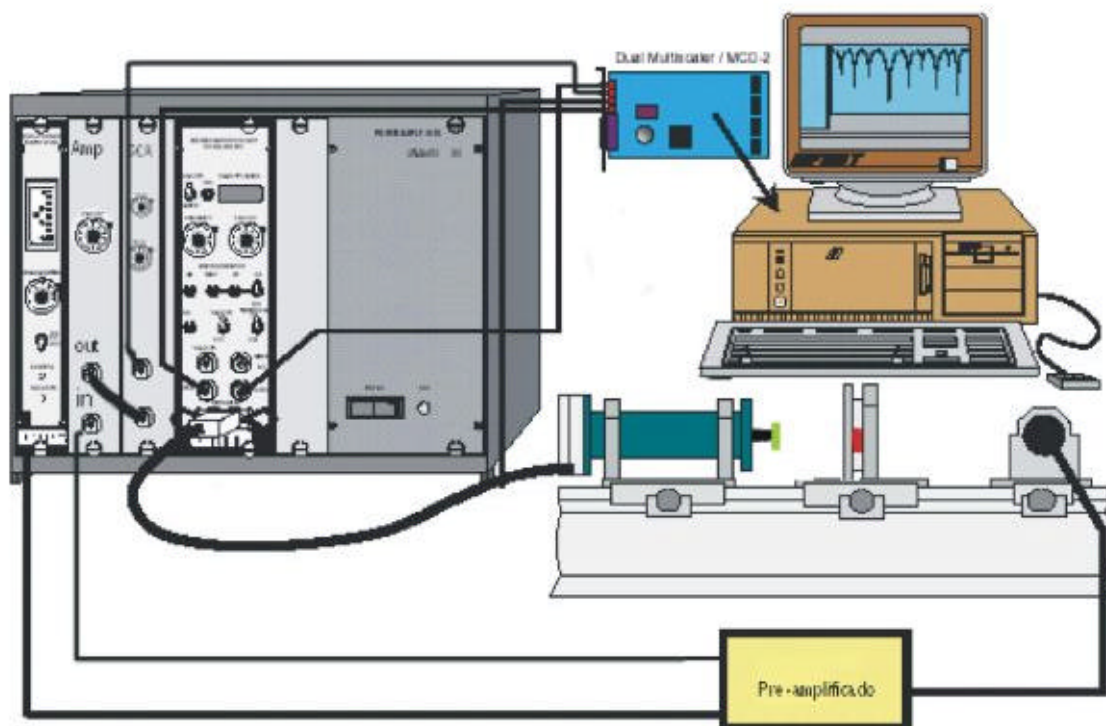
As medidas foram realizadas em um difratômetro automatizado da marca SIEMENS, modelo D-500, operando na geometria convencional  $\theta$ - $2\theta$  (figura 4.2.1) estas medidas efetuaram-se no Instituto de Física da Universidade Federal do Rio Grande do Sul. A radiação utilizada foi a  $K_{\alpha}$  do cobre ( $\bar{\lambda}=1.54184\text{\AA}$ ) e todas as medidas foram conduzidas em temperatura ambiente. No procedimento de análise dos difratogramas obtidos e na indexação dos picos de reflexão das várias fases observadas utilizou-se as fichas do arquivo JCPDS [6], conforme especificado na tabela 5.1 do capítulo 5.



**Figura 4.2.1: Difratômetro de Raios – X, da marca Siemens, modelo D-500.**

## 4.2.2 Espectroscopia Mössbauer

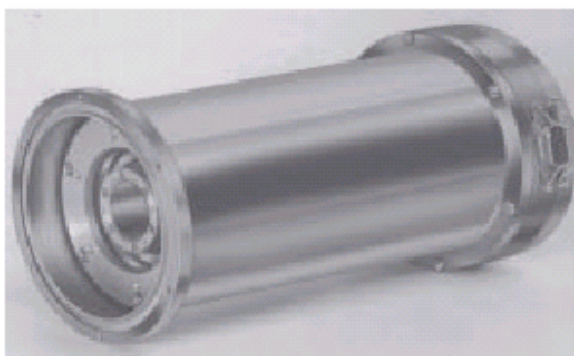
O espectrômetro utilizado para as medidas Mössbauer está esquematicamente representado na figura a seguir.



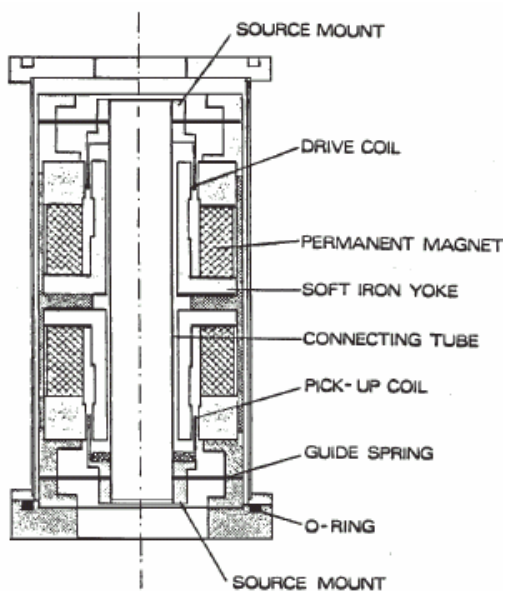
**Figura 4.2.2: Ilustração esquemática do espectrômetro Mössbauer.**

O espectrômetro utilizado operou na geometria de transmissão, com a fonte radioativa sendo movimentada por um transdutor de velocidade MA-250, sujeito a um controlador de transdutor com uma onda de velocidade triangular. A fonte radioativa empregada nos experimentos é de  $^{57}\text{Co}$  em matriz de Rh, fornecida pela Ritverc GmbH-V. G. Khlopin Radium Institute – Rússia, cuja atividade nominal inicial era de 25mCi.

O transdutor utilizado para realizar a modulação da energia da fonte foi um modelo MA-250, da Halder Elektronik GmbH (figuras 4.2.2 e 4.2.3). O controlador do transdutor, fabricado pela mesma empresa, é um modelo MR – 351.



**Figura 4.2.2: Transdutor Halder, modelo MA-250**

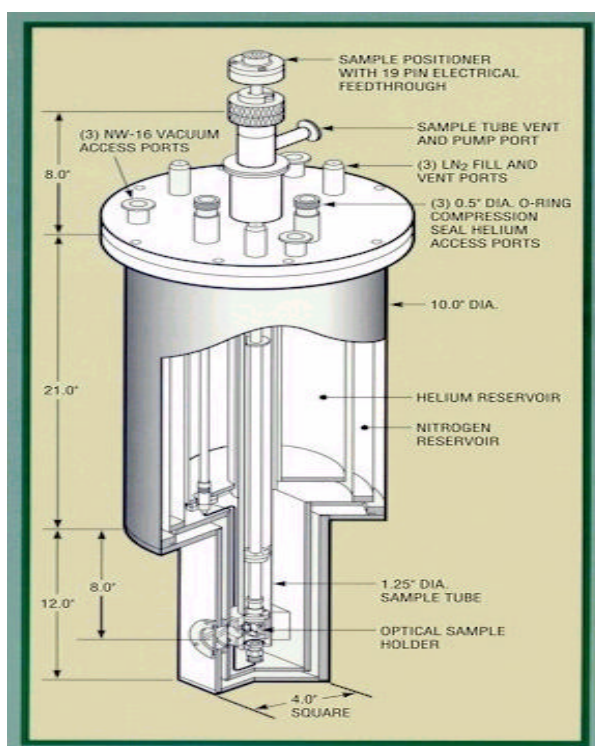


**Figura 4.2.3: Vista de um corte longitudinal do transdutor MA-250**

Para realizar a detecção da radiação transmitida utilizou-se um detector do tipo contador proporcional, modelo 4541, adquirido também da Halder. Este detector possui em seu interior um gás que é composto de 97% de Kr e 3 % de CO<sub>2</sub>. Cada fóton gama detectado faz o detector emitir um pulso elétrico da ordem de milivolts. Para poder contabilizar este sinal de baixa intensidade junto ao sistema de aquisição de contagens, utiliza-se na saída do contador (4541), um pré-amplificador (Halder – Modelo PEA6). Este fornece um sinal já conformado ao amplificador (Halder – Modelo 575A), o qual tem como função amplificar o pulso elétrico até que este possua uma intensidade que seja capaz de ser tratada pelo restante dos equipamentos. O próximo módulo no caminho do sinal é o analisador monocanal, marca EG&G – ORTEC, modelo 550A. Neste estágio da aquisição, faz-se uma discriminação da energia através de uma janela de energia, fazendo com que a maioria das contagens seja da emissão de 14,4 keV. A seguir, os pulsos são enviados ao analisador multicanal, que no presente espectrômetro é uma placa ISA, fabricada pela ORTEC – EG&G – (Modelo MCS – Plus). Durante a realização da medida, o multicanal armazena em cada canal um número de contagens que representa o número de raios- $\gamma$  transmitidos através da amostra, enquanto a fonte estiver em um dado intervalo de velocidade.

A análise dos dados obtidos através da espectroscopia Mössbauer foi realizada usando o programa comercial de ajustes NORMOS. Este programa

possui interface para ambiente DOS e nos microcomputadores atuais é executado em uma janela de emulação do ambiente DOS. O NORMOS é um programa de aplicação orientado para ajuste de dados de espectroscopia Mössbauer, capaz de ajustar linhas espectrais lorentzianas discretas, bem como distribuições nos campos hiperfinos. Com o NORMOS é igualmente possível ajustar individualmente os subspectros referentes a cada sítio que, quando somados, representam todo o espectro observado. Algumas medidas de espectroscopia Mössbauer foram realizadas em temperaturas abaixo da temperatura ambiente. Para tal, utilizou-se um criostato Janis (SVT 40), que opera até a temperatura de hélio líquido (figura 4.2.4).



**Figura 4.2.4: Criostato Janis utilizado na realização de medidas em baixas temperaturas.**



### 4.2.3 Magnetização

Para esta análise foi utilizado um magnetômetro de amostra vibrante pertencente ao Instituto de Física da Universidade Federal do Rio Grande do Sul, o qual, através do método Foner, permite a obtenção de curvas de histerese magnética. O campo aplicado variou de  $-15$  kOe a  $15$  kOe, com as amostras em temperatura ambiente.

O equipamento utilizado está esquematicamente apresentado na figura 4.2.5. A amostra a ser investigada é colocada em movimento relativo às bobinas leitoras. Deste movimento, resulta a variação do fluxo magnético o qual, por sua vez, induz uma voltagem nas bobinas leitoras. Esta voltagem será proporcional ao momento magnético instantâneo da amostra. Desta forma, o magnetômetro é usado para determinar a magnetização dos materiais em função de um campo aplicado. Este campo de magnetização é gerado por um eletroímã capaz, em nosso caso, de atingir campos magnéticos com intensidade de  $15$  kOe.

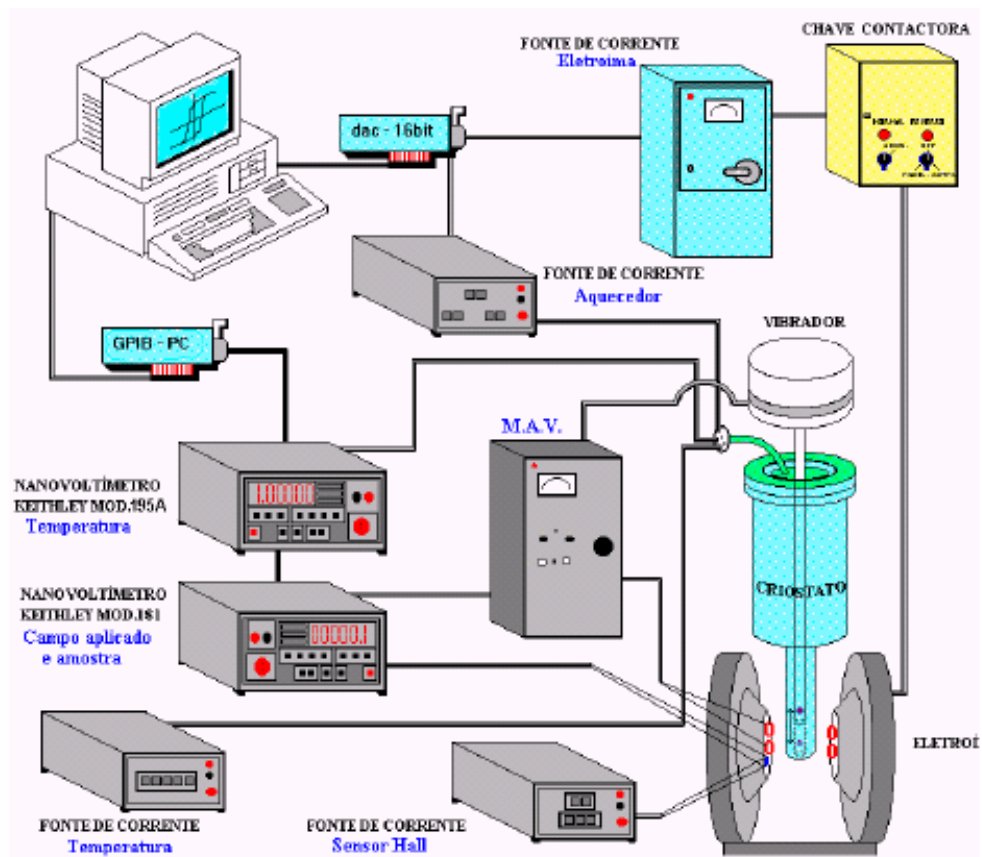


Figura 4.2.5: Diagrama esquemático de um sistema de magnetometria.

## CAPÍTULO 5

### 5.0 RESULTADOS

Neste capítulo, são apresentados os resultados de difratometria de raios-X e de espectroscopia Mössbauer obtidos no presente trabalho. A disposição dos resultados ocorre na seguinte ordem:

- i) difratogramas de amostras como-moídas em atmosfera livre;
- ii) espectros Mössbauer de amostras como-moídas em atmosfera livre;
- iii) difratogramas de amostras como-moídas em atmosfera inerte;
- iv) espectros Mössbauer de amostras como-moídas em atmosfera inerte.

Os difratogramas, em particular, apresentam barras coloridas que localizam as posições angulares referentes aos picos de reflexão de fases que poderiam estar ou, efetivamente, estão presentes na amostra preparada. As posições das barras foram obtidas a partir de resultados constantes no JCPDS, para padrões preparados e caracterizados por outros autores [6]. Estas fases são identificadas textualmente nas figuras. As alturas das barras refletem as intensidades dos picos, ainda em conformidade com o constante nas respectivas fichas do JCPDS [6].

A seguir, na tabela 5.1, encontram-se os números das fichas utilizadas neste trabalho, para efeitos de análise e comparação com os resultados difratométricos experimentais. As figuras 5.1 e 5.3 mostram, respectivamente,

os difratogramas obtidos para as amostras como-moídas em atmosfera livre e em atmosfera inerte.

<b>Nome do Composto</b>	<b>Fórmula Química</b>	<b>Número da Ficha</b>
Ivaquita	$\text{MnFe}_2\text{O}_4$	38-0430
Óxido de manganês	$\text{Mn}_2\text{O}_3$	24-0508
Hausmanita	$\text{Mn}_3\text{O}_4$	24-0734
Dióxido de Manganês	$\text{MnO}_2$	44-0141
Manganosita	$\text{MnO}$	07-0230
Wustita	$\text{FeO}$	06-0615
Ferro metálico	$\alpha\text{-Fe}$	06-0696

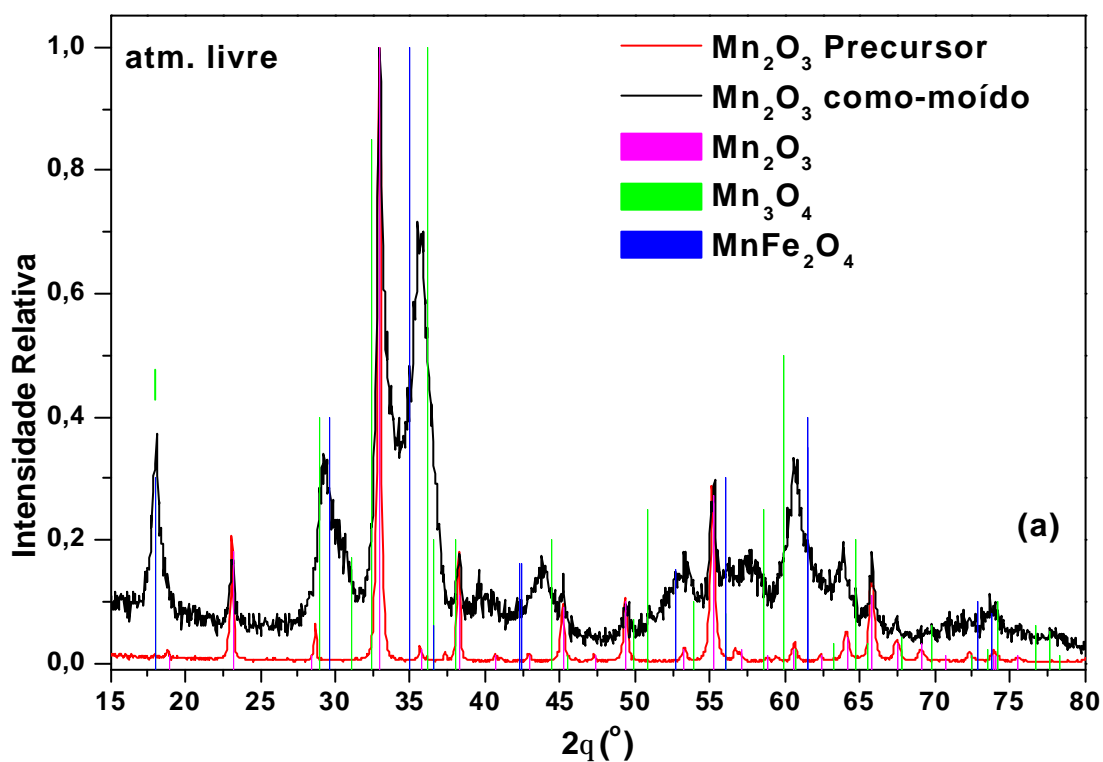
**Tabela 5.1: Compostos e respectivas fichas utilizadas para análise dos difratogramas.**

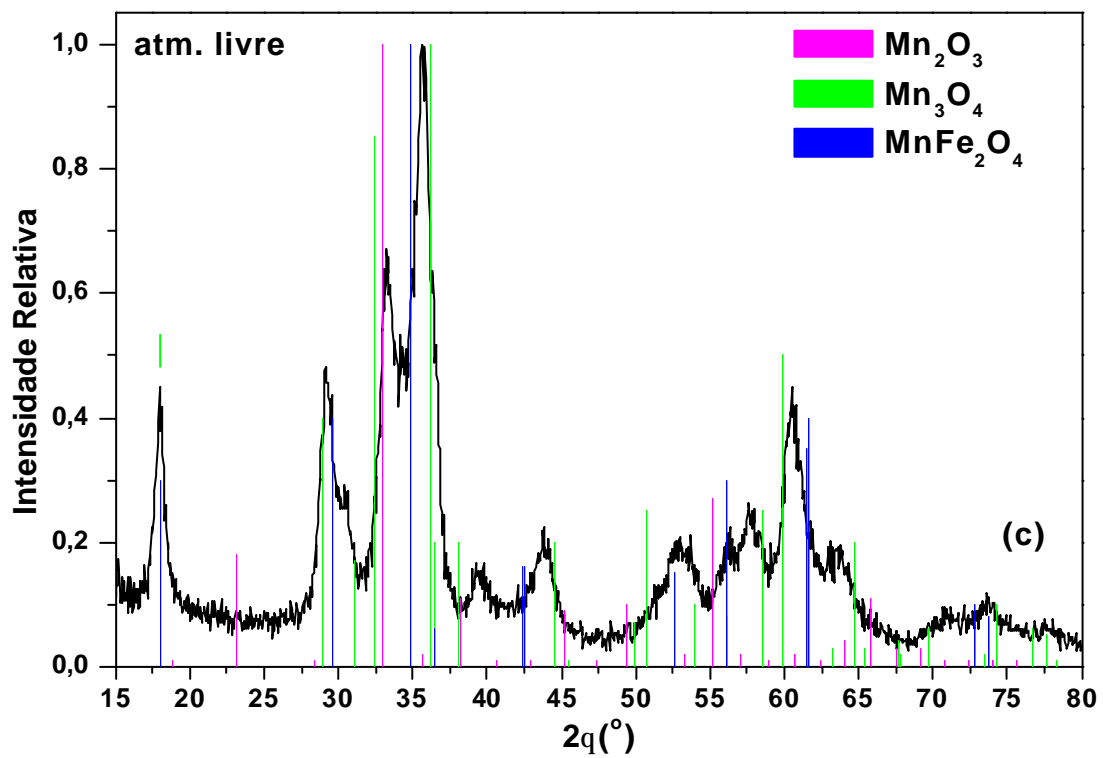
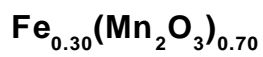
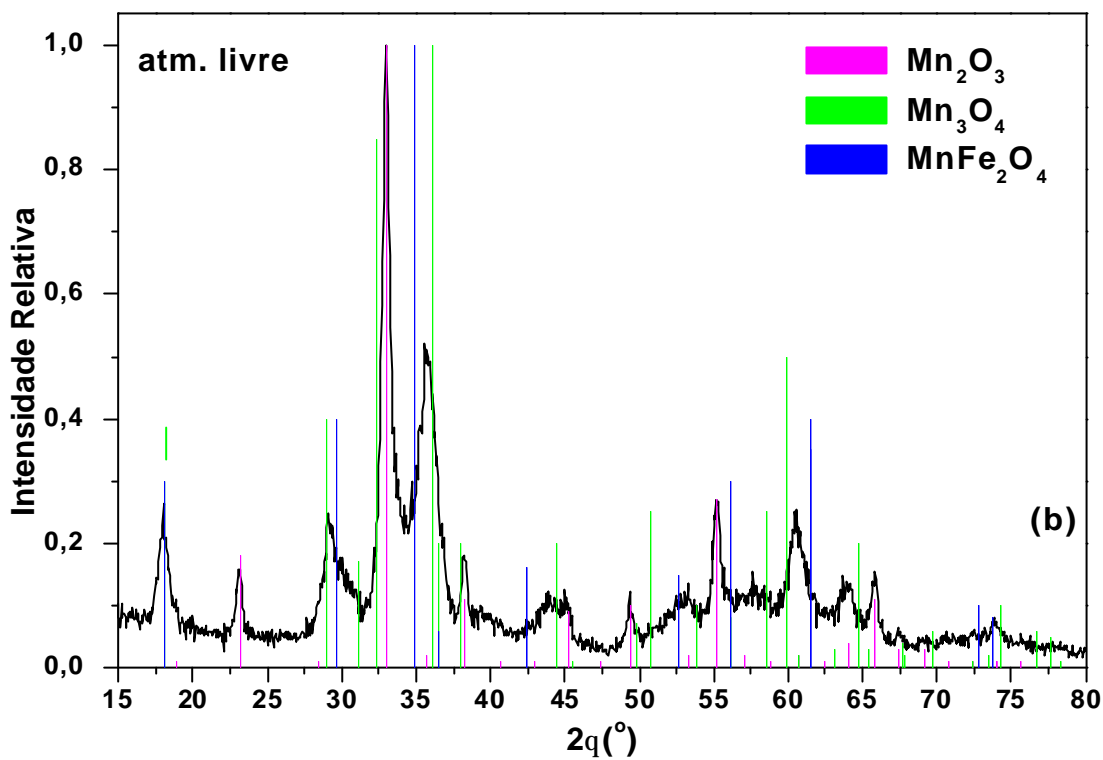
Os espectros Mössbauer ajustados são apresentados superpostos aos espectros experimentais, com os subspectros resultantes do ajuste igualmente traçados. Quando, eventualmente, foi utilizada uma distribuição de campos hiperfinos para determinado sítio, esta é indicada na forma de um *inset* na figura respectiva.

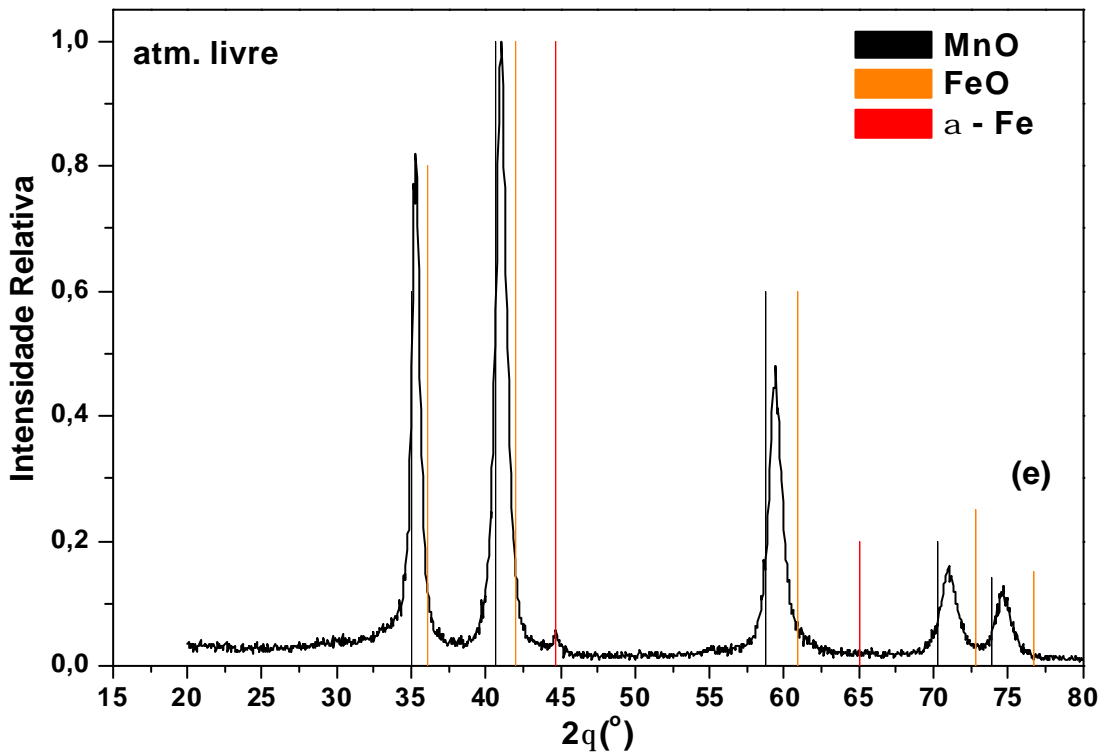
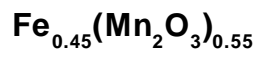
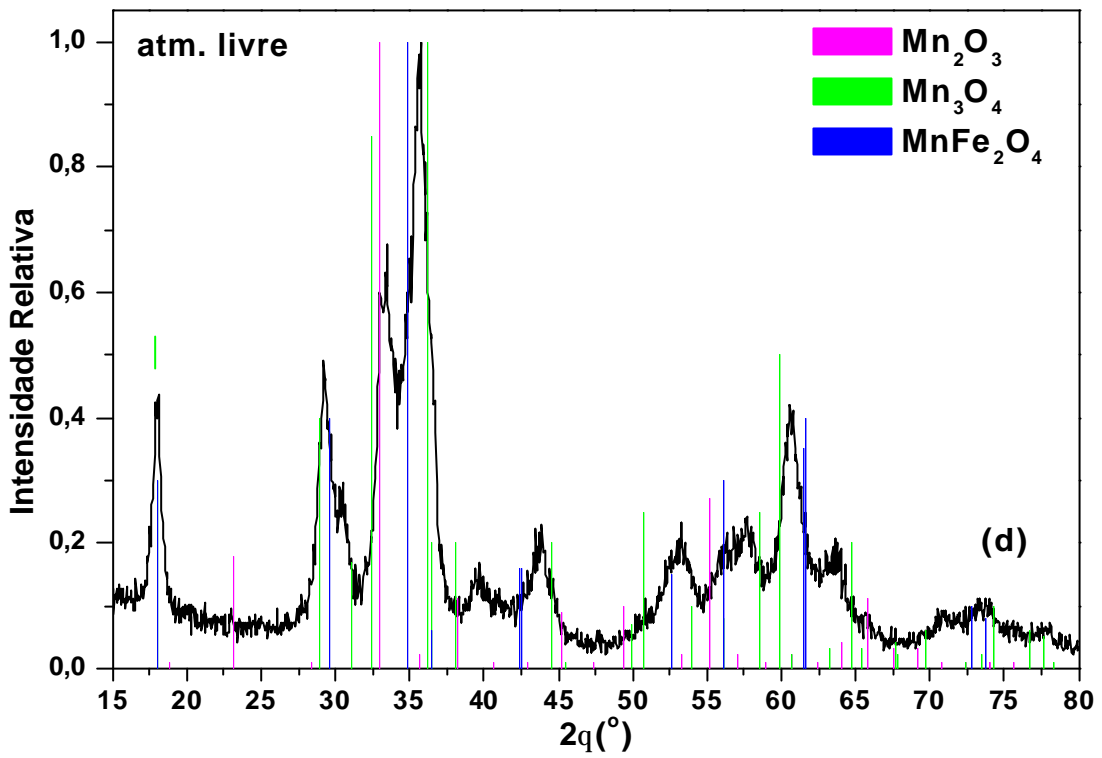
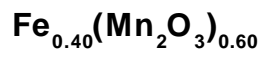
As figuras 5.2 e 5.4 mostram, respectivamente, os espectros obtidos para as amostras como-moídas em atmosfera livre e em atmosfera inerte. Após cada bloco de espectros, nas tabelas 5.2.1 e 5.2.2 e na tabela 5.4.1, respectivamente, são apresentados os parâmetros hiperfinos ajustados e as áreas relativas dos subspectros.

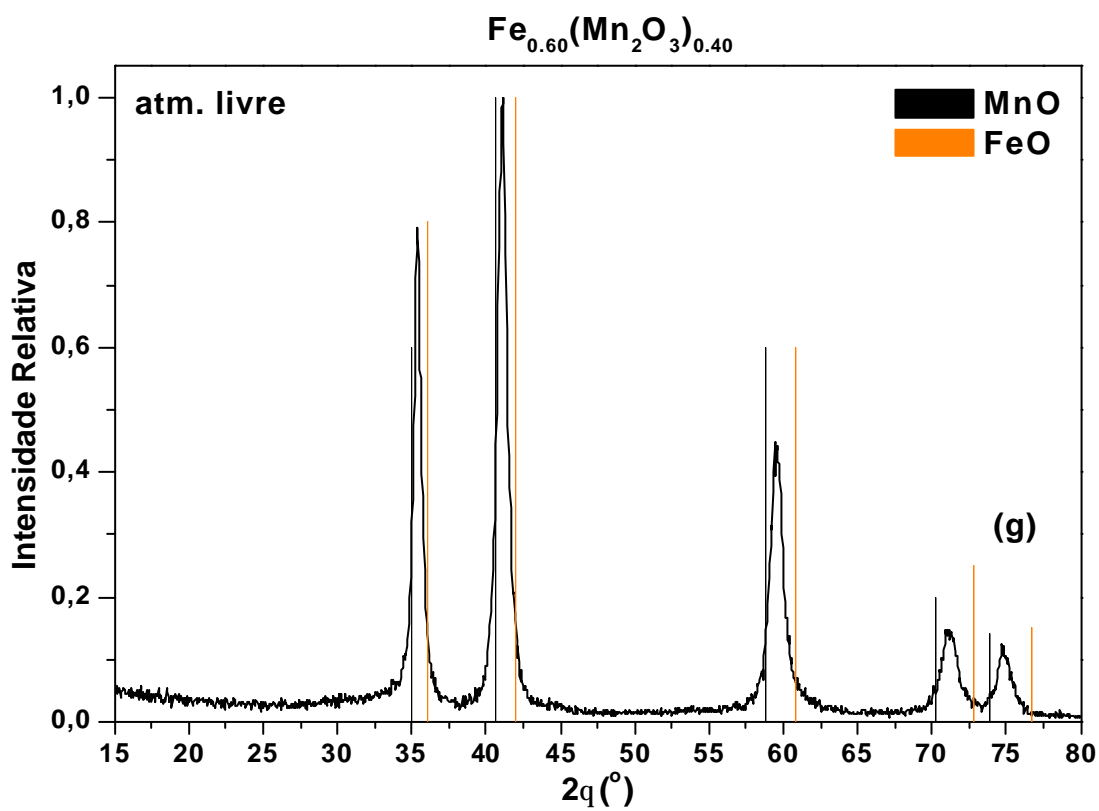
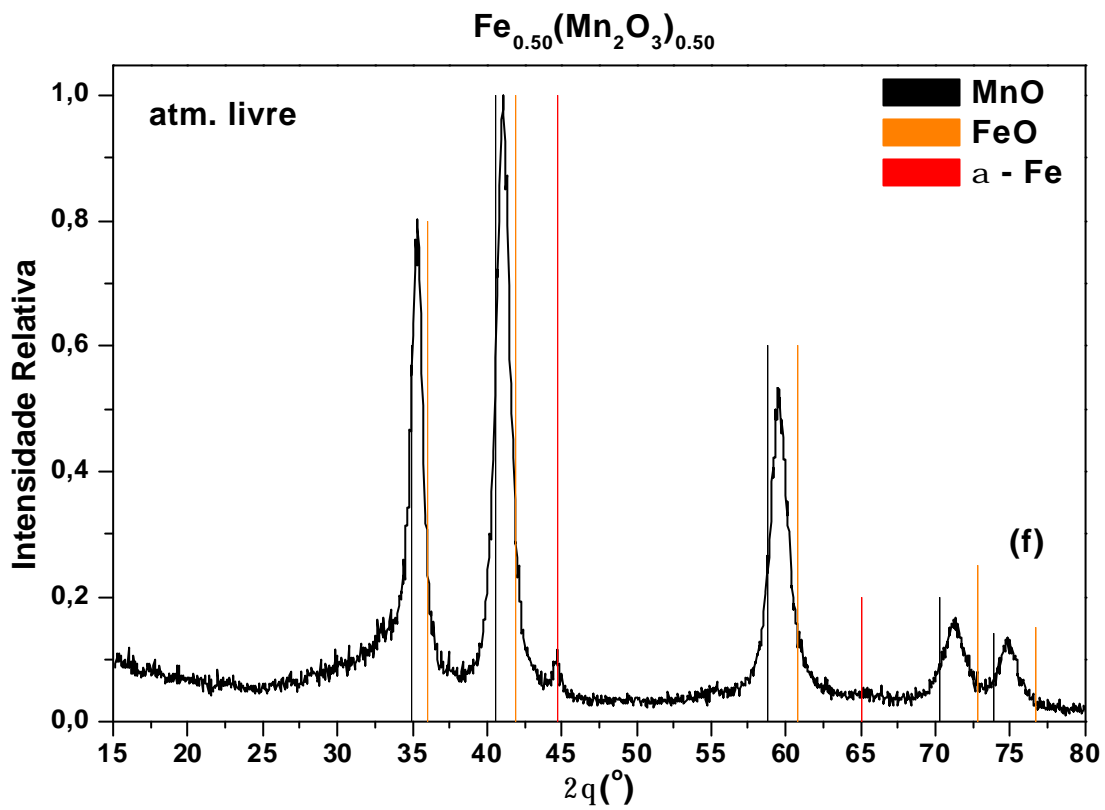
Entre as medidas realizadas em baixas temperaturas, foram ajustadas apenas aquelas feitas em 5 K, pois são as que mais agregam informação sobre as amostras assim caracterizadas.

**Figuras 5.1 : Difratogramas das amostras  $\text{Fe}_x(\text{Mn}_2\text{O}_3)_{1-x}$  como-móidas em atmosfera livre :  $x = 0$  (a),  $x = 0.20$  (b),  $x = 0.30$  (c),  $x = 0.40$  (d),  $x = 0.45$  (e),  $x = 0.50$  (f),  $x = 0.60$  (g),  $x = 0.65$  (h),  $x = 0.70$  (i).**

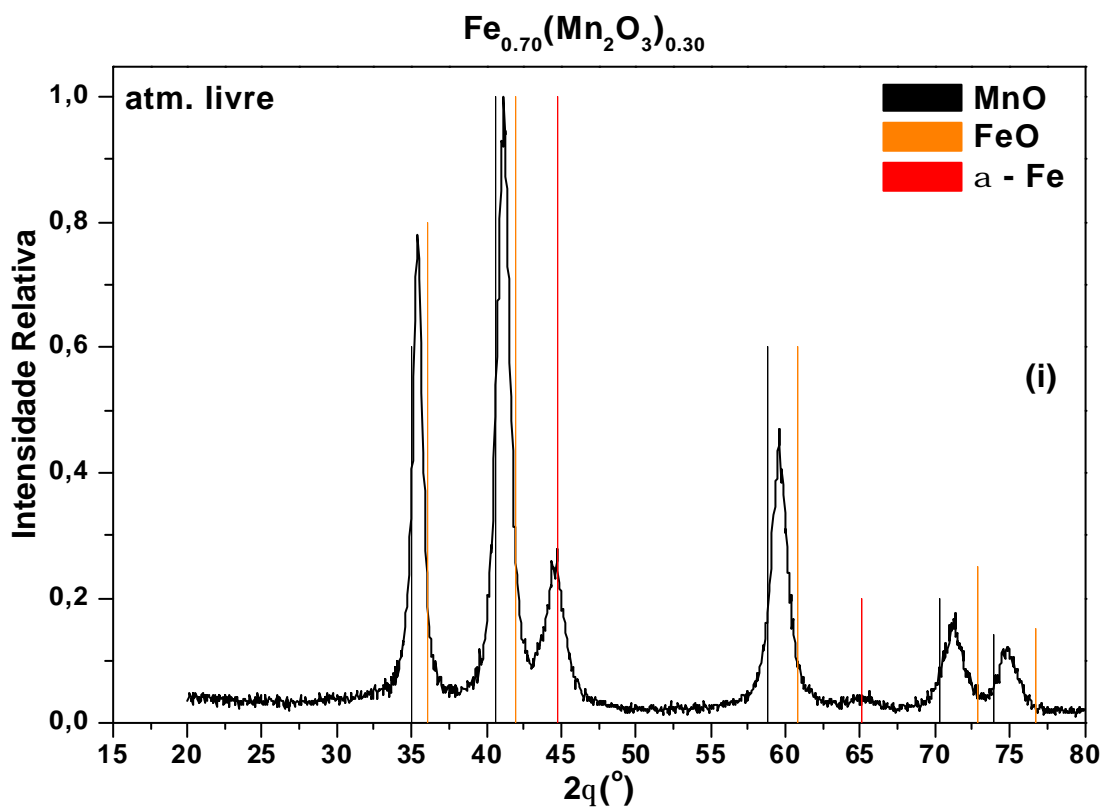
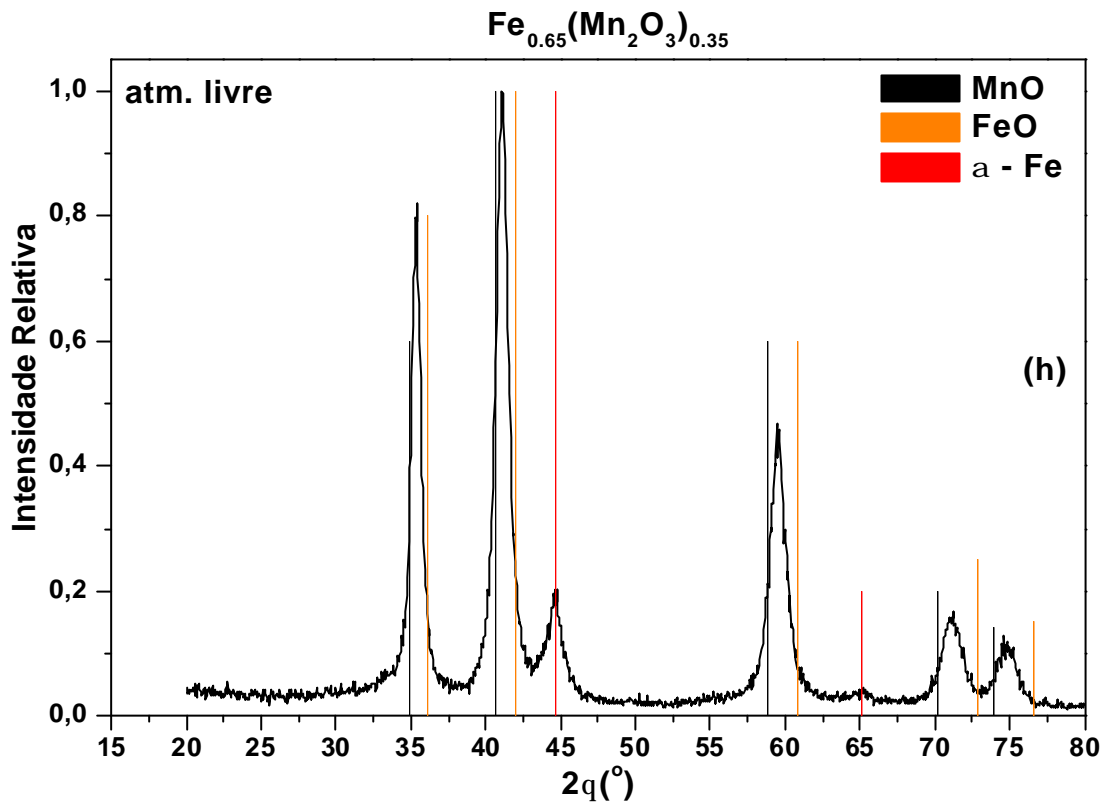




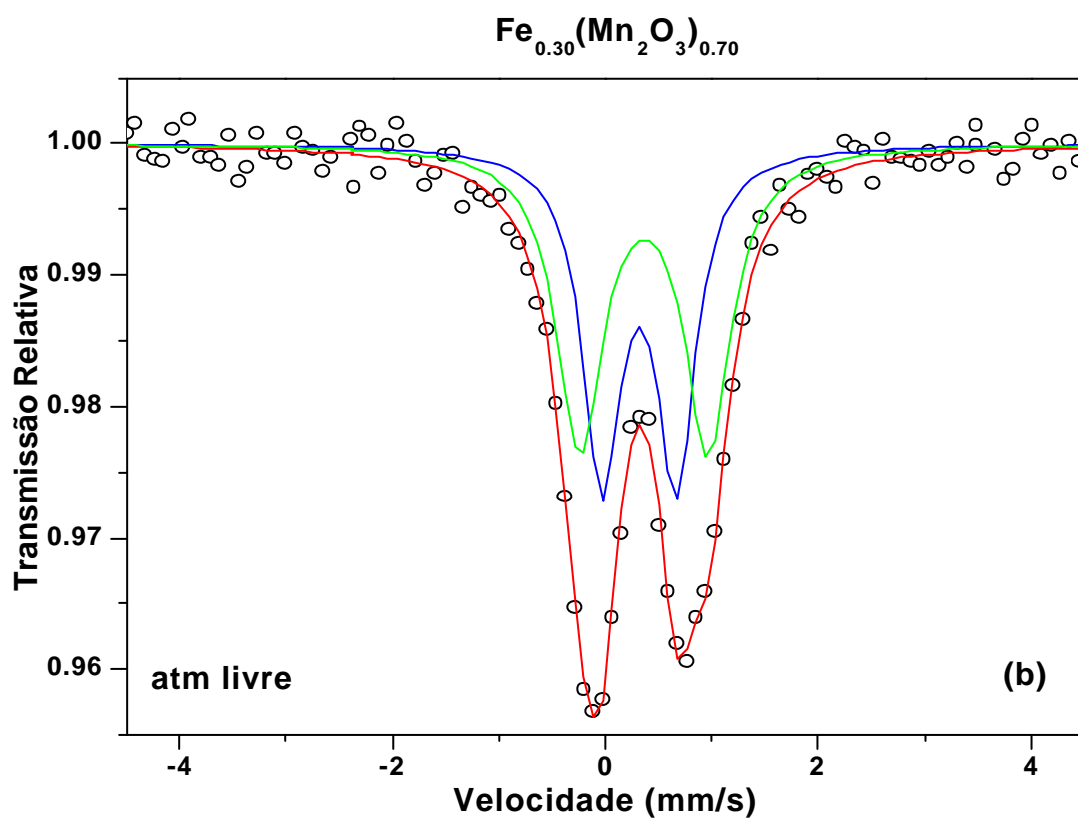
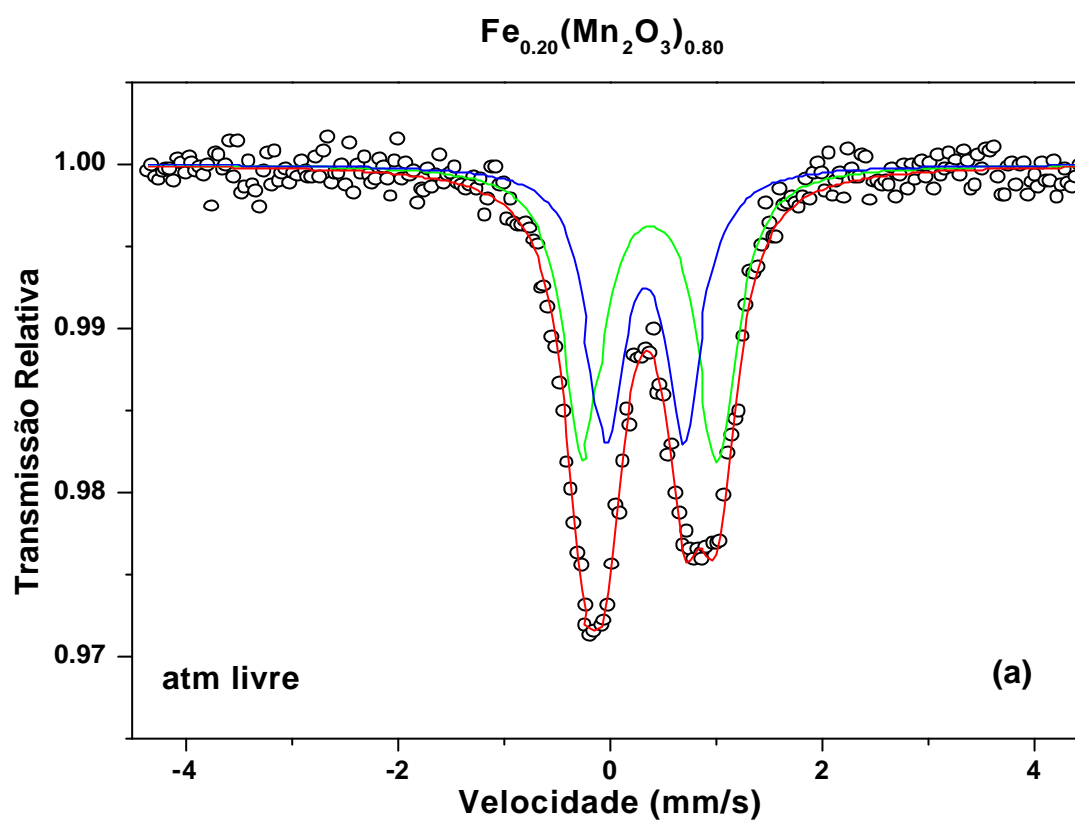


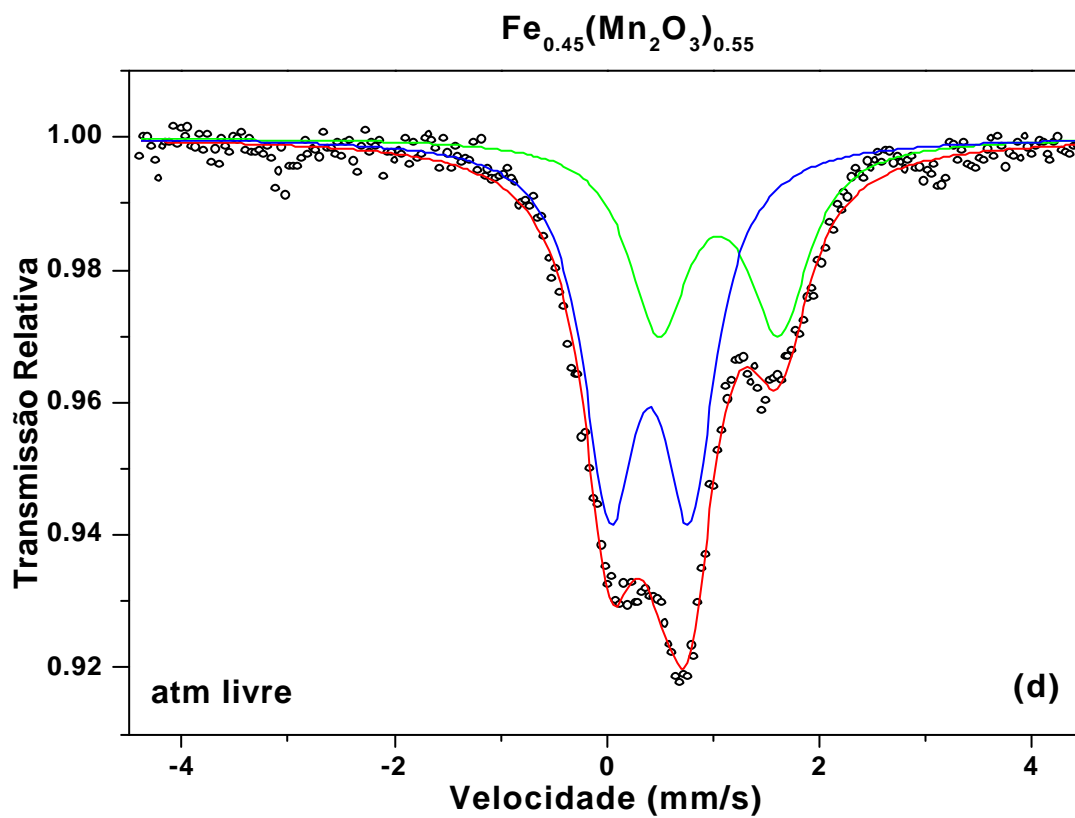
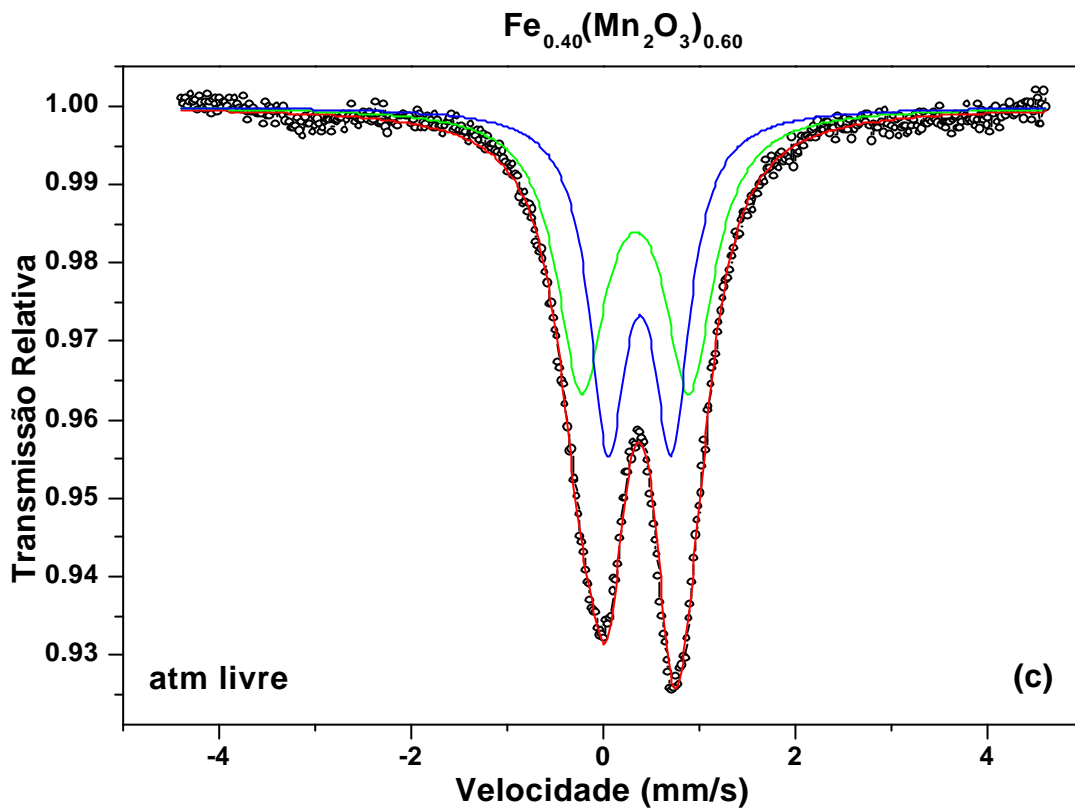


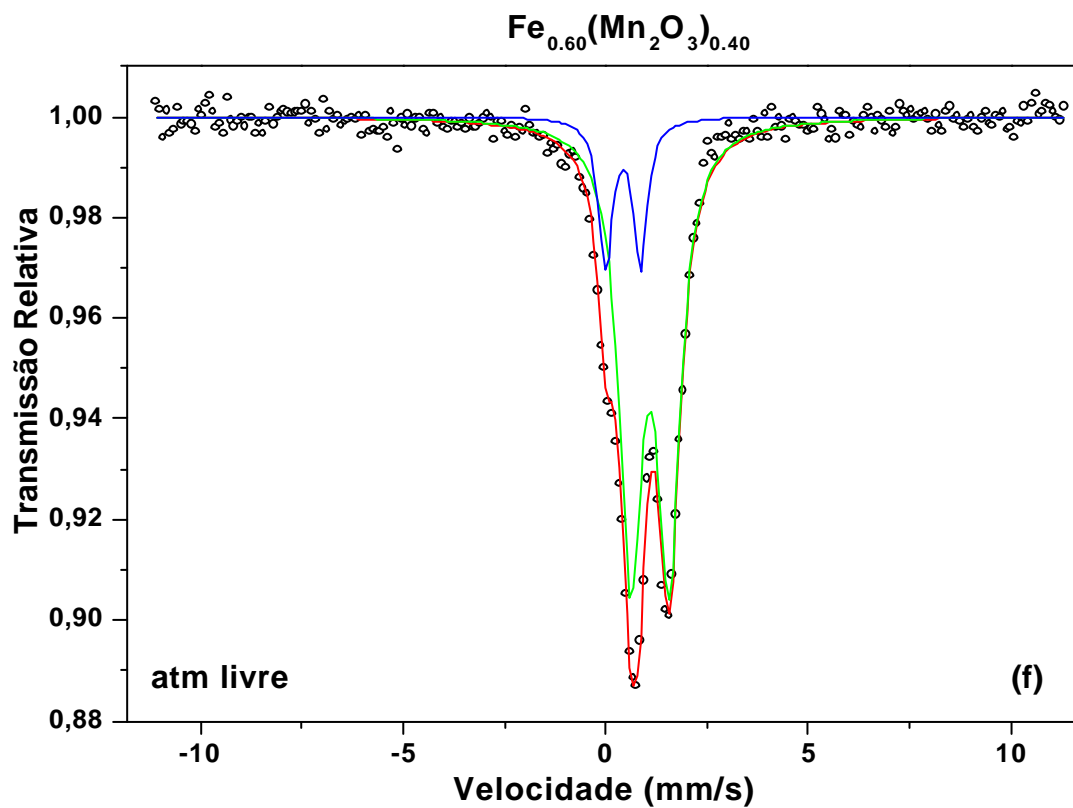
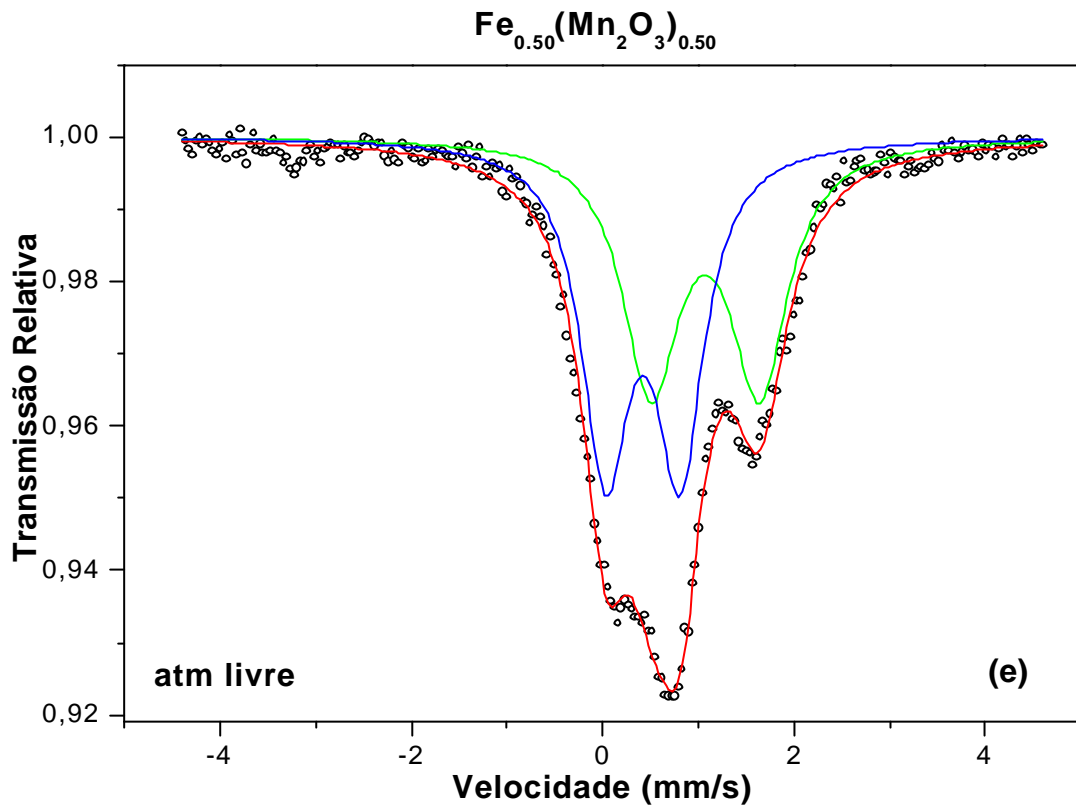


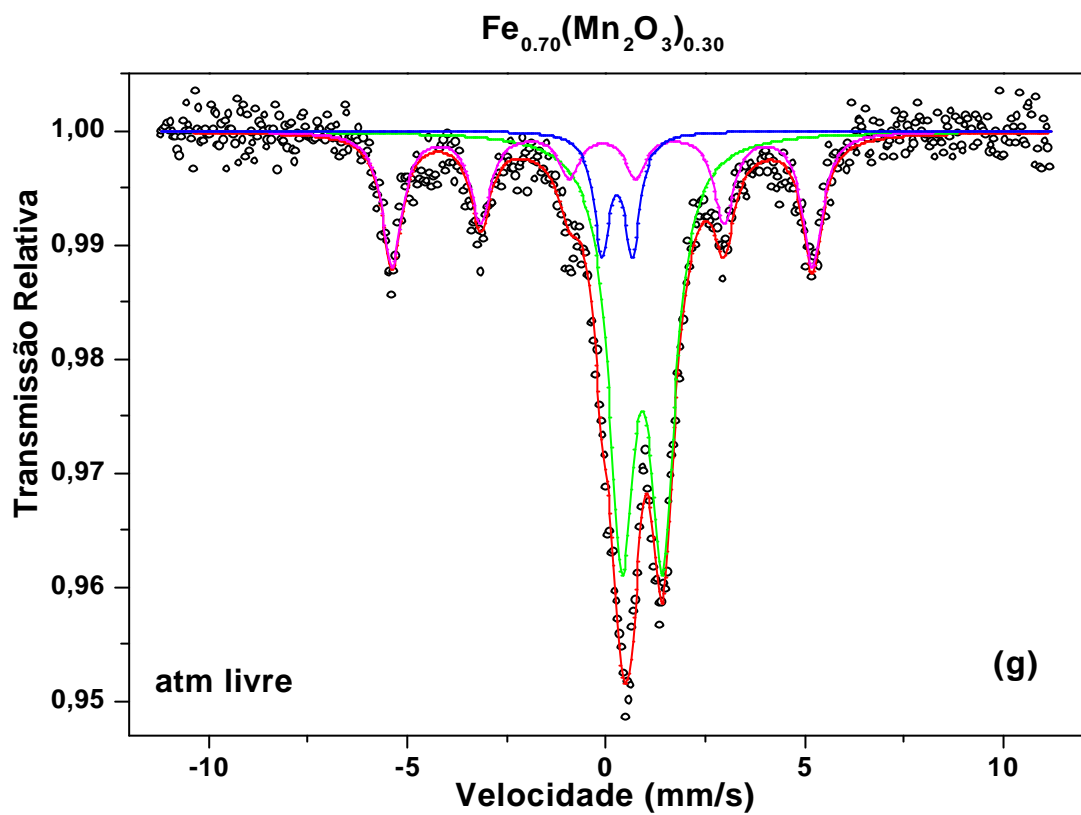


Figuras 5.2: Espectros Mössbauer para as amostras como-móidas em atmosfera livre.

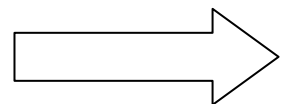


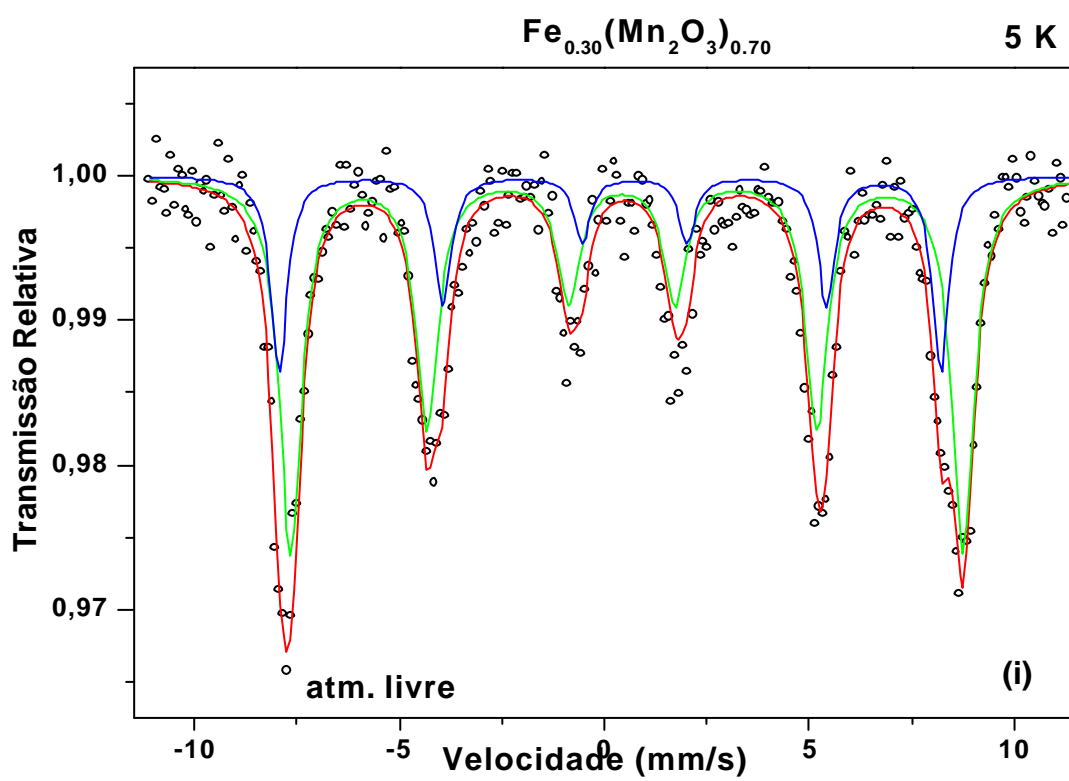
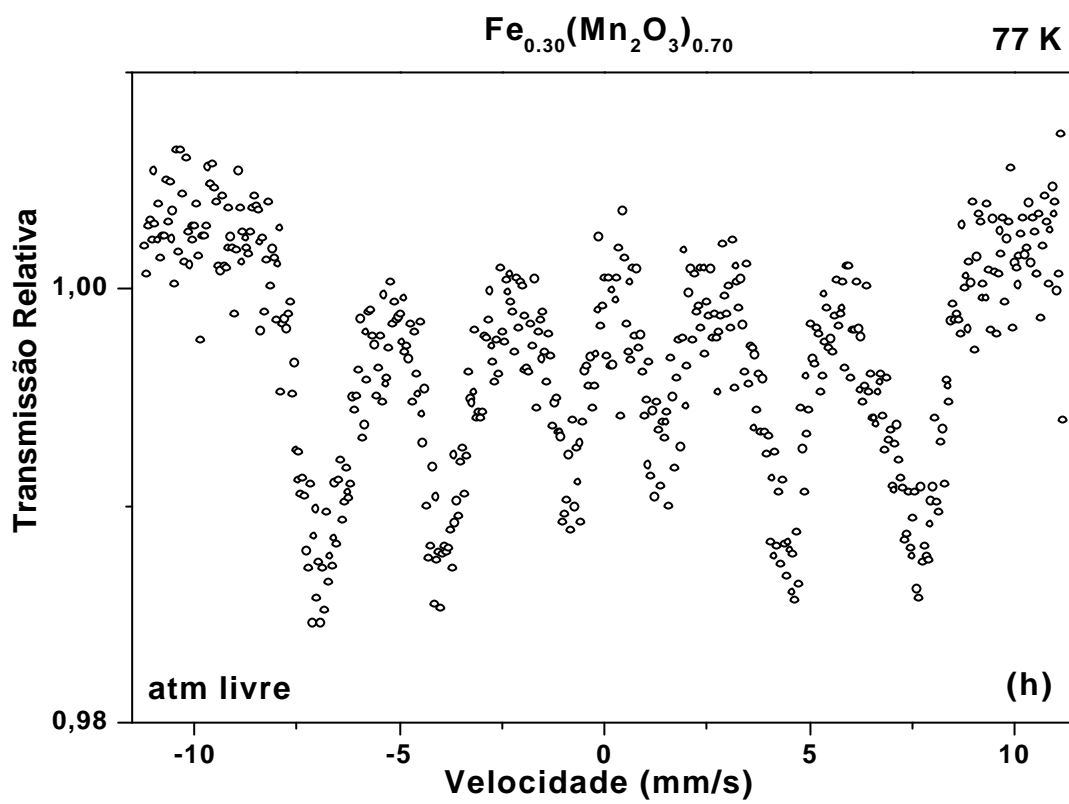


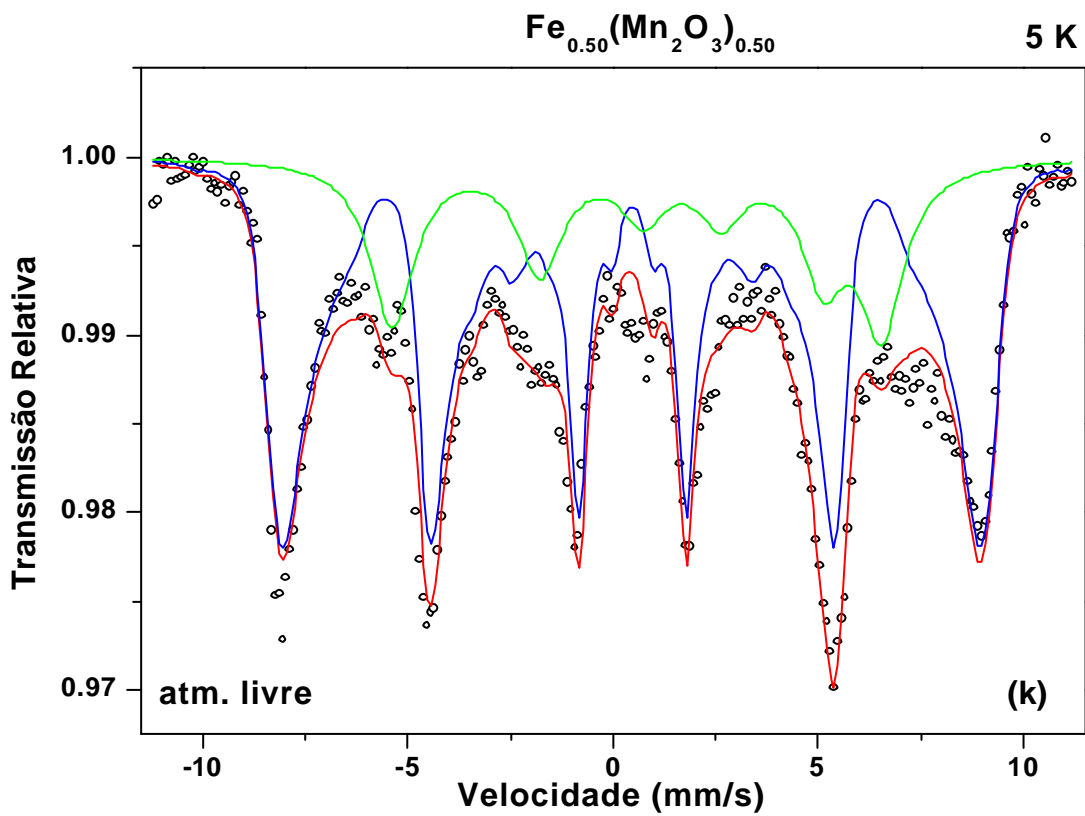
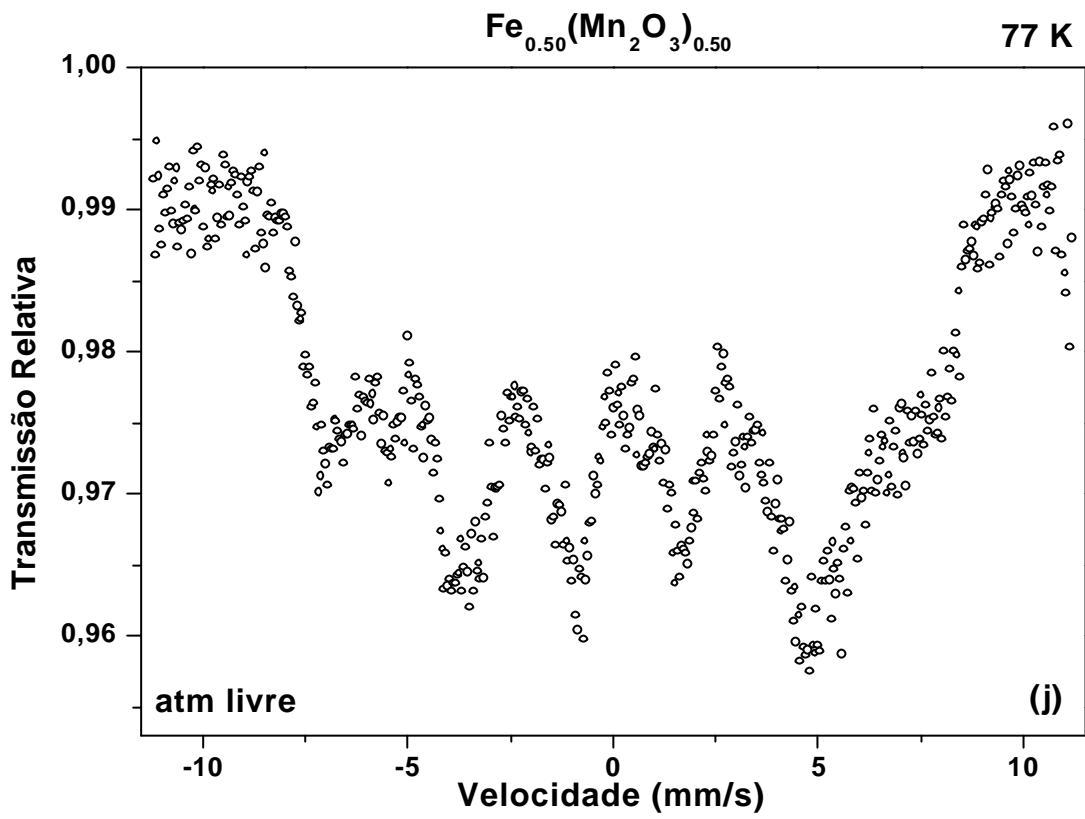




(Continuação da figura 5.2) Espectroscopia Mössbauer em baixas temperaturas







Amostra	Subspectro	$B_{hf}$ (T)	$d^a$ (mm/s)	QS (mm/s)	Área (%)	G (mm/s)
$Fe_{0.20}(Mn_2O_3)_{0.80}$	$Fe^{3+}$ dubleto (i)	-	0.38	1.37	54.1	0.44
	$Fe^{3+}$ dubleto (ii)	-	0.33	0.85	45.9	0.41
$Fe_{0.30}(Mn_2O_3)_{0.70}$	$Fe^{3+}$ dubleto (i)	-	0.36	1.31	53.8	0.51
	$Fe^{3+}$ dubleto (ii)	-	0.32	0.79	46.2	0.43
$Fe_{0.40}(Mn_2O_3)_{0.60}$	$Fe^{3+}$ dubleto (i)	-	0.33	1.22	53.1	0.61
	$Fe^{3+}$ dubleto (ii)	-	0.37	0.77	46.8	0.46
$Fe_{0.45}(Mn_2O_3)_{0.45}$	$Fe^{2+}$ dubleto (i)	-	1.05	1.13	38.07	0.46
	$Fe^{3+}$ dubleto (ii)	-	0.31	0.74	61.92	0.60
$Fe_{0.50}(Mn_2O_3)_{0.50}$	$Fe^{2+}$ dubleto (i)	-	0.96	1.13	47.7	0.71
	$Fe^{3+}$ dubleto (ii)	-	0.30	0.77	52.3	0.60
$Fe_{0.60}(Mn_2O_3)_{0.40}$	$Fe^{2+}$ dubleto (i)	-	1.08	1.06	83.3	0.61
	$Fe^{3+}$ dubleto (ii)	-	0.42	0.97	16.7	0.40
$Fe_{0.70}(Mn_2O_3)_{0.30}$	$Fe^{2+}$ dubleto (i)	-	1.02	1.14	58.0	0.60
	$Fe^{3+}$ dubleto (ii)	-	0.39	0.87	10.6	0.50
	Sexteto ( $\alpha$ -Fe)	32.9	0.0	0.0	31.2	0.60

**Tabela 5.2.1 : Parâmetros hiperfinos e áreas subspectrais para as amostras moídas em atmosfera livre.**

<sup>a</sup> Relativo ao  $\alpha$ -Fe;

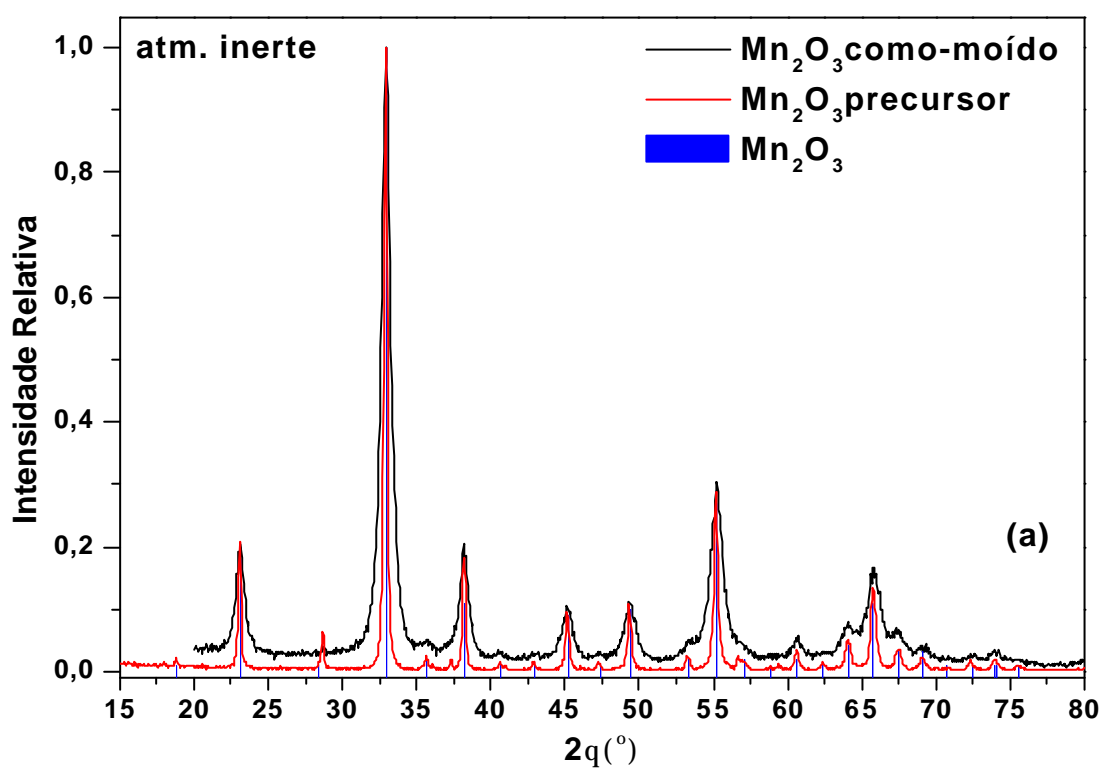


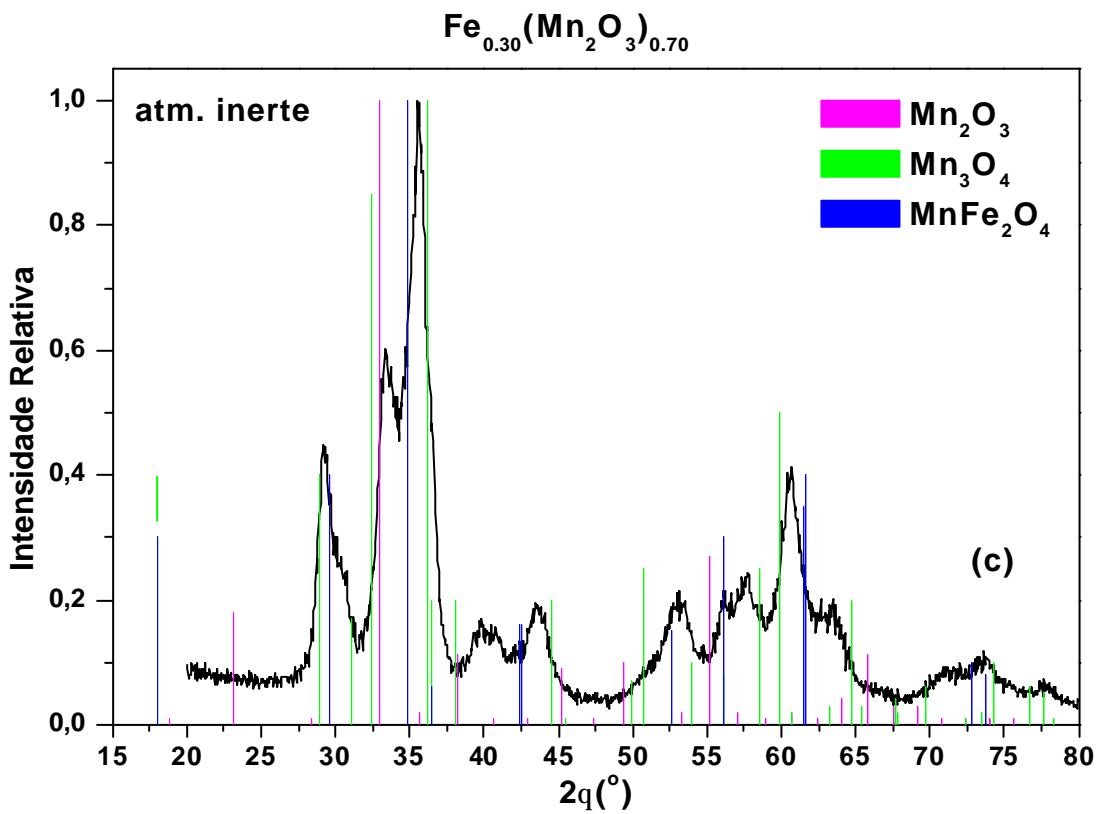
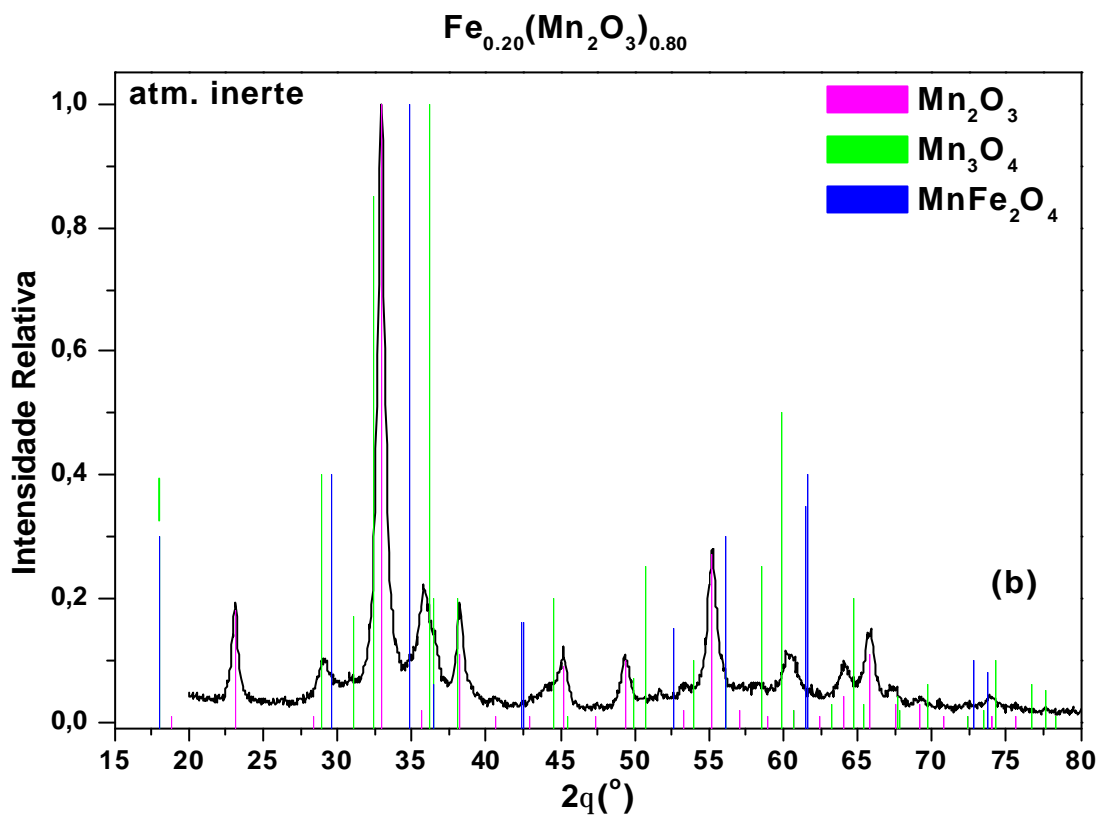
Amostra	Temperatura (K)	Subspectro	$B_{\text{hf}}$ (T)	$d^a$ (mm/s)	QS (mm/s)	G (mm/s)
$\text{Fe}_{0.30}(\text{Mn}_2\text{O}_3)_{0.70}$	5 K	Sexteto (i)	37.0	1.24	-1.09	0.46
		Sexteto Distr. (ii)	-	0.57	0.00	0.50
$\text{Fe}_{0.50}(\text{Mn}_2\text{O}_3)_{0.50}$	5 K	Sexteto (i)	51.6	0.46	0.22	1.30
		Sexteto Distr. (ii)	-	0.49	-0.25	0.39

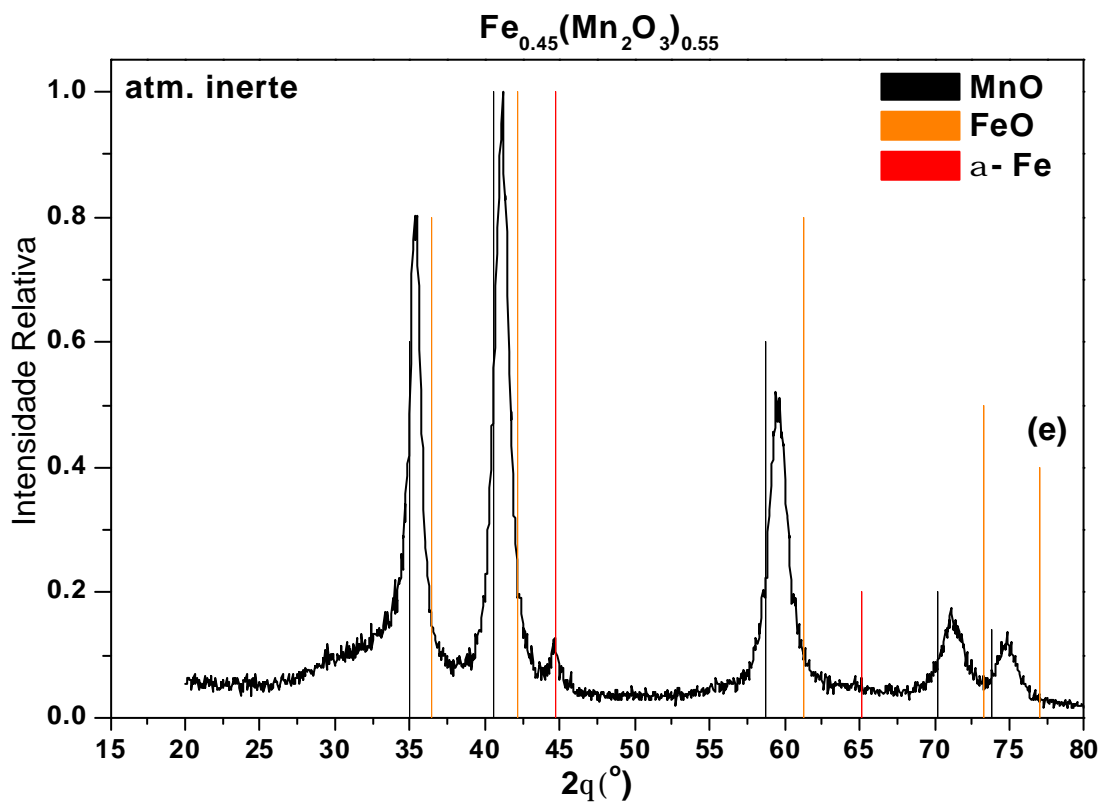
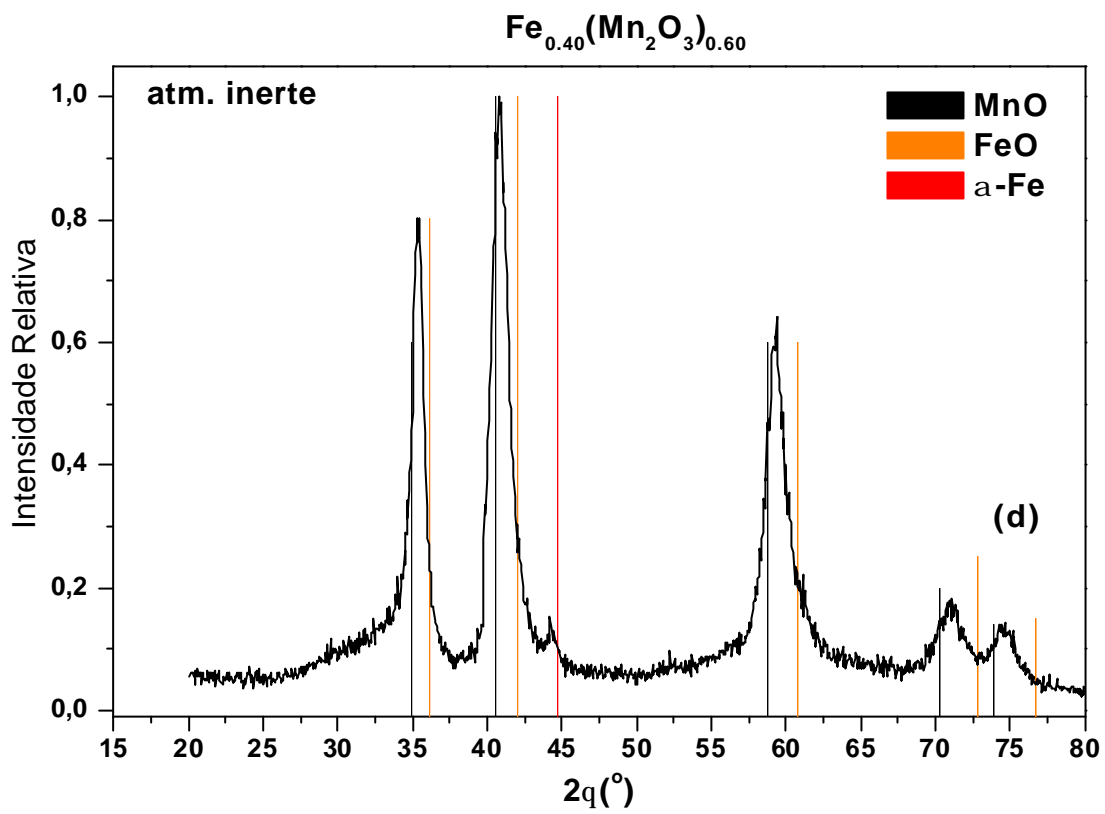
**Tabela 5.2.2 : Parâmetros hiperfinos das amostras moídas em atmosfera livre e medidas em baixa temperatura.**

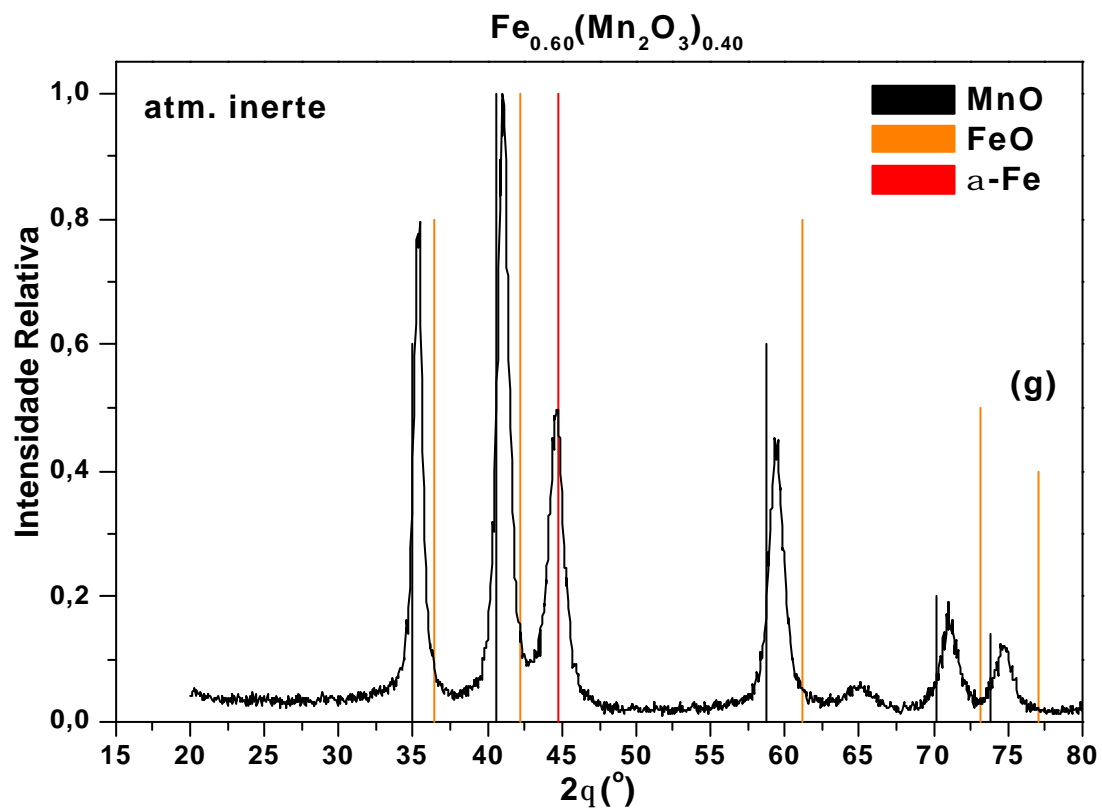
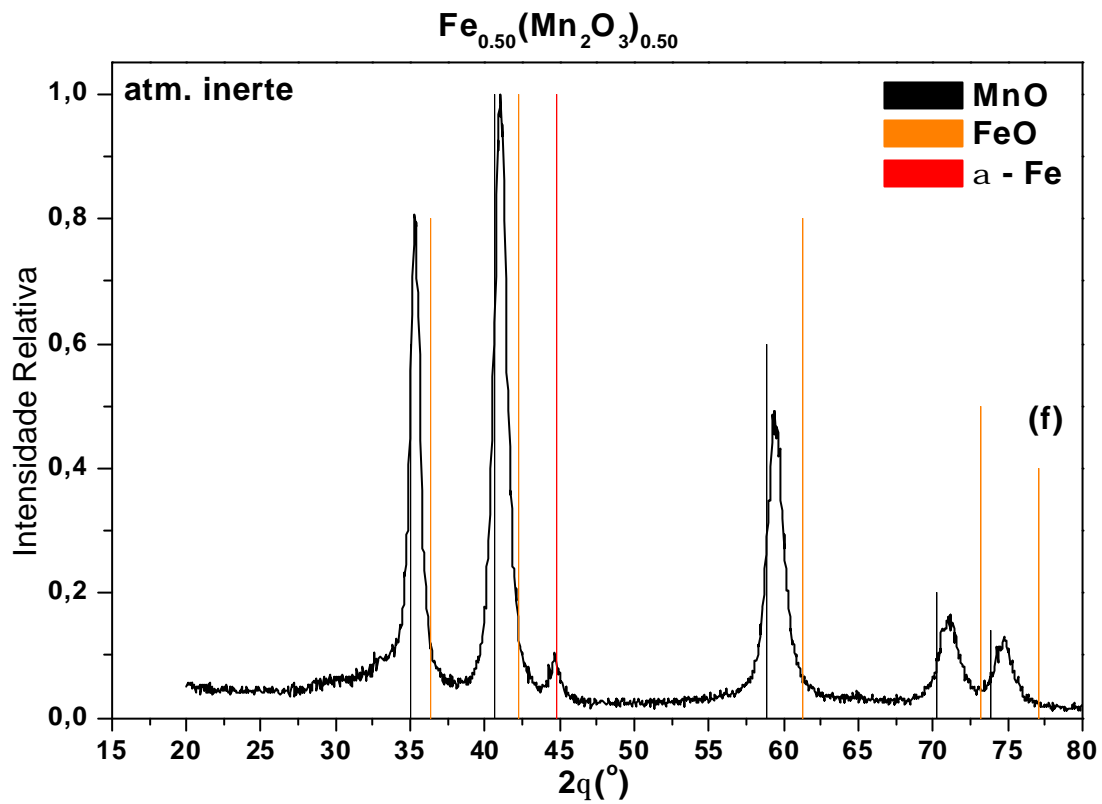
<sup>a</sup> Relativo ao  $\alpha$ -Fe;

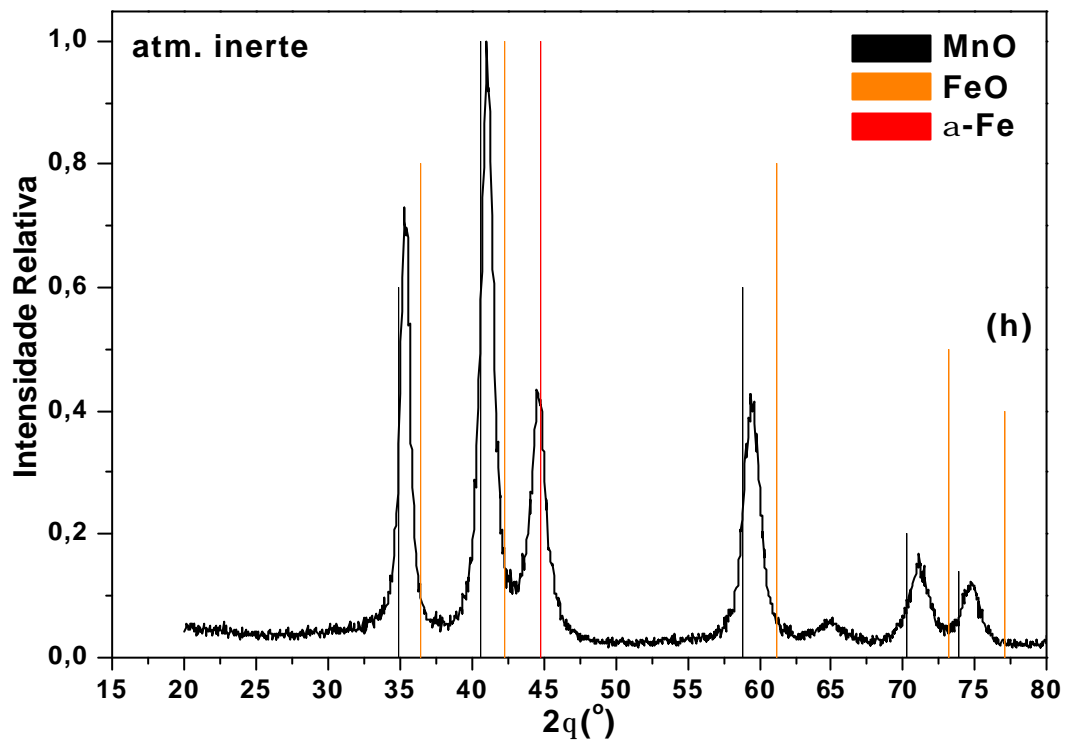
**Figuras 5.3: Difrátogramas das amostras  $\text{Fe}_x(\text{Mn}_2\text{O}_3)_{1-x}$  como-móidas em atmosfera inerte :  $x = 0$  (a),  $x = 0.20$  (b),  $x = 0.30$  (c),  $x = 0.40$  (d),  $x = 0.45$  (e),  $x = 0.50$  (f),  $x = 0.60$  (g) e  $x = 0.70$  (h).**



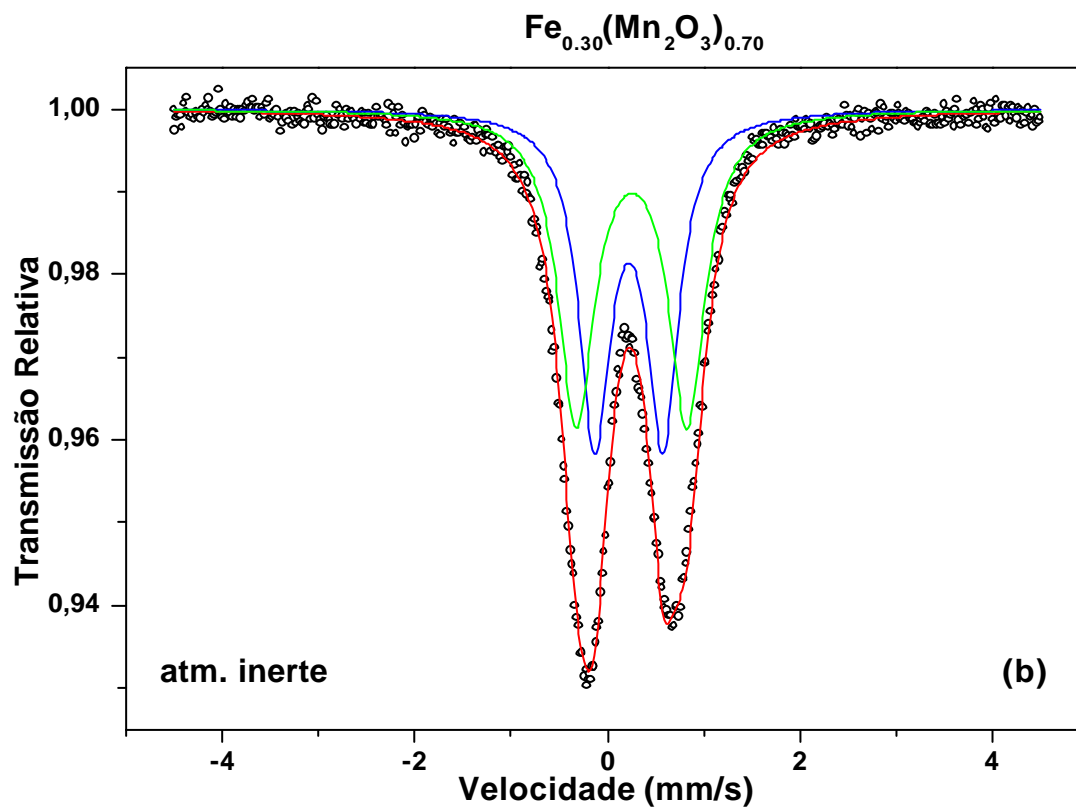
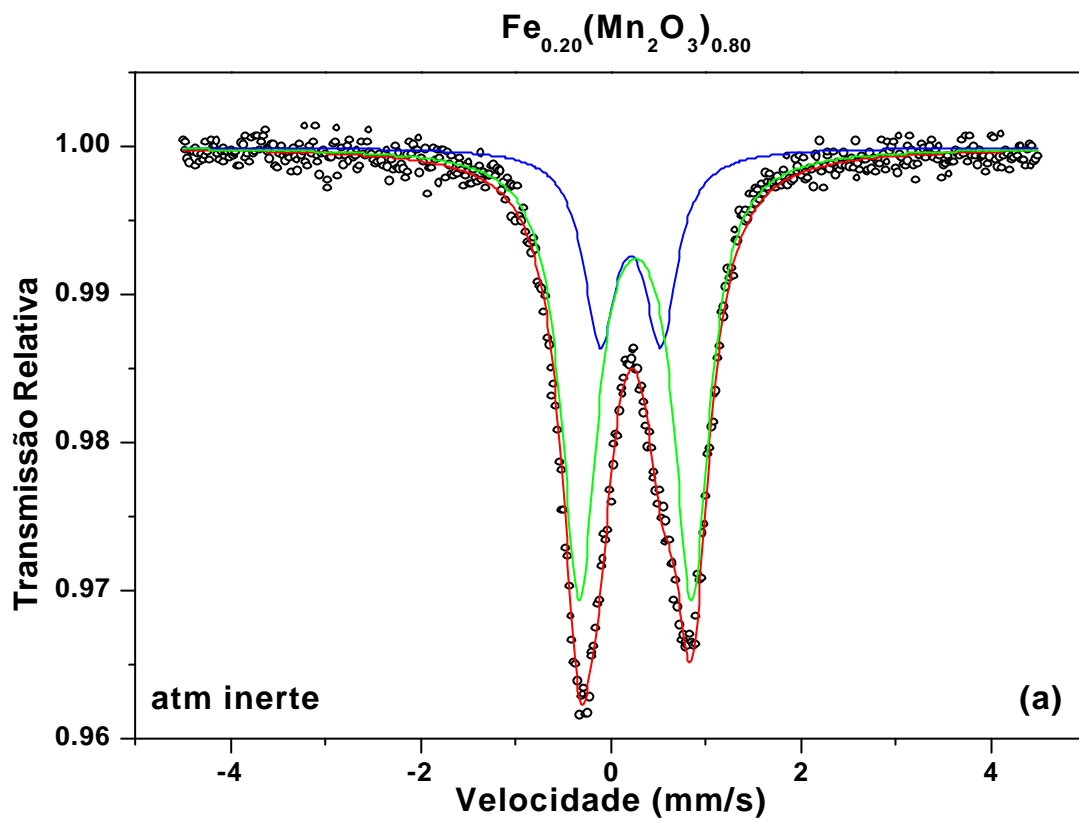


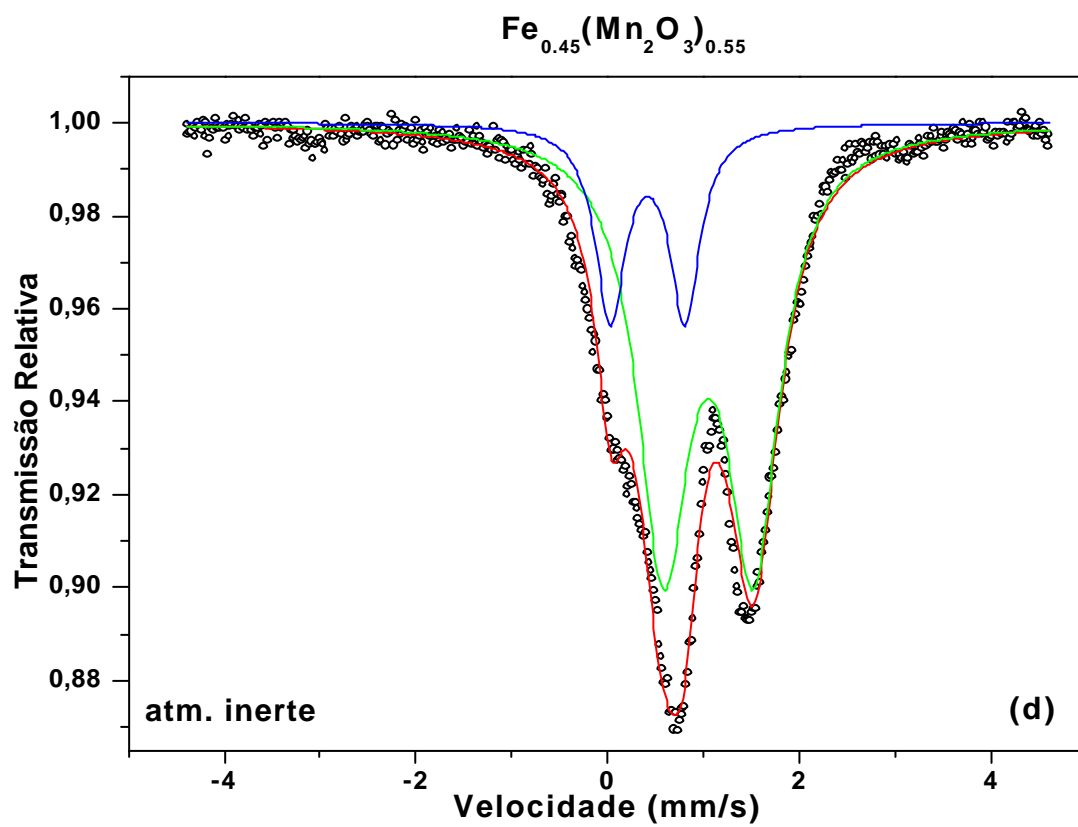
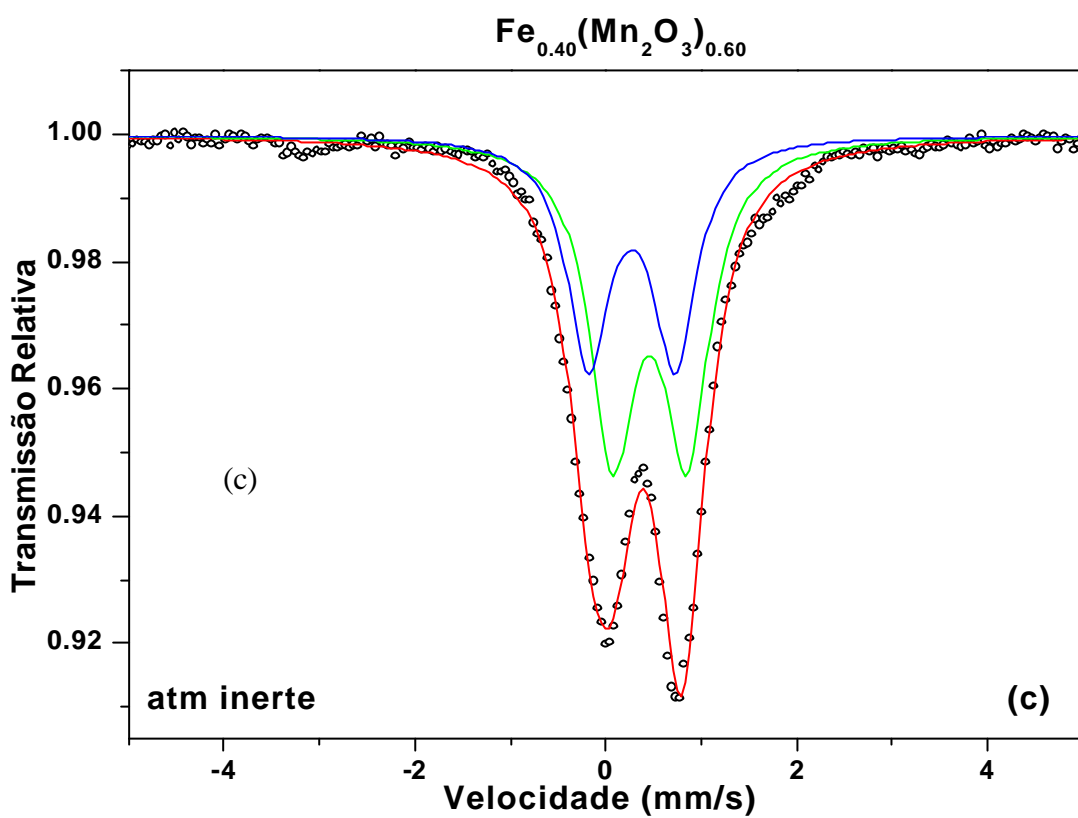




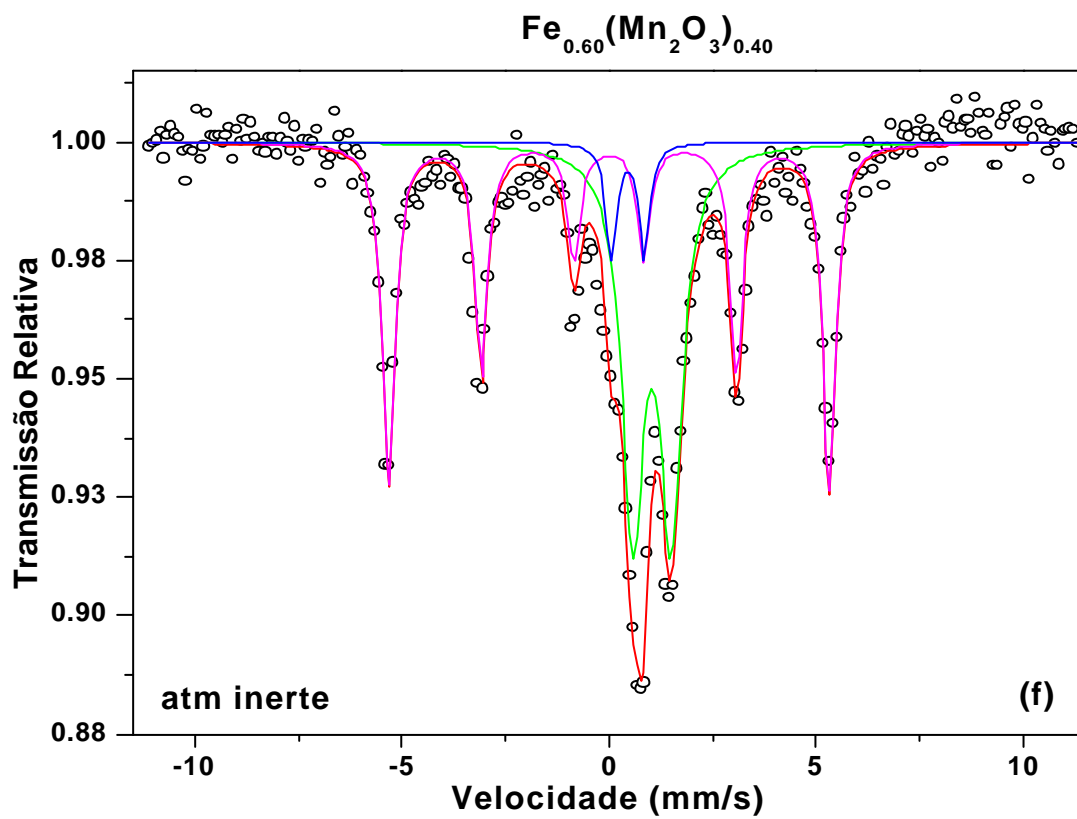
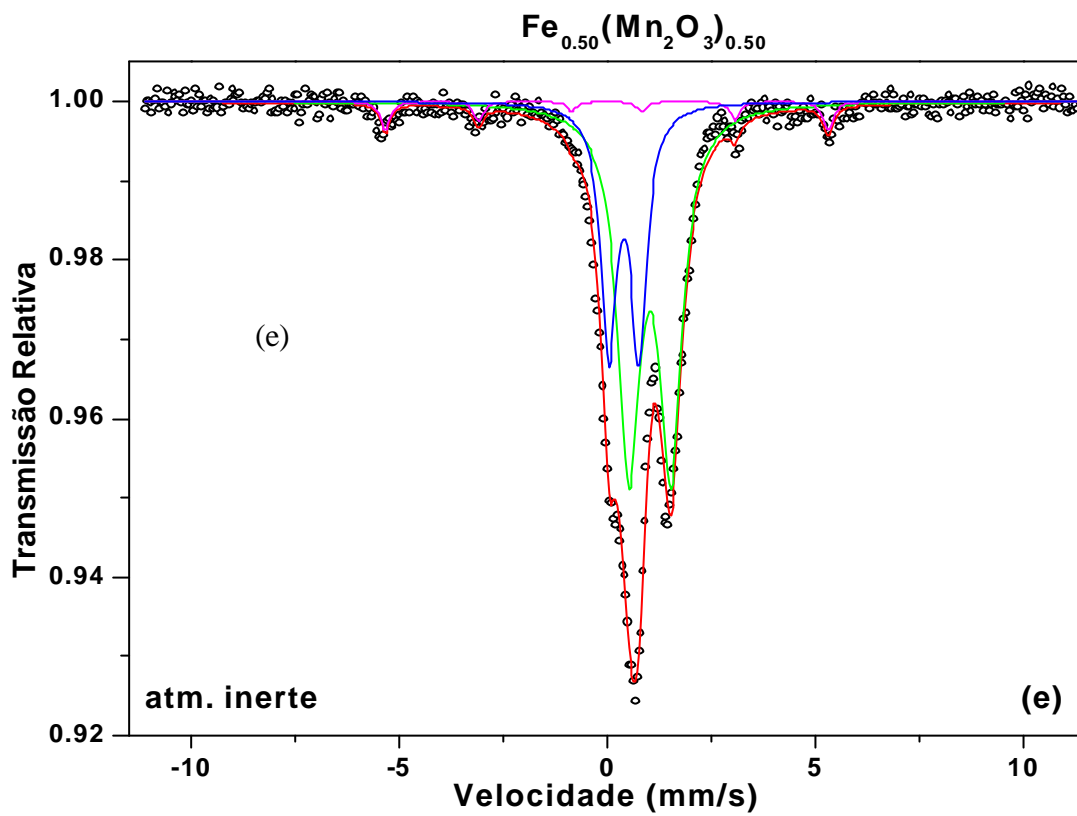


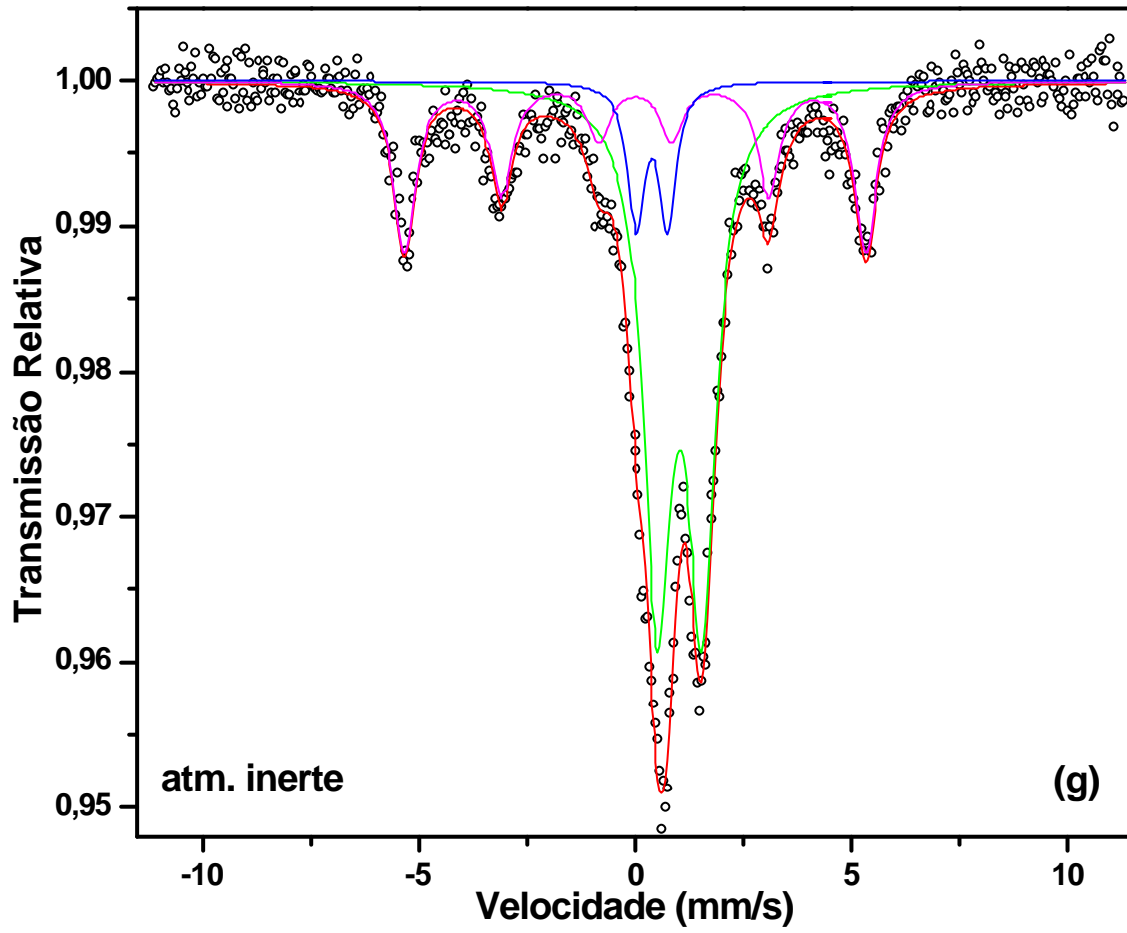
Figuras 5.4: Espectros Mössbauer para as amostras como-móidas em atmosfera inerte.











Amostra	Subspectro	$B_{hf}$ (T)	$d^a$ (mm/s)	QS (mm/s)	Área (%)	G (mm/s)
$Fe_{0.20}(Mn_2O_3)_{0.80}$	$Fe^{3+}$ dubleto (i)	-	0.31	0.64	29.1	0.42
	$Fe^{3+}$ dubleto (ii)	-	0.37	1.29	70.9	0.44
$Fe_{0.30}(Mn_2O_3)_{0.70}$	$Fe^{3+}$ dubleto (i)	-	0.33	0.70	47.5	0.39
	$Fe^{3+}$ dubleto (ii)	-	0.36	1.14	52.5	0.45
$Fe_{0.40}(Mn_2O_3)_{0.60}$	$Fe^{2+}$ dubleto (i)	-	0.78	1.00	55.0	0.50
	$Fe^{3+}$ dubleto (ii)	-	0.37	1.02	45.0	0.47
$Fe_{0.45}(Mn_2O_3)_{0.45}$	$Fe^{2+}$ dubleto (i)	-	1.05	0.94	79.0	0.46
	$Fe^{3+}$ dubleto (ii)	-	0.41	0.77	21.0	0.37
$Fe_{0.5}(Mn_2O_3)_{0.50}$	$Fe^{2+}$ dubleto (i)	-	1.03	1.00	64.5	0.65
	$Fe^{3+}$ dubleto (ii)	-	0.41	0.72	30.8	0.45
	Sexteto ( $\alpha$ - Fe)	32.9	0.0	0.0	4.6	0.30
$Fe_{0.6}(Mn_2O_3)_{0.40}$	$Fe^{2+}$ dubleto (i)	-	1.03	1.00	57.0	0.65
	$Fe^{3+}$ dubleto (ii)	-	0.40	0.72	8.6	0.45
	Sexteto ( $\alpha$ - Fe)	32.9	0.0	0.0	34.3	0.30
$Fe_{0.7}(Mn_2O_3)_{0.30}$	$Fe^{2+}$ dubleto (i)	-	1.01	1.15	58.1	0.55
	$Fe^{3+}$ dubleto (ii)	-	0.38	0.86	10.5	0.50
	Sexteto ( $\alpha$ - Fe)	32.9	0.0	0.0	31.2	0.60

**Tabela 5.4.1 : Parâmetros hiperfinos das amostras moídas em atmosfera inerte.**

<sup>a</sup> Relativo ao  $\alpha$ -Fe;

## Capítulo 6

### 6.1 Discussão: Amostras Como-Moídas em Atmosfera Livre

Na figura 5.1 foram dispostos os difratogramas das amostras como-moídas em atmosfera livre. O espectro do óxido de manganês original (figura 5.1-a), isto é, não processado (em vermelho), é apresentado superposto ao do composto resultante após 24 h de moagem (em preto). Neste difratograma, verifica-se um alargamento de picos o que, em alguma extensão, é esperado para um composto submetido à moagem de alta energia. No entanto, percebe-se que muitos dos picos têm posições inequivocamente diferentes do  $Mn_2O_3$  original (i.e., não moído), o que indica uma transformação estrutural induzida pela moagem.

Algumas hipóteses podem ser levantadas para explicar a transformação ocorrida como, por exemplo, a formação do óxido  $MnO_2$ , caso em que ocorreria uma oxidação do composto original, possibilitada pela presença de ar no vaso de moagem. A outra, seria a formação de  $MnO$ , no caso de uma redução mecanicamente induzida. Entretanto, não só não há evidências para estas possibilidades, segundo os dados constantes nas respectivas fichas do JCPDS (1997) como, também, esta última suposição torna-se paradoxal ao atentar-se para o fato de que, sendo moído em argônio (ver figura 5.2-a) o composto, tendo muito mais condições de ser reduzido, não o fez.

Como a transformação de fase em óxidos puros, induzida mecanicamente sem a participação de outro reagente, está reportada na literatura para determinados sesquióxidos, examina-se aqui esta possibilidade. Uma das possíveis transformações conduz uma amostra moída de uma fase  $\alpha$  para uma fase  $\gamma$ . São exemplos conhecidos os casos da hematita ( $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3 > \gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  (maghemita)) e da bismuta ( $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3 > \gamma\text{-Bi}_2\text{O}_3$ ) [4]. Aqui, também, parece plausível esta transformação, embora, não exista registro no JCPDS de um difratograma obtido para a fase  $\gamma\text{-Mn}_2\text{O}_3$ , de forma a permitir uma comparação direta. Mesmo uma busca através do WOS<sup>2</sup> não resulta em qualquer citação respectiva à fase  $\gamma\text{-Mn}_2\text{O}_3$ . Então, uma vez que esta fase não é citada na literatura, representou-se no difratograma as linhas da fase espinélio  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  que, à semelhança do que ocorre com outros sistemas óxidos, tais como o  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  ou o  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , pode apresentar espectro semelhante ao sesquióxido na fase  $\gamma$  (i.e.,  $\gamma\text{-Mn}_2\text{O}_3$ ) [38]. Assim, atribuiu-se este padrão a uma fase  $\gamma\text{-Mn}_2\text{O}_3$ , de formação mecanicamente induzida, e que está sendo pioneiramente observada. Para auxiliar na identificação da fase formada, também foram posicionadas linhas para o composto espinélio  $\text{MnFe}_2\text{O}_4$ .

Observa-se, nas figuras 5.1-b, 5.1-c e 5.1-d, que os difratogramas das amostras  $x = 0,20, 0,30$  e  $0,40$  refletem um cenário semelhante, entre si e ao anterior, embora tenha sido identificado para as menores concentrações a presença residual do composto  $\text{Mn}_2\text{O}_3$ , em adição a uma ou mais fases “tipo espinélio”. Na verdade, trata-

---

<sup>2</sup> Web of Science

se aqui de uma situação que há de ser muito complexa, onde fazem-se eventualmente presentes fases estruturalmente comparáveis à Hausmanita ( $\text{Mn}_3\text{O}_4$ ) ou à Ivaquita ( $\text{MnFe}_2\text{O}_4$ ).

É interessante notar que a adição minoritária de ferro ao óxido original (i.e., para  $x = 0,20$ ) permite a este último uma maior fração não-transformada. Assim, se a presença do ferro metálico como precursor inibe, por um lado, a transição do  $\alpha$ - $\text{Mn}_2\text{O}_3$  para a fase  $\gamma$ - $\text{Mn}_2\text{O}_3$ , por outro, como se vê pelos espectros Mössbauer (figura 5.2), deve permitir a formação de um espinélio misto. Também é interessante atentar que, para  $x = 0,30$ , o óxido original está virtualmente exaurido.

Portanto, a interpretação dos resultados indica que, nesta composição inicial nominal, a estrutura formada é a de um espinélio com concentração de ferro (ou manganês) variável em escala atômica, a qual será representada por  $\text{Mn}_{2+x}\text{Fe}_{1-x}\text{O}_4$ . A amostra, agora, possui a seguinte relação estequiométrica:  $\text{Fe}_{0,30}\text{Mn}_{1,40}\text{O}_{2,1}$  ou  $(\text{Fe}_{0,176}\text{Mn}_{0,824})_3\text{O}_{3,7}$ , sendo esta muito próxima da fórmula ideal do espinélio,  $(\text{Fe,Mn})_3\text{O}_4$ . Dito de outra forma, a razão  $\frac{\text{n}^\circ \text{ de átomos de metal}}{\text{n}^\circ \text{ de átomos de oxigênio}}$  se aproxima de  $\frac{3}{4}$ . Por isto, é plausível pensar tanto na reação de um espinélio com vacâncias de oxigênio como, também, que a atmosfera de moagem supra de maneira total ou parcial a defecção original em oxigênio.

Por outro lado, o difratograma da figura 5.1-e apresenta uma alteração radical com relação aos anteriores. Trata-se, na realidade, de um novo conjunto de picos que,

após inspeção, foi atribuído ao composto  $(\text{Mn}_{1-Y}\text{Fe}_Y)_{1-W}\text{O}$ , conhecido como manganowustita [22].

Seguindo esta tendência, os difratogramas representados nas figuras 5.1-f, 5.1-g, 5.1-h e 5.1-i que pertencem às amostras  $x = 0,50, 0,60, 0,65$  e  $0,70$  respectivamente, também mostram a ocorrência da fase manganowustita. Para identificá-la, utilizou-se as linhas da wustita e da manganosita. A presença de  $\alpha\text{-Fe}$  também é revelada em quase todos estes difratogramas. No entanto, na figura 5.1-g observa-se que o difratograma pertencente à amostra com formulação inicial  $\text{Fe}_{0,60}(\text{Mn}_2\text{O}_3)_{0,40}$  revela apenas a presença da fase manganowustita. Isto é, especialmente neste difratograma, pode-se observar que os precursores foram completamente exauridos para a formação da manganowustita.

Com a finalidade de estabelecer comparações com o parâmetro de rede de cada composto tipo-wustita aqui produzido determinou-se, por interpolação dos parâmetros de rede da wustita e da manganosita, os parâmetros de rede esperados para cada manganowustita “ideal”, de idêntica razão  $\frac{\text{átomos de Fe}}{\text{átomos de Mn}}$ . Para cálculo do parâmetro de rede experimental, foram utilizadas as posições angulares dos três picos mais intensos de cada amostra. Maior detalhamento para estes cálculos pode ser encontrado no apêndice A. Os valores obtidos para parâmetros de rede esperados e experimentais podem ser vistos na tabela 6.1.1. Uma comparação gráfica entre os valores experimentais e os valores esperados dos parâmetros de rede para a

manganowustita está mostrada na figura 6.1.1. No gráfico está disposta uma reta (em vermelho), obtida através dos valores de parâmetros de rede esperados.

X	Parâmetro de Rede Esperado	Parâmetro de Rede Experimental (atm livre)	Parâmetro de Rede Experimental (atm inerte)
0.40	4,4105	-	4,4077
0.45	4,4049	4,3977	4,3897
0.50	4,3999	4,3960	4,3989
0.60	4,3858	4,3931	4,3961
0.65	4,3785	4,3920	-
0.70	4,3705	4,3889	4,3997

Tabela 6.1.1: Resultados dos cálculos dos parâmetros de rede das manganowustitas.

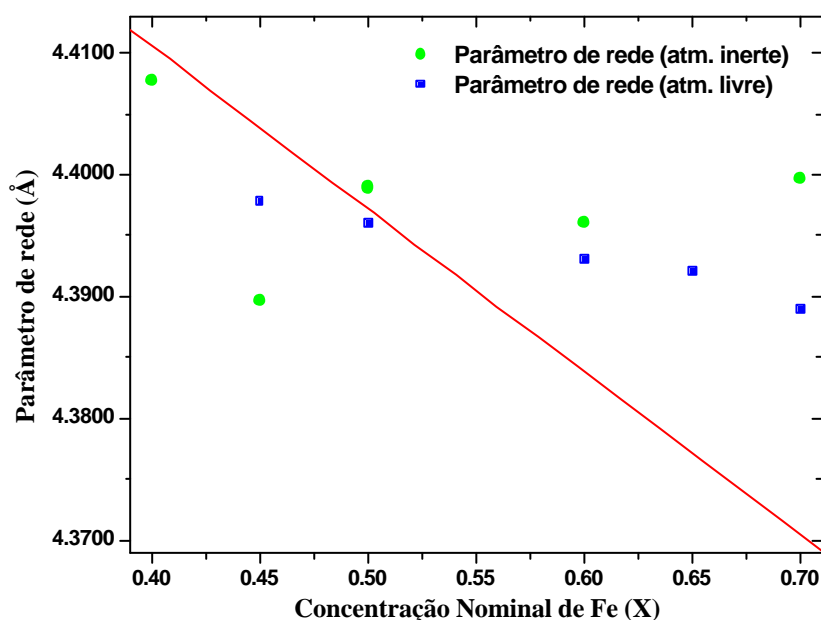


Figura 6.1.1: Parâmetros de rede das manganowustitas produzidas em atmosfera inerte e em atmosfera livre, como função da concentração inicial de ferro.



Analisando agora os resultados Mössbauer das amostras como-moídas em atmosfera livre, pode-se observar no espectro da figura 5.2-a a presença de dois subspectros, ambos correspondendo ao  $\text{Fe}^{3+}$ . Considerando que o difratograma respectivo a esta amostra indica a presença possível do espinélio de ferro-manganês ( $\text{MnFe}_2\text{O}_4$ ) e, como apontado na seção 2.1, que o cátion férrico pode ocupar os dois sítios que ocorrem no espinélio, entende-se que um dos dubletos corresponde ao íon que ocupa o sítio tetraedral e o outro dubleto representa o íon do sítio octaedral.

Os parâmetros hiperfinos desta amostra, bem como aqueles das outras amostras desta mesma série, são apresentados na Tabela 5.2.1.

Nas figuras 5.2-b, 5.2-c e 5.2-d pode-se verificar para as amostras com percentual inicial de ferro de 30%, 40% e 45%, a continuidade da presença de espinélio de ferro-manganês, com  $\text{Fe}^{3+}$  em ambos os sítios do composto. Além disso, segundo a literatura (ver seção 2.1), sabe-se que o cátion férrico pode ocupar os dois sítios A e B, que ocorrem no espinélio.

No entanto, para o espectro disposto na figura 5.2-d, que representa a amostra com  $x = 0.45$ , verifica-se um início de alteração no padrão espectral, que se torna significativa para  $x = 0.50$  com o surgimento de um dubleto  $\text{Fe}^{2+}$ , que se superpõe a um dubleto  $\text{Fe}^{3+}$ .

A valer os resultados de raios-X (Figs. 5.1-e e 5.1-i) dever-se-ia, mesmo, observar um dubleto  $\text{Fe}^{2+}$  para um composto que possui estrutura cristalina do tipo-wustita, neste caso a manganowustita e um dubleto  $\text{Fe}^{3+}$ , igualmente característico da fase, conforme observado por outros autores [22, 27].

Esta situação pode-se notar, repete-se para a amostra de formulação 60% de ferro (figura 5.2-f), onde percebe-se apenas a ocorrência dos dubletos  $\text{Fe}^{2+}$  e  $\text{Fe}^{3+}$  pertencentes a manganowustita, medida em uma velocidade máxima maior. Os valores dos parâmetros hiperfinos destas amostras mantiveram-se muito próximos entre si e são consistentes com aqueles constantes na literatura [22, 27].

No espectro exposto na figura 5.2-g ( $x = 0.70$ ), ainda verifica-se a presença dos subspectros respectivos a manganowustita, mas acompanhados de um sexteto do  $\alpha$ -Fe. Isto concorda com o evidenciado nos resultados de raios-X onde, para as amostras com concentração de ferro nominal maior que 60%, verifica-se significativa sobra de ferro metálico.

Para as amostras de concentração nominal inicial  $\text{Fe}_{0.30}(\text{Mn}_2\text{O}_3)_{0.70}$  e  $\text{Fe}_{0.50}(\text{Mn}_2\text{O}_3)_{0.50}$  foram realizadas, além de medidas de espectroscopia Mössbauer em temperatura ambiente, medidas em temperaturas de 77 K (nitrogênio líquido) e 5 K (hélio líquido). Nas figuras 5.2-h e 5.2-j, observa-se os espectros obtidos em temperatura de nitrogênio líquido para as amostras  $x = 0,30$  e  $x = 0,50$ , respectivamente. Conforme nota-se nesta temperatura, tanto o espinélio de ferro-manganês quanto a manganowustita já sofreram uma transição magnética pois, agora, revelam distribuições magnéticas.

Para o espinélio a transição prevista ocorreria em temperatura da ordem de 400 K, sendo que este passaria a ter um ordenamento ferrimagnético [34]. E para os compostos tipo wustita, FeO e MnO, em 210 K [16] e 208 [22], respectivamente, ocorre uma transição para um ordenamento antiferromagnético, conforme seção 2.2.

No espectro obtido em temperatura de hélio líquido para a amostra  $x = 0.30$ , (figura 5.2-i) revela-se, mais uma vez, a presença de dois sítios. Usualmente, em espinélios o maior campo hiperfino é atribuído ao ferro no sítio tetraedral, de forma que o sexteto 1, como denominado na tabela 5.2.1, é atribuído a esse sítio e o sexteto 2 ao sítio octaedral. Para o espectro da figura 5.2-k, que pertence a amostra  $x = 0.50$ , observa-se uma distribuição no campo hiperfino e um sítio discreto, os parâmetros hiperfinos também estão dispostos na tabela 5.2.1.

## 6.2 Discussão: Amostras Como-Moídas em Atmosfera Inerte

Na figura 5.3-a apresenta-se, superpostos, os difratogramas do óxido de manganês original (i.e., não-moído) e após 24 h de moagem. Para a amostra moída, verifica-se o alargamento dos picos, conforme esperado para o espectro de um composto submetido a processamento mecânico. Inobstante verifique-se que, diferentemente do que ocorre quando a amostra é moída em atmosfera livre, não há evidências para uma transição  $\alpha \rightarrow \gamma$  (ver discussão anterior). Cabe, então, entender o porquê da diferença entre resultados obtidos com o mesmo tipo de amostra, embora processadas em atmosferas diferentes. Uma das razões pode ser a própria presença do oxigênio que, incorporado à amostra, estabilizaria a fase  $\gamma$ . A outra seria uma possível agregação de ferro, introduzido no sistema por contaminação no processo de moagem e que, embora mínima, também poderia estabilizar a fase  $\gamma$ . Esta última pode ser descartada tendo-se em vista que caracterizações Mössbauer em ambas as amostras com  $x = 0$  evidenciaram quantidades irrisórias de ferro contaminante, insuficiente sob qualquer estimativa para fazer reagir completamente qualquer amostra. Desta forma, entende-se que é mesmo o oxigênio incorporado da atmosfera de moagem, o elemento que permite a transição estrutural da amostra para a fase  $\gamma$ .

Observa-se na figura 5.3-b que, para a amostra com fórmula nominal  $\text{Fe}_{0.20}(\text{Mn}_2\text{O}_3)_{0.80}$ , os picos mais intensos foram identificados como pertencentes à fase  $\text{Mn}_2\text{O}_3$ . No entanto, aparecem picos menores adicionais que, com base na mesma argumentação apresentada para a amostra de igual concentração processada em

atmosfera livre, devem pertencer ao composto ( $\text{Mn}_{2+z}\text{Fe}_{1-z}\text{O}_4$ ). A diferença é que, aqui, a formação da fase espinélio ocorre em menor quantidade, talvez por haver pouco ou nenhum oxigênio gasoso disponível para a reação.

Já a amostra com  $x = 0.30$  (figura 5.3-c), basicamente reproduz aquela da figura 5.1-c, tendo apenas linhas mais alargadas como elemento diferenciador. Como antes, indica-se as posições dos picos referentes aos planos de reflexão das fases  $\text{Mn}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MnFe}_2\text{O}_4$  e  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  para melhor caracterizar a constituição cristalina da amostra. Também é aqui nesta concentração, que se verifica a virtual exaustão do óxido original  $\text{Mn}_2\text{O}_3$ .

Na seqüência, o difratograma obtido da amostra  $\text{Fe}_{0.40}(\text{Mn}_2\text{O}_3)_{0.60}$  (figura 5.3-d), revela, como ocorrido para  $x \geq 0.45$  na série moída em atmosfera livre, a formação da manganowustita, com sobra de ferro em quantidade residual. A forma antecipada como reage a wustita, quando comparado à série moída no ar, deve-se à ausência de oxigênio na atmosfera de moagem, o que possibilita que o sistema atinja mais rapidamente a razão  $\frac{\text{Metal}}{\text{Oxigênio}}$  necessária à estabilização da manganowustita.

Pode-se ver nesta figura, através das posições das linhas da manganosita e da wustita, como na outra série, que a manganowustita apresenta maior quantidade relativa de manganês sobre o ferro, já que os picos experimentais daquela estão mais próximos das posições referentes ao  $\text{MnO}$ . Este resultado reproduz-se qualitativamente até  $x = 0.50$ .

A partir de  $x = 0.60$ , conforme as figuras 5.3-g e 5.3-h, além da fase manganowustita pode ser observada a ocorrência massiva de  $\alpha$ -Fe presente após a moagem, sugerindo que o limite de utilização do ferro para formação da manganowustita fica mesmo em torno de  $x = 0.50$ . Isto equivaleria a um composto com fórmula  $(\text{Fe}_{0.47}, \text{Mn}_{0.53})_{1-w}\text{O}$ .

Os resultados de espectros Mössbauer das amostras como-moídas em atmosfera inerte (argônio) são apresentados na figura 5.4 das amostras  $x=0.20$  e  $x=0.30$ , e pelos parâmetros hiperfinos constantes à tabela 5.4.1, percebe-se a presença de subspectros, correspondentes ao íon  $\text{Fe}^{3+}$ . Conectando estes resultados com os respectivos difratogramas de raios-X conclui-se que, como na série anterior, evidenciam ferro tri-valente do espinélio de ferro-mangânês ( $\text{MnFe}_2\text{O}_4$ ). Da mesma forma que antes, deve ser entendido que um dos dubletos corresponde ao íon que ocupa o sítio tetraedral e o outro dubleto representa o íon do sítio octaedral.

O aumento com  $x$  da área subspectral referente ao sítio de menor desdobramento quadrupolar mostra que, para menores teores de ferro, este prefere ocupar o sítio octaedral mas, com o aumento da disponibilidade, cresce a população do sítio tetraedral. Isto também foi observado nas amostras moídas em atmosfera livre.

Nas figuras 5.4-c e 5.4-d, estão representados os espectros referentes às amostras com concentração nominal de ferro  $x = 0.40$  e  $x = 0.45$ , respectivamente. Em ambas pode-se observar a ocorrência de dois novos subspectros, sendo um deles um dubleto referente ao íon  $\text{Fe}^{2+}$  e, o outro, um dubleto de um ferro trivalente. A

julgar pelos difratogramas de raios-X destas amostras, verifica-se que, novamente, foi formado um composto com estrutura cristalina do tipo wustita.

Difratometria de raios-X e espectroscopia Mössbauer revelam, assim, que o intervalo  $\Delta X$ , de composição inicial para o qual a amostra reage “completamente” em manganowustita, é afetado pela atmosfera de moagem.

Para os espectros expostos nas figuras 5.4-e, 5.4-f e 5.4-g observa-se, finalmente, a formação de um padrão onde existe a presença dos subspectros correspondentes ao composto manganowustita e um sexteto característico do  $\alpha$ -Fe que sobra da reação mecânica.

## Capítulo 7

### CONCLUSÕES

1. Qualquer que seja a proporção entre os precursores, a moagem mecânica de alta energia reduz o tamanho de partícula dos mesmos, além de sintetizar compostos com tamanho de grão igualmente pequeno, independentemente da atmosfera de moagem;
2. Quando conduzido em atmosfera livre, o processo de moagem de alta-energia induz mecanicamente o sesquióxido  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  a uma transformação estrutural do tipo  $\alpha \rightarrow \gamma$ ;
3. Para amostras com baixas concentrações nominais iniciais de ferro, isto é, para  $0.20 \leq X < 0.45$  e  $0.20 \leq X < 0.40$  forma-se por mecanossíntese o espinélio  $\text{Mn}_{2+Z}\text{Fe}_{1-Z}\text{O}_4$ , [onde  $0.13 < Z \leq 0.67$  e  $0.25 < Z \leq 0.67$ ] para processamentos efetuados nas atmosferas livre e inerte, respectivamente;
4. Para amostras com concentrações nominais iniciais de ferro intermediárias ou acima, ou seja, quando  $X > 0.45$  e  $X > 0.40$ , ocorre a síntese mecânica do composto manganowustita  $(\text{Fe}_{1-Y}\text{Mn}_Y)_{1-W}\text{O}$ , [onde  $0.06 < W \leq 0.17$  e  $0.11 \leq W \leq$



0.60], para processamentos conduzidos em atmosfera livre e inerte, respectivamente;

5. Ao exceder certos valores para as concentrações iniciais de ferro, isto é, para  $X \geq 0.65$  e  $X \geq 0.70$ , ocorre substancial sobra de ferro metálico após o processamento mecânico, em atmosfera livre e inerte, respectivamente, indicando que a formação de manganowustita entrou em regime de saturação, ou seja, a razão  $\frac{\text{n}^\circ \text{ de átomos de Metal}}{\text{n}^\circ \text{ de átomos de Oxigênio}}$  atingiu o limiar possibilitado por 24 h de moagem.

## APÊNDICE A

Conforme antecipado na seção de discussões sobre os difratogramas raios-X de amostras como-moídas em atmosfera livre, neste apêndice estão detalhados os cálculos para obtenção dos parâmetros de rede das mangano-wustitas formadas através da moagem mecânica de alta energia.

Para tanto, consideramos a lei de Bragg:

$$l = 2d \sin \theta ,$$

onde, uma vez que a rede é cúbica,

$$d = \frac{a}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}} ,$$

e (h, k, l) são os índices de Miller e  $a$  é o parâmetro de rede. Assim, chegou-se em:

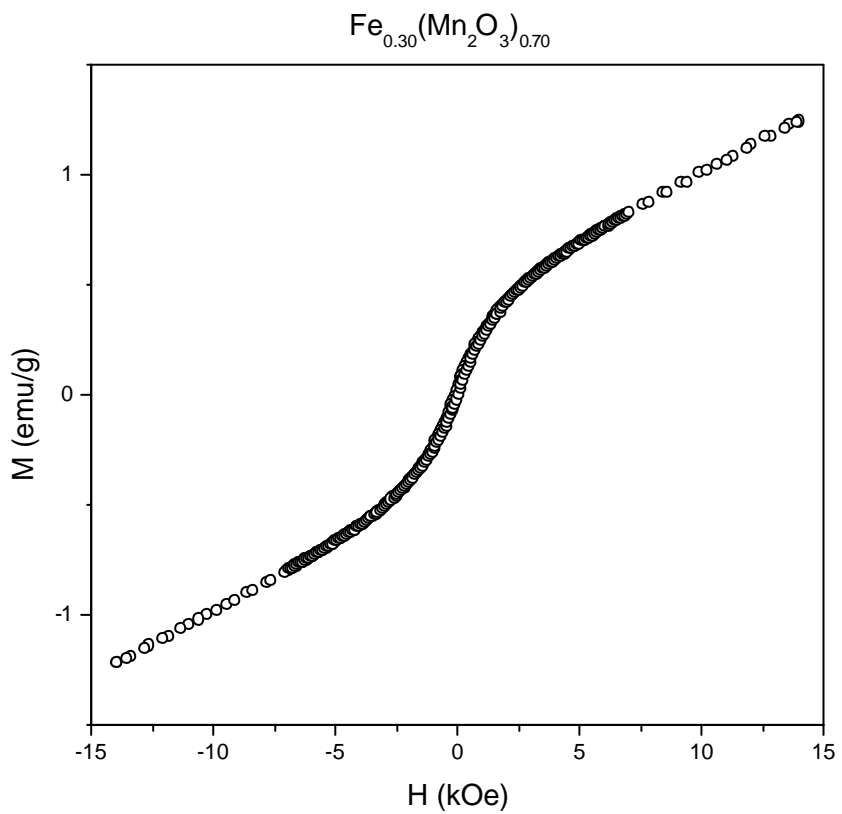
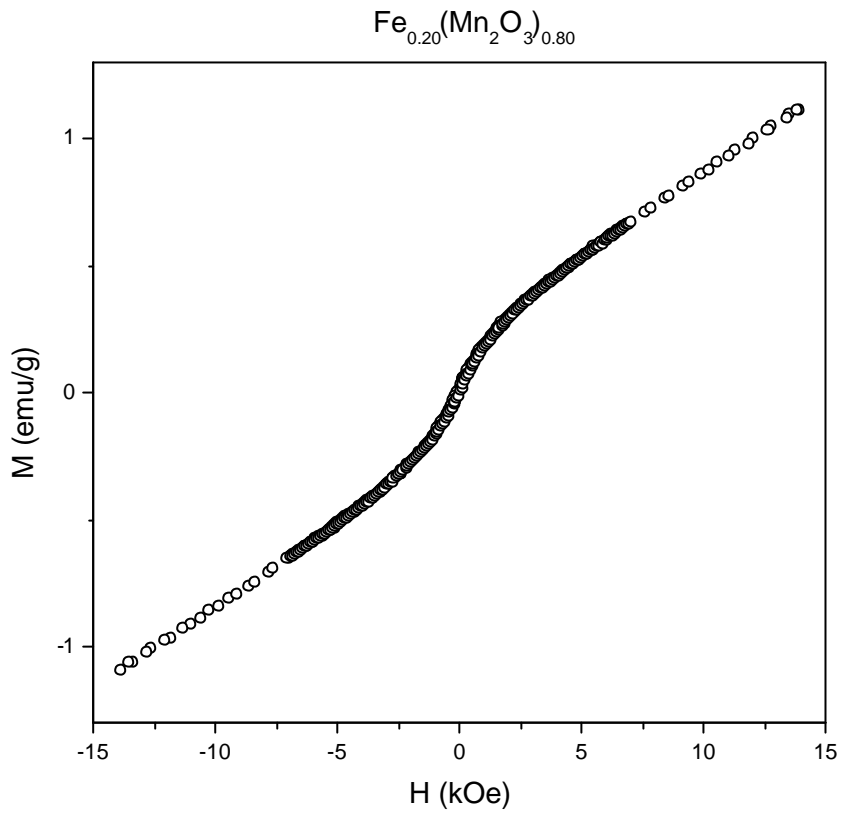
$$\frac{l \sqrt{h^2 + k^2 + l^2}}{2 \sin \theta} = a .$$

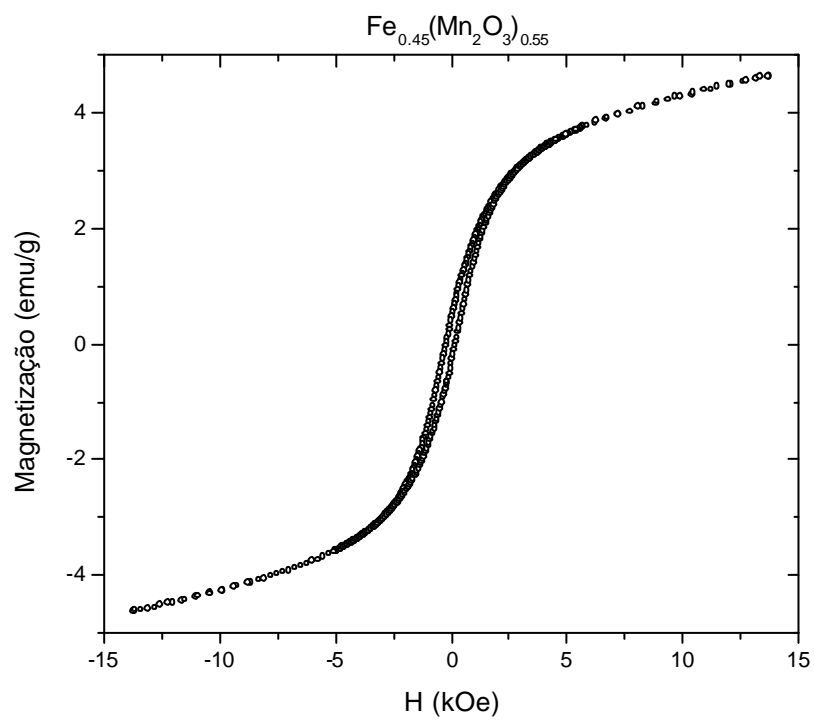
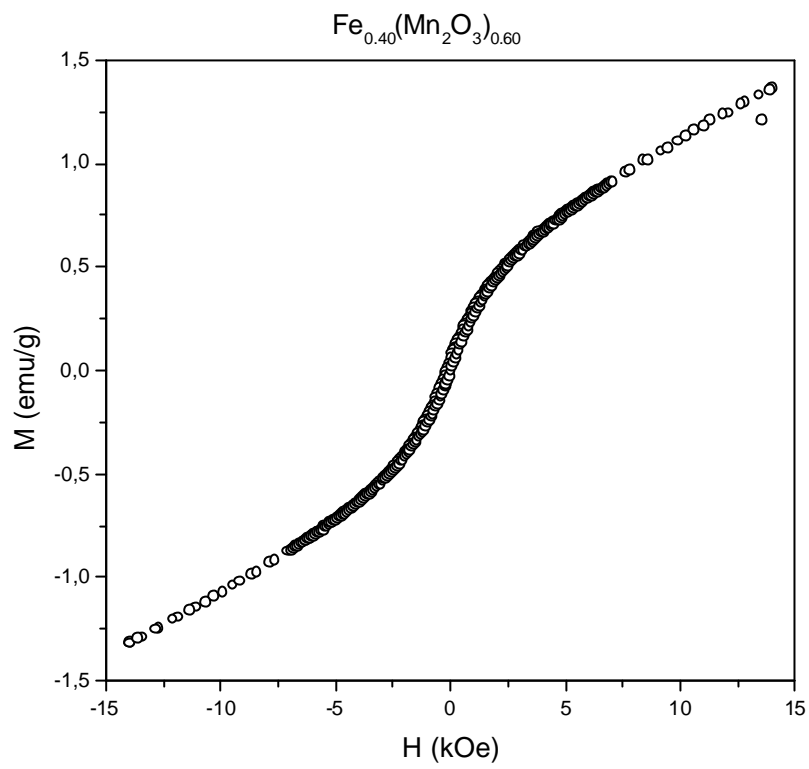
Foram, então, tomados os (h, k, l) para os três picos mais intensos (i.e., 111, 200 e 220) e os respectivos  $\theta$ 's experimentais, para obtenção de três parâmetros de rede calculados  $a_1$ ,  $a_2$  e  $a_3$ . Ao fim, tomou-se a média aritmética:

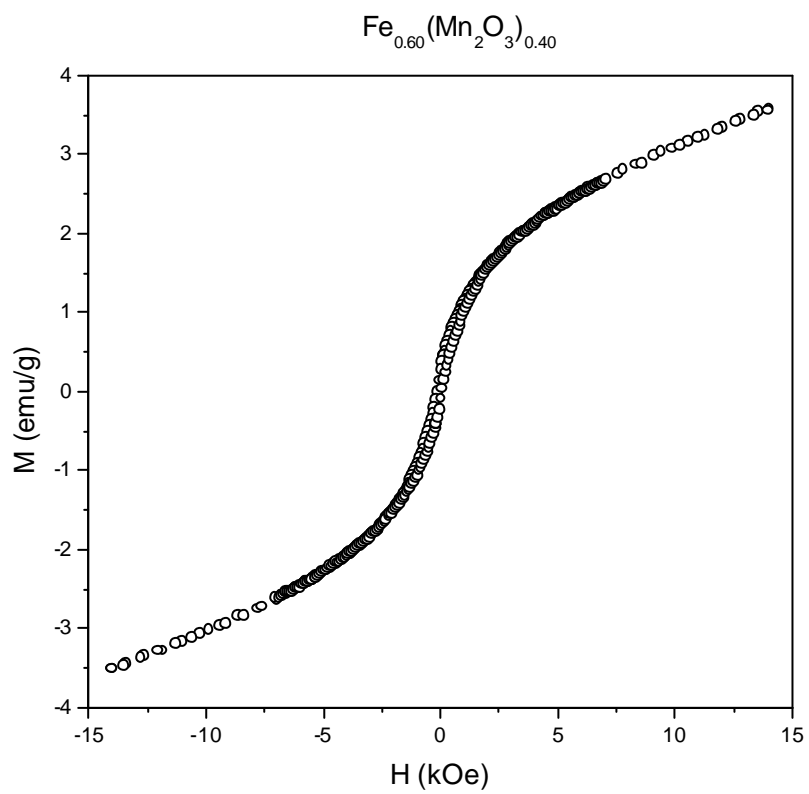
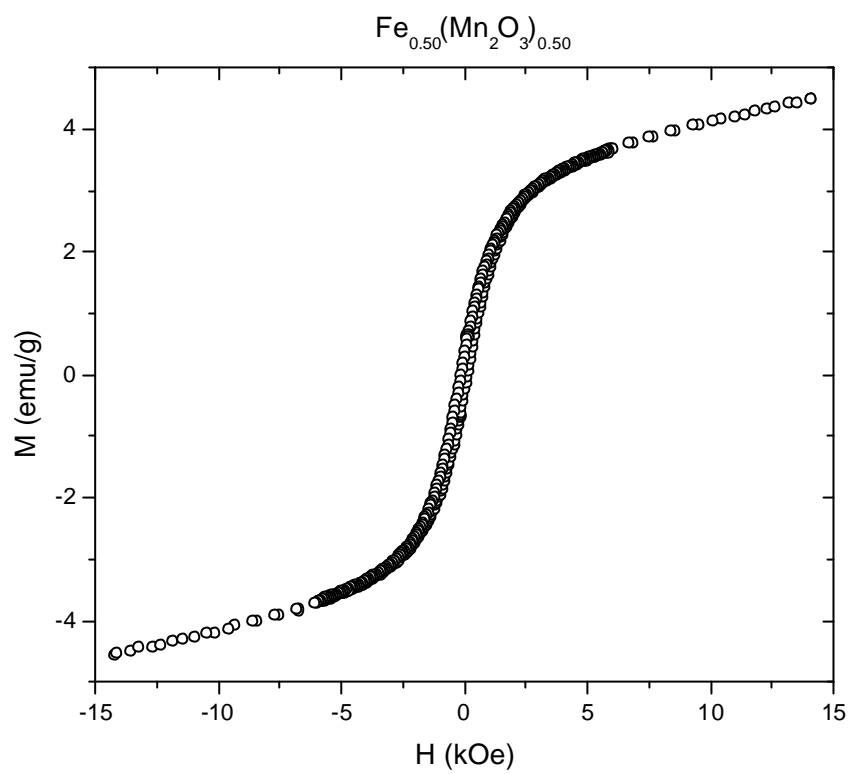
$$a = \frac{a_1 + a_2 + a_3}{3} .$$

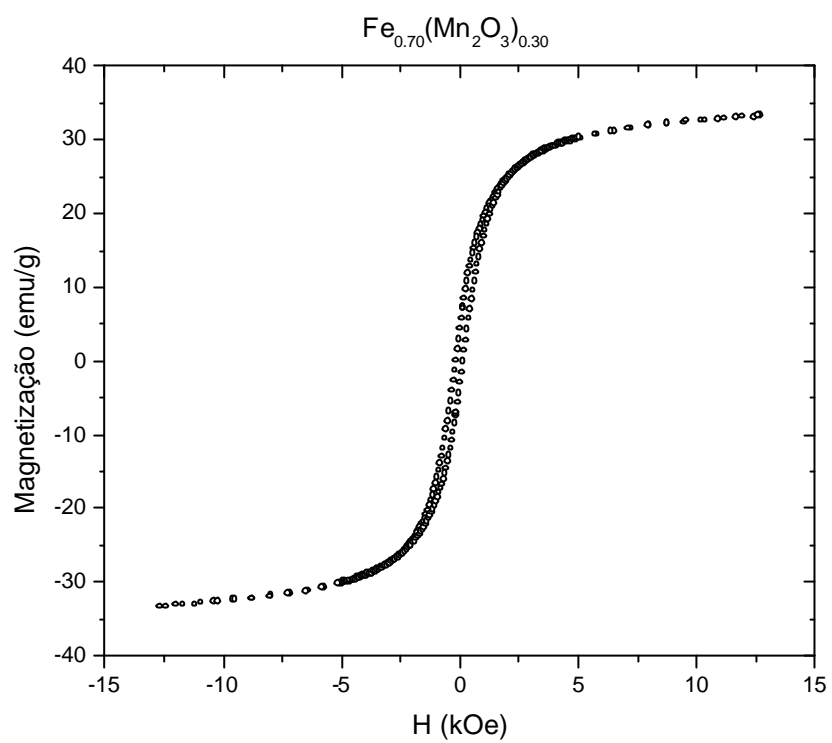
## APÊNDICE B

Medidas de magnetização das amostras como-moídas em atmosfera livre.

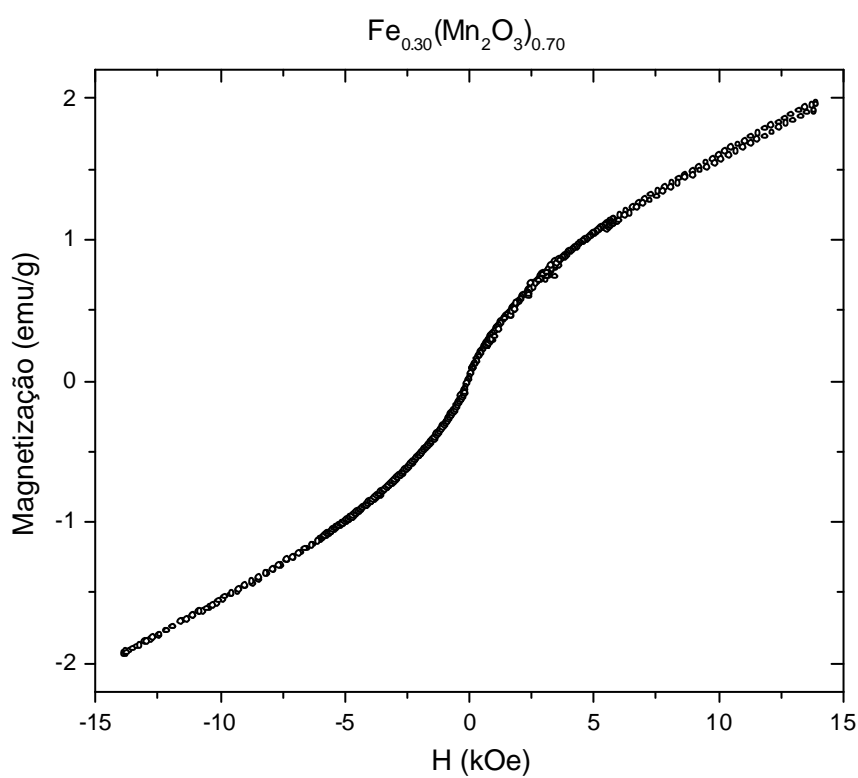
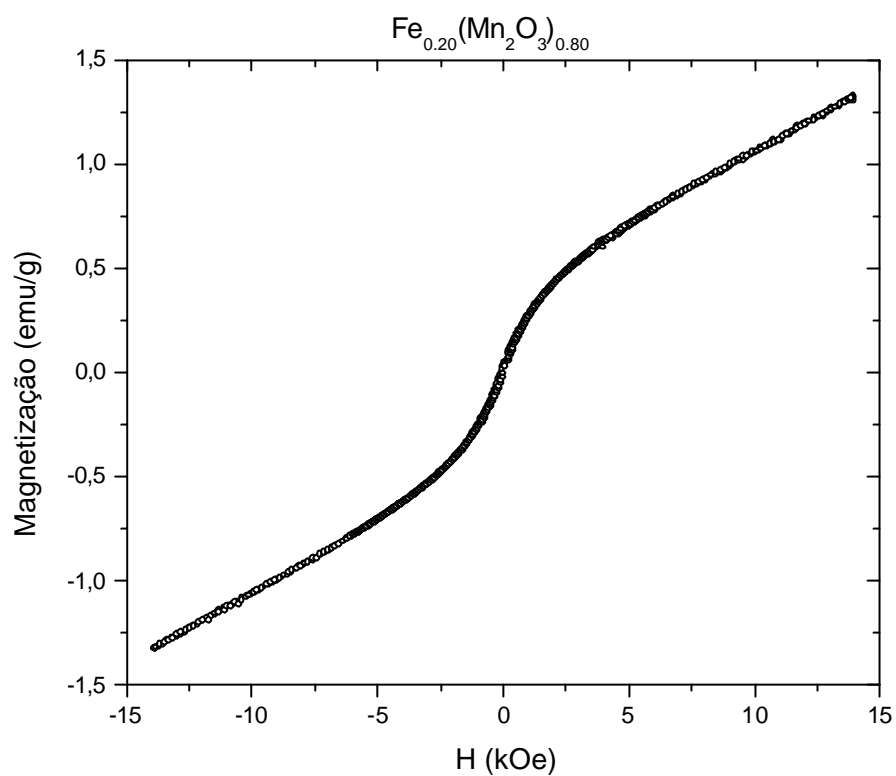


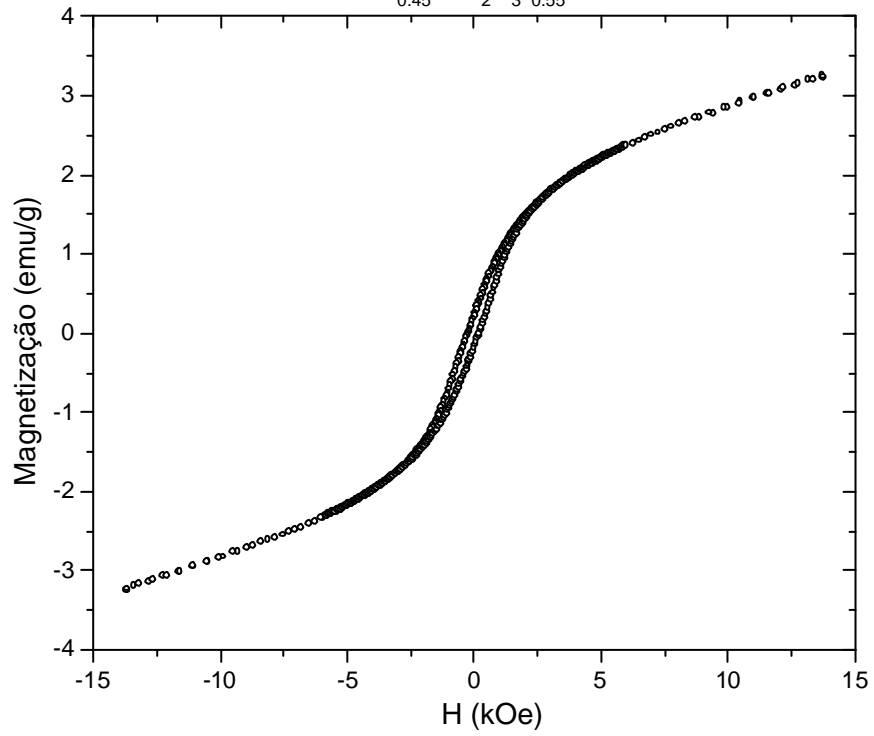
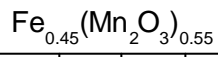
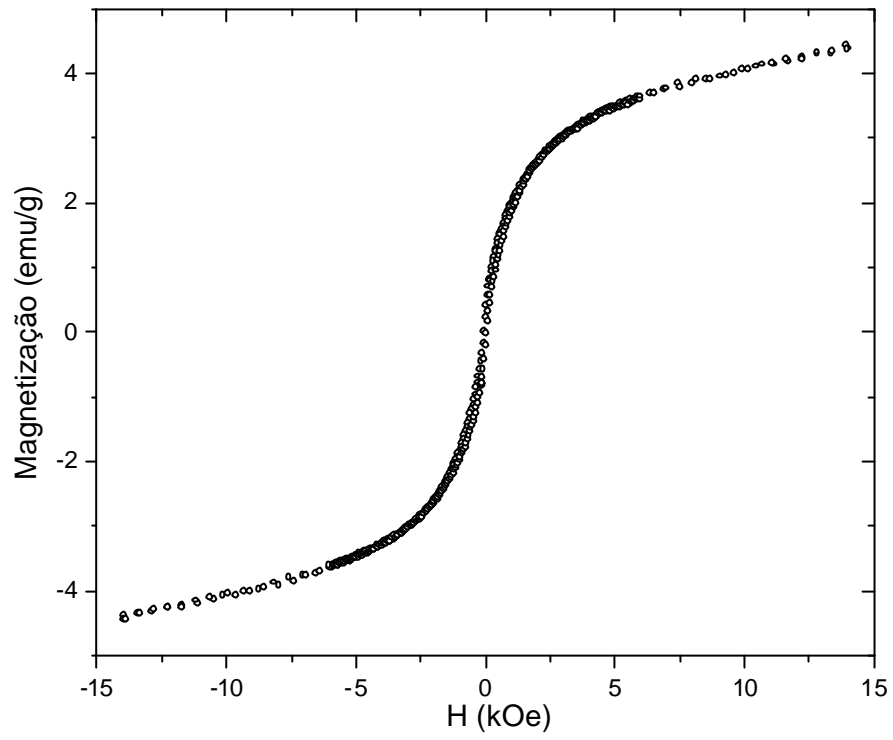
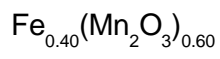




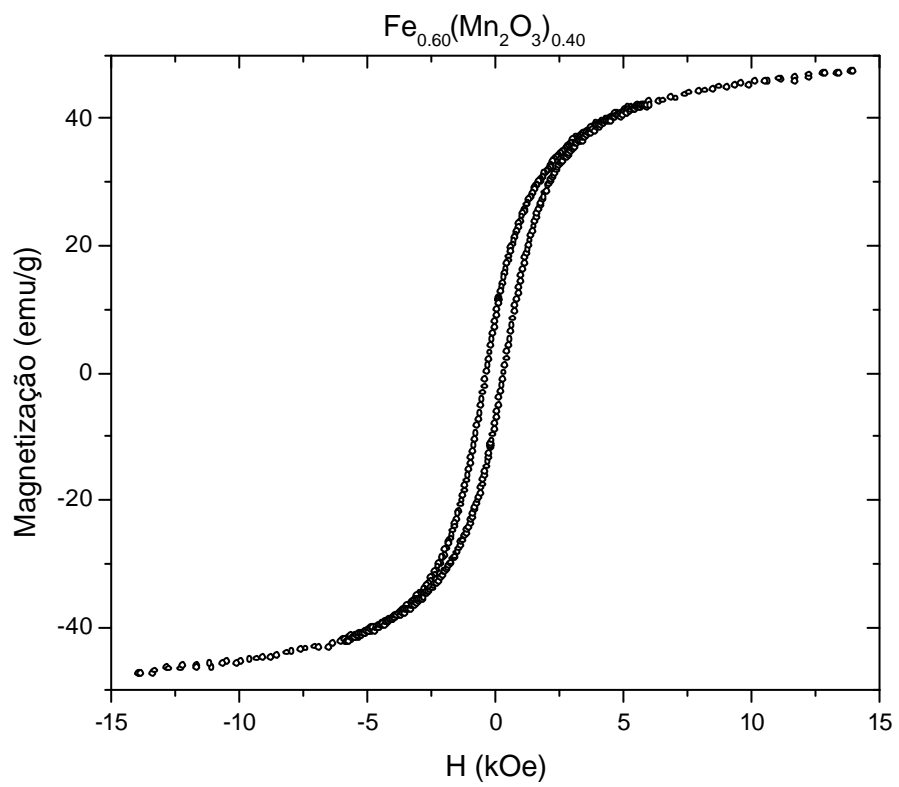
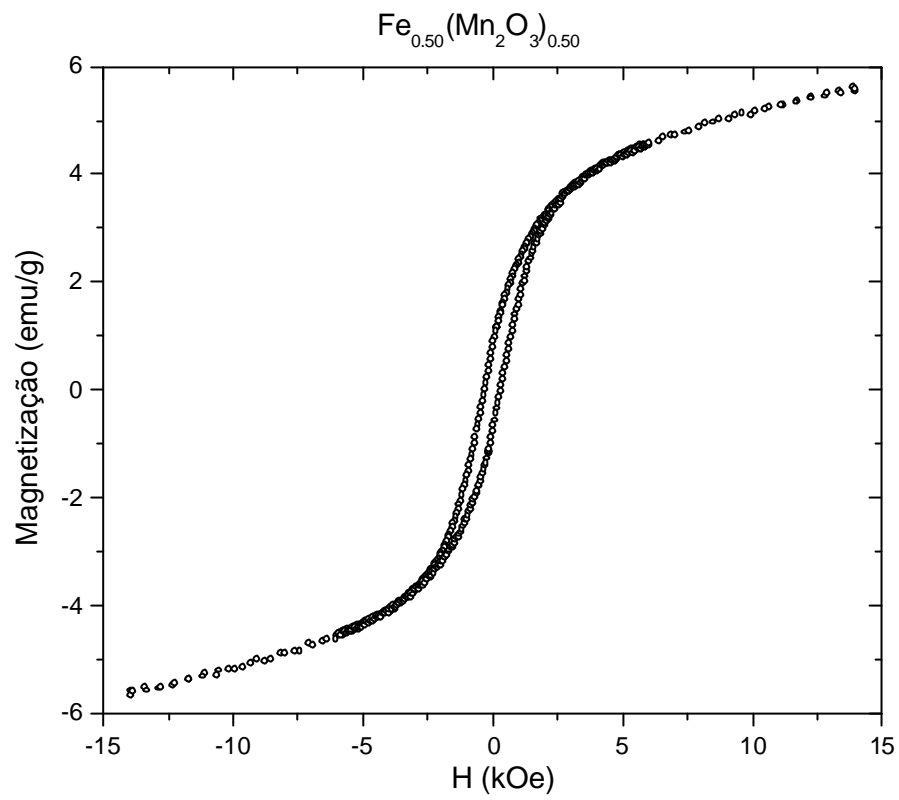


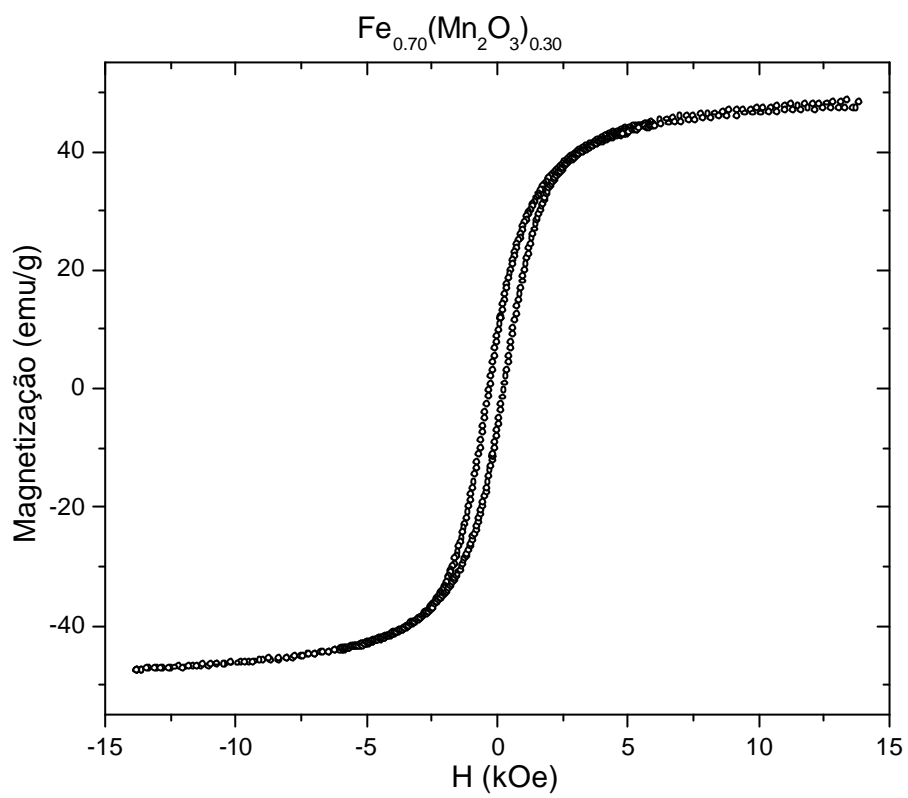
Medidas de magnetização das amostras como-móidas em atmosfera inerte.











## APÊNDICE C

Artigo publicado revelando alguns dos resultados encontrados durante este trabalho de pós-graduação em física da matéria condensada.

## REFERÊNCIAS

- [1] C. Suryanarayana, *Prog. Mater. Sci.* **46**, 1 (2001).
- [2] M. H. Mahmoud, H. H. Hamdeh, J. C. Ho, M. J. O'Shea, J. C. Walker, *J. Magn. Magn. Mater.* **220**, 139 (2000).
- [3] C. Suryanarayana, E. Ivanov, V. V. Boldyrev, *Mater. Sci. Eng. A* **304**, 151 (2001).
- [4] D. Poleti, L. Karanovi, M. Zduji, C. Jovaleki, Z. Brankovi, *Sol. Sta. Scien.* **6**, 239 (2004).
- [5] A. Paesano, Jr., C. K. Matsuda, J. B. M. da Cunha, M. A. Z. Vasconcellos, B. Hallouche, S. L. Silva, *J. Magn. Magn. Mater.* **264**, 264 (2003).
- [6] Joint Committee on Powder Diffraction Standards (JCPDF), International Centre for Diffraction Data (ICDD). *PCPDFWin DataBase 1.30*, (1997).
- [7] D. G. Klissurski, E. L. Uzunova, *App. Surf. Scien.* **214**, 370 (2003).
- [8] W. Meng, F. Li, D. G. Evans, X. Duan, *Mater. Chem. Phys.* **86**,1 (2004).
- [9] M. Pardavi-Horvath, *J. Magn. Magn. Mater.* **215**, 171 (2000).
- [10] M. F. F. Lelis, J. D. Fabris, W. N. Mussel, A. Y. Takeuchi, *Mater. Reser.* **6**, 2 (2003).
- [11] T. Battauld, R. Legros, A. Rousset, *J. Euro. Cer. Soc.* **15**, 1141 (1995).
- [12] I. Y. Kantor, C. A. McCammom, L. S. Dubrovinsky, *J. Allo. Comp.* **376**, 5 (2004).
- [13] J. Wang, C. Zeng, Z. Peng, Q. Chen, *Phys. B* **349**, 124 (2004).

- [14] L. C. A. Oliveira, J. D. Fabris, R. R. V. A. Rios, W. N. Mussel, R. M. Lago, *Appl. Catal. A: Gen.* **259**, 253 (2004).
- [15] S. Mrowec, *Sol. Stat. Ion.* **36**, 149 (1989).
- [16] W. L. Roth, *Acta Cryst.* **13**, 140 (1960).
- [17] F. Koch and J. B. Cohen, *Acta Cryst.* **25**, 275 (1969).
- [18] P. D. Battle, A. K. Cheetham, *J. Phys. C* **12**, 337 (1979).
- [19] H. Mao, J. Shu, Y. Fei, J. Hu, R. J. Hemley, *Phys. Earth Plan. Inter.* **96**, 135 (1996).
- [20] J. Ding, W. F. Miao, E. Pirault, R. Street, P. G. McCormick, *J. Magn. Magn. Mater.* **177**, 933 (1998).
- [21] Y. Shi, J. Ding, S. L. H. Tan, Z. Hu, *J. Magn. Magn. Mater.* **256**, 13 (2003).
- [22] T. Sano, M. Tsuji, Y. Tamaura, *Sol. Sta. Ion.*, **104**, 311 (1997)
- [23] G. M. da Costa, E. de Grave, P. M. A. de Bakker, R. A. Vandenberghe, *J. Sol. Sta. Chem.* **113**, 405 (1994)
- [24] A. P. Janczyk, J. C. Grenier, B. Miczko, *Solid State Ionics* **117**, 95 (1999).
- [25] A. P. Janczyk, B. Sepiok, J. C. Grenier, L. Fournès, *Mat. Res. Bull.* **21**, 1083 (1986).
- [26] D. P. Johnson, *Sol. Sta. Commun.* **7**, 1785 (1969).
- [27] D. J. Elias, J. W. Linnet, *Trans. Farad. Soc.* **65**, 2673 (1969).
- [28] R. Janot, D. Guérard, aceite para publicação no *Prog. Mater. Sci.*, (2003).
- [29] N. N. Greenwood e T. C. Gibbs – *Mössbauer Spectroscopy*. Pergamon Press, 1965.

- [30] V. I. Goldanskii, R. H. Herber – *Chemical Applications of Mössbauer Spectroscopy*. Academic Press, 1968.
- [31] G. K. Wertheim – *Mössbauer Effect: Principles and Applications*. Academic Press. 1964.
- [32] H. Frauenfelder – *The Mössbauer Effect*. Benjamin Press. 1962.
- [33] R. L. Mössbauer, *Hyper. Inter.* **126**, 1 (2000).
- [34] B.D. Cullity – *Introduction to Magnetic Minerals*. Addison-Wesley. 1972.
- [35] R.L. Mössbauer, *Z. Phys.* **151**, 124 (1958).
- [36] T. Mizoguchi, M. Tanaka, *J. Phys. Soc. Jap.* **18**, 1301 (1963)
- [37] L. Larsson, H. St. C. O'Neill, H. Annersten, *Euro. J. Min.* **6**, 39 (1994)
- [38] A. Watanabe, *Sol. Sta. Ion.* **41**, 889 (1990)