

UNIVERSIDADE ESTADUAL DO CENTRO-OESTE UNICENTRO-PR

**PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE
COMPOSTOS Fe-Al-O PELO PROCESSO SOL-GEL**

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

MARCIA FERREIRA BINI

GUARAPUAVA-PR

2009

MARCIA FERREIRA BINI

**PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE COMPOSTOS Fe-Al-O PELO
PROCESSO SOL-GEL**

Dissertação apresentada à Universidade Estadual do Centro-Oeste, como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação Em Química Aplicada, área de concentração em Química Inorgânica, para a obtenção do título de Mestre.

Prof. Dr. Luiz Fernando Cótica
Orientador

GUARAPUAVA-PR

2009

AGRADECIMENTOS

À DEUS, me guiar e estar sempre presente em minha vida.

À FAMÍLIA, amor e carinho e pelo apoio em todas as etapas de minha vida.

Ao professor Luiz Fernando Cótica, pela paciência na orientação e incentivo que tornaram possível a conclusão deste trabalho.

Ao meu esposo Luciel, pelo amor, dedicação e compreensão, em todos os momentos desta e de outras caminhadas.

Aos professores Antonio Medina Neto e Ivair Aparecido dos Santos e ao mestrando Valdirlei Fernandes de Freitas pelo auxílio nas medidas de difração de raios X, análise térmica e microscopia.

A professora Tânia T. Tominaga pelo uso do Laboratório de Física Aplicada.

Aos professores colegas e amigos que pelo convívio e trocas de idéias que muito nos acrescentaram na caminhada do conhecimento.

Em especial aos colegas de laboratório Alan Bartoski, Rafael Francisco Kutkoski e João Paulo da Silva Scaramal pela ajuda na parte experimental desse trabalho.

SUMÁRIO

Sumário	iv
Lista de Figuras	v
Lista de Tabelas	viii
Resumo	x
Abstract	xi
1. Introdução	1
2. Objetivos	3
3. Referencial Teórico	4
3.1 Óxidos de ferro e óxidos de alumínio.....	4
3.2. Materiais multiferróicos.....	8
3.3. Revisão da literatura.....	9
3.4 O processo Sol-Gel.....	10
3.5 Soluções Sólidas.....	12
3.6 Soluções Sólidas do Sistema Fe ₂ O ₃ -Al ₂ O ₃	12
3.7 Difração de Raios X	14
3.8 Refinamento Estrutural.....	15
3.9 Análise Térmica TG-DTA.....	16
3.10 Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (FT-IR).....	17
3.11 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	18
4. Materiais e Métodos	20
4.1. Materiais.....	20
4.2. Preparação das Amostras preparadas com NaOH.....	20
4.3. Preparação das Amostras preparadas com NH ₄ OH.....	22
5. Resultados e Discussão	23
5.1. Análise Térmica.....	23
5.2. Espectroscopia no Infravermelho	26
5.3. Difração de Raios X	30
5.4 Análise Microscópica.....	58
6. Conclusões	64
7. Perspectivas Futuras	66
8. Referências Bibliográficas	67
9. Trabalhos Apresentados	71

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 Esquema da produção de α -Al ₂ O ₃	5
Figura 2 Estrutura da alumina.....	6
Figura 3 Estrutura da hematita	6
Figura 4: Estrutura do composto FeAlO ₃	7
Figura 5: Relação entre materiais ferríticos e multiferríticos	8
Figura 6: Esquema do processo sol-gel.....	11
Figura 7: Sistema Fe ₂ O ₃ – Al ₂ O ₃ ; efeitos da pressão parcial de O ₂ nos diagramas de fases.....	13
Figura 8: Esquema mostrando os raios incidentes e espalhados por planos cristalográficos de espaçamento d.....	14
Figura 9: Esquema de um Microscópio Eletrônico de Varredura.....	19
Figura 10: Procedimento experimental para preparação e caracterização de óxido misto de ferro e alumínio, utilizando NaOH.....	21
Figura 11: Procedimento experimental para preparação e caracterização de óxido misto de ferro e alumínio, utilizando NH ₄ OH.....	22
Figura 12: Curva de termogravimetria (TG) e análise térmica diferencial (DTA) da amostra contendo Fe _{10%} - Al _{90%}	23
Figura 13: Curva de termogravimetria (TG) e análise térmica diferencial (DTA) da amostra contendo Fe _{20%} - Al _{80%}	24
Figura 14: Curva de termogravimetria (TG) e análise térmica diferencial (DTA) da amostra contendo Fe _{30%} - Al _{70%}	25
Figura 15 : Curva de termogravimetria (TG) e análise térmica diferencial (DTA) da amostra contendo Fe _{50%} - Al _{50%}	26
Figura 16: Espectro de FT-IR do composto Fe _{10%} -Al _{90%}	27
Figura 17: Espectro de FT-IR do composto Fe _{20%} -Al _{80%}	27
Figura 18: Espectro de FT-IR do composto Fe _{30%} -Al _{70%}	28
Figura 19: Espectro de FT-IR do composto Fe _{40%} -Al _{60%}	28
Figura 20: Espectro de FT-IR do composto Fe _{50%} -Al _{50%}	29
Figura 21 Padrão de difração de raios X da amostra Fe _{10%} -Al _{90%} refinada pelo método de LeBail	30
Figura 22: Padrão de difração de raios X da amostra Fe _{10%} -Al _{90%} à 800°C refinada pelo método de LeBail.	32

Figura 23: Padrão de difração de raios X da amostra Fe _{10%} -Al _{90%} à 900°C refinada pelo método de LeBail.....	33
Figura 24: Padrão de difração de raios X da amostra Fe _{10%} Al _{90%} O ₃ sintetizada com NH ₄ OH refinada pelo método de LeBail.....	34
Figura 25: Padrão de difração de raios X da amostra Fe _{20%} -Al _{80%} à 700°C – NaOH refinada pelo método de LeBail.....	35
Figura 26: Padrão de difração de raios X da amostra Fe _{20%} -Al _{80%} à 800°C – NaOH refinada pelo método de LeBail.....	36
Figura 27: Padrão de difração de raios X da amostra Fe _{20%} -Al _{80%} à 900°C – sintetizada com NaOH refinada pelo método de LeBail.	37
Figura 28: Padrão de difração de raios X da amostra Fe _{20%} -Al _{80%} à 900 sintetizada com NH ₄ OH refinada pelo método de LeBail.	39
Figura 29: Padrão de difração de raios X da amostra Fe _{30%} -Al _{70%} à 700°C – NaOH refinada pelo método de LeBail	40
Figura 30: Padrão de difração de raios X da amostra Fe _{30%} -Al _{70%} à 800°C – NaOH refinada pelo método de LeBail.....	41
Figura 31: Padrão de difração de raios X da amostra Fe _{30%} -Al _{70%} à 900°C – NaOH refinada pelo método de LeBail.....	42
Figura 32: Padrão de difração de raios X da amostra Fe _{30%} -Al _{70%} à 900°C sintetizado com NH ₄ OH, refinada pelo método de LeBail	44
Figura 33: Padrão de difração de raios X da amostra Fe _{40%} -Al _{60%} à 700°C – NaOH refinada pelo método de LeBail	45
Figura 34: Padrão de difração de raios X da amostra Fe _{40%} -Al _{60%} à 800°C – NaOH refinada pelo método de LeBail.....	46
Figura 35: Padrão de difração de raios X da amostra Fe _{40%} -Al _{60%} à 900°C – NaOH refinada pelo método de LeBail.....	47
Figura 36: Padrão de difração de raios X da amostra Fe _{40%} -Al _{60%} à 900°C – NH ₄ OH refinada pelo método de LeBail.....	49
Figura 37: Padrão de difração de raios X da amostra Fe _{50%} -Al _{50%} à 700°C – NaOH refinada pelo método de LeBail.....	50
Figura 38: Padrão de difração de raios X da amostra Fe _{50%} -Al _{50%} à 800°C – NaOH refinada pelo método de LeBail.....	51
Figura 39: Padrão de difração de raios X da amostra Fe _{50%} -Al _{50%} à 900°C – NH ₄ OH refinada pelo método de LeBail.	52

Figura 40: Padrão de difração de raios X da amostra Fe _{50%} -Al _{50%} à 1000°C – NH ₄ OH refinada pelo método de LeBail.....	53
Figura 41: Padrão de difração de raios X da amostra Fe _{50%} -Al _{50%} à 1200°C – NH ₄ OH refinada pelo método de LeBail.....	55
Figura 42: Padrão de difração de raios X da amostra Fe _{50%} -Al _{50%} a 1400 °C – NH ₄ OH refinada pelo método de LeBail.	56
Figura 43: Relação entre os parâmetros de rede a e c das soluções sólidas hematita SS e corundum SS em função da temperatura de tratamento térmico.....	57
Figura 44 : Microscopia Eletrônica de varredura da amostra Fe _{10%} Al _{90%} formada com NH ₄ OH e tratada termicamente a 900°C por 3 horas	56
Figura 45: Medida de Espectroscopia de Energia Dispersiva de Raios X da amostra Fe _{10%} Al _{90%} , formada com NH ₄ OH e tratada termicamente a 900°C por 3 horas.....	59
Figura 46 : Microscopia Eletrônica de varredura da amostra Fe _{20%} Al _{80%} formada com NH ₄ OH e tratada termicamente a 900°C por 3 horas.....	59
Figura 47: Medida de Espectroscopia de Energia Dispersiva de Raios X da amostra Fe _{20%} Al _{80%} , formada com NH ₄ OH e tratada termicamente a 900°C por 3 horas.....	59..
Figura 48 : Microscopia Eletrônica de varredura da amostra Fe _{30%} Al _{70%} , formada com NH ₄ OH e tratada termicamente a 900°C por 3 horas.....	60
Figura 49: Medida de Espectroscopia de Energia Dispersiva de Raios X da amostra Fe _{30%} Al _{70%} , formada com NH ₄ OH e tratada termicamente a 900°C por 3 horas.....	60
Figura 50: Microscopia Eletrônica de varredura da amostra Fe _{40%} Al _{60%} formada com NH ₄ OH e tratada termicamente a 900°C por 3 horas.....	61
Figura 51: Medida de Espectroscopia de Energia Dispersiva de Raios X da amostra Fe _{40%} Al _{60%} , formada com NH ₄ OH e tratada termicamente a 900°C por 3 horas.....	61..
Figura 52 : Microscopia Eletrônica de varredura da amostra Fe _{50%} Al _{50%} formada com NH ₄ OH e tratada termicamente a 900°C por 3 horas.....	62
Figura 53: Medida de Espectroscopia de Energia Dispersiva de Raios X da amostra Fe _{50%} Al _{50%} , formada com NH ₄ OH e tratada termicamente a 900°C por 3 horas.....	62

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Parâmetros estruturais encontrados no refinamento do difratograma de raios X da amostra Fe _{10%} -Al _{90%} , utilizando NaOH e tratada à 700°C em ar por 3h.....	31
Tabela 2: Parâmetros estruturais encontrados no refinamento do difratograma de raios X da amostra Fe _{10%} -Al _{90%} , utilizando NaOH e tratada à 800°C em ar por 3h.....	32
Tabela 3: Parâmetros estruturais encontrados no refinamento do difratograma de raios X da amostra Fe _{10%} -Al _{90%} , utilizando NaOH e tratada à 900°C em ar por 3h.....	33
Tabela 4: Parâmetros estruturais encontrados no refinamento do difratograma de raios X da amostra Fe _{10%} -Al _{90%} , utilizando NH ₄ OH e tratada à 800°C em ar por 3h.....	34
Tabela 5: Parâmetros estruturais encontrados no refinamento do difratograma de raios X da amostra Fe _{20%} -Al _{80%} utilizando NaOH e tratada à 700°C em ar por 3h.....	36
Tabela 6: Parâmetros estruturais encontrados no refinamento do difratograma de raios X da amostra Fe _{20%} -Al _{80%} , utilizando NaOH. e tratada à 800°C em ar por 3h.....	37
Tabela 7: Parâmetros estruturais encontrados no refinamento do difratograma de raios X da amostra Fe _{20%} -Al _{80%} , utilizando NaOH e tratada à 900°C em ar por 3h.....	38
Tabela 8: Parâmetros estruturais encontrados no refinamento do difratograma de raios X da amostra Fe _{20%} -Al _{80%} , utilizando NH ₄ OH e tratada à 900°C em ar por 3h.....	39
Tabela 9: Parâmetros estruturais encontrados no refinamento do difratograma de raios X da amostra Fe _{30%} -Al _{70%} , utilizando NaOH e tratada à 700°C em ar por 3h.....	41
Tabela10: Parâmetros estruturais encontrados no refinamento do difratograma de raios X da amostra Fe _{30%} -Al _{70%} utilizando NaOH e tratada à 800°C em ar por 3h.....	42
Tabela 11: Parâmetros estruturais encontrados no refinamento do difratograma de raios X da amostra Fe _{30%} -Al _{70%} utilizando NaOH. e tratada à 900°C em ar por 3h.....	43
Tabela12: Parâmetros estruturais encontrados no refinamento do difratograma de raios X da amostra Fe _{30%} -Al _{70%} utilizando NH ₄ OH. e tratada à 900°C em ar por 3h.....	44
Tabela13: Parâmetros estruturais encontrados no refinamento do difratograma de raios X da amostra Fe _{40%} -Al _{60%} utilizando NaOH. e tratada à 700°C em ar por 3h.....	46
Tabela 14: Parâmetros estruturais encontrados no refinamento do difratograma de raios X da amostra Fe _{40%} -Al _{60%} utilizando NaOH. e tratada à 800°C em ar por 3h.....	47
Tabela 15: Parâmetros estruturais encontrados no refinamento do difratograma de raios	

X da amostra Fe _{40%} -Al _{60%} , utilizando NaOH. e tratada à 900°C em ar por 3h.....	48
Tabela 16: Parâmetros estruturais encontrados no refinamento do difratograma de raios X da amostra Fe _{40%} -Al _{60%} , utilizando NH ₄ OH e tratada à 900°C em ar por 3h.....	49
Tabela17: Parâmetros estruturais encontrados no refinamento do difratograma de raios X da amostra Fe _{50%} -Al _{50%} , utilizando NaOH. e tratada à 700°C em ar por 3h.....	51
Tabela18: Parâmetros estruturais encontrados no refinamento do difratograma de raios X da amostra Fe _{50%} -Al _{50%} , utilizando NaOH. e tratada à 800°C em ar por 3h.....	52
Tabela 19: Parâmetros estruturais encontrados no refinamento do difratograma de raios X da amostra Fe _{50%} -Al _{50%} , utilizando NH ₄ OH. e tratada à 900°C em ar por 3h.....	53
Tabela 20: Parâmetros estruturais encontrados no refinamento do difratograma de raios X da amostra Fe _{50%} -Al _{50%} , utilizando NH ₄ OH. e tratada à 1000°C em ar por 3h.....	54
Tabela 21: Parâmetros estruturais encontrados no refinamento do difratograma de raios X da amostra Fe _{50%} -Al _{50%} , utilizando NH ₄ OH. e tratada à 1200°C em ar por 3h.....	55
Tabela 22: Parâmetros estruturais encontrados no refinamento do difratograma de raios X da amostra Fe50%-Al50%, utilizando NH ₄ OH e tratada a 1400 °C em ar por 3h.....	56
Tabela 23: Quantidades de átomos de ferro, alumínio e oxigênio das amostras obtidas das medidas de espectroscopia de energia dispersiva de raios X (EDS).....	63

RESUMO

Marcia Ferreira Bini, Preparação e Caracterização de Compostos Fe-Al-O pelo processo Sol-Gel

Este trabalho tem como proposta central a síntese e a caracterização de materiais óxidos mistos policristalinos (sistema (Fe-Al-O)), de escala nanométrica (pós nanométricos). Dentre os possíveis compostos deste sistema, a hematita (α -Fe₂O₃), que é isomorfa a alumina (α -Al₂O₃) apresenta propriedades magnéticas interessantes. Além disso, a fase FeAlO₃ apresenta comportamento multiferróico magnetoelétrico. Os estudos foram conduzidos com o intuito de entender e explorar as modificações e a evolução estrutural da Alumina dopada com átomos de ferro. Desta forma, neste trabalho foi estudado o processo de preparação e de caracterização (térmica, estrutural, microestrutural e espectroscópica) de compostos da família Fe-Al-O via química sol-gel. As caracterizações foram obtidas através de medidas de difração de raios X, espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier, análise termogravimétrica, análise térmica diferencial, microscopia eletrônica de varredura e espectroscopia de energia dispersiva de raios X. As análises de termogravimetria e análise térmica diferencial mostraram que a formação dos sistemas óxidos de interesse ocorre acima de 600 °C. Desta forma, realizamos tratamentos térmicos nas amostras em temperaturas entre 700 e 1300 °C. As amostras obtidas após os tratamentos térmicos foram analisadas via difração de raios X, com subsequente refinamento estrutural utilizando o método de LeBail, microscopia eletrônica de varredura e espectroscopia de energia dispersiva de raios X. As medidas de espectroscopia de energia dispersiva de raios X mostraram que as estequiometrias medidas estão um pouco deslocadas das estequiometrias nominais propostas com exceção da amostra 50% Fe – 50% Al que possui uma estequiometria muito próxima da nominal. Desta forma concluímos que a técnica de produção de materiais óxidos mistos, utilizando o NH₄OH como agente complexante, é muito eficiente, tanto na produção das soluções sólidas como na produção do composto FeAlO₃.

Palavras-Chave: Fe-Al-O, sol-gel, óxidos mistos

ABSTRACT

Marcia Ferreira Bini. Preparation and characterization of Fe-Al-O compounds by the sol-gel process.

In this work the central proposition is the synthesis and the characterization of polycrystalline mixed oxides materials (Fe-Al-O system), in the nanometric scale (nanometric powders). Among the possibilities of this system, the hematite ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$), that is isomorph to the alumina ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$) presents interesting magnetic properties. Besides that, the FeAlO_3 phase presents a multiferroic magnetoelectric behavior. The studies were conducted with the plan of understand and explore the modifications and the structural evolution of the iron doped Alumina. This way, in this work it was studied the preparation and characterization (thermal, structural, microstructural and spectroscopic) of the Fe-Al-O family compounds obtained by sol-gel chemistry. The characterizations were obtained through X-ray diffraction, Fourier transform infrared spectroscopy, thermogravimetric analysis, differential thermal analysis, scanning electron microscopy and energy dispersive X-ray spectroscopy measurements. The thermogravimetric and differential thermal analyses showed that the formation of the interest oxides systems happens above 600 °C. This way, we achieved heat treatments in the samples in temperatures between 700 and 1300 °C. The obtained samples after the heat treatments were analyzed through X-ray diffraction, with subsequent structural refinement using the LeBail method, scanning electron microscopy and energy dispersive X-ray spectroscopy measurements. The energy dispersive X-ray spectroscopy measurements showed that the measured stoichiometries are a little moved of the proposed nominal stoichiometries, except for the 50% Fe - 50% Al sample, which possesses a very close stoichiometry related to the nominal value. Thus, we concluded that the mixed oxides materials production technique, using NH_4OH as complexing agent, it is very efficient, so much in the production of the solid solutions as in the production of FeAlO_3 compound.

Keywords: Fe-Al-O, sol-gel, mixed oxides.

1. INTRODUÇÃO

Ao longo dos anos compostos cerâmicos vêm sendo extensivamente estudados devido às suas propriedades não convencionais e potenciais aplicações [1,2,3]. No mesmo sentido, sabe-se que as propriedades físicas de materiais semicondutores, metais, materiais magnéticos e catalisadores produzidos em escala nanométrica, são diferentes daquelas apresentadas por esses materiais em escalas maiores [4,5,6]. Por esses motivos, sistemas óxidos produzidos em escala nanométrica têm recebido grande interesse acadêmico e tecnológico.

Dentre estes sistemas, a hematita ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$), por exemplo, que é isomorfa a alumina ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ = corundum), apresenta propriedades magnéticas interessantes, e tem sido alvo de muitas pesquisas. Estes estudos foram conduzidos com o intuito de entender e explorar as modificações elétricas e magnéticas associadas com a evolução estrutural da hematita [7]. Entre outras propriedades, verificou-se que alguns materiais provenientes do sistema hematita–alumina, notadamente a fase FeAlO_3 , apresentam comportamento multiferrítico magnetoelétrico [8]. Materiais que apresentam este comportamento têm despertado altíssimo interesse por apresentarem a coexistência dos estados ferroelétrico e ferromagnético, e ainda o acoplamento magnetoelétrico intrínseco em uma única fase.

São denominados de materiais multiferríticos aqueles nos quais pelo menos dois fenômenos tomados aos pares, ou seja: (anti)ferroeletricidade, (anti)ferroelasticidade e (anti)ferromagnetismo (ou pelo menos algum tipo de ordenamento magnético) estejam presentes [9]. Esses materiais apresentam potenciais aplicações nas áreas onde os ferroelétricos, ferroelásticos e os materiais magneticamente ordenados são utilizados, fazendo com que um novo e amplo campo de aplicações tecnológicas seja vislumbrado com o seu desenvolvimento.

Por outro lado, a maioria dos materiais ferroelétricos e dos materiais multiferríticos estudados atualmente são produzidos a partir de óxidos de metais pesados, principalmente chumbo (Pb) e bismuto (Bi). Desta forma, por razões ambientais, sociais e de saúde pública, os fabricantes de dispositivos que utilizam materiais ferroelétricos e/ou magnetoelétricos estão cada vez mais interessados em reduzir e, em casos extremos, até eliminar completamente os metais pesados de dispositivos eletro-eletrônicos. Neste contexto, o sistema Fe-Al-O, e principalmente a fase FeAlO_3 , tem sido apontado como um candidato natural para tais aplicações, fundamentalmente por apresentar multiferroísmo magnetoelétrico [10].

Neste trabalho estudamos detalhadamente o processo de preparação e de

caracterização (estrutural, microestrutural e espectroscópica) de compostos nanométricos da família Fe-Al-O via processo sol-gel, utilizando precursores inorgânicos. As caracterizações foram obtidas através de medidas de: Difração de raios X (DRX), Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (FT-IR), Análise Termogravimétrica (TG), Análise Térmica Diferencial (ATD) e Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).

O capítulo “Fundamentação Teórica” aborda algumas propriedades dos óxidos de ferro e alumínio e do sistema FeAlO_3 . Em seguida é apresentada uma revisão bibliográfica sobre os materiais multiferróicos.

Em “Materiais e Métodos” é feita uma descrição da metodologia experimental adotada durante a pesquisa, bem como os materiais analisados, os equipamentos e técnicas empregadas e as condições de operação.

No capítulo “Resultados e Discussão” é feita uma apresentação e uma discussão dos resultados obtidos no estudo.

No capítulo “Conclusões” são feitas algumas considerações com base nos resultados obtidos e na literatura utilizada.

No capítulo “Perspectivas futuras” apresentam-se atividades que podem ser realizadas após o termino deste trabalho.

Nas “Referências Bibliográficas” é exposto o referencial teórico utilizado no trabalho.

Em “Trabalhos apresentados” é feito um relato dos eventos em que o trabalho foi apresentado.

2. OBJETIVOS

Sintetizar via processo sol-gel e subseqüentes tratamentos térmicos, compostos Fe-Al-O que possam ser utilizados como material de partida na produção de corpos cerâmicos e filmes finos;

Caracterizar estrutural, microestrutural e espectroscopicamente compostos Fe-Al-O por difração de raios X (DRX), espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FT-IR), análise termogravimétrica (TG), análise térmica diferencial (ATD) e microscopia eletrônica de varredura (MEV).

3. REFERENCIAL TEÓRICO

3.1 Óxidos de ferro e óxidos de alumínio

Óxidos de ferro e alumínio são temas de várias pesquisas devido à sua alta estabilidade térmica e mecânica. A alumina (óxido de alumínio) é muito utilizada em catálise e em refratários. Existe uma variedade de óxidos de alumínio com diferentes estruturas, porém as mais encontradas são α -Al₂O₃, η -Al₂O₃ e γ -Al₂O₃ [11].

A alumina é produzida a partir da desidratação (desidroxilação) térmica de Al(OH)₃ (gibbsita ou bayerita) ou AlOOH (Boemita), como mostrado na figura 1. O alumínio é encontrado na natureza, sob a forma de bauxita (hidróxido de alumínio-sílica) e outros óxidos. O alumínio é extraído do minério tratando-o com NaOH e formando, por cristalização, uma solução de gibbsita formando Na₂Al₂O₄ [12].

A alumina livre de álcalis é depois preparada por hidrólise de alumínio alcoólico Al(OC₂H₅)₃ com amostra gelatinosa que produz uma forma de boehmita, também conhecida como pseudo boehmita. Outro tipo de rota começa com a preparação de bayerita, formado pela precipitação de Al(OH)₃ com sais de alumínio adicionando-se amônia na solução. A bayerita é formada em pH elevado (cerca de 12) e a boehmita em pH neutro. A alumina existe de várias formas, dentre as quais a α -Al₂O₃ é a forma cristalina mais estável [12].

Como a estequiometria do Al₂O₃ não corresponde perfeitamente a um verdadeiro espinélio, a estrutura de transição da alumina está deficiente de cátions e contém muitos defeitos [13].

A γ -Al₂O₃ oferece altas superfícies (50-300 m²/g), e mesoporos entre 5 e 15 nm, volumes de poros de cerca de 0,6 cm³/g com elevada estabilidade térmica e a capacidade de ser moldada sendo mecanicamente estável e granular. A estabilidade térmica da γ -Al₂O₃ pode ser significativamente melhorada adicionando-se óxido de lantânio que reduz a taxa de sinterização e retarda a conversão em outras fases de alumina [13].

Corundum (α -Al₂O₃)

A estrutura corundum é associada ao composto α -Al₂O₃, óxido de alumínio também conhecido como α -alumina (existem outros polimorfismos) ou safira. Esta última comumente é atribuída à forma monocristalina que é a base do rubi, das safiras azuis e safiras estrela. Outros compostos com estrutura corundum incluem o α -Fe₂O₃ (hematita) e o α -Cr₂O₃ (crômia). Baseado na estequiometria 2:3 (cátion:ânion) destes compostos, os cátions que

possuem coordenação octaedral devem preencher dois terços dos sítios disponíveis. Estes sítios octaedrais formam um arranjo hexagonal com o mesmo espaçamento das camadas de oxigênio. A célula unitária hexagonal possui $a = 4,758 \text{ \AA}$ e $c = 12,99 \text{ \AA}$ e o grupo espacial é o $R-3c$. Na figura 1 podemos notar que o corundum é formado a partir de hidróxido de alumínio.

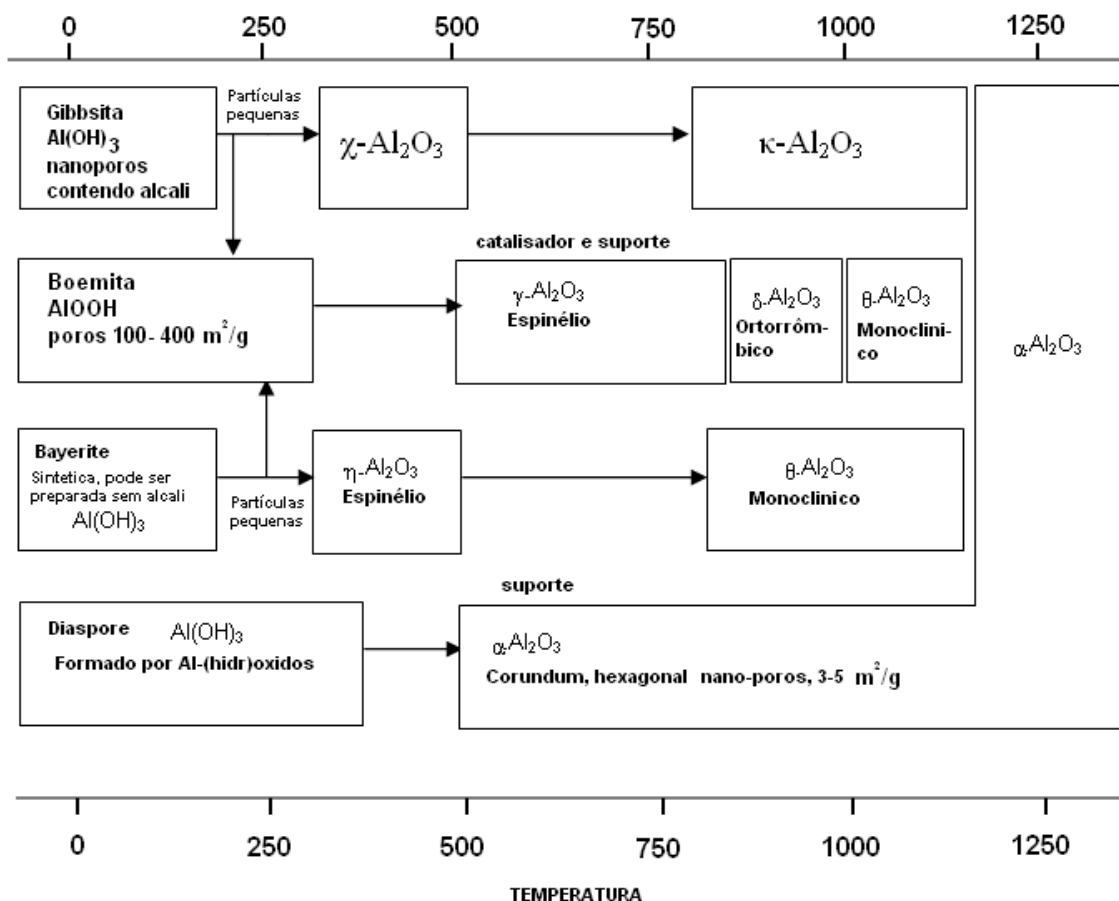


Figura 1: Esquema da produção de $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ [13].

Hematita ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$)

A hematita (do Grego: haima = sangue) é isoestrutural com o corundum ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$). A estrutura da hematita (Figura 2) pode ser descrita como consistindo de arranjos HCP dos íons de oxigênio empilhados ao longo da direção [001], ou seja, os planos de íons são paralelos ao plano (001). Dois terços dos sítios octaedrais estão ocupados por íons Fe^{3+} . Que são arranjados regularmente com dois sítios preenchidos seguidos por um sítio vacante na direção [001] formando anéis sêxtuplos.

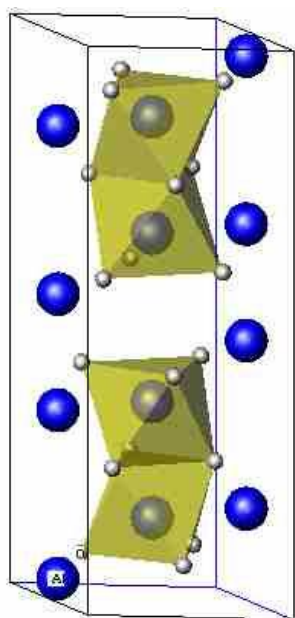


Figura 2 – Estrutura da alumina [14]

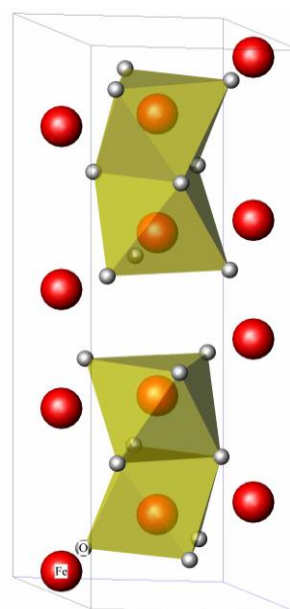


Figura 3 – Estrutura da hematita [14]

O arranjo de cátions produz pares de octaedros $\text{Fe}(\text{O})_6$. Cada octaedro compartilha seus vértices com três octaedros vizinhos no mesmo plano e uma face com um octaedro em um plano adjacente. O compartilhamento de faces ocorre ao longo do eixo c . As distâncias O-O ao longo de uma face compartilhada de um octaedro são menores (0,2669 nm) do que as distâncias entre vértices não compartilhados (0,3035 nm) e, portanto o octaedro é trigonalmente distorcido. A célula unitária é hexagonal com $a = 5,0355 \text{ \AA}$ e $c = 13,7471 \text{ \AA}$ e o grupo espacial é o $R\text{-}3c$. Existem seis fórmulas unitárias por célula unitária. Existem relacionamentos estruturais entre certos planos na estrutura da hematita e planos em outros óxidos de ferro como a magnetita e a goethita. Existe, por exemplo, um relacionamento entre o plano (111) da magnetita e o plano (001) da hematita, com isso pode-se observar algumas vezes nucleação e crescimento de magnetita no plano (001) da hematita [14].

O composto FeAlO_3

A fase FeAlO_3 apresenta uma simetria ortorrômbica (grupo espacial $Pna21$) com uma combinação dupla de empacotamentos hexagonal e cúbico dos íons oxigênio [14] (Figura 4). Nesta fase, existem quatro sítios catiônicos diferentes chamados de Fe1, Fe2 (predominantemente ocupados por ferro) e Al1, Al2 (predominantemente ocupados por alumínio) [15]. O arranjo dos átomos de oxigênio em torno de Al1 forma um tetraedro regular. Os outros sítios possuem um arranjo octaedral distorcido, especialmente irregular para Fe1 e Fe2. Além disso, a fase FeAlO_3 é um material ferroelétrico extremamente atrativo, que apresenta piezoelectricidade, ferrimagnetismo e efeitos magnetoelétricos em

baixas temperaturas [16,17].

A estrutura poderia ser descrita como a repetição de camadas de oxigênio ao longo de eixo c e ser combinado alternativamente com a estrutura hexagonal e cúbica.

Os cátions têm quatro sítios diferentes para ocupar:

- Fe1, Fe2 (predominantemente ocupado por íons de ferro);
- Al1, Al2 (predominantemente ocupado por íons de alumínio);
- Os oxigênios estão ao redor dos cátions e são descritos por um tetraedro quase regular;
- O Al1 está em um octaedro distorcido;
- Os íons de Fe nos octaedros têm propriedades magnéticas mais acentuadas;
- Os íons de Fe nos tetraedros têm propriedades magnéticas menos acentuadas;

O composto FeAlO_3 tem os seguintes parâmetros de rede $a = 4,98 \text{ \AA}$, $b = 8,55 \text{ \AA}$, $c = 9,24 \text{ \AA}$ e grupo espacial $Pna21$.

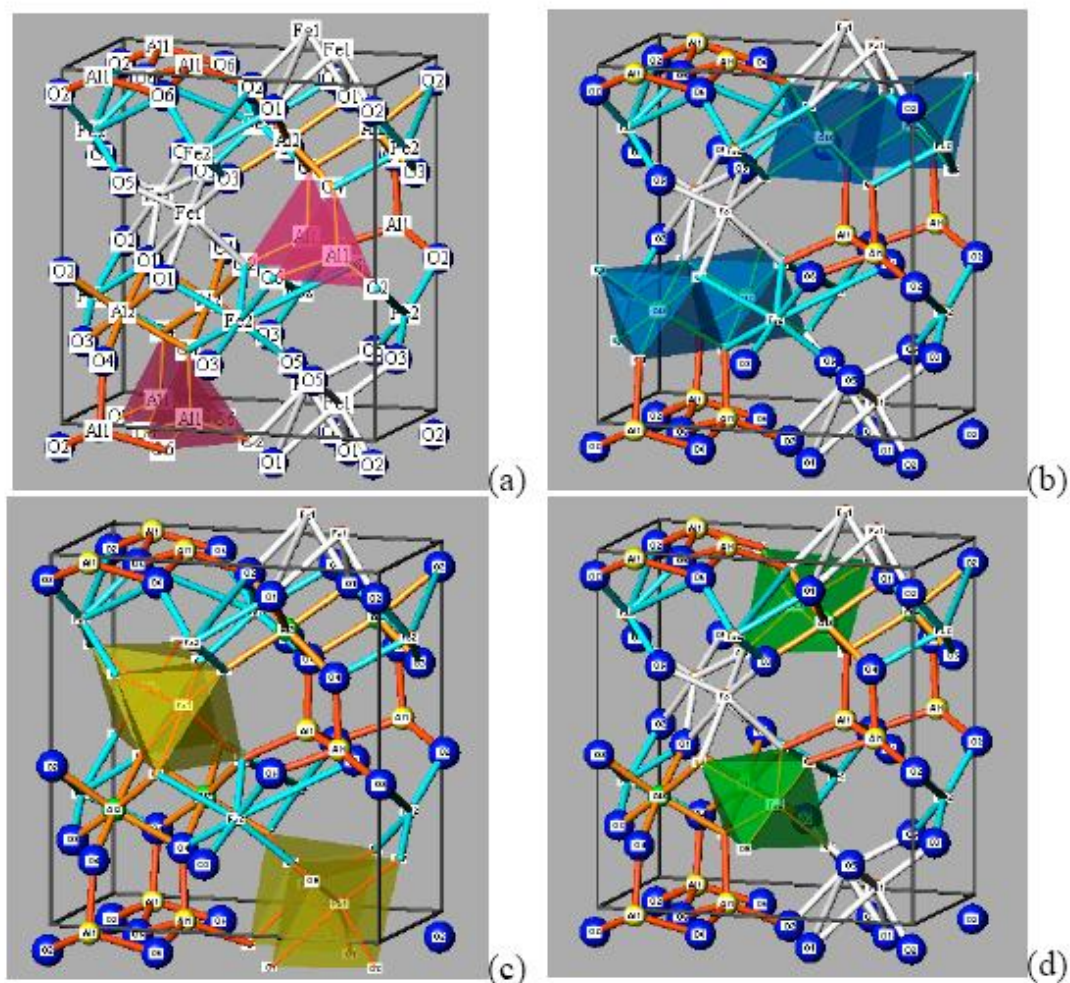


Figura 4: Estrutura do composto FeAlO_3 [14]. (a) Sítio Al1, (b) sítio Al2, (c) sítio Fe1 e (d) sítio Fe2.

3.2 Materiais multiferróicos

Um material ferróico pode ser definido como um material que possui duas ou mais orientações de estado ou domínios do qual pode ser usado um ou outro na aplicação de uma ou mais forças. Em um material ferroelétrico a orientação de estado de polarização elétrica espontânea pode ser alterada pela aplicação de um campo elétrico; em um ferromagnético o estado de orientação de magnetização em domínios pode ser ligado pela aplicação de um campo magnético; em um ferroelástico, a direção da tensão espontânea em um domínio que pode ser ligado pela aplicação de uma pressão mecânica. Desta forma as transições são descritas como transições ferróicas. Neste caso a limitação do domínio pode ser movida pela aplicação de uma força para finalizar as mudanças na orientação [18].

Materiais multiferróicos possuem duas ou mais orientações de estado ou domínios, que podem ser usados na aplicação de uma ou mais forças. Ou seja, são materiais em que duas ou três propriedades (ferroeletricidade, ferromagnetismo e ferroelasticidade) são observadas em uma mesma fase (figura 5).

Esses materiais tem sua aplicação na indústria eletrônica (propriedades ferromagnéticas, ferroelétricas e magnetoelétricas), na fabricação de catalisadores para redução do NO_x em gases de chaminé, na oxidação do CO e C_2H_4 em gases de escapamento automotivos e na indústria de cerâmicas (propriedades refratárias) [18].

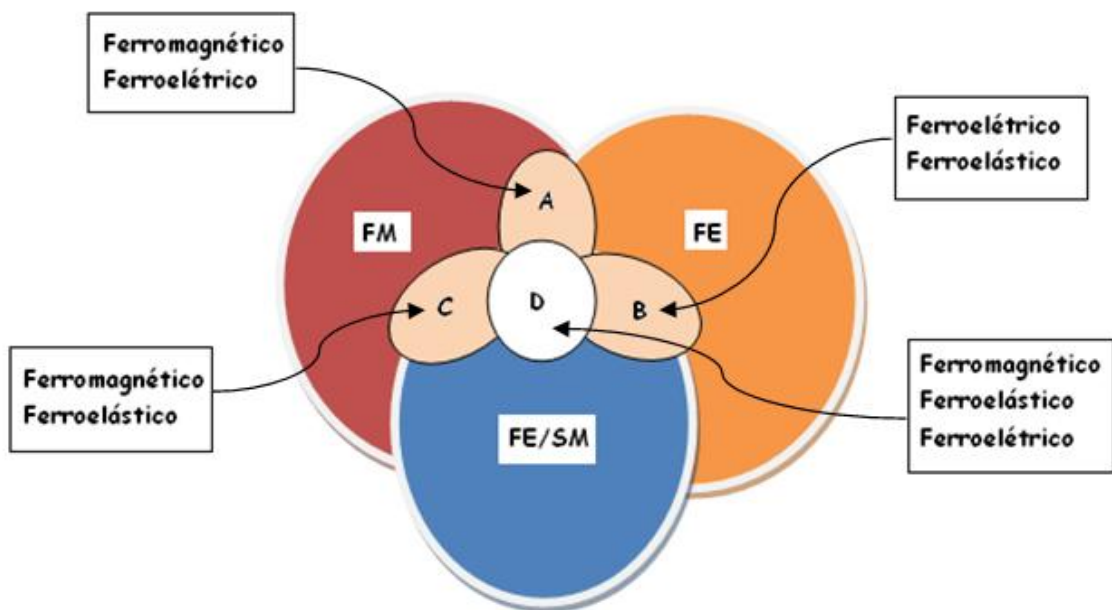


Figura 5: Relação entre materiais ferróicos e multiferróicos

Ferroelétrico: a orientação de estado de polarização elétrica espontânea pode ser alterada pela aplicação do campo elétrico.

Ferromagnético: o estado de orientação de magnetização em domínios pode ser iniciado pela aplicação de um campo magnético.

Ferroelástico: a direção da tensão espontânea em um domínio que pode ser iniciada pela aplicação de uma pressão mecânica.

3.3 Revisão da literatura

Nesta sessão apresentamos uma revisão da literatura de trabalhos similares ao desenvolvido nesta dissertação.

Battisha *et al.* [19], trabalharam com a preparação de nanocompósitos de $\text{SiO}_2\text{:Fe}_2\text{O}_3$ utilizando o processo sol-gel. Neste trabalho, o gel de sílica foi dopado com quantidades de óxido de ferro que variaram entre 5 até 40% em massa. Depois de preparado através de técnica de sol-gel as amostras foram submetidas a tratamentos térmicos da temperatura ambiente até 1150 °C. Os autores relataram algumas dificuldades como a formação de vários tipos de óxidos (FeO , Fe_2O_3 , Fe_3O_4) com fases amorfas e cristalinas. Notaram que a hematita ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) é uma fase termodinâmica estável, e que $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ se transforma em $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ em temperaturas acima de 380 °C.

We *et al.* [17], trabalharam com óxidos mistos de ferro e alumínio (FeAlO_3). Eles utilizaram nitrato de ferro e nitrato de alumínio como precursores, dissolvendo os mesmos em ácido acético, etanol e água destilada na proporção 5:14:1. A solução foi refluxada por 24 horas a 70 °C, seca a 120 °C e calcinada durante 4 horas a 400° C. Obteve-se a fase FeAlO_3 por sinterização a 1400 °C durante 1 hora em ar e a estrutura cristalina foi determinada por Difração de Raios X.

Cótica *et al.* [14], trabalharam com o sistema FeAlO_3 preparando-o através processo de moagem de alta energia, conseguindo bons resultados, encontrando fases como hematita e alumina e o óxido de ferro e alumínio. A partir desse trabalho notamos que é possível preparar óxidos de ferro e alumínio em várias proporções, com uma ampliação do limite de solubilidade e em temperaturas mais baixas que os métodos tradicionais.

Segundo o trabalho de Schwertmann *et al.* [20] geralmente, para hematitas substituídas com alumínio produzidas abaixo de 100 °C, a relação entre os parâmetros de

célula unitária e a incorporação de alumínio é linear e mais intensa para o parâmetro a do que para o parâmetro c .

Musić *et al.*[21] prepara amostras usando métodos cerâmicos tradicionais. Foram usados como precursores γ -AlOOH e α -Fe₂O₃. Uma série de misturas α -(Al_xFe_{1-x})₂O₃, com x variando de 0 até 1, foram mecanicamente misturadas usando um moinho planetário.

Após a mistura, os pós foram prensados e tratados termicamente em várias temperaturas e por períodos de tempo diferentes. Considerando o intervalo total de concentrações, foram observados dois tipos de soluções sólidas da forma α -(Al_xFe_{1-x})₂O₃. Para $0 \leq x \leq 0,27$, observou-se uma solução sólida com parâmetros muito próximos da hematita (fase “F”). Para $0,91 \leq x \leq 1,00$, uma solução sólida com parâmetros muito próximos do corundum (fase “A”) foi observada. Na região $0,27 \leq x \leq 0,91$ existe a coexistência das duas soluções sólidas, com os parâmetros de rede a e c não variando, enquanto a fração de F decresce e a fração de A cresce com x . Os limites de solubilidade propostos são: $27,0 \pm 0,5$ mol% de α -Al₂O₃ em α -Fe₂O₃ e $9,0 \pm 0,5$ mol% de α -Fe₂O₃ em α -Al₂O₃.

3.4 O processo Sol-Gel

O processo sol-gel consiste em uma metodologia de preparação de materiais, partindo-se originalmente de precursores moleculares, no qual uma rede de óxido pode ser obtida via reações de polimerização inorgânica [22]. Estas reações ocorrem em solução sendo que o termo sol-gel é utilizado para descrever síntese de óxidos inorgânicos e outros materiais por métodos de via úmida [23]. A importância do processo sol-gel está baseada em uma variedade de aplicações em diferentes áreas de conhecimento. Nas últimas décadas, houve um crescimento significativo no interesse pelo processo sol-gel devido ao fato de os materiais obtidos por este método apresentarem alta pureza, homogeneidade e temperatura de processamento muito inferior, quando comparados aqueles formados pelos métodos tradicionais de processamento.

O termo sol é geralmente empregado para definir uma dispersão de partículas coloidais (1 a 100 nm) estável em um líquido. A união entre as partículas, pelo processo de crescimento e agregação, pode levar à desestabilização da dispersão coloidal, formando géis ou precipitados. O gel pode ser visto como sendo o sistema formado por uma estrutura rígida de partículas coloidais (gel coloidal) ou de cadeias poliméricas (gel polimérico) que imobilizam a fase líquida nos seus interstícios. No gel, as partículas formam uma rede contínua, enquanto que no precipitado, aglomerados de partículas formam pequenas redes

separadas pelo solvente. Diversos fatores como: rota de síntese, pH, temperatura e concentração de reagentes tem influências significativas sobre as propriedades dos géis formados. Os precursores usualmente empregados são soluções aquosas de sais inorgânicos ou alcóxidos dissolvidos em solventes orgânicos. Após as reações de hidrólise e condensação das espécies hidroxiladas, pode-se ter a formação de géis coloidais ou géis poliméricos (visualizado na figura 6).

O grau de homogeneidade dos constituintes do sol ou do gel está relacionado com o tamanho e a distribuição das partículas existentes nesses materiais. Um grau de homogeneidade elevado significa que o material é formado por partículas com dimensões e distâncias médias da ordem de nanômetros. O grau de homogeneidade dos precursores de partida (sol ou gel) é um parâmetro importante no processo de síntese, por determinar: mecanismos, temperaturas mínimas de calcinação, formação da cerâmica (influenciando no tipo e qualidade dos compostos) [24].

De modo geral utiliza-se um sistema de três componentes: um precursor, um solvente e um catalisador ácido ou básico. Em meio ácido, obtêm-se preferencialmente géis poliméricos, enquanto que em condições alcalinas é possível preparar géis particulados (coloidais) ou físicos a partir do ajuste da força iônica [25].

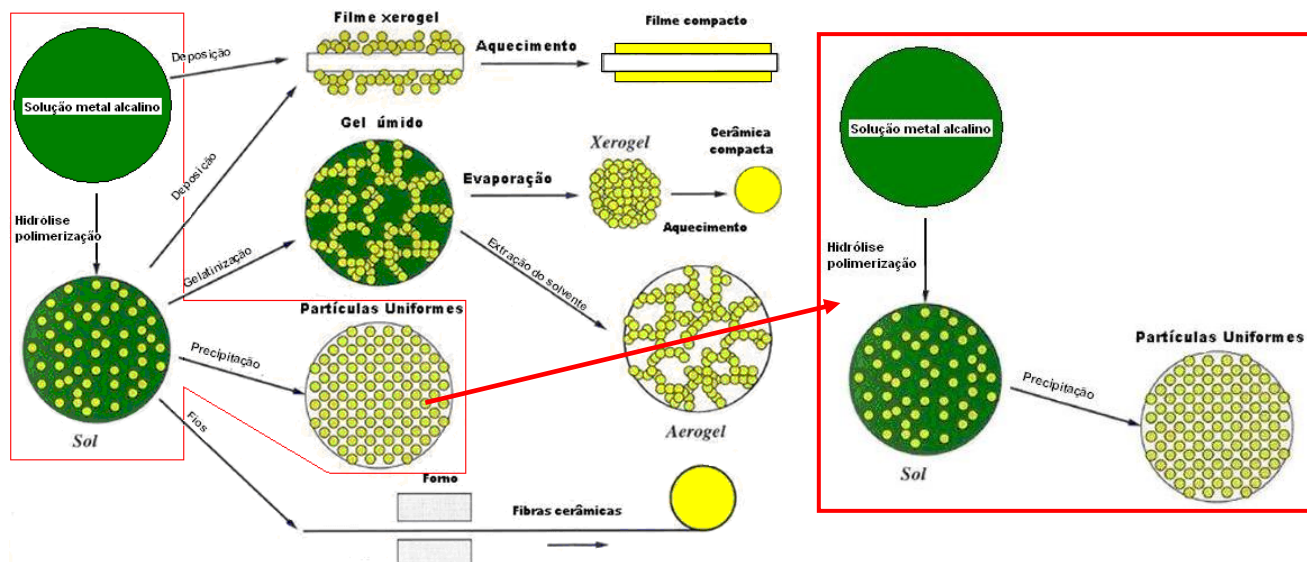


Figura 6: Esquema do processo sol-gel (adaptado da referência [26]). Em destaque, a rota utilizada neste trabalho.

Uma importante característica do sol-gel é a possibilidade de controle de todas as etapas que ocorrem durante a passagem do precursor molecular até o produto final, possibilitando um melhor controle do processo global, e a possibilidade de se obter materiais

com as características e propriedades planejadas. Por exemplo, controle do volume de poros, distribuição do tamanho de poros e síntese de materiais híbridos orgânico-inorgânico, densificação de sólidos inorgânicos a baixas temperaturas e produção de materiais em diferentes formas físicas [27].

Portanto, o sol-gel é um processo de várias etapas que envolvem processos químicos e físicos, associados à hidrólise e a polimerização de precursores inorgânicos ou organometálicos, a secagem e a densificação. Este processo nos permite preparar materiais com estruturas distintas, a partir do controle da cinética da transformação, projetando materiais com propriedades peculiares obtendo informações sobre o mecanismo das reações [28].

3.5. Soluções Sólidas

Quando elementos estranhos (B) são adicionados a um material (A) e tal adição passa a fazer parte integral da fase sólida deste, mantendo a mesma estrutura cristalina, a fase resultante recebe o nome de solução sólida. Diferentemente de uma mistura mecânica, uma solução sólida é uma monofase constituída de um único tipo de cristal e que existe em um intervalo de composições químicas. Alguns materiais (A) toleram uma larga e variada adição (B), enquanto outros permitem somente desvios limitados, através desta adição, da sua fórmula química ideal. Portanto, uma solução sólida é basicamente uma fase cristalina que possui uma composição variável.

Neste trabalho, algumas das composições estudadas podem ser consideradas como soluções sólidas.

3.6 Soluções Sólidas no Sistema $\text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{Al}_2\text{O}_3$

A alumina ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$) substituída com ferro ou a hematita ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) substituída com alumínio têm sido objetos de muitas investigações devido à importância destes óxidos na natureza (solos, sedimentos, etc.) e na indústria (catalisadores, óxidos cerâmicos, etc.). Até o presente, permanecem algumas incertezas com relação à formação de soluções sólidas no sistema $\text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{Al}_2\text{O}_3$. Entre estas incertezas estão os limites de solubilidade, temperaturas de transições magnéticas e reações intermediárias que ocorrem durante a formação das soluções sólidas.

A alumina e a hematita possuem o mesmo grupo espacial, em termos dos eixos hexagonais, $R\text{-}3c$. As diferenças entre os seus parâmetros a e c são 5,82 % e 5,77 %

respectivamente, são uma consequência da diferença entre os raios iônicos para os metais (para a coordenação seis): 0,054 nm para o Al^{3+} e 0,065 nm para o Fe^{3+} [29].

O diagrama de fases descrito por Muan [30] é apresentado na figura 7. Podemos observar que o intervalo de substituições de ferro na alumina e de alumínio na hematita depende da temperatura em que a amostra foi sintetizada e da pressão parcial de oxigênio.

Quanto maior forem às pressões parciais de O_2 , maior será a quantidade de óxido misto de ferro e alumínio formado (FeAlO_3).

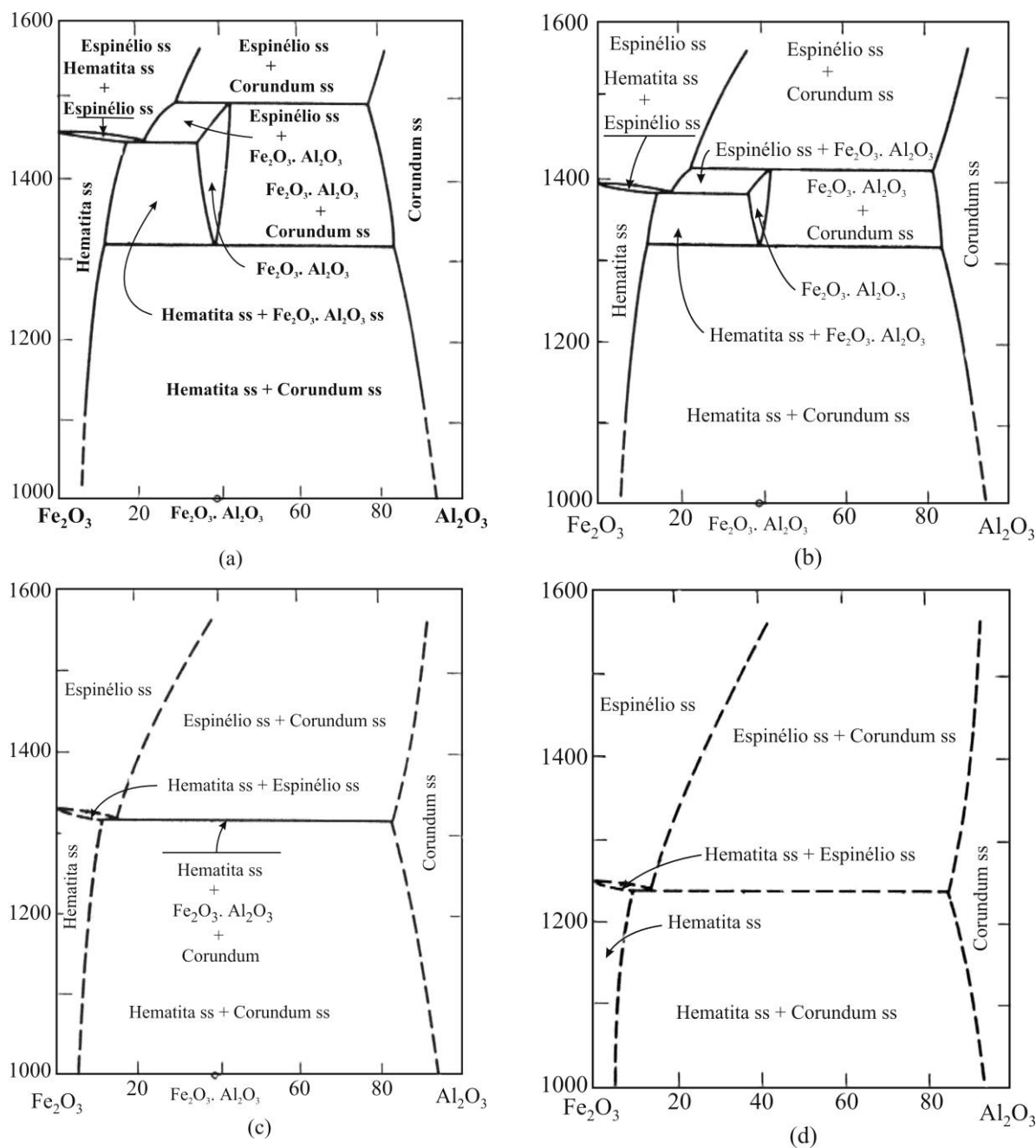


Figura 7: Sistema $\text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{Al}_2\text{O}_3$; efeitos da pressão parcial de O_2 nos diagramas de fases. (a), (b), (c) e (d) referem-se a uma pressão parcial de O_2 de 1, 0,2, 0,03 e $< 0,03$ atmosferas, respectivamente [30].

3.7 Difractometria de Raios X (DRX)

O efeito de difração de raios X corresponde a uma das principais técnicas de caracterização microestrutural de materiais cristalinos, isto porque permite resultados relativamente rápidos, de maneira não destrutiva e sem a exigência de uma prévia preparação especial das amostras. Para entendermos esta técnica é essencial que conheçamos alguns fundamentos a respeito dos raios X.

Os raios X são gerados quando uma partícula de alta energia cinética é rapidamente desacelerada. A desaceleração gera o espectro contínuo e o material do alvo gera uma radiação característica [31].

Max Von Laue (1912) sugeriu que os comprimentos de onda dos raios X eram da mesma ordem que o espaçamento dos átomos de um cristal e propôs um método simples e conveniente para analisar a difração dos raios X pelos cristais [31].

Bragg investigou a interferência dos raios X difratados por várias famílias de planos paralelos de átomos a partir de um feixe monocromático de raios X, com comprimento de onda λ , incidindo com um ângulo θ em um conjunto de planos atômicos com espaçamento d [12].

A figura 8 ilustra a relação entre as distâncias interplanares e o ângulo de difração. A partir desta figura desenvolveu-se a equação da Lei de Bragg:

$$n\lambda = 2d \sin \theta. \quad (1)$$

Sendo λ o comprimento de onda dos raios X difratados (em nm), d é a distância interplanar do cristal difrator (em nm), θ é o ângulo entre a direção do feixe de raios X incidente e a superfície do cristal (ou ângulo de incidência) e n é um número inteiro.

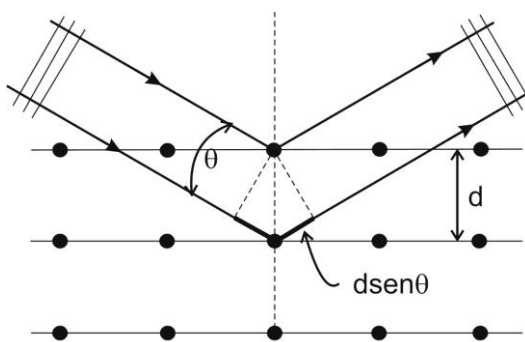


Figura 8: Esquema mostrando os raios incidentes e espalhados por planos cristalográficos de espaçamento d .

A principal aplicação da difração de raios X refere-se à identificação de compostos

cristalinos, sejam eles orgânicos ou inorgânicos. Para a identificação do material é realizada uma busca em um banco de dados de difratometria (arquivos JCPDS-ICDD *Joint Committee on Powder Diffraction - International Centre for Diffraction Data* [32]) e, então, é feita a comparação das posições e intensidades dos picos observados com valores previamente catalogados. Com as informações obtidas nos arquivos JCPDS-ICDD segue-se o refinamento estrutural, o qual pode ser realizado através do programa FullProf, que se utiliza do método de Rietveld para determinação dos parâmetros estruturais de um determinado composto [33,34,35]

Em nosso estudo utilizamos um difratômetro de raios X Shimadzu, modelo XRD6000 e um difratômetro, também da Shimadzu, modelo XRD7000, ambos equipados com tubo de cobre ($\text{Cu } K_{\alpha} = 1,55418 \text{ \AA}$) localizado na Central de Análises Avançadas de Materiais do complexo Centrais de Apoio a Pesquisa da Universidade Estadual de Maringá (UEM).

3.8 Refinamento Estrutural

O padrão de difração de pó de um material cristalino é construído através de uma coleção de perfis de reflexões individuais, cada qual com uma altura, posição e largura de pico, bordas com decaimento gradual com a distância da posição de pico máximo e uma área integrada proporcional à intensidade de Bragg (I_k), onde k representa os índices de Miller h , k e l . Entretanto, parte destas informações é afetada não apenas pelas sobreposições dos picos, mas pelos efeitos físicos, instrumentais e ainda os inerentes às características da amostra. O conjunto destes efeitos modifica principalmente a intensidade e o perfil dos picos necessários para a caracterização estrutural [36].

Entre 1961 e 1964, Hugo M. Rietveld trabalhava com difração de raios X e de nêutrons por monocristais, para a determinação de suas estruturas cristalinas, pois naquela época a difração de pó era considerada de qualidade inferior. Com experiência na utilização de computadores para o refinamento de estruturas de monocristais, e tendo notado a facilidade destes em lidar com grande quantidade de dados numéricos, Rietveld desenvolveu um método de refinamento de estruturas cristalinas através de dados de difração de pó que se tornou um dos mais importantes métodos de refinamento de estrutura utilizados ultimamente [36]. Esse refinamento é feito através do método de mínimos quadrados, de tal maneira que um difratograma teórico, calculado pelo programa, se aproxime o máximo possível do difratograma experimental. Quando isso acontece dizemos que os valores obtidos para o conjunto dos parâmetros refinados representam a melhor solução para o refinamento,

aproximando-se o máximo possível da estrutura real. Quando realizamos o refinamento estrutural sem a utilização de parâmetros de posição atômica, o método de Rietveld também é conhecido com o nome particular de Método de LeBail [37].

3.9 Análise Térmica (TG/ATD)

Na termogravimetria (TG) a análise da massa da amostra em uma atmosfera controlada é medida como uma função de temperatura ou de tempo. A TG pode ser usada para monitorar qualquer reação que envolve uma fase de gás como a oxidação ou desidratação. O tamanho da amostra varia de uns poucos miligramas a 500 mg dependendo do equipamento usado. Os estudos podem ser realizados a temperaturas de até 1550 °C. Este método é útil para determinar a pureza e a quantidade de moléculas de água na amostra, os conteúdos de carboneto e orgânicos e para o estudo das reações de decomposição. O termograma traça um gráfico da massa versus a temperatura ou o tempo, gerando assim informação sobre a estabilidade térmica da amostra, velocidades de reação e composição. Para este fim usa-se um sistema capaz de medir continuamente a massa de um material enquanto este é submetido a uma programação controlada de temperatura [38]. Desta forma, modificações da estrutura molecular ocorrem quando os grânulos são submetidos ao aquecimento [39] e, assim, podemos avaliar a decomposição de diferentes produtos [40].

Resumindo, a termogravimetria permite conhecer detalhadamente as alterações que o aquecimento pode causar na massa das substâncias e ainda estabelecer a faixa de temperatura em que as mesmas adquirem composição química definida, ou sofrem processos de decomposição.

Simultaneamente à termogravimetria, podemos realizar a Análise Térmica Diferencial (ATD), que é uma técnica na qual a diferença de temperatura entre uma substância e um material de referência é medida em função da temperatura ou tempo, enquanto a substância e o material de referência ficam sujeitos a um gradiente de temperatura controlado. Geralmente, o gradiente de temperatura envolve aquecimento da amostra e do material de referência de modo tal que a temperatura da amostra T_s cresce linearmente com o tempo. A diferença na temperatura ΔT da amostra e da referência T_r ($\Delta T = T_r - T_s$) é então monitorada e colocada em um gráfico contra a temperatura da amostra para proporcionar um termograma diferencial.

Os máximos observados no termograma são chamados de picos, e são o resultado de processos exotérmicos nos quais o calor é liberado da amostra, causando então o aumento

de temperatura, os mínimos são conseqüências do processo endotérmico no qual o calor é absorvido pelo analito. Os picos da análise térmica diferencial resultam tanto de modificações físicas como de reações químicas induzidas por variações de temperatura da amostra. Os processos físicos endotérmicos incluem fusão, vaporização, absorção e dessorção. Adsorção e cristalização geralmente são exotérmicas. As reações químicas podem ser também exotérmicas ou endotérmicas. Endotérmicas: desidratação, redução em atmosfera gasosa e decomposição. Exotérmicas: oxidação no ar ou na presença de oxigênio, polimerização e reações catalíticas [41].

As curvas de termogravimetria (TG) e de análise térmica diferencial (ATD) foram obtidas em um Analisador térmico simultâneo Netsch STA Luxx 409 localizado na Central de Análises Avançadas de Materiais do complexo Centrais de Apoio a Pesquisa da UEM, usando amostras de aproximadamente 200 mg em cadinho de alumina, sob atmosfera dinâmica de ar. Fez-se a termodecomposição com uma razão de aquecimento de 10 °C/min.

3.10 Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (FT-IR)

A Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (FT-IR) é um método utilizado para identificação de espécies químicas. A identificação do composto a partir de um espectro de infravermelho é um processo de duas etapas. A primeira envolve a determinação de quais grupos funcionais são prováveis de estarem presentes examinando-se a região de frequência de grupos (entre 4000 e 400 cm^{-1}). A segunda etapa envolve uma comparação detalhada do espectro do composto desconhecido com o espectro de compostos puros que contêm todos os grupos funcionais encontrados na primeira etapa. Neste caso a região de individualização é particularmente útil porque pequenas diferenças na estrutura e na constituição de uma molécula resultam na aparência e na distribuição dos picos de absorção nessa região. Conseqüentemente uma estreita semelhança entre dois espectros constitui a evidência quase certa da identificação dos compostos que produziram o espectro [42].

No sentido de se estudar moléculas, sabemos que qualquer ligação entre dois átomos vibra movendo os átomos na direção de aproximá-los e a seguir distanciá-los. Este tipo de movimento é chamado de modo de “estiramento”. Moléculas poliatômicas podem também realizar vibrações de “dobramento” na qual os ângulos de ligações aumentam e diminuem periodicamente. A frequência com que a molécula vibra depende da massa de seus átomos e da força de suas ligações. Uma molécula constituída de átomos leves unidos por ligações fortes tem frequência vibracional mais alta que uma constituída de átomos pesados unidos por

ligações fracas. A primeira deverá, então, absorver radiação de frequência mais alta que a última. Movimentos de dobramento das moléculas tendem a ser menos fortes que os movimentos de estiramento, assim as vibrações de dobramento normalmente absorvem frequências mais baixas que as vibrações de estiramento.

Neste trabalho, os espectros de Infravermelho foram obtidos num espectrômetro de absorção na região do infravermelho com transformada de Fourier Nicolet IR200 no modo ATR (*Attenuated Total Reflectance*), localizado na Unicentro.

3.11 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

O microscópio eletrônico de varredura – MEV – (figura 9) é um equipamento capaz de produzir imagens de alta ampliação (até 300.000 X) e resolução. O princípio de funcionamento do MEV consiste na emissão de feixes de elétrons por um filamento capilar de tungstênio (eletrodo negativo), mediante a aplicação de uma diferença de potencial que pode variar de 0,5 a 30 KV. Essa variação de voltagem permite a variação da aceleração dos elétrons, e também provoca o aquecimento do filamento. A parte positiva em relação ao filamento do microscópio (eletrodo positivo) atrai fortemente os elétrons gerados, resultando numa aceleração em direção ao eletrodo positivo. A correção do percurso dos feixes é realizada pelas lentes condensadoras que alinham os feixes em direção à abertura da objetiva. A objetiva ajusta o foco dos feixes de elétrons antes dos elétrons atingirem a amostra analisada.

A microscopia eletrônica de varredura é uma técnica importante para a caracterização de superfícies. Para se obter uma imagem, a superfície de uma amostra sólida é varrida com um padrão de rastreamento com o feixe de elétrons. O padrão de varredura é realizado deslocando o feixe de elétrons sobre a superfície em linha reta e retornando à posição inicial e deslocando para baixo com um aumento padrão. Esse procedimento é repetido até que toda a área desejada da superfície tenha sido varrida. Durante o processo de varredura, um sinal é recebido acima da superfície e armazenado no computador, o qual é convertido em imagem [42].

As análises microscópicas deste trabalho foram realizadas em um Microscópio eletrônico de varredura Shimadzu Superscan SS550 (localizado na Central de Análises Avançadas de Materiais da UEM).

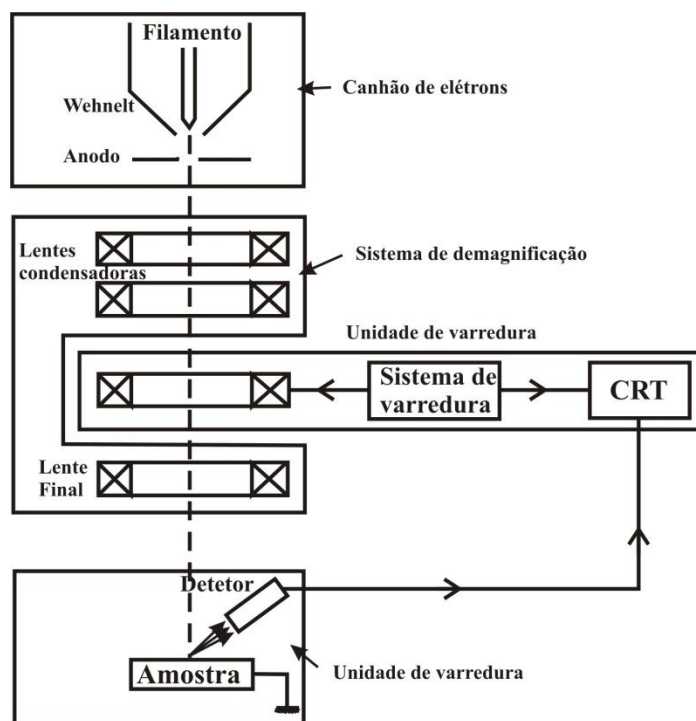


Figura 9: Esquema de um Microscópio Eletrônico de Varredura [40].

O equipamento para se realizar a espectroscopia de energia dispersiva de raios X – EDS (*energy dispersive x-ray spectroscopy*, ou EDX) é um acessório essencial no estudo de caracterização microscópica de materiais. Quando o feixe de elétrons incide sobre um material, os elétrons mais externos dos átomos e os íons constituintes são excitados, mudando de níveis energéticos. Ao retornarem para sua posição inicial, liberam a energia adquirida a qual é emitida em comprimento de onda no espectro de raios X. Um detector instalado na câmara de vácuo do MEV mede a energia associada a esse elétron. Como os elétrons de um determinado átomo possuem energias distintas, é possível, no ponto de incidência do feixe, determinar quais os elementos químicos estão presentes naquele local e assim identificar que material está sendo observado. O diâmetro reduzido do feixe permite a determinação da composição de amostras de tamanhos muito reduzidos ($< 5 \mu\text{m}$), permitindo uma análise quase que pontual [43].

4. MATERIAIS E MÉTODOS

Neste capítulo apresentamos uma descrição detalhada dos processos de obtenção e caracterização das amostras.

4.1. Materiais

Na preparação das amostras foram utilizados reagentes de grau analítico e água deionizada. Todos os reagentes foram utilizados sem tratamento prévio.

Os reagentes e materiais utilizados foram:

- Nitrato de alumínio $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (VETEC);
- Nitrato de ferro $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (VETEC);
- Hidróxido de sódio NaOH (VETEC);
- Hidróxido de amônio NH_4OH (VETEC)
- Álcool Etílico, (BIOTEC 99%);
- Água deionizada.
- Vidrarias;
- Agitador magnético;
- Papel indicador;
- Balança analítica; (precisão 4 casas)
- Estufa de aquecimento (ODONTOBRAZ) 280°C
- Forno mufla (JUNG) 1400°C

4.2. Preparação das Amostras preparadas com NaOH

Para a preparação dos óxidos mistos de ferro e alumínio via processo sol-gel seguiram-se os seguintes procedimentos (figura 10):

Preparou-se uma solução 0,5 M de NaOH ; dissolveu-se o nitrato de alumínio $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ em água destilada com pH de ~ 1,7; dissolveu-se o nitrato de ferro $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ em água destilada; então a solução de nitrato de alumínio ficou em agitação e foi aquecida até chegar a 80 °C; depois de estabilizada a temperatura adicionou-se a esta solução o hidróxido de sódio (aproximadamente 25 gotas/min) até o pH de ~ 8,8 para formação do gel de alumínio; depois de formado o gel, iniciou-se o gotejamento da solução de nitrato de ferro $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$. Depois da adição do nitrato de ferro, o pH diminuiu para aproximadamente 2. Iniciou-se novamente o gotejamento de NaOH 0,5 M até a formação do

precipitado e aumento do pH para aproximadamente 8; após a formação do composto, retirou-se o aquecimento e a solução ficou em agitação durante 24 horas; posteriormente foi feita a lavagem com água e álcool etílico utilizando a filtragem a vácuo; colocou-se o precipitado na estufa a 100 °C por 24 horas; depois da secagem, a amostra foi triturada para formação do pó; na seqüência, realizou-se a análise termogravimétrica (TG), a análise térmica diferencial (ATD) e análise via espectroscopia no infravermelho (FT-IR) da amostra; a partir dos resultados das análises térmicas, foram realizados os tratamentos térmicos a 700 °C, 800 °C, 900 °C, 1200 °C e 1300 °C por 3 horas em atmosfera de ar – em um único caso realizamos um tratamento térmico a 1000 °C em atmosfera de oxigênio; por fim, foram realizadas as caracterizações estruturais por difração de raios X (DRX).

Foram preparados os óxidos mistos de alumínio e ferro nas proporções nominais: $\text{Fe}_{10\%}\text{Al}_{90\%}\text{O}_3$, $\text{Fe}_{20\%}\text{Al}_{80\%}\text{O}_3$, $\text{Fe}_{30\%}\text{Al}_{70\%}\text{O}_3$, $\text{Fe}_{40\%}\text{Al}_{60\%}\text{O}_3$ e $\text{Fe}_{50\%}\text{Al}_{50\%}\text{O}_3$.

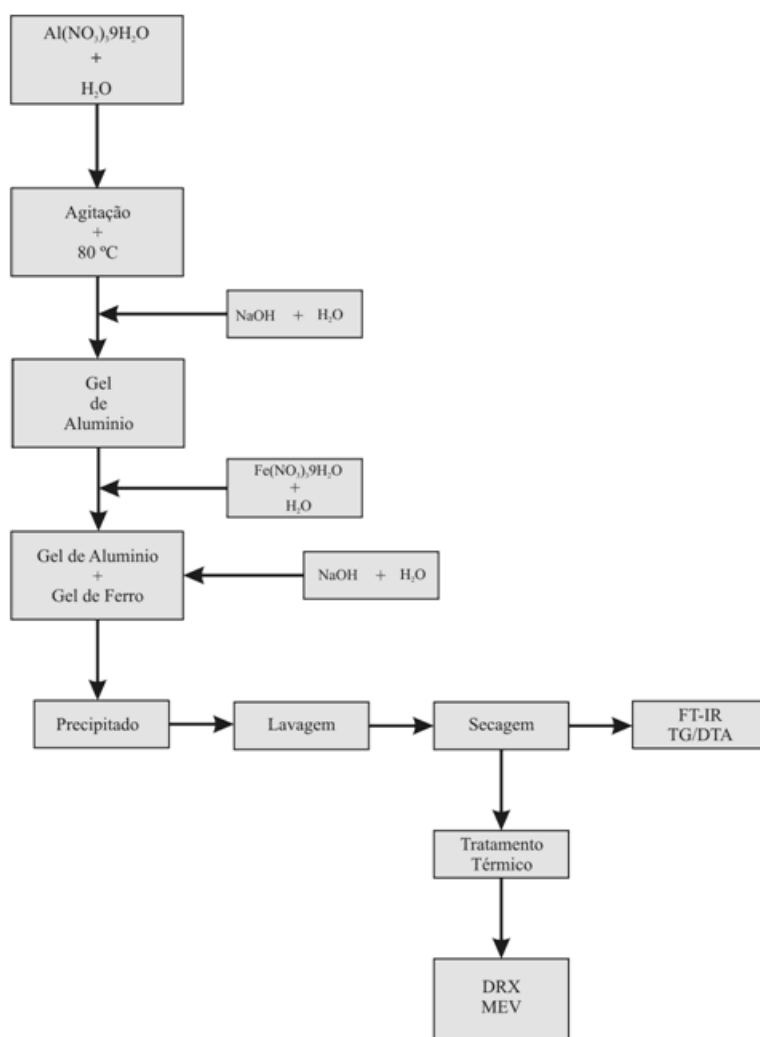


Figura 10: Procedimento experimental para preparação e caracterização de óxido

misto de ferro e alumínio, utilizando NaOH.

4.3. Preparação das Amostras preparadas com NH_4OH

Para a preparação dos óxidos mistos de ferro e alumínio via processo sol-gel utilizando NH_4OH seguiram-se os seguintes procedimentos (figura 11):

dissolveu-se o nitrato de alumínio $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ e o nitrato de ferro $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ em água, em béqueres diferentes, e então os mesmos foram misturados e colocados em agitação para estabilização na temperatura de $80\text{ }^\circ\text{C}$; adicionou-se a esta solução o hidróxido de amônio (NH_4OH) concentrado para a posterior co-precipitação dos íons Fe^{3+} e Al^{3+} , formando assim um precipitado. Esse precipitado foi lavado com água destilada para remoção dos íons interferentes como NH_4^+ e NO_3^- . As amostras foram secas em estufa no ar em $100\text{ }^\circ\text{C}$ por 24 h e, na seqüência foram feitas as caracterizações estruturais via DRX e microestruturais via microscopia eletrônica de varredura (MEV).

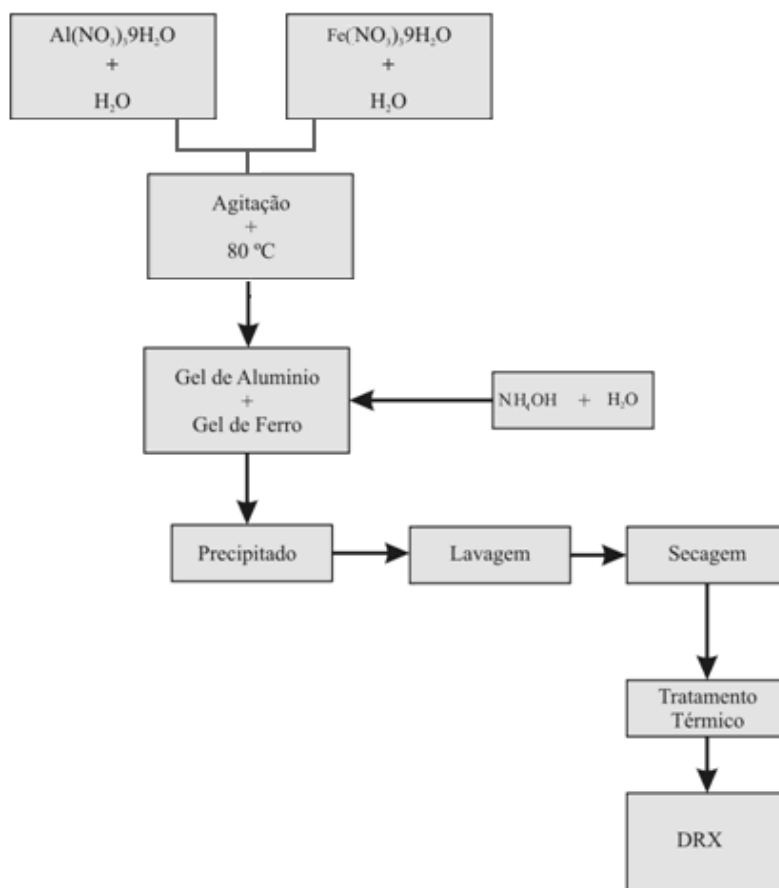


Figura 11: Procedimento experimental para preparação e caracterização de óxido misto de ferro e alumínio, utilizando NH_4OH .

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1. Análise Térmica

No início de nosso trabalho verificamos que os precursores nitrato de ferro e o nitrato de alumínio são muito higroscópicos. Por isso foi necessário um estudo a partir de medidas de termogravimetria para se verificar a quantidade de moléculas de água presentes nesses precursores.

A partir dessas medidas verificamos que o nitrato de ferro possui 5,6 moléculas de H_2O e o nitrato de alumínio possui 4,7 moléculas de H_2O . A temperatura de medida foi até $300\text{ }^\circ\text{C}$.

O fabricante indica nas embalagens dos precursores a presença de 9 moléculas de água de hidratação para os nitratos de ferro e alumínio, respectivamente. Ou seja, os precursores apresentam menos águas de hidratação do que o indicado pelo fabricante.

A Figura 12 apresenta as curvas de TG e ATD da amostra contendo Fe10% - Al90% utilizando NaOH como agente complexante, mostrando quatro picos endotérmicos que coincidem com quatro perdas de massa.

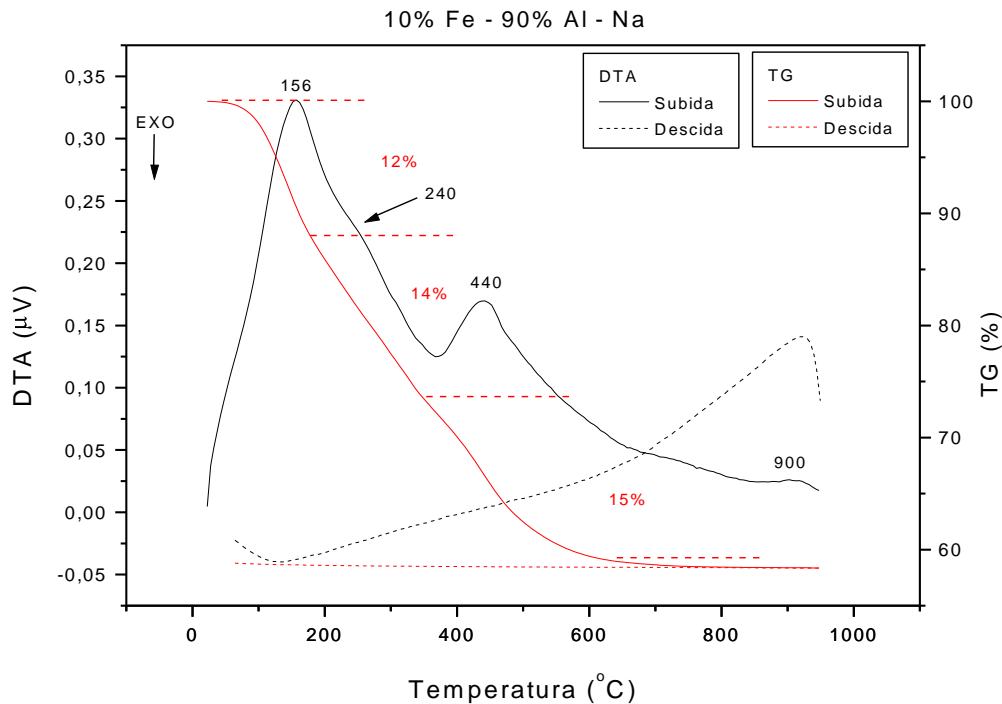


Figura 12: Curva de termogravimetria (TG) e análise térmica diferencial (ATD) da amostra contendo Fe_{10%} - Al_{90%}.

Existe um pico a 156 °C que corresponde à perda de moléculas de água de hidratação e materiais voláteis contidos na amostra. O segundo pico (240 °C) pode ser relacionado a desidroxilação do alumínio com perda de massa de 14%. O pico endotérmico largo entre 400 e 600 °C pode ser atribuído a desidroxilação do ferro. A partir de 600 °C temos a formação dos óxidos de alumínio e ferro, o que foi confirmado posteriormente pelos difratogramas de raios X. Este fato sugere que a reação ocorrida está de acordo com o esquema apresentado na figura 1.

A Figura 13 apresenta as curvas de TG e ATD da amostra contendo Fe_{20%} - Al_{80%}. A ATD apresenta o primeiro pico em 145 °C e, como na amostra anterior, corresponde à perda de moléculas de água de hidratação e materiais voláteis, sendo que a perda de massa foi de 16%. O segundo pico (300 °C) pode ser relacionado à desidroxilação do alumínio. Novamente, o pico endotérmico entre 400 e 600 °C pode ser atribuído a desidroxilação do ferro. A partir de 600 °C temos a formação dos óxidos de alumínio e ferro.

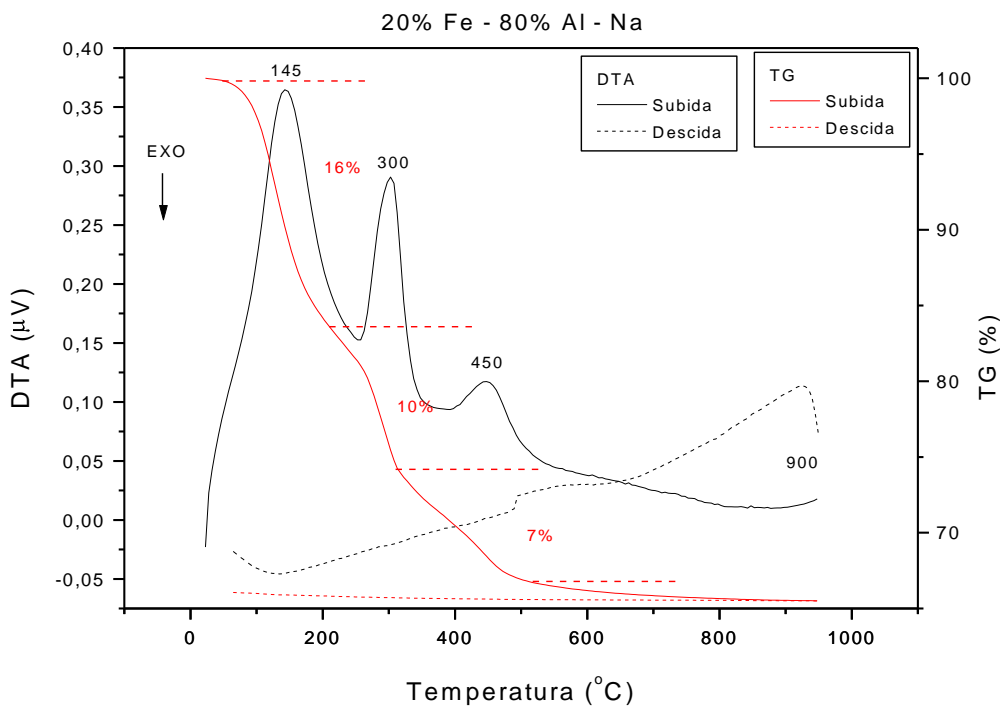


Figura 13: Curva de termogravimetria (TG) e análise térmica diferencial (ATD) da amostra contendo Fe_{20%} - Al_{80%}.

A Figura 14 apresenta as curvas de TG e ATD da amostra contendo Fe_{30%} - Al_{70%}. A ATD apresenta o primeiro pico a 145 °C como as amostras anteriores e corresponde à perda

de moléculas de água de hidratação e materiais voláteis, sendo que a perda de massa foi de 23%. O segundo pico, que aparece em 450 °C, pode ser atribuído a desidroxilação do ferro e a partir de 600 °C temos a formação dos óxidos.

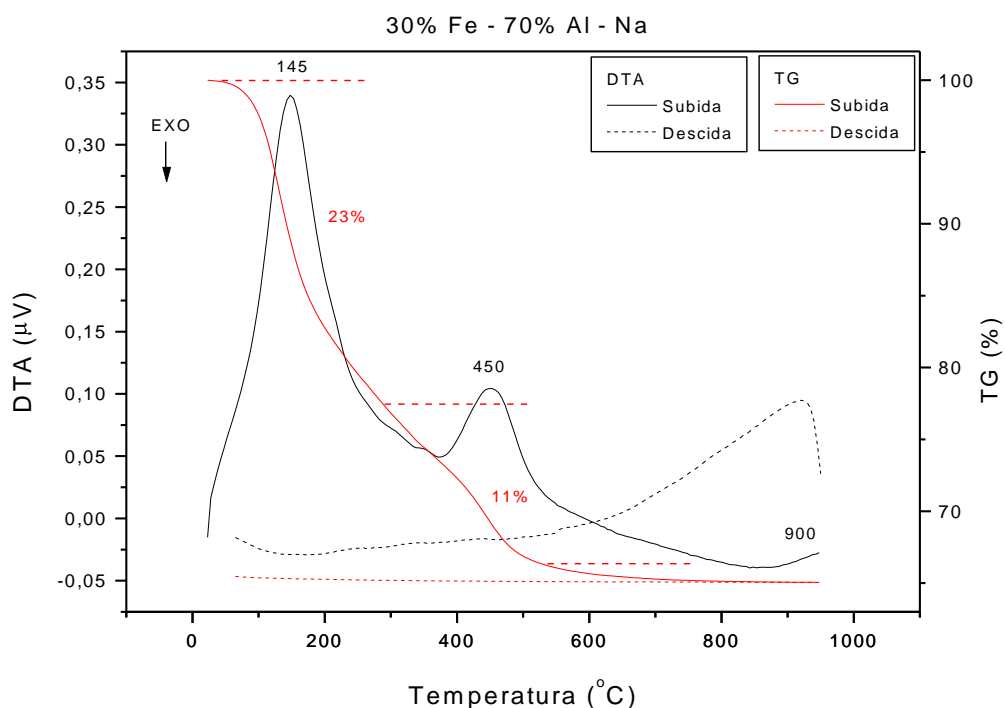


Figura 14: Curva de termogravimetria (TG) e análise térmica diferencial (ATD) da amostra contendo Fe_{30%} - Al_{70%}.

A Figura 15 apresenta as curvas de TG e ATD da amostra contendo Fe_{50%} - Al_{50%}. A ATD apresenta o primeiro pico a 124 °C como as amostras anteriores e corresponde à perda de moléculas de água de hidratação e materiais voláteis, sendo que a perda de massa foi de 5%. O segundo pico, que aparece em 286 °C, com perda de massa de 10% pode ser atribuído a desidroxilação do alumínio. O terceiro pico (428 °C) pode ser relacionado à desidroxilação do alumínio com perda de massa de 6%. Novamente, o pico endotérmico em 630 °C pode ser atribuído a desidroxilação do ferro. A partir de 630 °C temos a formação dos óxidos de alumínio e ferro.

Além das transições discutidas acima, também podem estar sendo formadas outras fases ou uma fase cristalina em quantidade insuficiente para ser identificada por difratometria de raios X, ou, ainda, estar presente como uma fase amorfa, ou formando cristais suficientemente pequenos, impedindo a sua detecção por esta técnica [44,45].

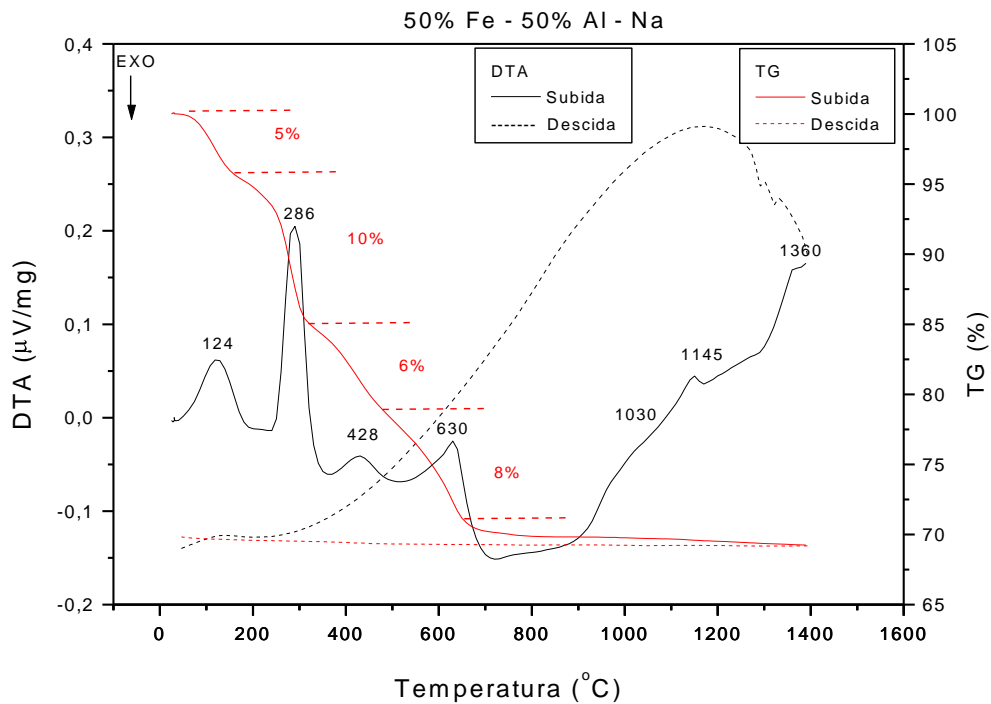


Figura 15: Curva de termogravimetria (TG) e análise térmica diferencial (ATD) da amostra contendo Fe_{50%} - Al_{50%}.

Através da análise térmica, vimos que a formação do óxido misto de ferro e alumínio encontra-se em 630 °C ou em temperaturas superiores. Desta forma, escolhemos as temperaturas de 700 °C, 800 °C e 900 °C para os tratamentos térmicos das amostras.

Não houve tempo hábil para realizarmos as análises térmicas nos compostos que utilizaram NH₄OH como agente complexante. Porém, acreditamos que os resultados destas análises podem ser similares aos obtidos para as amostras complexadas com NaOH. Desta forma, mantivemos as mesmas condições de tratamento térmico para as amostras produzidas com hidróxido de amônio.

5.2. Espectroscopia no Infravermelho

As figuras 16-20 apresentam os espectros de FT-IR dos óxidos mistos de ferro e alumínio nas proporções nominais de Fe_{10%}-Al_{90%}, Fe_{20%}-Al_{80%}, Fe_{30%}-Al_{70%}, Fe_{40%}-Al_{60%} e Fe_{50%}-Al_{50%}.

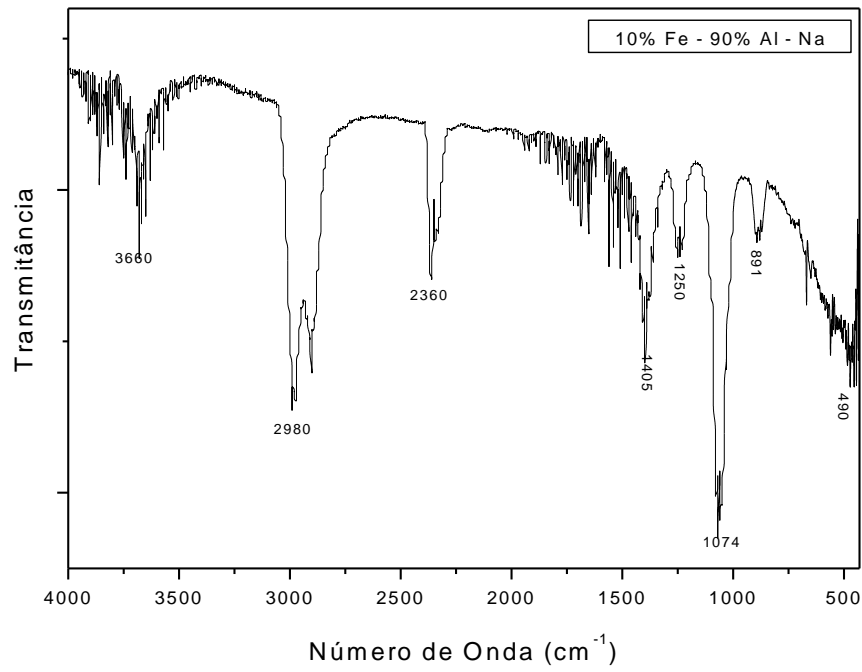


Figura 16: Espectro de FT-IR do composto $\text{Fe}_{10\%}\text{-Al}_{90\%}$

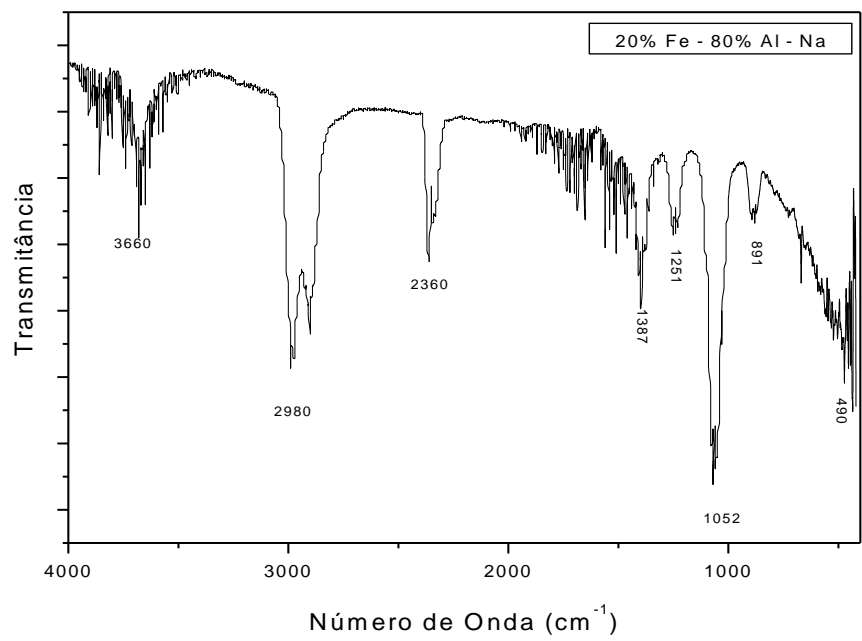


Figura 17: Espectro de FT-IR do composto $\text{Fe}_{20\%}\text{-Al}_{80\%}$.

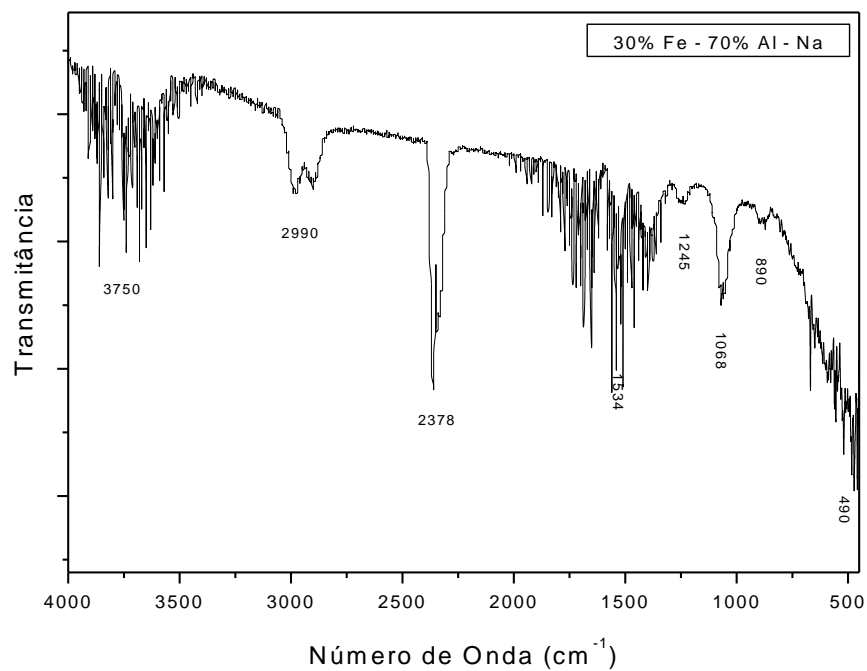


Figura 18: Espectro de FT-IR do composto $\text{Fe}_{30\%}\text{-Al}_{70\%}$.

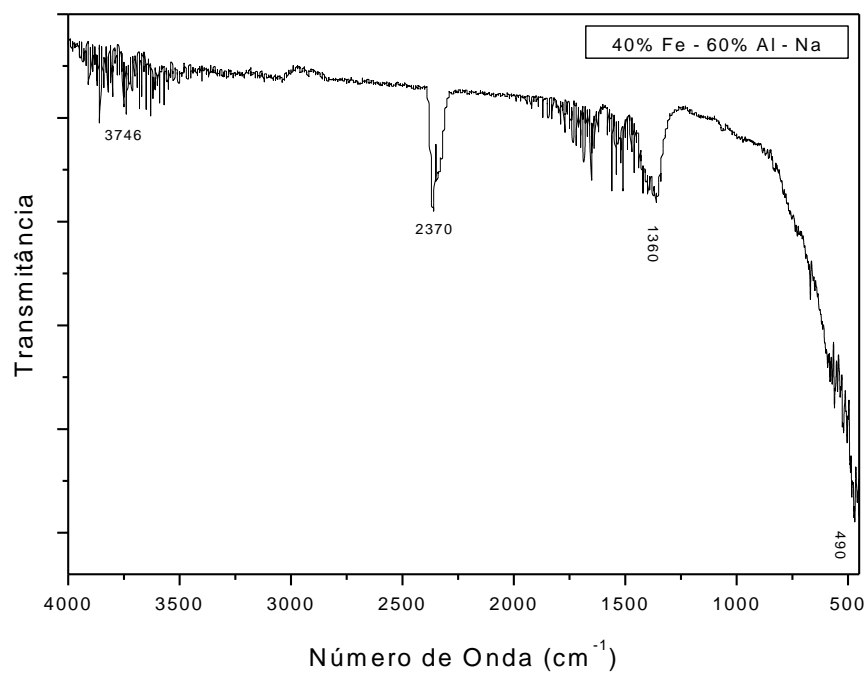


Figura 19: Espectro de FT-IR do composto $\text{Fe}_{40\%}\text{-Al}_{60\%}$.

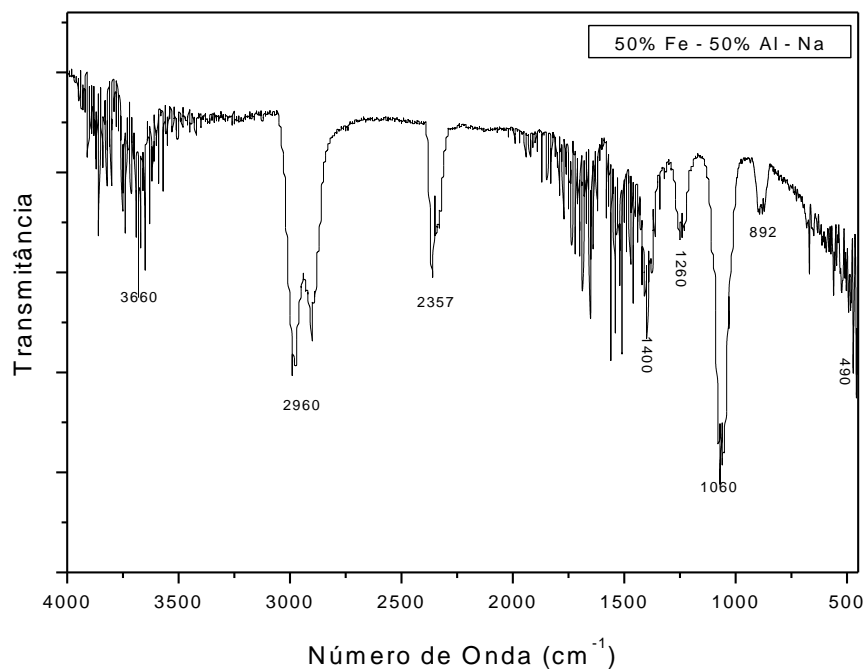


Figura 20: Espectro de FT-IR do composto $\text{Fe}_{50\%}\text{-Al}_{50\%}$.

Estes espectros das amostras de óxidos mistos de ferro e alumínio mostram bandas características da espécie nitrato ($\sim 1400\text{ cm}^{-1}$), provenientes do material de partida, e uma banda de absorção larga, abaixo de 800 cm^{-1} , que é atribuída à vibração de estiramento da ligação Fe-O típica de óxidos de ferro [46,47]. Como as análises por FT-IR foram feitas com as amostras de óxidos de ferro e alumínio após a secagem na temperatura de $100\text{ }^{\circ}\text{C}$, espera-se que, quando forem feitas as medidas das amostras tratadas termicamente, as bandas dos nitratos desaparecerão.

As bandas de absorção entre 3000 e 2555 cm^{-1} são atribuídas ao estiramento simétrico e assimétrico da ligação OH da água. As bandas entre 3600 e 3200 cm^{-1} também correspondem ao estiramento da molécula da água. A banda entre 1330 e 1700 cm^{-1} é atribuída às vibrações de deformação angular das moléculas de água [48].

As bandas em torno de 3740 , 3660 e 700 cm^{-1} são características de ferritas e estão relacionadas ao grupo OH da superfície terminal tetraedricamente ligado a espécie Fe^{3+} e deverá diminuir após o tratamento térmico (calcinação).

Uma banda intensa na região em torno de 1100 cm^{-1} é atribuída à deformação assimétrica da ligação Al-O-H. A banda em torno de 900 cm^{-1} é atribuída à ligação Al-O do Al_2O_3 [49].

5.3. Difração de Raios X

As figuras 21-41 apresentam os padrões de difração de raios X dos óxidos mistos de ferro e alumínio nas proporções nominais de Fe_{10%}-Al_{90%}, Fe_{20%}-Al_{80%}, Fe_{30%}-Al_{70%}, Fe_{40%}-Al_{60%} e Fe_{50%}-Al_{50%}. Estes padrões tiveram suas fases devidamente identificadas e, subseqüentemente, foram analisados através do método de refinamento estrutural de LeBail.

5.3.1 Difração de raios X da amostra Fe_{10%}-Al_{90%}

A figura 21 apresenta um difratograma da amostra Fe_{10%}-Al_{90%} a 700 °C preparada com NaOH. Notamos que aparecem quatro fases: NaAlO₂ com grupo espacial *Pna21* e célula unitária ortorrômbica, Fe₃O₄ com grupo espacial *Fd-3m* e célula unitária cúbica, Al₂O₃ com grupo espacial *P-4m2* e célula unitária tetragonal e Fe₂O₃ com grupo espacial *R-3c* e célula unitária romboedral. As informações cristalográficas obtidas através do refinamento estrutural estão detalhadas na tabela 1. Apesar de não aparecerem nas fórmulas químicas apresentadas, átomos de ferro devem estar presentes nas fases NaAlO₂ e Al₂O₃ e átomos de alumínio devem estar presentes nas fases Fe₃O₄ e Fe₂O₃. Este fato foi observado em soluções solidas de Fe₂O₃ e Al₂O₃ produzidas por moagem de alta energia [14].

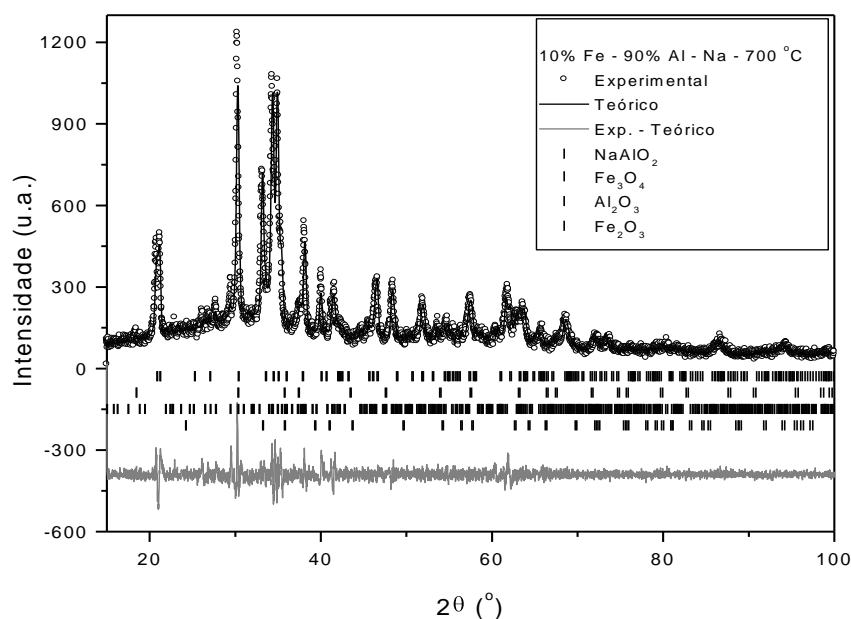


Figura 21: Padrão de difração de raios X da amostra Fe_{10%}-Al_{90%} refinada pelo método de LeBail.

Tabela 1: Parâmetros estruturais encontrados no refinamento do difratograma de raios X da amostra Fe_{10%}-Al_{90%}, utilizando NaOH e tratada à 700 °C em ar por 3 h.

Fase 1		Fase 2		Fase 3		Fase 4	
Fórmula química: NaAlO ₂		Fórmula química: Fe ₃ O ₄		Fórmula química: Al ₂ O ₃		Fórmula química: Fe ₂ O ₃	
Nome: Óxido de sódio e alumínio		Nome: Óxido de ferro		Nome: Óxido de alumínio		Nome: Óxido de alumínio	
Grupo espacial		Grupo espacial		Grupo espacial		Grupo espacial	
<i>Pna21</i>		<i>Fd-3m</i>		<i>P-4m2</i>		<i>R-3c</i>	
Sistema Cristalino Ortorrômbico		Sistema Cristalino Cúbico		Sistema Cristalino Tetragonal		Sistema Cristalino Romboedral	
Chi 2							
1,6							
Parâmetros de rede		Parâmetros de rede		Parâmetros de rede		Parâmetros de rede	
a (Å):	5,337(2)	a (Å):	8,327(9)	a (Å):	5,609(0)	a (Å):	5,018(1)
b (Å):	7,047(9)	b (Å):	8,327(9)	b (Å):	5,609(0)	b (Å):	5,018(1)
c (Å):	5,202(8)	c (Å):	8,327(9)	c (Å):	23,56(2)	c (Å):	13,74(5)
α (°):	90	α (°):	90	α (°):	90	α (°):	90
β (°):	90	β (°):	90	β (°):	90	β (°):	90
γ (°):	90	γ (°):	90	γ (°):	90	γ (°):	120

A figura 22 apresenta um difratograma da amostra Fe_{10%}Al_{90%} preparada com NaOH e tratada termicamente em 800 °C. Observam-se duas fases: NaAlO₂ com grupo espacial *Pna21* e célula unitária ortorrômbica, e Fe₃O₄ com grupo espacial *Fd-3m* com célula unitária cúbica. As informações cristalográficas são detalhadas na tabela 2. Da mesma forma como na amostra anterior, apesar de não estarem na fórmula química apresentada, átomos de ferro devem estar presentes na fase NaAlO₂ e átomos de alumínio devem estar presentes na fase Fe₃O₄.

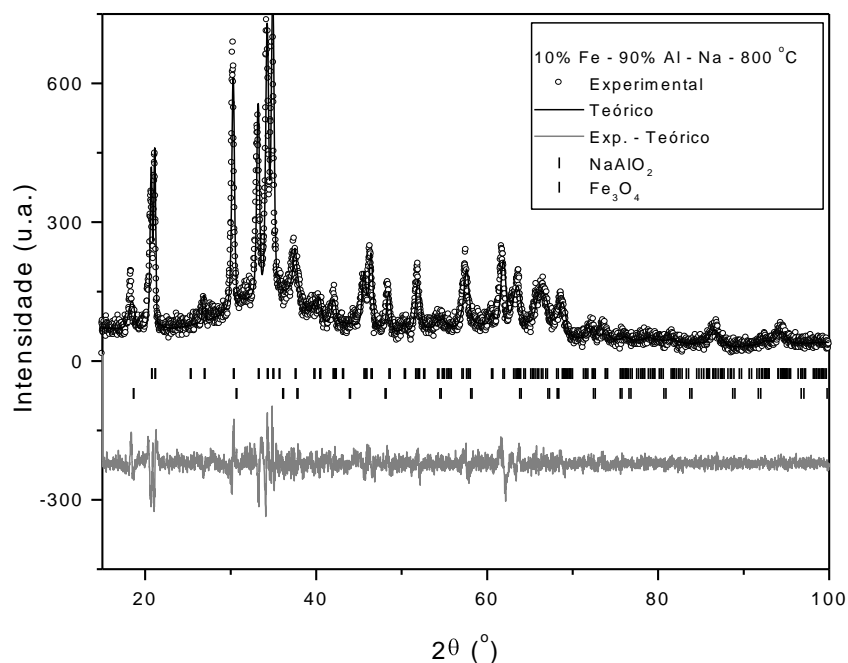


Figura 22: Padrão de difração de raios X da amostra Fe_{10%}-Al_{90%} à 800 °C refinada pelo método de LeBail.

Tabela 2: Parâmetros estruturais encontrados no refinamento do difratograma de raios X da amostra Fe_{10%}-Al_{90%}, utilizando NaOH e tratada à 800 °C em ar por 3 h.

Fase 1		Fase 2	
Fórmula química: NaAlO ₂		Fórmula química: Fe ₃ O ₄	
Nome: Óxido de sódio e alumínio		Nome: Óxido de ferro	
Grupo espacial		Grupo espacial	
<i>Pna21</i>		<i>Fd-3m</i>	
Sistema Cristalino Ortorrômbico		Sistema Cristalino Cúbico	
Chi 2			
1,3			
Parâmetros de rede		Parâmetros de rede	
a (Å):	5,385(5)	a (Å):	8,245(9)
b (Å):	7,034(1)	b (Å):	8,245(9)
c (Å):	5,224(5)	c (Å):	8,245(9)
α (°):	90	α (°):	90
β (°):	90	β (°):	90
γ (°):	90	γ (°):	90

Na figura 23 é apresentado um difratograma da amostra Fe_{10%}-Al_{90%} preparada com NaOH e tratada termicamente em 900 °C. Nesta amostra aparece a fase NaAlO₂ com grupo espacial *Pna21* e célula unitária ortorrômbica, porém não se observa mais a fase Fe₃O₄.

Entretanto uma nova fase com fórmula química Al_2O_3 com grupo espacial $P-4m2$ com estrutura tetragonal é observada. Note-se que a estrutura mais estável para a alumina é a romboedral. As informações cristalográficas são detalhadas na tabela 3. Também é possível a presença de átomos de ferro nesta fase.

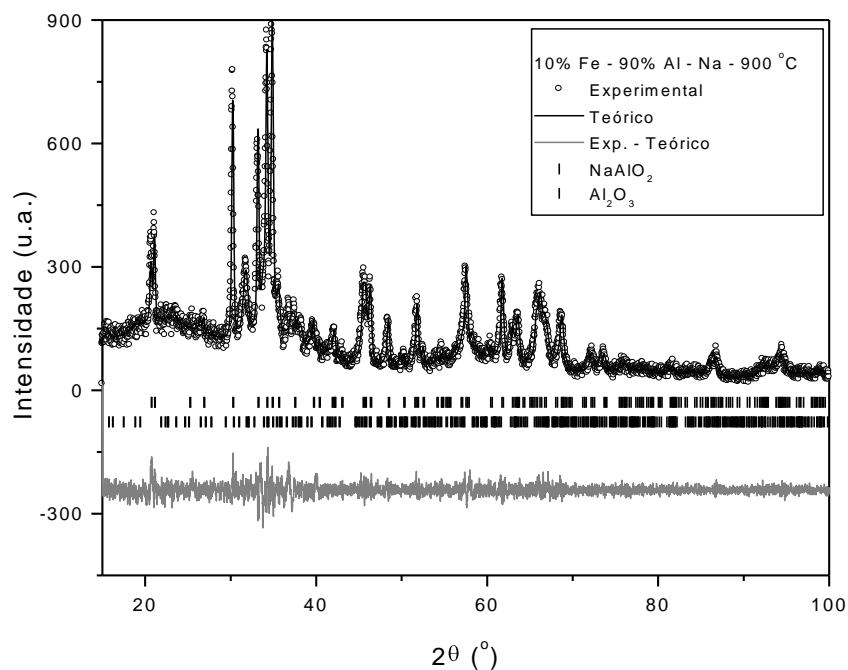


Figura 23: Padrão de difração de raios X da amostra $\text{Fe}_{10\%}\text{-Al}_{90\%}$ à 900 °C refinada pelo método de LeBail.

Tabela 3: Parâmetros estruturais encontrados no refinamento do difratograma de raios X da amostra $\text{Fe}_{10\%}\text{-Al}_{90\%}$, utilizando NaOH e tratada à 900 °C em ar por 3 h

Fase 1		Fase 2	
Fórmula química: NaAlO_2		Fórmula química: Al_2O_3	
Nome: Óxido de sódio e alumínio		Nome: Óxido de alumínio	
Grupo espacial		Grupo espacial	
$Pna21$		$P-4m2$	
Sistema Cristalino Ortorrômbico		Sistema Cristalino Tetragonal	
Chi 2			
1,3			
Parâmetros de rede		Parâmetros de rede	
a (Å):	5,390(1)	a (Å):	5,619(8)
b (Å):	7,050(5)	b (Å):	5,619(8)
c (Å):	5,232(0)	c (Å):	23,54(1)
α (°):	90	α (°):	90
β (°):	90	β (°):	90
γ (°):	90	γ (°):	90

A figura 24 apresenta o difratograma da amostra Fe_{10%}-Al_{90%} preparada com NH₄OH e tratada termicamente em 900 °C. É observada a fase Al₂O₃ com grupo espacial *R-3c* com célula unitária romboedral e Fe₂O₃ com o grupo espacial *R-3c* e célula unitária romboedral, as mesmas estão detalhadas na tabela 4. Este difratograma confirma o resultado da análise térmica e o esquema de preparação da alumina da figura 1, ou seja, a alumina é formada em torno de 600 °C diretamente do Al(OH)₃. Além disso, temos hematita dissolvida na alumina em solução sólida, o que está de acordo com o diagrama de fases (figura 7).

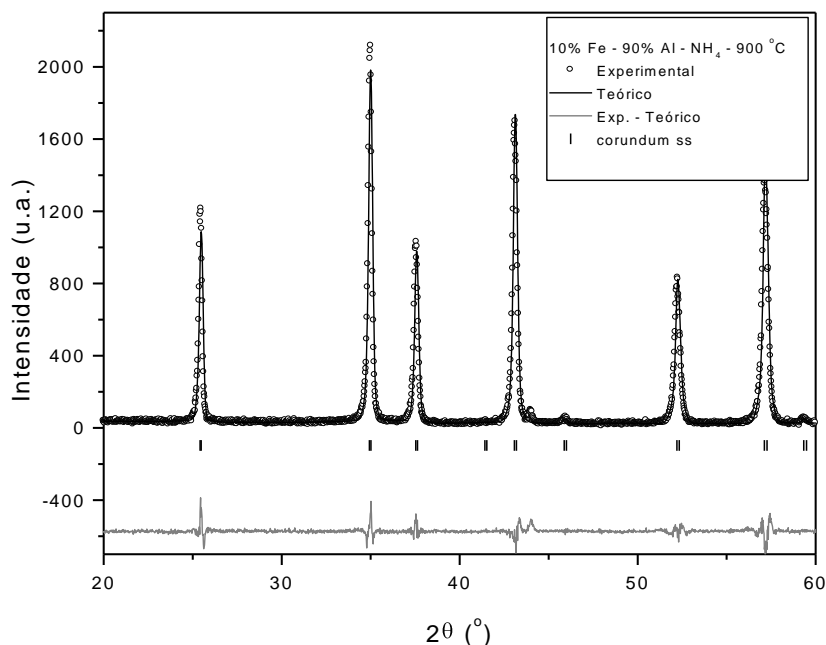


Figura 24: Padrão de difração de raios X da amostra Fe_{10%}Al_{90%}O₃ sintetizada com NH₄OH refinada pelo método de LeBail.

Tabela 4: Parâmetros estruturais encontrados no refinamento do difratograma de raios X da amostra Fe_{10%}-Al_{90%}, utilizando NH₄OH e tratada a 900 °C em ar por 3 h

Fase 1	
Fórmula química: (Al _{1-x} Fe _x) ₂ O ₃	
Nome: Corundum SS	
Sistema Cristalino: Romboedral	
Grupo espacial	
<i>R- 3c</i>	
Chi 2	
1,1	
Parâmetros de rede	
a (Å):	4,784(9)
b (Å):	4,784(9)
c (Å):	13,048(1)
α (°):	90
β (°):	90
γ (°):	120

5.3.2 Difração de raios X da amostra Fe_{20%}-Al_{80%}

A figura 25 apresenta um difratograma da amostra Fe_{20%}Al_{80%} preparada com NaOH e tratada termicamente em 700 °C. Notam-se três fases: NaAlO₂ com grupo espacial *Pna21* e célula unitária ortorrômbica, e Fe₃O₄ com grupo espacial *Fd-3m* e célula unitária cúbica e Fe₂O₃ com grupo espacial *R-3c* e célula unitária romboedral. Os detalhes estruturais estão na tabela 5. Apesar de não estarem na fórmula química apresentada, átomos de ferro devem estar presentes na fase NaAlO₂ e átomos de alumínio devem estar presentes na fase Fe₃O₄ e Fe₂O₃.

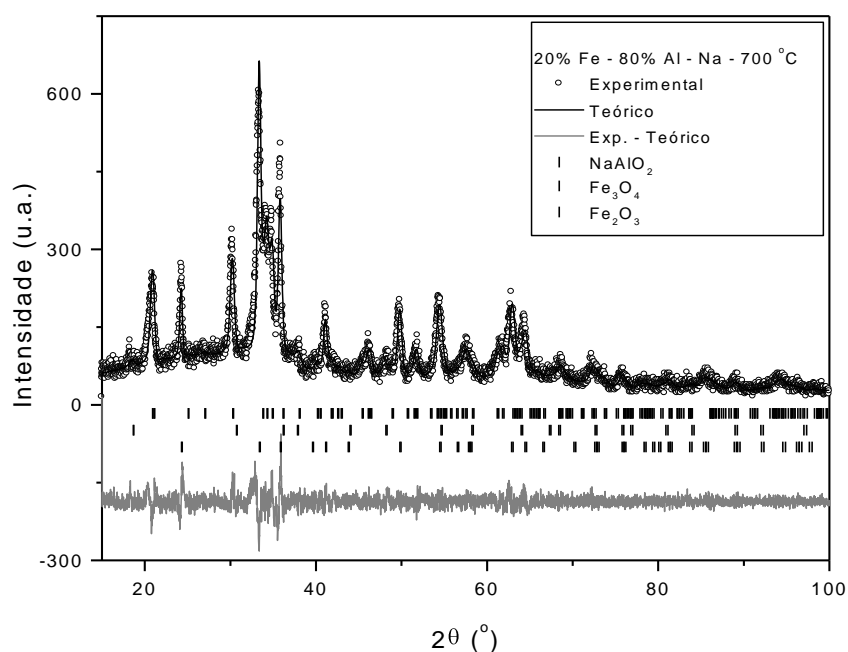


Figura 25: Padrão de difração de raios X da amostra Fe_{20%}-Al_{80%} à 700 °C – NaOH refinada pelo método de LeBail.

A figura 26 apresenta um difratograma da amostra Fe_{20%}Al_{80%} preparada com NaOH e tratada termicamente em 800 °C. Aparecem três fases: NaAlO₂ com grupo espacial *Pna21* e célula unitária ortorrômbica, e Fe₂O₃ com grupo espacial *R-3c* e célula unitária hexagonal, Fe₃O₄ com grupo espacial *Fd-3m* e célula unitária cúbica os quais são detalhados na tabela 6. Nesta amostra, também, átomos de ferro devem estar presentes na fase NaAlO₂ e átomos de alumínio devem estar presentes na fase Fe₃O₄ e Fe₂O₃.

Tabela 5: Parâmetros estruturais encontrados no refinamento do difratograma de raios X da amostra Fe_{20%}-Al_{80%} utilizando NaOH e tratada à 700 °C em ar por 3 h

Fase 1		Fase 2		Fase 3	
Fórmula química: NaAlO ₂		Fórmula química: Fe ₃ O ₄		Fórmula química: Fe ₂ O ₃	
Nome: Óxido de sódio e alumínio		Nome: Óxido de ferro		Nome: Óxido de ferro	
Grupo espacial		Grupo espacial		Grupo espacial	
<i>Pna21</i>		<i>Fd-3m</i>		<i>R-3c</i>	
Sistema Cristalino Ortorrômbico		Sistema Cristalino Cúbico		Sistema Cristalino Romboedral	
Chi 2					
1,4					
Parâmetros de rede		Parâmetros de rede		Parâmetros de rede	
a (Å):	5,298(3)	a (Å):	8,225(3)	a (Å):	5,005(2)
b (Å):	7,095(2)	b (Å):	8,225(3)	b (Å):	5,005(2)
c (Å):	5,225(4)	c (Å):	8,225(3)	c (Å):	13,642(2)
α (°):	90	α (°):	90	α (°):	90
β (°):	90	β (°):	90	β (°):	90
γ (°):	90	γ (°):	90	γ (°):	90

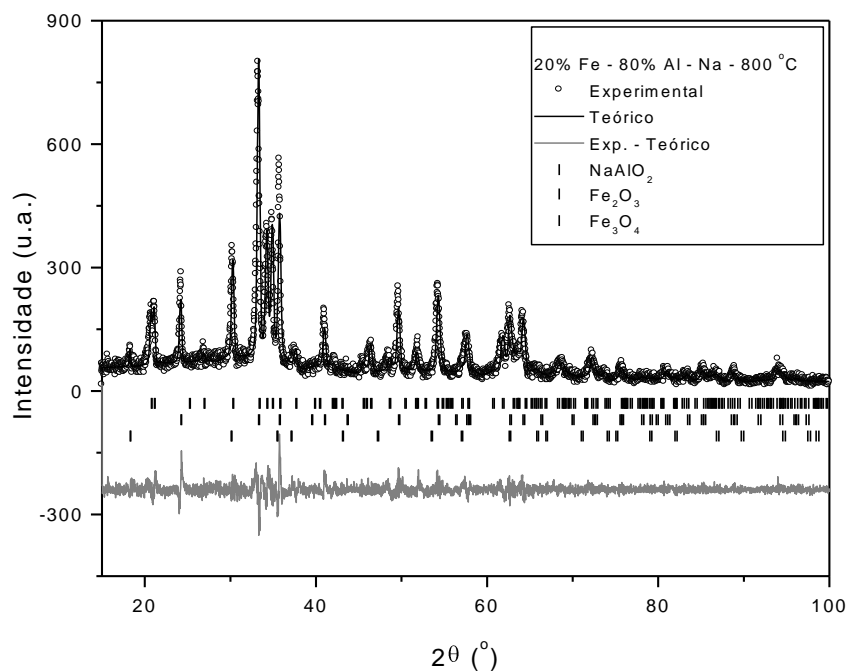


Figura 26: Padrão de difração de raios X da amostra Fe_{20%}-Al_{80%} à 800 °C – NaOH refinada pelo método de LeBail.

Tabela 6: Parâmetros estruturais encontrados no refinamento do difratograma de raios X da amostra Fe_{20%}-Al_{80%}, utilizando NaOH e tratada à 800 °C em ar por 3 h

Fase 1		Fase 2		Fase 3	
Fórmula química: NaAlO ₂		Fórmula química: Fe ₂ O ₃		Fórmula química: Fe ₃ O ₄	
Nome: Óxido de sódio e alumínio		Nome: Óxido de ferro		Nome: Óxido de ferro	
Grupo espacial		Grupo espacial		Grupo espacial	
<i>Pna21</i>		<i>R-3c</i>		<i>Fd-3m</i>	
Sistema Cristalino Ortorrômbico		Sistema Cristalino Hexagonal		Sistema Cristalino Cúbico	
Chi 2					
1,5					
Parâmetros de rede		Parâmetros de rede		Parâmetros de rede	
a (Å):	5,364(0)	a (Å):	5,020(7)	a (Å):	8,387(9)
b (Å):	7,050(6)	b (Å):	5,020(7)	b (Å):	8,387(9)
c (Å):	5,2271(5)	c (Å):	13,67(4)	c (Å):	8,387(9)
α (°):	90	α (°):	90	α (°):	90
β (°):	90	β (°):	90	β (°):	90
γ (°):	90	γ (°):	120	γ (°):	90

A figura 27 apresenta um difratograma da amostra Fe_{20%}Al_{80%} preparada com NaOH e tratada termicamente em 900 °C.

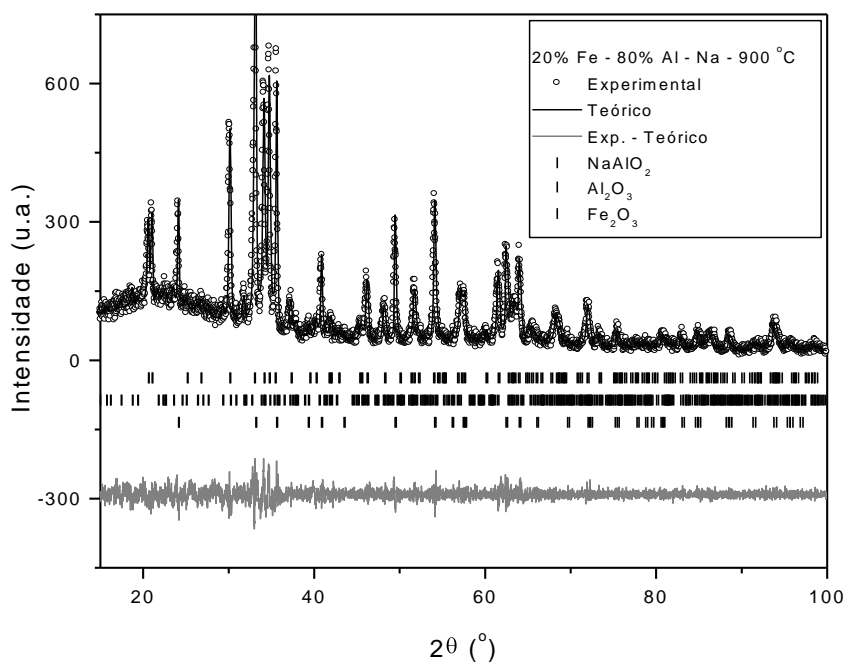


Figura 27: Padrão de difração de raios X da amostra Fe_{20%}-Al_{80%} à 900 °C – sintetizada com NaOH refinada pelo método de LeBail.

Nesta amostra aparecem três fases: NaAlO_2 com grupo espacial $Pna21$ e célula unitária ortorrômbica, e Al_2O_3 com grupo espacial $P-4m2$ e célula unitária tetragonal, Fe_2O_3 com grupo espacial $R-3c$ com célula unitária romboedral os quais são detalhados na tabela 7. Átomos de ferro que devem estar presentes na fase NaAlO_2 e Al_2O_3 como também átomos de alumínio devem estar presentes na fase Fe_2O_3 .

Tabela 7: Parâmetros estruturais encontrados no refinamento do difratograma de raios X da amostra $\text{Fe}_{20\%}\text{-Al}_{80\%}$, utilizando NaOH e tratada à 900 °C em ar por 3 h

Fase 1		Fase 2		Fase 3	
Fórmula química: NaAlO_2		Fórmula química: Al_2O_3		Fórmula química: Fe_2O_3	
Nome: Óxido de sódio e alumínio		Nome: Óxido de alumínio		Nome: Óxido de ferro	
Grupo espacial		Grupo espacial		Grupo espacial	
$Pna21$		$P-4m2$		$R-3c$	
Sistema Cristalino Ortorrômbico		Sistema Cristalino Tetragonal		Sistema Cristalino Romboedral	
Chi 2					
2.,2					
Parâmetros de rede		Parâmetros de rede		Parâmetros de rede	
a (Å):	5,409(9)	a (Å):	5,620(2)	a (Å):	5,028(6)
b (Å):	7,060(6)	b (Å):	5,620(2)	b (Å):	5,028(6)
c (Å):	5,241(4)	c (Å):	23,620(8)	c (Å):	13,736(3)
α (°):	90	α (°):	90	α (°):	90
β (°):	90	β (°):	90	β (°):	90
γ (°):	90	γ (°):	90	γ (°):	120

A figura 28 apresenta um difratograma da amostra $\text{Fe}_{20\%}\text{Al}_{80\%}$ preparada com NH_4OH e tratada termicamente em 900 °C. Notamos duas fases: Al_2O_3 e Fe_2O_3 , sendo que as duas apresentam grupo espacial $R-3c$ e célula unitária romboedral. Esses dados são detalhados na tabela 8. Nesta amostra também átomos de ferro que devem estar presentes na fase Al_2O_3 (formando uma solução sólida que chamaremos de corundum ss), como também átomos de alumínio devem estar presentes na fase Fe_2O_3 (formando uma solução sólida a qual chamaremos de hematita ss). A formação simultânea destas duas soluções sólidas está prevista no diagrama de fases da figura 7.

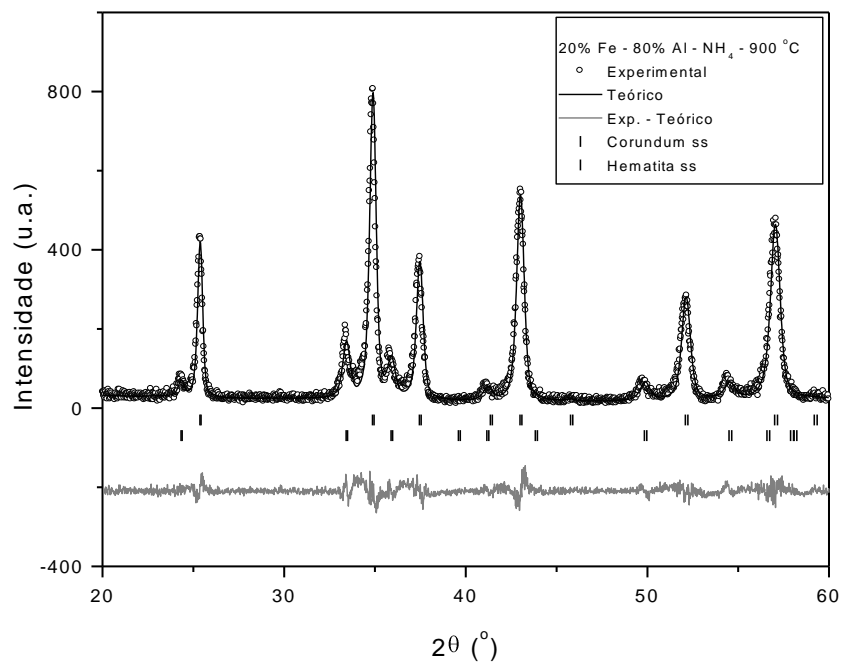


Figura 28: Padrão de difração de raios X da amostra Fe_{20%}-Al_{80%} a 900 °C sintetizada com NH₄OH refinada pelo método de LeBail.

Tabela 8: Parâmetros estruturais encontrados no refinamento do difratograma de raios X da amostra Fe_{20%}-Al_{80%}, utilizando NH₄OH e tratada à 900 °C em ar por 3 h

Fase 1		Fase 2	
Fórmula química: (Al _{1-x} Fe _x) ₂ O ₃		Fórmula química: (Fe _{1-x} Al _x) ₂ O ₃	
Nome: Corundum SS		Nome: Hematita SS	
Grupo espacial		Grupo espacial	
<i>R-3c</i>		<i>R-3c</i>	
Sistema Cristalino Romboedral		Sistema Cristalino Romboedral	
Chi 2			
1,7			
Parâmetros de rede		Parâmetros de rede	
a (Å):	4,799(2)	a (Å):	5,000(4)
b (Å):	4,799(2)	b (Å):	5,000(4)
c (Å):	13,087(1)	c (Å):	13,64(4)
α (°):	90	α (°):	90
β (°):	90	β (°):	90
γ (°):	120	γ (°):	120

5.3.3 Difração de raios X da amostra Fe_{30%}-Al_{70%}

A figura 29 apresenta um difratograma da amostra Fe_{30%}Al_{70%} preparada com NaOH e tratada termicamente em 700 °C. Nota-se que aparecem três fases: NaAlO₂ com grupo espacial *Pna21* e célula unitária ortorrômbica, e Fe₃O₄ com grupo espacial *Fd-3m* e célula unitária cúbica e Fe₂O₃ com grupo espacial *R-3c* e célula unitária hexagonal as quais são detalhadas na tabela 9. Apesar de não estarem na fórmula química apresentada, átomos de ferro devem estar presentes na fase NaAlO₂ e átomos de alumínio devem estar presentes na fase Fe₃O₄ e Fe₂O₃.

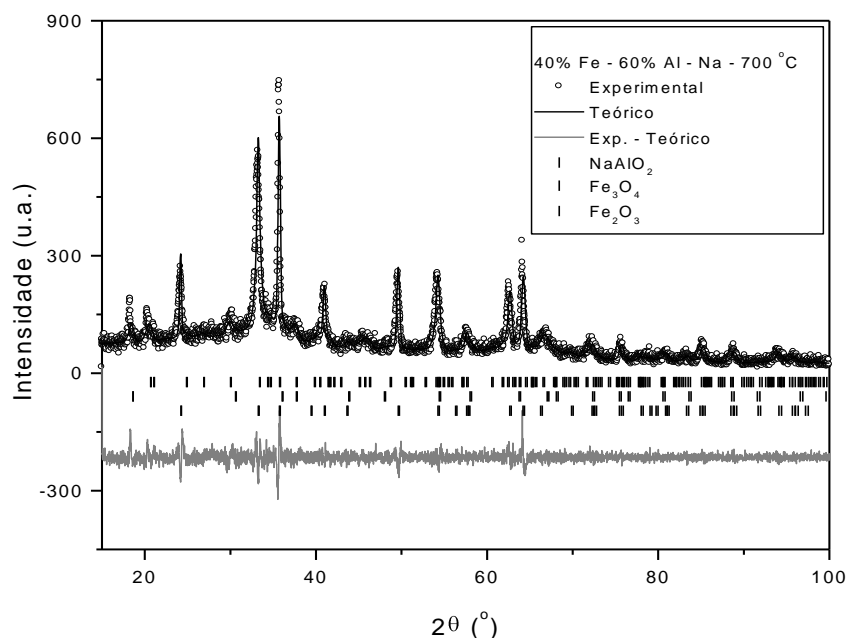


Figura 29: Padrão de difração de raios X da amostra Fe_{30%}-Al_{70%} à 700 °C – NaOH refinada pelo método de LeBail.

A figura 30 apresenta um difratograma da amostra Fe_{30%}Al_{70%} preparada com NaOH e tratada termicamente a 800 °C. Nota-se que aparecem três fases: NaAlO₂ com grupo espacial *Pna21* e célula unitária ortorrômbica, e Fe₃O₄ com grupo espacial *Fd-3m* e célula unitária cúbica e Fe₂O₃ com grupo espacial *R-3c* e célula unitária romboedral as quais são detalhadas na tabela 10. Apesar de não estarem na fórmula química apresentada, átomos de ferro devem estar presentes na fase NaAlO₂ e átomos de alumínio devem estar presentes na fase Fe₃O₄ e Fe₂O₃.

Tabela 9: Parâmetros estruturais encontrados no refinamento do difratograma de raios X da amostra Fe_{30%}-Al_{70%}, utilizando NaOH e tratada à 700 °C em ar por 3 h

Fase 1		Fase 2		Fase 3	
Fórmula química: NaAlO ₂		Fórmula química: Fe ₃ O ₄		Fórmula química: Fe ₂ O ₃	
Nome: Óxido de sódio e alumínio		Nome: Óxido de ferro		Nome: Óxido de ferro	
Grupo espacial		Grupo espacial		Grupo espacial	
<i>Pna21</i>		<i>Fd-3m</i>		<i>R-3c</i>	
Sistema Cristalino Ortorrômbico		Sistema Cristalino Cúbico		Sistema Cristalino Romboedral	
Chi 2					
1,4					
Parâmetros de rede		Parâmetros de rede		Parâmetros de rede	
a (Å):	5,298(3)	a (Å):	8,254(5)	a (Å):	5,021(8)
b (Å):	7,095(2)	b (Å):	8,254(5)	b (Å):	5,021(8)
c (Å):	5,214(2)	c (Å):	8,254(5)	c (Å):	13,69(7)
α (°):	90	α (°):	90	α (°):	90
β (°):	90	β (°):	90	β (°):	90
γ (°):	90	γ (°):	90	γ (°):	120

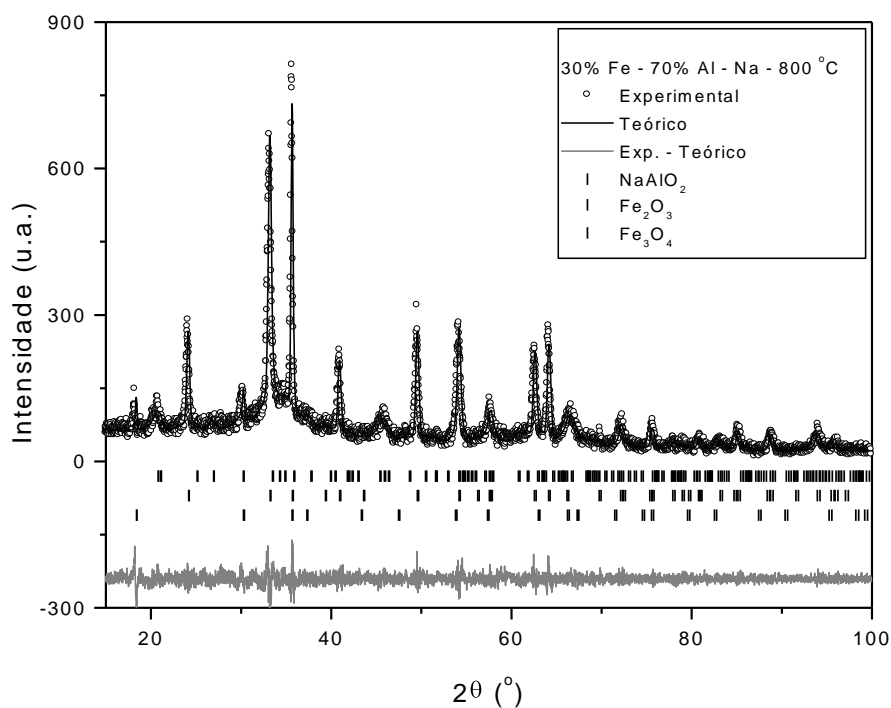


Figura 30: Padrão de difração de raios X da amostra Fe_{30%}-Al_{70%} à 800 °C – NaOH refinada pelo método de LeBail.

Tabela10: Parâmetros estruturais encontrados no refinamento do difratograma de raios X da amostra Fe_{30%}-Al_{70%} utilizando NaOH e tratada à 800 °C em ar por 3 h

Fase 1		Fase 2		Fase 3	
Fórmula química: NaAlO ₂		Fórmula química: Fe ₂ O ₃		Fórmula química: Fe ₃ O ₄	
Nome: Óxido de sódio e alumínio		Nome: Óxido de ferro		Nome: Óxido de ferro	
Grupo espacial		Grupo espacial		Grupo espacial	
<i>Pna21</i>		<i>R-3c</i>		<i>Fd-3m</i>	
Sistema Cristalino Ortorrômbico		Sistema Cristalino romboedral		Sistema Cristalino Cúbico	
Chi 2					
1,2					
Parâmetros de rede		Parâmetros de rede		Parâmetros de rede	
a (Å):	5,346(7)	a (Å):	5,026(5)	a (Å):	8,341(6)
b (Å):	7,081(4)	b (Å):	5,026(5)	b (Å):	8,341(6)
c (Å):	5,227(1)	c (Å):	13,72(2)	c (Å):	8,341(6)
α (°):	90	α (°):	90	α (°):	90
B(°):	90	β(°):	90	β(°):	90
Γ(°):	90	γ(°):	120	γ(°):	90

A figura 31 apresenta um difratograma da amostra Fe_{30%}Al_{70%} preparada com NaOH e tratada termicamente a 900 °C.

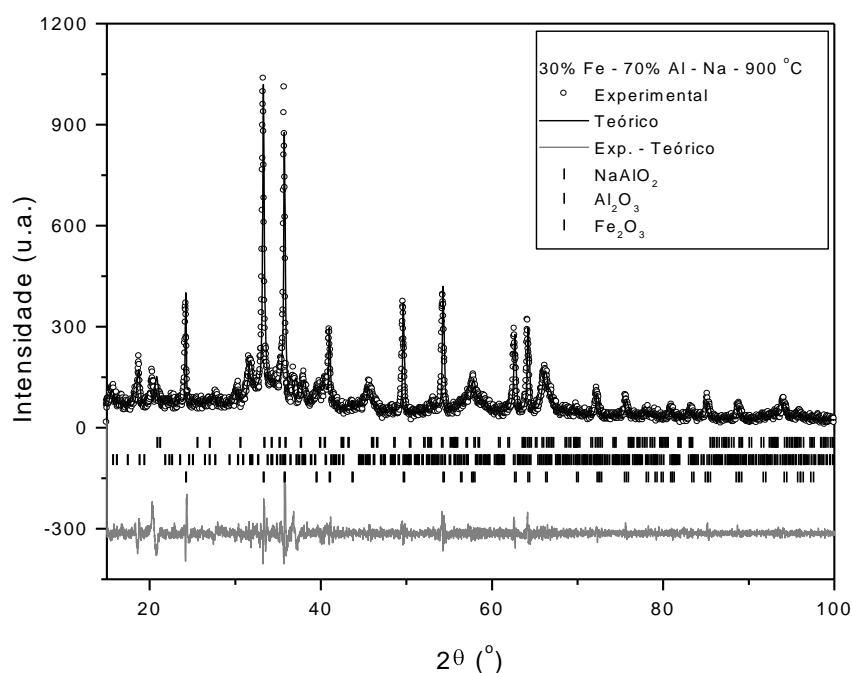


Figura 31: Padrão de difração de raios X da amostra Fe_{30%}-Al_{70%} à 900 °C – NaOH refinada pelo método de LeBail.

Nesta figura observa-se que aparecem três fases: NaAlO_2 com grupo espacial $Pna21$ e célula unitária ortorrômbica e Al_2O_3 com grupo espacial $P-4m2$ e célula unitária tetragonal Fe_2O_3 com grupo espacial $R-3c$ e célula unitária hexagonal. As duas fases estão detalhadas na tabela 11. Apesar de não estarem na fórmula química apresentada, átomos de ferro devem estar presentes nas fases Al_2O_3 e NaAlO_2 e átomos de alumínio devem estar presentes na fase Fe_3O_2 .

Tabela 11: Parâmetros estruturais encontrados no refinamento do difratograma de raios X da amostra $\text{Fe}_{30\%}\text{-Al}_{70\%}$ utilizando NaOH e tratada à 900 °C em ar por 3h

Fase 1		Fase 2		Fase 3	
Fórmula química: NaAlO_2		Fórmula química: Al_2O_3		Fórmula química: Fe_2O_3	
Nome: Óxido de sódio e alumínio		Nome: Óxido de alumínio		Nome: Óxido de ferro	
Grupo espacial		Grupo espacial		Grupo espacial	
$Pna21$		$P-4m2$		$R-3c$	
Sistema Cristalino Ortorrômbico		Sistema Cristalino Tetragonal		Sistema Cristalino Romboedral	
Chi 2					
1,5					
Parâmetros de rede		Parâmetros de rede		Parâmetros de rede	
a (Å):	5,367(6)	a (Å):	5,638(3)	a (Å):	5,020(7)
b (Å):	6,966(1)	b (Å):	5,638(3)	b (Å):	5,020(7)
c (Å):	5,230(7)	c (Å):	23,589(6)	c (Å):	13,69(2)
α (°):	90	α (°):	90	α (°):	90
β (°):	90	β (°):	90	β (°):	90
γ (°):	90	γ (°):	90	γ (°):	120

A figura 32 apresenta um difratograma da amostra $\text{Fe}_{30\%}\text{Al}_{70\%}$ preparada com NH_4OH e tratada termicamente em 900°C. Observam-se duas fases: Al_2O_3 e Fe_2O_3 , as duas com grupo espacial $R-3c$ e célula unitária romboedral, sendo que as duas fases estão detalhadas na tabela 12. Apesar de não estarem na fórmula química apresentada, átomos de ferro devem estar presentes na fase Al_2O_3 e átomos de alumínio devem estar presentes na fase Fe_2O_3 . Nesta amostra também átomos de ferro que devem estar presentes na fase Al_2O_3 (formando uma solução sólida que chamaremos de corundum ss), como também átomos de alumínio devem estar presentes na fase Fe_2O_3 (formando uma solução sólida a qual chamaremos de hematita ss). A formação destas duas soluções sólidas está prevista no diagrama de fases da figura 7.

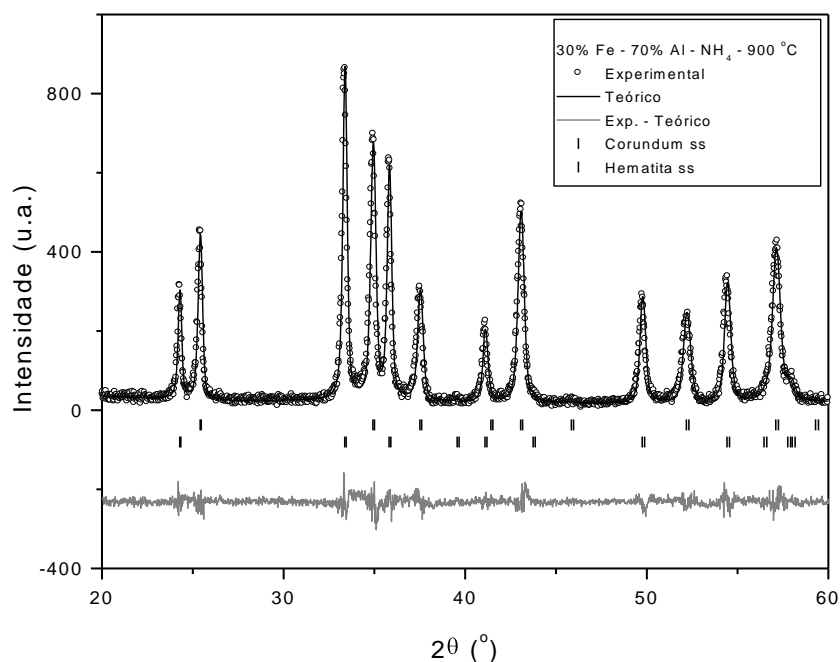


Figura 32: Padrão de difração de raios X da amostra $\text{Fe}_{30\%}\text{-Al}_{70\%}$ a $900\text{ }^{\circ}\text{C}$ sintetizado com NH_4OH , refinada pelo método de LeBail.

Tabela 12: Parâmetros estruturais encontrados no refinamento do difratograma de raios X da amostra $\text{Fe}_{30\%}\text{-Al}_{70\%}$ utilizando NH_4OH e tratada à $900\text{ }^{\circ}\text{C}$ em ar por 3h

Fase 1		Fase 2	
Fórmula química: $(\text{Al}_{1-x}\text{Fe}_x)_2\text{O}_3$		Fórmula química: $(\text{Fe}_{1-x}\text{Al}_x)_2\text{O}_3$	
Nome: Corundum SS		Nome: Hematita SS	
Grupo espacial		Grupo espacial	
$R\text{-}3c$		$R\text{-}3c$	
Sistema Cristalino romboedral		Sistema Cristalino romboedral	
Chi 2			
1,5			
Parâmetros de rede		Parâmetros de rede	
a (Å):	4,791(2)	a (Å):	5,010(6)
b (Å):	4,791(2)	b (Å):	5,010(6)
c (Å):	13,070(3)	c (Å):	13,657(1)
α (°):	90	α (°):	90
β (°):	90	β (°):	90
γ (°):	120	γ (°):	120

5.3.4 Difração de raios X da amostra Fe_{40%}-Al_{60%}

A figura 33 apresenta um difratograma da amostra Fe_{40%}Al_{60%} preparada com NaOH e tratada termicamente em 700°C. Nota-se que aparecem três fases: NaAlO₂ com grupo espacial *Pna21* e célula unitária ortorrômbica, e Fe₃O₄ com grupo espacial *Fd-3m* e célula unitária cúbica e Fe₂O₃ com grupo espacial *R-3c* e célula unitária romboedral as quais são detalhadas na tabela 13. Apesar de não estarem na fórmula química apresentada, átomos de ferro devem estar presentes na fase NaAlO₂ e átomos de alumínio devem estar presentes na fase Fe₃O₄ e Fe₂O₃.

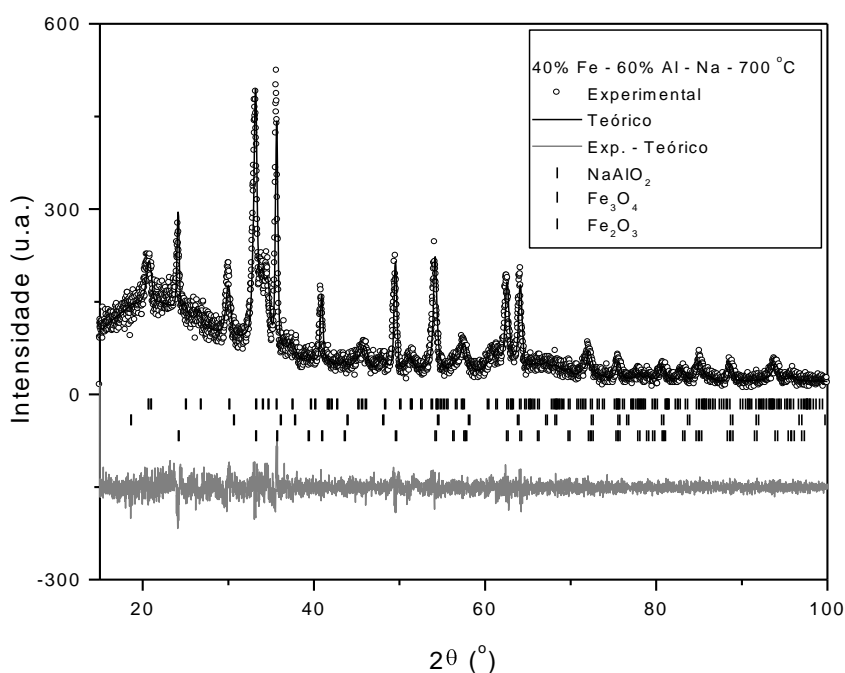


Figura 33: Padrão de difração de raios X da amostra Fe_{40%}-Al_{60%} à 700 °C – NaOH refinada pelo método de LeBail.

A figura 34 apresenta um difratograma da amostra Fe_{40%}Al_{70%} preparada com NaOH e tratada termicamente em 800°C. Nota-se que aparecem três fases: NaAlO₂ com grupo espacial *Pna21* e célula unitária ortorrômbica, Fe₂O₃ com grupo espacial *R-3c* e célula unitária romboedral e Fe₃O₄ com grupo espacial *Fd-3m* e célula unitária cúbica, as quais são detalhadas na tabela 14. Apesar de não estarem na fórmula química apresentada, átomos de ferro devem estar presentes na fase NaAlO₂ e átomos de alumínio devem estar presentes na fase Fe₃O₄ e Fe₂O₃.

Tabela 13: Parâmetros estruturais encontrados no refinamento do difratograma de raios X da amostra Fe_{40%}-Al_{60%} utilizando NaOH e tratada à 700 °C em ar por 3h

Fase 1		Fase 2		Fase 3	
Fórmula química: NaAlO ₂		Fórmula química: Fe ₃ O ₄		Fórmula química: Fe ₂ O ₃	
Nome: Óxido de sódio e alumínio		Nome: Óxido de ferro		Nome: Óxido de ferro	
Grupo espacial		Grupo espacial		Grupo espacial	
<i>Pna21</i>		<i>Fd -3m</i>		<i>R-3c</i>	
Sistema Cristalino Ortorrômbico		Sistema Cristalino Cúbico		Sistema Cristalino Romboedral	
Chi 2					
1,2					
Parâmetros de rede		Parâmetros de rede		Parâmetros de rede	
a (Å):	5,389(7)	a (Å):	8,248(8)	a (Å):	5,030(0)
b (Å):	7,113(1)	b (Å):	8,248(8)	b (Å):	9,638(4)
c (Å):	5,270(4)	c (Å):	8,248(8)	c (Å):	13,726(5)
α (°):	90	α (°):	90	α (°):	90
B(°):	90	β(°):	90	β(°):	90
Γ(°):	90	γ(°):	90	γ(°):	90

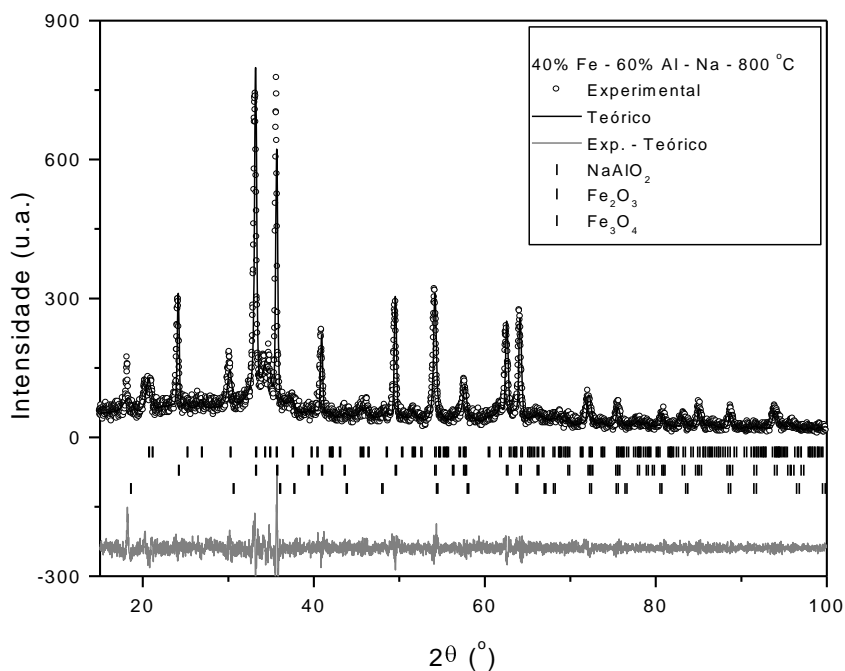


Figura 34: Padrão de difração de raios X da amostra Fe_{40%}-Al_{60%} a 800 °C – NaOH refinada pelo método de LeBail.

Tabela 14: Parâmetros estruturais encontrados no refinamento do difratograma de raios X da amostra Fe_{40%}-Al_{60%} utilizando NaOH e tratada à 800 °C em ar por 3h

Fase 1		Fase 2		Fase 3	
Fórmula química: NaAlO ₂		Fórmula química: Fe ₂ O ₃		Fórmula química: Fe ₃ O ₄	
Nome: Óxido de sódio e alumínio		Nome: Óxido de ferro		Nome: Óxido de ferro	
Grupo espacial		Grupo espacial		Grupo espacial	
<i>Pna21</i>		<i>R-3c</i>		<i>Fd-3m</i>	
Sistema Cristalino Ortorrômbico		Sistema Cristalino Romboedral		Sistema Cristalino Cúbico	
Chi 2					
1,4					
Parâmetros de rede		Parâmetros de rede		Parâmetros de rede	
a (Å):	5,389(9)	a (Å):	5,029(3)	a (Å):	8,260(9)
b (Å):	7,062(0)	b (Å):	5,029(3)	b (Å):	8,260(9)
c (Å):	5,228(8)	c (Å):	13,726(3)	c (Å):	8,260(9)
α (°):	90	α (°):	90	α (°):	90
β (°):	90	β (°):	90	β (°):	90
γ (°):	90	γ (°):	120	γ (°):	90

A figura 35 apresenta um difratograma da amostra Fe_{40%}Al_{60%} preparada com NaOH e tratada termicamente em 900 °C. Observa-se que aparecem três fases: NaAlO₂ com grupo espacial *Pna21* e célula unitária ortorrômbica e Al₂O₃ com grupo espacial *P-4m2* e estrutura tetragonal e Fe₃O₄ com o grupo espacial *Fd-3m* e célula unitária cúbica.

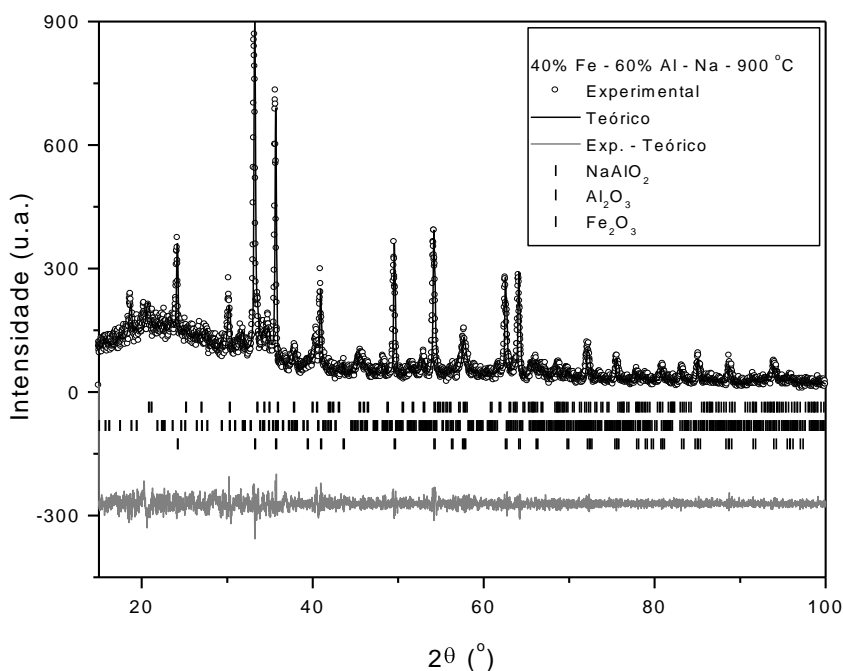


Figura 35: Padrão de difração de raios X da amostra Fe_{40%}-Al_{60%} à 900 °C – NaOH refinada pelo método de LeBail.

As três fases estão detalhadas na tabela 15. Apesar de não estarem na fórmula química apresentada, átomos de ferro devem estar presentes nas fases NaAlO_2 e Al_2O_3 e átomos de alumínio devem estar presentes na fase Fe_3O_4 .

Tabela 15: Parâmetros estruturais encontrados no refinamento do difratograma de raios X da amostra $\text{Fe}_{40\%}\text{-Al}_{60\%}$, utilizando NaOH e tratada à 900 °C em ar por 3h

Fase 1		Fase 2		Fase 3	
Fórmula química: NaAlO_2		Fórmula química: Al_2O_3		Fórmula química: Fe_3O_4	
Nome: Óxido de sódio e alumínio		Nome: Óxido de alumínio		Nome: Óxido de ferro	
Grupo espacial		Grupo espacial		Grupo espacial	
<i>Pna21</i>		<i>P-4m2</i>		<i>Fd-3m</i>	
Sistema Cristalino Ortorrômbico		Sistema Cristalino Tetragonal		Sistema Cristalino Cúbico	
Chi 2					
1,2					
Parâmetros de rede		Parâmetros de rede		Parâmetros de rede	
a (Å):	5,345(5)	a (Å):	5,624(7)	a (Å):	5,028(3)
b (Å):	7,072(4)	b (Å):	5,624(7)	b (Å):	5,028(3)
c (Å):	5,223(9)	c (Å):	23,60(5)	c (Å):	13,717(4)
α (°):	90	α (°):	90	α (°):	90
β (°):	90	β (°):	90	β (°):	90
γ (°):	90	γ (°):	90	γ (°):	120

A figura 36 apresenta um difratograma da amostra $\text{Fe}_{40\%}\text{-Al}_{60\%}$, preparada com NH_4OH e tratada termicamente em 900 °C. Observam-se duas fases: Al_2O_3 e Fe_3O_4 , as duas com grupo espacial *R-3c* e célula unitária romboedral, sendo que as duas fases estão detalhadas na tabela 16. Apesar de não estarem na fórmula química apresentada, átomos de ferro devem estar presentes na fase Al_2O_3 e átomos de alumínio devem estar presentes na fase Fe_2O_3 . Nesta amostra também átomos de ferro que devem estar presentes na fase Al_2O_3 (formando uma solução sólida que chamaremos de corundum ss), como também átomos de alumínio devem estar presentes na fase Fe_2O_3 (formando uma solução sólida a qual chamaremos de hematita ss). A formação destas duas soluções sólidas está prevista no diagrama de fases da figura 7.

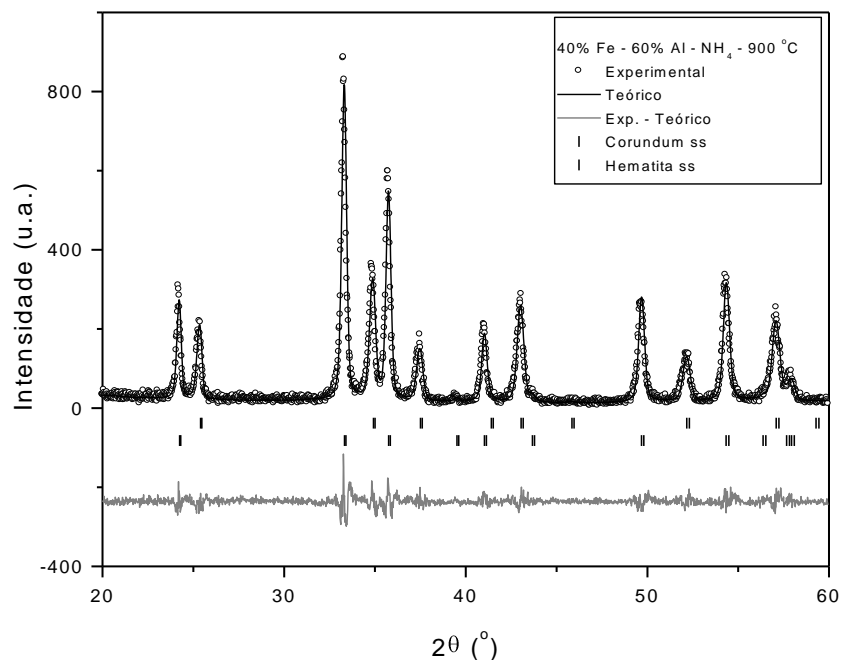


Figura 36: Padrão de difração de raios X da amostra Fe_{40%}-Al_{60%} a 900 °C – NH₄OH refinada pelo método de LeBail.

Tabela 16: Parâmetros estruturais encontrados no refinamento do difratograma de raios X da amostra Fe_{40%}-Al_{60%}, utilizando NH₄OH e tratada a 900 °C em ar por 3h.

Fase 1		Fase 2	
Fórmula química: (Al _{1-x} Fe _x) ₂ O ₃		Fórmula química: (Fe _{1-x} Al _x) ₂ O ₃	
Nome: Corundum SS		Nome: Hematita SS	
Grupo espacial		Grupo espacial	
R-3c		R-3c	
Sistema Cristalino Romboedral		Sistema Cristalino Romboedral	
Chi 2			
1,4			
Parâmetros de rede		Parâmetros de rede	
a (Å):	5,018(3)	a (Å):	5,018(3)
b (Å):	5,018(3)	b (Å):	5,018(3)
c (Å):	13,67(2)	c (Å):	13,67(2)
α (°):	90	α (°):	90
β (°):	90	β (°):	90
γ (°):	120	γ (°):	120

5.3.5 Difração de raios X da amostra Fe_{50%}-Al_{50%}

A figura 37 apresenta o difratograma da amostra Fe_{50%}-Al_{50%} preparada com NaOH e tratada termicamente em 700 °C. É observada a fase Al₂O₃ com grupo espacial *P-4m2* com estrutura tetragonal e a fase Fe₂O₃ com o grupo espacial *R-3c* com célula unitária romboedral, seus dados estão detalhados na tabela 17. Apesar de não estarem na fórmula química apresentada, átomos de ferro devem estar presentes na fase Al₂O₃ e átomos de alumínio devem estar presentes na fase Fe₂O₃.

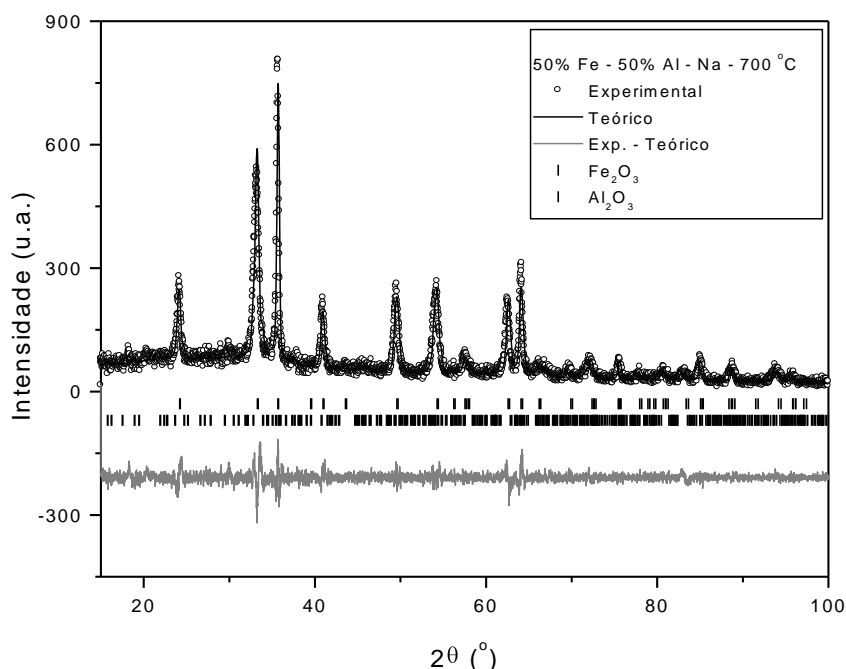


Figura 37: Padrão de difração de raios X da amostra Fe_{50%}-Al_{50%} à 700 °C – NaOH refinada pelo método de LeBail.

A figura 38 apresenta um difratograma da amostra Fe_{50%}Al_{50%} preparada com NaOH e tratada termicamente em 800 °C. Observa-se que aparecem três fases: Fe₂O₃ com grupo espacial *R-3c* e célula unitária romboedral, Fe₃O₄ com o grupo espacial *Fd-3m* e célula unitária cúbica e Al₂O₃ com grupo espacial *P-4m2* e célula unitária tetragonal. As três fases estão detalhadas na tabela 18. Apesar de não estarem na fórmula química apresentada, átomos de ferro devem estar presentes na fase Al₂O₃ e átomos de alumínio devem estar presentes na fase Fe₂O₃ e Fe₃O₄.

Tabela17: Parâmetros estruturais encontrados no refinamento do difratograma de raios X da amostra Fe_{50%}-Al_{50%}, utilizando NaOH%-Al_{90%} e tratada à 700 °C em ar por 3h

Fase 1		Fase 2	
Fórmula química: Al ₂ O ₃		Fórmula química: Fe ₂ O ₃	
Nome: Óxido de alumínio		Nome: Óxido de ferro	
Grupo espacial		Grupo espacial	
<i>P-4m2</i>		<i>R-3c</i>	
Sistema Cristalino Tetragonal		Sistema Cristalino Romboedral	
Chi 2			
1,3			
Parâmetros de rede		Parâmetros de rede	
a (Å):	5,614(3)	a (Å):	5,029(6)
b (Å):	5,614(3)	b (Å):	5,029(6)
c (Å):	23,45(0)	c (Å):	13,67(4)
α (°):	90	α (°):	90
β (°):	90	β (°):	90
γ (°):	90	γ (°):	120

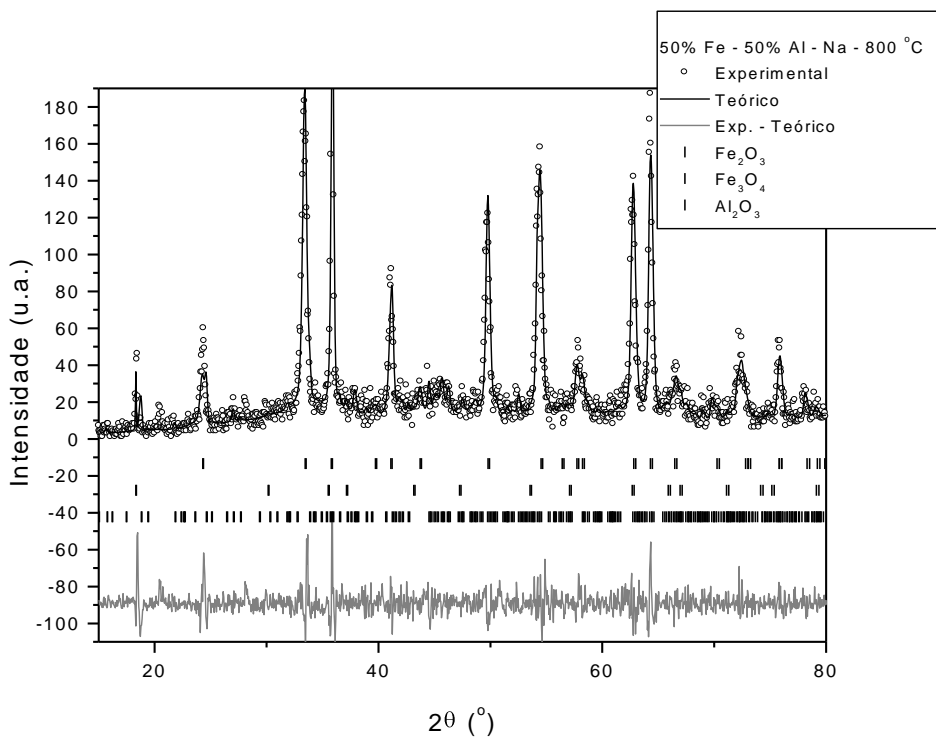


Figura 38: Padrão de difração de raios X da amostra Fe_{50%}-Al_{50%} a 800 °C – NaOH refinada pelo método de LeBail.

Tabela18: Parâmetros estruturais encontrados no refinamento do difratograma de raios X da amostra Fe_{50%}-Al_{50%}, utilizando NaOH e tratada à 800 °C em ar por 3h.

Fase 1		Fase 2		Fase 3	
Fórmula química: Fe ₂ O ₃		Fórmula química: Fe ₃ O ₄		Fórmula química: Al ₂ O ₃	
Nome: Óxido de ferro		Nome: Óxido de ferro		Nome: Óxido de alumínio	
Grupo espacial		Grupo espacial		Grupo espacial	
<i>R-3c</i>		<i>Fd-3m</i>		<i>P4-m2</i>	
Sistema Cristalino romboedral		Sistema Cristalino Cúbico		Sistema Cristalino Tetragonal	
Chi 2 = 1,3					
Parâmetros de rede		Parâmetros de rede		Parâmetros de rede	
a (Å):	5,014(4)	a (Å):	8,378(9)	a (Å):	5,620(4)
b (Å):	5,014(4)	b (Å):	8,378(9)	b (Å):	5,620(4)
c (Å):	13,600(1)	c (Å):	8,378(9)	c (Å):	23,580(1)
α (°):	90	α (°):	90	α (°):	90
β (°):	90	β (°):	90	β (°):	90
γ (°):	120	γ (°):	90	γ (°):	90

A figura 39 apresenta o difratograma da amostra Fe_{50%}-Al_{50%} preparada com NH₄OH e tratada termicamente em 900 °C. É observada a fase corundum SS com grupo espacial *R-3c* com célula unitária romboedral e a fase hematita SS com o grupo espacial *R-3c* com célula unitária romboedral, seus dados estão detalhados na tabela 19.

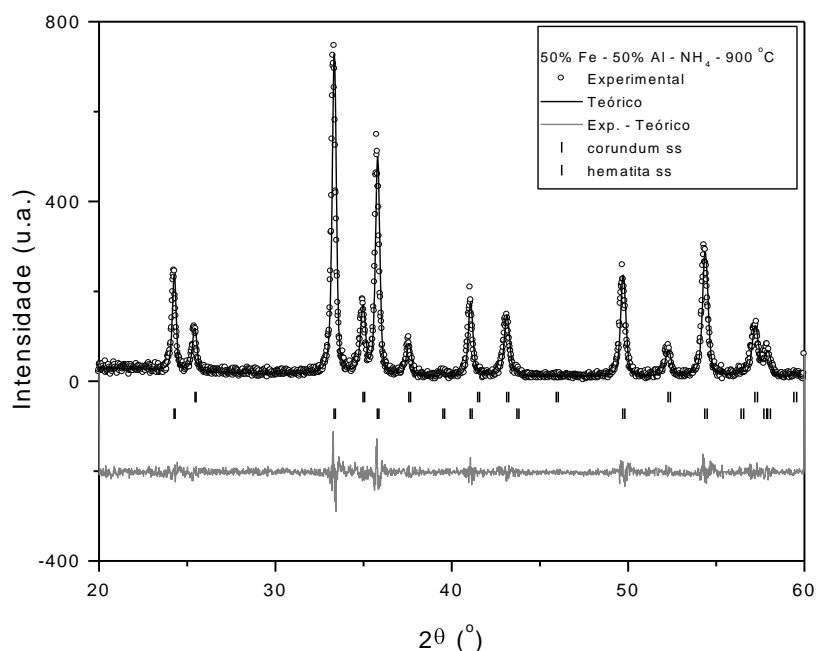


Figura 39: Padrão de difração de raios X da amostra Fe_{50%}-Al_{50%} à 900 °C – NH₄OH refinada pelo método de LeBail.

Tabela 19: Parâmetros estruturais encontrados no refinamento do difratograma de raios X da amostra Fe_{50%}-Al_{50%}, utilizando NH₄OH. e tratada à 900 °C em ar por 3h

Fase 1		Fase 2	
Fórmula química: (Al _{1-x} Fe _x) ₂ O ₃		Fórmula química: (Fe _{1-x} Al _x) ₂ O ₃	
Nome: Corundum SS		Nome: Hematita SS	
Grupo espacial		Grupo espacial	
<i>R-3c</i>		<i>R-3c</i>	
Sistema Cristalino Romboedral		Sistema Cristalino Romboedral	
Chi 2			
1,3			
Parâmetros de rede		Parâmetros de rede	
a (Å):	4,783(6)	a (Å):	5,015(1)
b (Å):	4,783(6)	b (Å):	5,015(1)
c (Å):	13,05(3)	c (Å):	13,67(7)
α (°):	90	α (°):	90
β (°):	90	β (°):	90
γ (°):	120	γ (°):	120

A figura 40 apresenta o difratograma da amostra Fe_{50%}-Al_{50%} preparada com NH₄OH e tratada termicamente em 1000 °C em atmosfera de O₂.

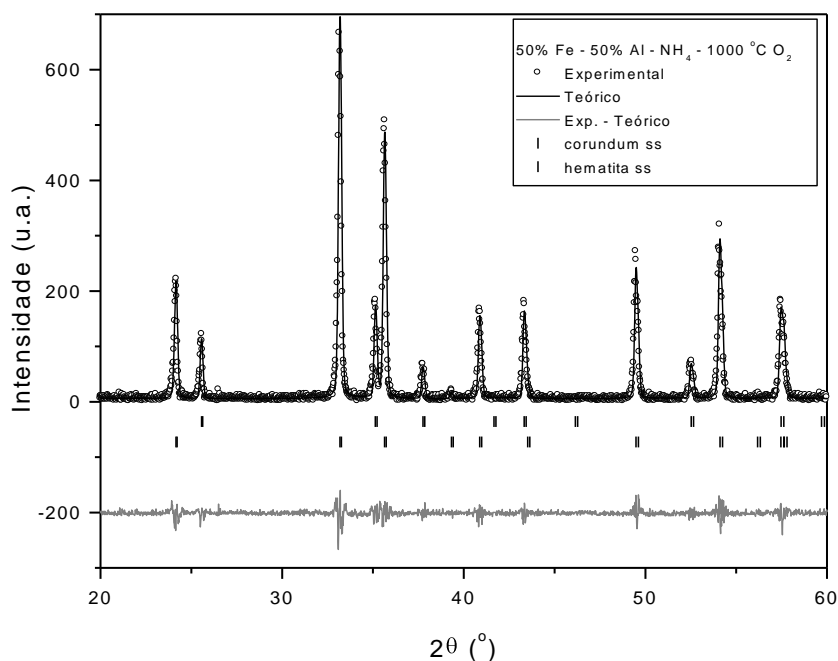


Figura 40: Padrão de difração de raios X da amostra Fe_{50%}-Al_{50%} a 1000 °C – NH₄OH refinada pelo método de LeBail.

São observadas as fases corundum ss e hematita ss com o grupo espacial $R-3c$ com célula unitária romboedral, seus dados estão detalhados na tabela 20.

Tabela 20: Parâmetros estruturais encontrados no refinamento do difratograma de raios X da amostra $Fe_{50\%}-Al_{50\%}$, utilizando NH_4OH e tratada a $1000\text{ }^\circ C$ em ar por 3h.

Fase 1		Fase 2	
Fórmula química: $(Al_{1-x}Fe_x)_2O_3$		Fórmula química: $(Fe_{1-x}Al_x)_2O_3$	
Nome: Corundum SS		Nome: Hematita SS	
Grupo espacial		Grupo espacial	
$R-3c$		$R-3c$	
Sistema Cristalino Romboedral		Sistema Cristalino Romboedral	
Chi 2			
1,7			
Parâmetros de rede		Parâmetros de rede	
a (Å):	4,762(0)	a (Å):	5,033(8)
b (Å):	4,762(0)	b (Å):	5,033(8)
c (Å):	12,995(6)	c (Å):	13737(8)
α (°):	90	α (°):	90
β (°):	90	β (°):	90
γ (°):	120	γ (°):	120

A figura 41 apresenta o difratograma da amostra $Fe_{50\%}-Al_{50\%}$ preparada com NH_4OH e tratada termicamente em $1200\text{ }^\circ C$. São observadas as fases corundum ss e henmatita ss com o grupo espacial $R-3c$ com célula unitária romboedral, seus dados estão detalhados na tabela 21.

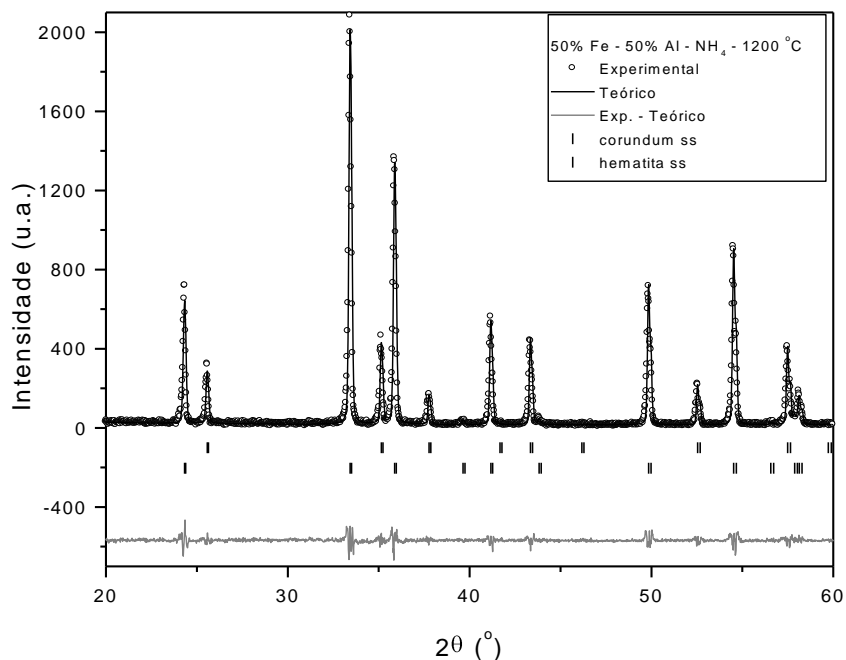


Figura 41: Padrão de difração de raios X da amostra Fe_{50%}-Al_{50%} a 1200 °C – NH₄OH refinada pelo método de LeBail.

Tabela 21: Parâmetros estruturais encontrados no refinamento do difratograma de raios X da amostra Fe_{50%}-Al_{50%}, utilizando NH₄OH e tratada a 1200 °C em ar por 3 h

Fase 1		Fase 2	
Fórmula química: (Al _{1-x} Fe _x) ₂ O ₃		Fórmula química: (Fe _{1-x} Al _x) ₂ O ₃	
Nome: Corundum SS		Nome: Hematita SS	
Grupo espacial		Grupo espacial	
<i>R-3c</i>		<i>R-3c</i>	
Sistema Cristalino Hexagonal		Sistema Cristalino Hexagonal	
Chi 2			
2,1			
Parâmetros de rede		Parâmetros de rede	
a (Å):	4,759(5)	a (Å):	5,001(9)
b (Å):	4,759(5)	b (Å):	5,001(9)
c (Å):	12,99(3)	c (Å):	13,630(5)
α (°):	90	α (°):	90
β (°):	90	β (°):	90
γ (°):	120	γ (°):	120

A figura 42 mostra o difratograma para a amostra tratada em 1400 °C por 3 horas. Podemos observar novamente a formação das duas soluções sólidas. Apesar de os parâmetros de rede das duas soluções sólidas se aproximarem (tabela 22), ainda não obtivemos a fase FeAlO₃.

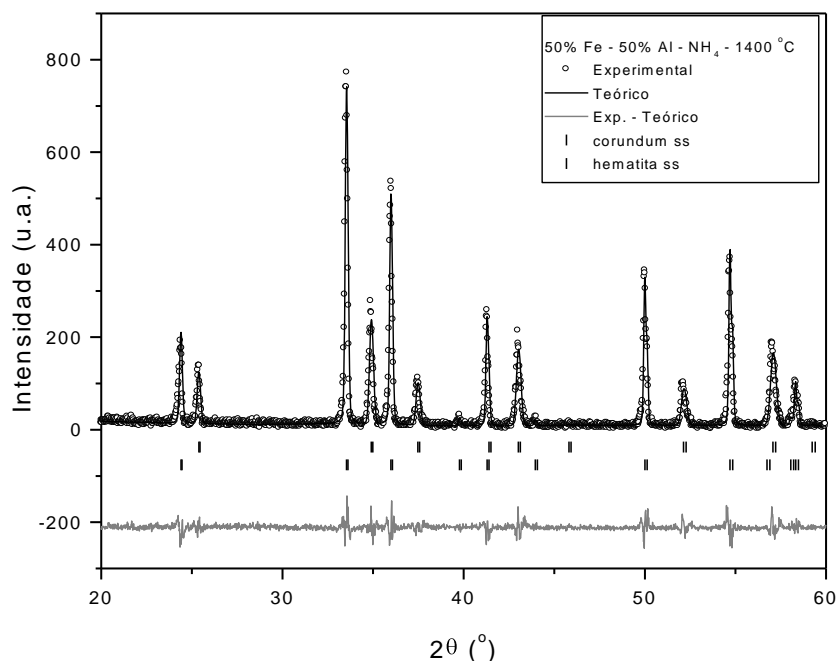


Figura 42: Padrão de difração de raios X da amostra Fe50%-Al50% a 1400 °C – NH₄OH refinada pelo método de Le Bail.

Tabela 22: Parâmetros estruturais encontrados no refinamento do difratograma de raios X da amostra Fe_{50%}-Al_{50%}, utilizando NH₄OH e tratada a 1400 °C em ar por 3h.

Fase 1		Fase 2	
Fórmula química: (Al _{1-x} Fe _x) ₂ O ₃		Fórmula química: (Fe _{1-x} Al _x) ₂ O ₃	
Nome: Corundum SS		Nome: Hematita SS	
Grupo espacial		Grupo espacial	
<i>R-3c</i>		<i>R-3c</i>	
Sistema Cristalino Romboedral		Sistema Cristalino Romboedral	
Chi 2 = 1,8			
Parâmetros de rede		Parâmetros de rede	
a (Å):	4,795(6)	a (Å):	4,987(6)
b (Å):	4,795(6)	b (Å):	4,987(6)
c (Å):	13,07(5)	c (Å):	13,58(8)
α (°):	90	α (°):	90
β (°):	90	β (°):	90
γ (°):	120	γ (°):	120

Na figura 43 apresentamos a relação entre os parâmetros de rede a e c das soluções sólidas hematita SS e corundum SS em função da temperatura de tratamento térmico. Podemos notar que aumentado a temperatura de tratamento os parâmetros vão ficando cada vez mais próximos. Isso nos mostra que o novo composto está sendo formado.

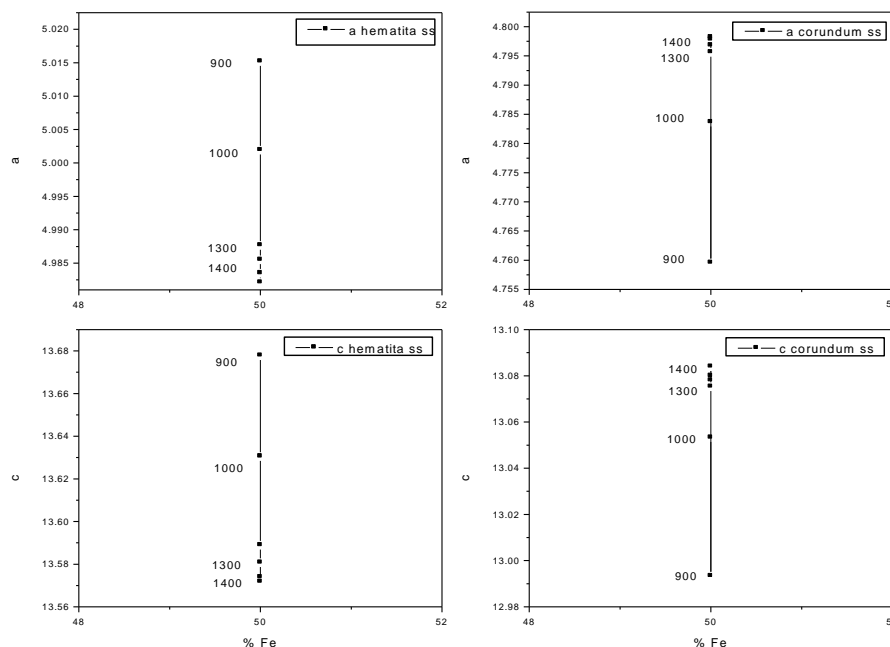


Figura 43: Relação entre os parâmetros de rede a e c das soluções sólidas hematita SS e corundum SS em função da temperatura de tratamento térmico.

Este fato sugere que devemos realizar o tratamento térmico em temperaturas maiores ou por um tempo mais longo. Isto também sugere que, apesar de termos obtido materiais de partida através de uma técnica de “contato” molecular, não foi possível se diminuir a temperatura para a formação da fase FeAlO_3 . Ainda, este fato contradiz o diagrama de fases que mostra que em 1400 °C deveríamos obter o composto FeAlO_3 .

Em resumo, com o auxílio do banco de dados cristalográficos JCPDS-ICDD, foi possível a identificação das fases nos materiais. Após esta identificação, procedeu-se o refinamento estrutural. Os resultados obtidos com este procedimento estão apresentados nas Tabelas 1-22.

Analisando os dados das tabelas vê-se que foram encontradas as seguintes fases: NaAlO_2 , Al_2O_3 , FeAlO_3 , Fe_3O_4 e Fe_2O_3 . Os compostos apresentam grupo espacial, parâmetros de rede e sistema cristalográfico diferentes. A fase NaAlO_2 como não era desejada em nosso

estudo (fase espúria), foi necessário a retirada do Na, utilizando outro agente complexante (NH_4OH). Com a utilização do NH_4OH como agente complexante verificamos que as fases esperadas quando se observa o diagrama de fases $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ (figura 7) foram formadas. Ou seja, para todas as composições foram formadas duas soluções sólidas, uma rica em ferro com estrutura próxima a da hematita (por isso a identificamos como hematita ss) e outra rica em alumínio com estrutura mais próxima da alumina (por isso a identificamos como corundum ss). Estes resultados estão de acordo com outros trabalhos já apresentados na literatura, porém utilizando técnicas de síntese diferentes [8, 9, 15, 16].

5.4 Análise microscópica

A figura 44 apresenta a imagem de microscopia eletrônica de varredura da amostra $\text{Fe}_{10\%}\text{-Al}_{90\%}$, formada com NH_4OH , tratada em $900\text{ }^\circ\text{C}$. A amostra apresenta grãos de tamanho aproximado de $100\text{ }\mu\text{m}$ que sofreu sinterização. Além dessas partículas grandes, pode-se notar que foram formadas partículas menores com diferentes tamanhos na faixa de $2\text{ a }3\text{ }\mu\text{m}$.

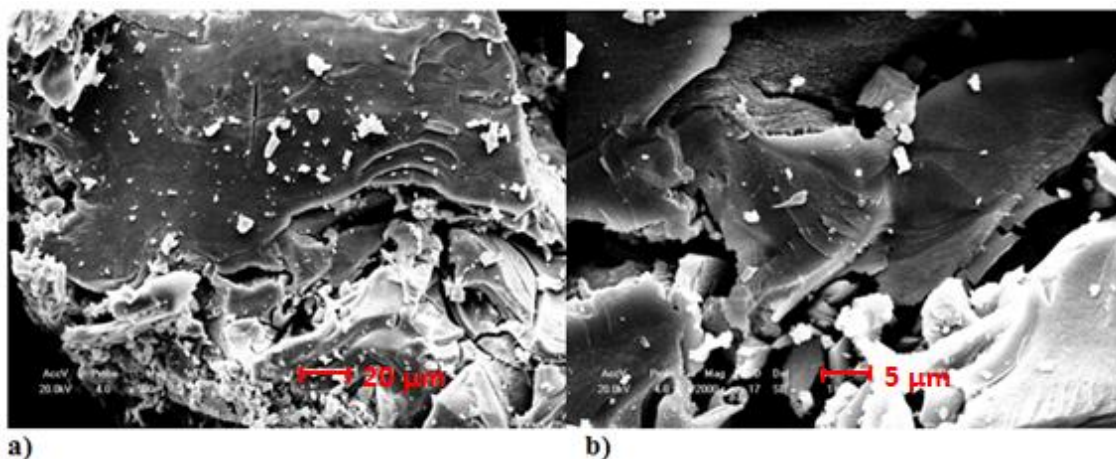


Figura 44: Microscopia eletrônica de varredura da amostra $\text{Fe}_{10\%}\text{Al}_{90\%}$ formada com NH_4OH e tratada termicamente a $900\text{ }^\circ\text{C}$ por 3 horas

A figura 46 apresenta a imagem de microscopia eletrônica da amostra $\text{Fe}_{20\%}\text{Al}_{80\%}$, formada com NH_4OH , tratada a $900\text{ }^\circ\text{C}$. A amostra também apresenta grãos de tamanho aproximado de $100\text{ }\mu\text{m}$ que sofreram sinterização, mas podemos visualizar que nesta amostra houve a formação de mais partículas pequenas com tamanhos na faixa de $2\text{ a }5\text{ }\mu\text{m}$.

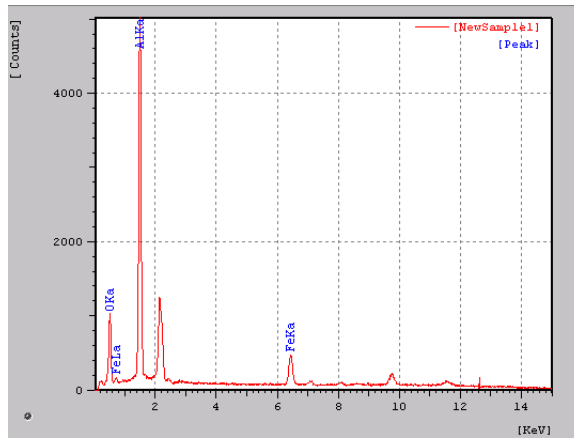


Figura 45: Medida de Espectroscopia de Energia Dispersiva de Raios X da amostra $\text{Fe}_{10\%}\text{Al}_{90\%}$, formada com NH_4OH e tratada termicamente a $900\text{ }^\circ\text{C}$ por 3 horas.

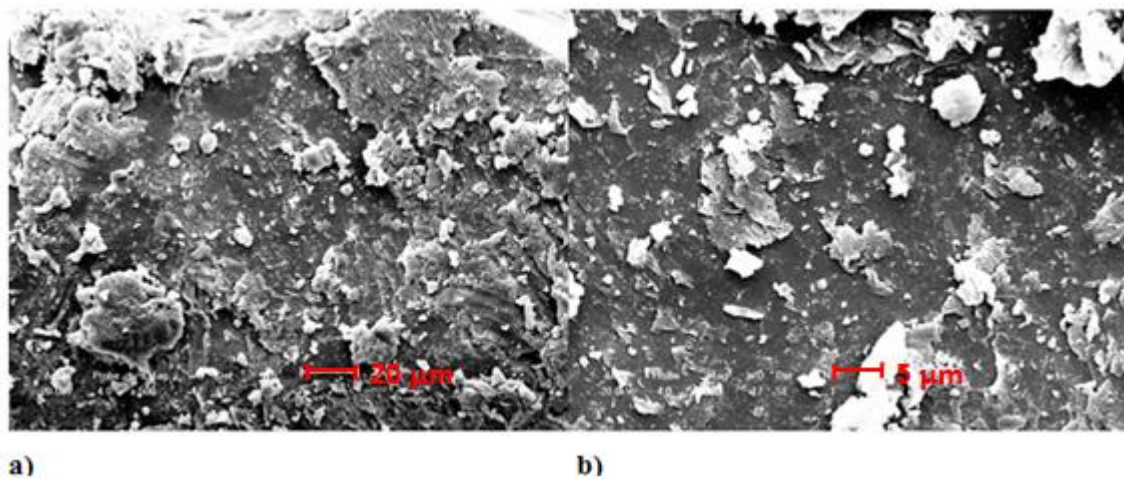


Figura 46: Microscopia Eletrônica de varredura da amostra $\text{Fe}_{20\%}\text{Al}_{80\%}$ formada com NH_4OH e tratada termicamente a $900\text{ }^\circ\text{C}$ por 3 horas

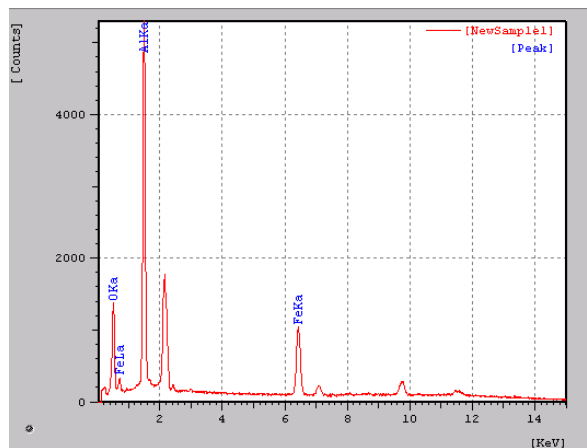


Figura 47: Medida de Espectroscopia de Energia Dispersiva de Raios X da amostra $\text{Fe}_{20\%}\text{Al}_{80\%}$, formada com NH_4OH e tratada termicamente a $900\text{ }^\circ\text{C}$ por 3 horas.

A figura 48 apresenta a imagem de microscopia eletrônica da amostra $\text{Fe}_{30\%}\text{Al}_{70\%}$, formada com NH_4OH , tratada a $900\text{ }^\circ\text{C}$. A amostra também apresenta grãos grandes de tamanho aproximado entre 20 e $100\text{ }\mu\text{m}$ que sofreram sinterização, mas podemos visualizar que nesta amostra mais partículas pequenas com tamanhos na faixa de 2 a $5\text{ }\mu\text{m}$ do que a amostra anterior.

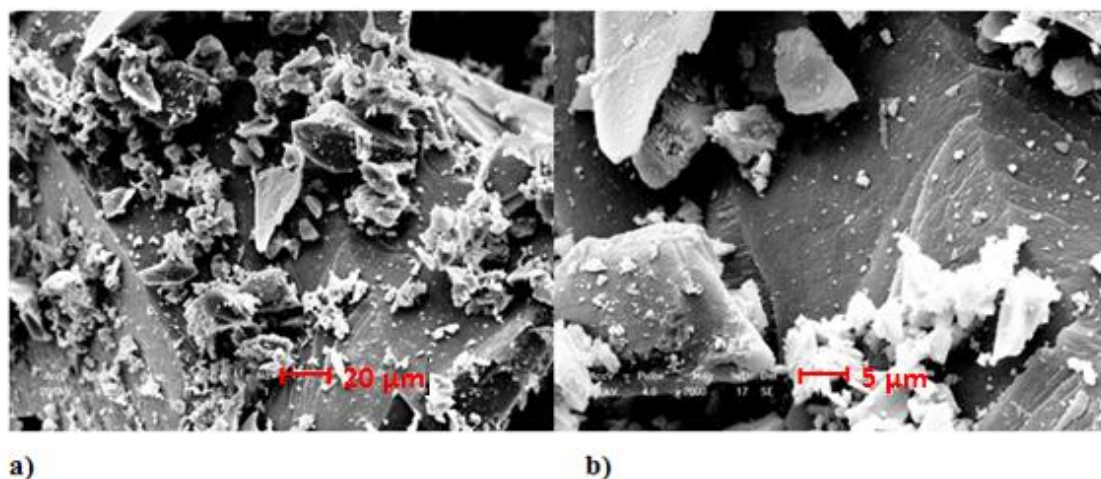


Figura 48: Microscopia Eletrônica de varredura da amostra $\text{Fe}_{30\%}\text{Al}_{70\%}$, formada com NH_4OH e tratada termicamente a $900\text{ }^\circ\text{C}$ por 3 horas.

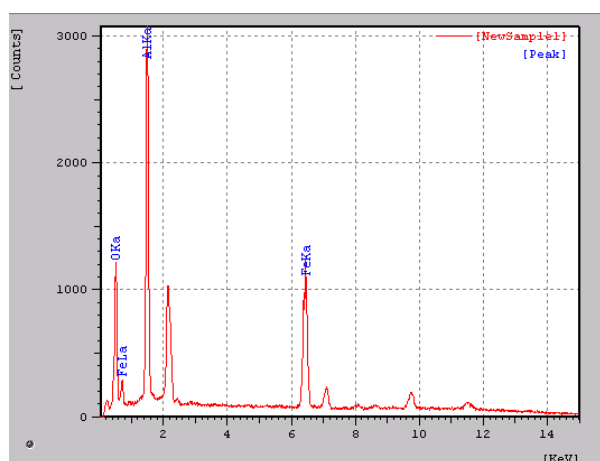


Figura 49: Medida de Espectroscopia de Energia Dispersiva de Raios X da amostra $\text{Fe}_{30\%}\text{Al}_{70\%}$, formada com NH_4OH e tratada termicamente a $900\text{ }^\circ\text{C}$ por 3 horas.

A figura 50 apresenta a imagem de microscopia eletrônica da amostra $\text{Fe}_{40\%}\text{Al}_{60\%}$, formada com NH_4OH , tratada a $900\text{ }^\circ\text{C}$. A amostra também apresenta um grão de tamanho aproximado maior que $100\text{ }\mu\text{m}$ que sofreu sinterização e ainda podemos visualizar que nesta amostra houve a formação de partículas pequenas com tamanhos na faixa de 2 a $5\text{ }\mu\text{m}$.

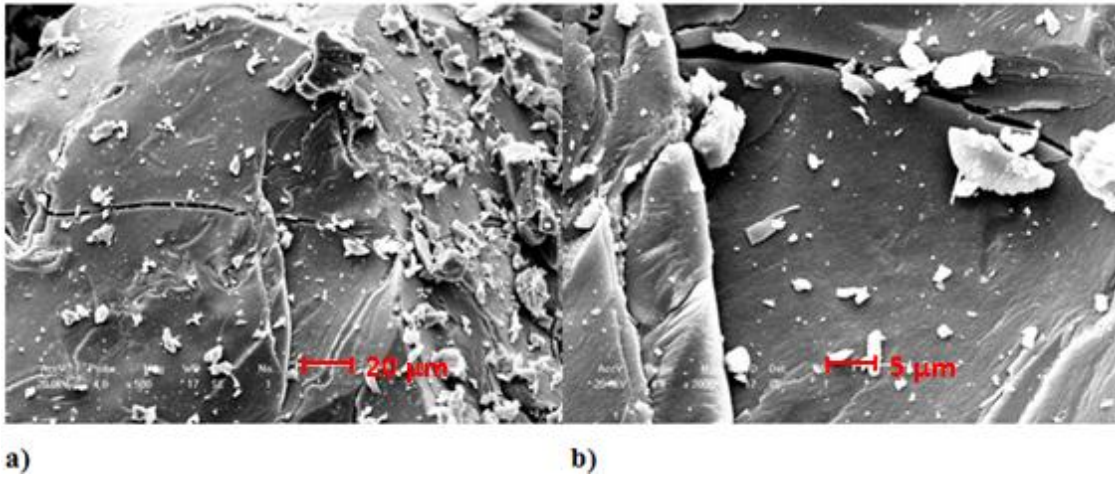


Figura 50: Microscopia Eletrônica de varredura da amostra $Fe_{40\%}Al_{60\%}$ formada com NH_4OH e tratada termicamente a $900\text{ }^\circ C$ por 3 horas

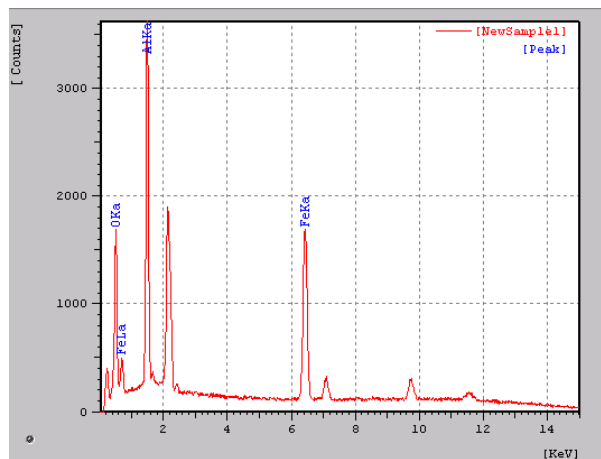


Figura 51: Medida de Espectroscopia de Energia Dispersiva de Raios X da amostra $Fe_{40\%}Al_{60\%}$, formada com NH_4OH e tratada termicamente a $900\text{ }^\circ C$ por 3 horas.

A figura 52 apresenta a imagem de microscopia eletrônica da amostra $Fe_{50\%}Al_{50\%}$, formada com NH_4OH , tratada a $900\text{ }^\circ C$. A amostra apresenta partículas em início de sinterização com tamanhos na faixa de 1 a 3 μm , ou seja nesta amostra não temos a característica bimodal dos tamanhos das partículas observadas.

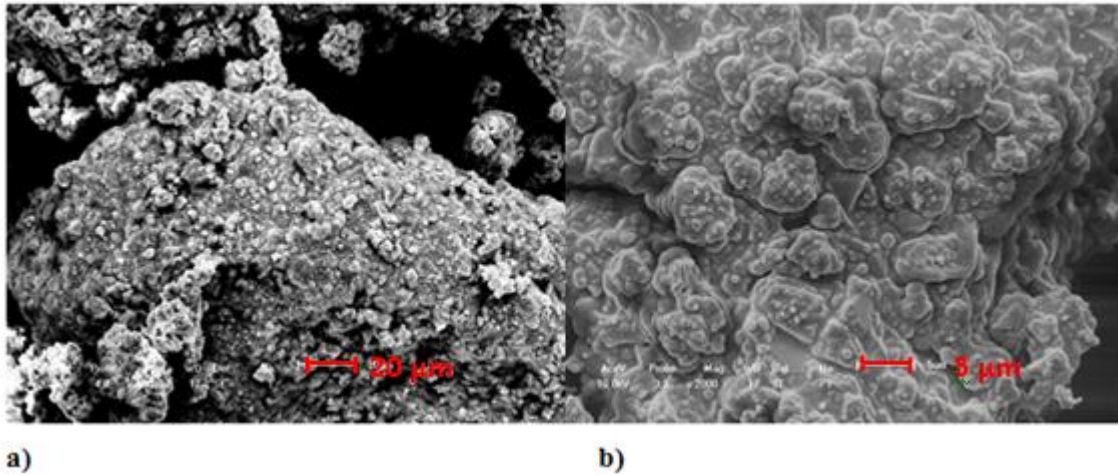


Figura 52: Microscopia Eletrônica de varredura da amostra Fe_{50%}Al_{50%} formada com NH₄OH e tratada termicamente a 900 °C por 3 horas

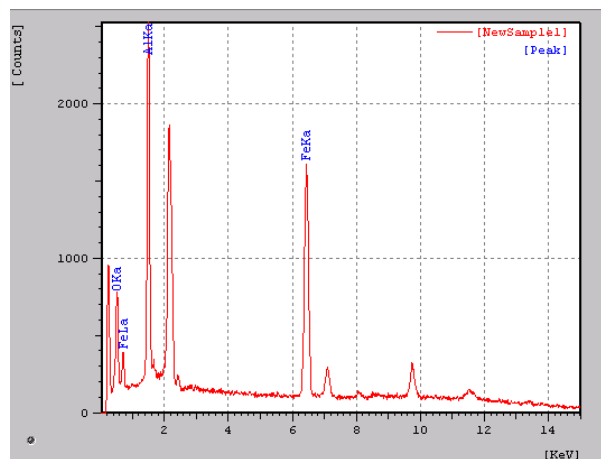


Figura 53: Medida de Espectroscopia de Energia Dispersiva de Raios X da amostra Fe_{50%}Al_{50%}, formada com NH₄OH e tratada termicamente a 900 °C por 3 horas.

Portanto, as medidas de microscopia eletrônica de varredura que mostraram um padrão de dois tamanhos de grãos distintos para todas as amostras com exceção da amostra Fe_{50%}Al_{50%}. Um primeiro padrão com tamanho em torno de 100 µm – que pode ser associado à solução sólida rica em alumínio (corundum SS) – e outro com tamanhos em torno de 5 µm – que pode ser associado à solução sólida rica em ferro (hematita SS). Este fato é corroborado com as medidas de difração de raios X já apresentadas. Ou seja, as linhas de difração mais finas (maior tamanho de cristalito) estão relacionadas com a solução sólida rica em alumínio e as linhas de difração mais alargadas (menor tamanho de cristalito) estão relacionadas com a solução sólida rica em ferro [14].

Foram feitas as medidas de espectroscopia de energia dispersiva de raios X (EDS) nas amostras Fe_{10%}Al_{90%}, Fe_{20%}Al_{80%}, Fe_{30%}Al_{70%}, Fe_{40%}Al_{60%}, Fe_{50%}Al_{50%}. A partir das medidas

representadas nas figuras 45, 47, 49, 51 e 53 obtivemos os dados apresentados na tabela 23.

Dessa forma podemos visualizar que as fórmulas estequiométricas medidas das amostras não são as mesmas das fórmulas estequiométricas nominais, mas estão bem próximas do valor sugerido. As medidas de EDS mostraram que as estequiometrias medidas estão um pouco deslocadas das estequiometrias nominais propostas com exceção da amostra 50% Fe – 50% Al que possui uma estequiometria muito próxima da nominal.

Tabela 23: Quantidades de átomos de ferro, alumínio e oxigênio das amostras obtidas das medidas de espectroscopia de energia dispersiva de raios X (EDS).

Amostra	Fe At%	Al At%	O At%	Fe % - Al %	Estequiometria
10-90	6	34	60	15 - 85	$(\text{Fe}_{0,15}\text{Al}_{0,85})_2\text{O}_3$
20-80	10	30	60	25 - 75	$(\text{Fe}_{0,25}\text{Al}_{0,75})_2\text{O}_3$
30-70	14	24	62	37 - 63	$(\text{Fe}_{0,37}\text{Al}_{0,63})_2\text{O}_{3,26}$
40-60	16	21	63	43 - 57	$(\text{Fe}_{0,43}\text{Al}_{0,57})_2\text{O}_{3,40}$
50-50	25	27	48	48 - 52	$(\text{Fe}_{0,48}\text{Al}_{0,52})_2\text{O}_{1,85}$

6. CONCLUSÕES

Neste trabalho estudamos detalhadamente o processo de obtenção de amostras do sistema Fe-Al-O via química sol-gel. As amostras obtidas foram submetidas à termogravimetria, à análise térmica diferencial e a espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier. Estas análises mostraram que a formação dos sistemas óxidos de interesse ocorre acima de 600 °C. Desta forma, realizamos tratamentos térmicos nas amostras em temperaturas entre 700 e 1400 °C. As amostras obtidas após os tratamentos térmicos foram analisadas via difração de raios X com subsequente refinamento estrutural utilizando o método de LeBail. Estas análises mostraram que quando se utiliza o NaOH como agente complexante muitas fases que não estão presentes no diagrama de fases Fe₂O₃-Al₂O₃ são formadas. Foi identificado que isso ocorre devido a presença de átomos de sódio mesmo depois da lavagem e dos tratamentos térmicos dos pós obtidos. Isto foi confirmado através da presença da NaAlO₂ em todas as amostras em que se usou NaOH no processo de síntese. Assim concluímos que o procedimento de lavagem das amostras após a precipitação deve ser melhorado, visto que a presença de íons de sódio inibe a formação das fases desejadas, o que contradiz os trabalhos da literatura, pois muitos conseguiram a formação de soluções sólidas no sistema Fe₂O₃ – Al₂O₃ utilizando o NaOH.

No intuito de resolver o problema trocamos o agente complexante por um mais volátil, o NH₄OH. Com a utilização deste novo agente complexante verificamos que as fases esperadas, quando se observa o diagrama de fases Fe₂O₃-Al₂O₃, foram formadas. Ou seja, para todas as composições foram formadas duas soluções sólidas (com exceção da Fe_{10%}Al_{90%}), uma rica em ferro (com estrutura próxima a da hematita) e outra rica em alumínio (com estrutura mais próxima da alumina). Este fato também foi evidenciado pelas medidas de microscopia eletrônica de varredura que mostraram um padrão de dois tamanhos de grãos distintos, um com tamanho em torno de 100 μm – que pode ser associado à solução sólida rica em alumínio – e outro com tamanhos em torno de 5 μm – que pode ser associado à solução sólida rica em ferro. Apesar de aumentarmos a temperatura de tratamento térmico da amostra com 50% de átomos de ferro e 50% de átomos de alumínio até 1400 °C, não observamos a formação do composto FeAlO₃. Este fato está em desacordo com a previsão do diagrama de fases. As medidas de espectroscopia de energia dispersiva de raios X mostraram que as estequiometrias medidas estão um pouco deslocadas das estequiometrias nominais propostas com exceção da amostra 50% Fe – 50% Al que possui uma estequiometria muito próxima da nominal.

Em resumo, podemos concluir que a técnica de produção de materiais óxidos mistos, utilizando o NH_4OH como agente complexante, é muito eficiente na produção de soluções sólidas do sistema $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$, porém não diminuiu a temperatura de formação do composto FeAlO_3 .

7. PERSPECTIVAS FUTURAS

Este trabalho poderá ter continuidade com atividades como:

- análise via espectroscopia no infravermelho (FT-IR) das amostras preparadas com NH_4OH e das amostras tratadas termicamente;
- análise térmica das amostras preparadas com NH_4OH ;
- trabalho de pesquisa de mestrado/doutorado com medidas de magnetização do material;
- trabalhos de densificação de corpos cerâmicos para a realização de medidas elétricas e magnetoelétricas.

8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

-
- [1] SAOUMA, V.E., D. Natekar, O. Sbaizero, Mater. Sci. Eng. A p.129 e 323 (2002).
- [2] TRUSTY, P.A., J.A. Yenmans, J. Eur. Ceram. Soc. p.17 e 495 1997.
- [3] BREVAL, E., C.G. Pantano, J. Mater. Sci. 27 1992.
- [4] BRUS, L. J. Phys. Chem. 90, 2555 1986.
- [5] EKIMOV, A. I.; Efros, Al. L.; Onushchenko, A. A. Solid State Commun. 88, 947 1993.
- [6] KIMURA, K. Z. Phys. D 11, 327 1989.
- [7] CÓTICA, L.F. SANTOS, I. ; VENET, M.; GARCIA, D.; EIRAS, J.A ; COELHO, A.. Dielectric and Magnetic coupling in lead-free FeAlO₃ magnetoelectric compound. Solid State Communications, v. 47, p. 123-125, 2008.
- [8] CÓTICA, L.F.; MORETO, J.; SZMOSKI, R.; SANTOS, I.; PAESANO JR, A.. Influence of the annealing atmosphere on the structural and microstructural properties of the mechanothesized (Fe₂O₃)_{0.25} (Al₂O₃)_{0.75} system. Journal of Alloys and Compounds, v. 467, p. 424-427, 2008.
- [9] MORETO, J.; SZMOSKI, R.; CÓTICA, L.F. PAESANO JR, A.; SANTOS, I.; CUNHA, J.B.M. Espectroscopia Mössbauer e refinamento estrutural no sistema cerâmico isomórfico (alfa-Fe₂O₃)-(alfa-Al₂O₃). Cerâmica, v. 53, p. 175-179, 2007
- [10] CÓTICA, L.F.; MEDEIROS, S. N. de ; SANTOS, I. A. ; PAESANO JR, A. ; KINAST, E. J. ; CUNHA, J. B. M. da ; VENET, M. Z. ; GARCIA, D. ; EIRAS, J. A. . Structural, magnetic, and dielectric investigations of the FeAlO₃ multiferroic ceramics. Ferroelectrics, Estados Unidos, v. 338, p. 241-246, 2006.
- [11] BRUCE, P.G. Chemistry of solid state materials II series New York, USA 1997.
- [12] FLODMARK. S. Group theory and solid state Universidade do México, México 63 p. 1962.
- [13] MASEL, Richard I. Chemical kinetics and catalysis. New York: Wiley interscience, [s.d.]. 952 p.
- [14] CÓTICA, L.F. Preparação e Caracterização do Sistema Fe₂O₃-Al₂O₃ via moagem de alta energia, 2005 Tese (Doutorado em física) – Universidade Estadual de Maringá – UEM, Maringá, Pr.
- [15] CÓTICA, L. F. ; ZANATTA, S C ; MEDEIROS, S N de ; SANTOS, I A ; PAESANO JR, A ; CUNHA, J B M da . Mechanical milling of the (a-Fe₂O₃)_x(a-Al₂O₃)_{1-x} system: an X-

ray diffraction and Mössbauer spectral study. *Solid State Ionics*, v. 171, n. 3-4, p. 283-288, 2004.

[16] CÓTICA, L. F; PAESANO JR, A.; ZANATTA, S. C ; MEDEIROS, S.; CUNHA, J.B. High-energy ball-milled (α -Fe₂O₃)(α -Al₂O₃) system: a study on the milling time. *Journal of Alloys and Compounds*, Holanda, v. 413, n. 1-2, p. 265-272, 2006.

[17] WE, J.H., et al Magnetic Properties on Ferromagnetic FeAlO₃ IIEE Transaction on Magnetics vol 42 october 2006

[18] CHEETHAM, A. K; DAY, Peter. *SOLID state chemistry: compounds*. New York: Clarendon Press-Oxford, 304 p. 1992.

[19] BATTISHA, I.K., AFITY, H.H. HAMADA, I.M. Structural and magnetic susceptibility studies of SiO₂: Fe₂O₃ nano-composites prepared by sol-gel technique 2005.

[20] SCHWERTMANN, U. et al The effect of Pedogenic Environments on Iron Oxide Minerals. In *Advances in Soil Science* vol. 1 New York Springer-Verlag 1985.

[21] MUSIC´S; POPOVIC´S; RISTIC´M. Formation of solid solutions in the system Al₂O₃ - Fe₂O₃ *Materials letters Amsterdam* v. 23 n1-3 p.139-142 1995.

[22] DISLCH, H, "Sol-gel: Science, processes and products", *Journal of Non-Crystalline Solids*, North-Holland, Amsterdam, ed.80, p.115-121.1986

[23] VIART, N.; NIZNANSKY, N.; REHSPRINGER, J. L.; *J. Sol-Gel Sci. Technol.*, 8, p.183. 1997

[24] BRINKER, C.J.; SHERER, G.W.; *Sol –Gel Science: The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing*; Academic Press, San Diego, LA, p. 145 1990

[25] SOL-GEL: SCIENCE AND TECHNOLOGY Disponivel em: <<http://www2.ii.ua.pt/uimc/divulga/dicionario/solgel.html>>. Acesso em: 10 jul. 2008.

[26] Sol Gel tecnologia Disponivel em: < Disponivel em: <<http://www2.ii.ua.pt/uimc/divulga/dicionario/solgel.html>>. Acesso em: 20 nov. 2008.

[27] LIVAGE, J.;HENRY, M.; SANCHES, C.; *Solid State Chem.* P. 259 1988

[28] ILER, R. K. *The Chemistry of Sílica*, Ed. By Wiley & Sons, New York, p. 365 1979.

[29] CÓTICA, L.F.; MEDEIROS, S. N. de ; SANTOS, I. A. ; PAESANO JR, A. ; KINAST, E. J. ; CUNHA, J. B. M. da ; VENET, M. Z. ; GARCIA, D. ; EIRAS, J. A. . Structural, magnetic, and dielectric investigations of the FeAlO₃ multiferroic ceramics. *Ferroelectrics*, Estados Unidos, v. 338, p. 241-246, 2006.

[30] MUAN, A. In: LEVIN, E M; ROBBINS, C R; MCMURDIE, H F. *Phase Diagrams for Ceramists*. New York: The American Ceramic Society, 1964.

-
- [31] CULLITY, B.D. Cullity, Elements of X-ray Diffraction, Addison-Wesley Publishing Company, Wiley.1956.
- [32] THE INTERNATIONAL CENTRE FOR DIFFRACTION DATA -< Disponivel em: <[http:// www.icdd.com/profile/overview.html](http://www.icdd.com/profile/overview.html)>. Acesso em: 25 jul. 2008.
- [33] RODRIGUEZ-CARBAJAL, J. FULLPROF: A Program for Rietveld Refinement and Pattern Matching Analysis. Abstracts of the Satellite Meeting on Powder Diffraction of the XV Congress of the IUCr, Toulouse, p. 127, 1990
- [34] CASAGRANDE S. P; Blanco, R. C; (Método de Rietveld para el estudio de estructuras cristalinas). 2004
- [35] CARVAJAL, J. R; An Introduction to the Program Fullprof, 2001.
- [36] IETVELD, H M. A profile refinement method for nuclear and magnetic structures. Journal of Applied Crystallography, Copenhagen, v. 2, n. 2, p. 65-71, 1969.
- [37] LEBAIL, A; DUROY, H; FOURQUET, J L. Ab initio structure determination of LiSbWO₆ by X-ray-powder diffraction. Materials Research Bulletin, Oxford, v. 23, n. 3, p. 447-452, 1988.
- [38] WENDLANDT, W.W. Thermal Analysis New York: John Wiley&Sons 1986.
- [39] AGGARWAL, P.; DOLLIMORE, D. Thermochemica Acta, v.291, p.65-72, 1997.
- [40] SOLIMAN, A. A.; EL-SHINNAWY, N. A.; MORABAK, F. Thermochemica Acta, v.296, p.149-153, 1997
- [41] IONASHIRO, M. Fundamentos de Termogravimetria e Análise térmica Diferencial/Calorimetria Exploratória Diferencial. 1. ed. São Paulo: Giz, 80 2005
- [42] SKOOG, Douglas A. et all Princípios de análise instrumental. 5ª Edição. Porto Alegre: Editora Bookman, p. 366 e 489. 2002
- [43] BELL, D.C. Energy Dispersive X-ray Analysis in the Electron Microscope. Garland Science, 1 edition, January 1, 2003.
- [44] GADALLA, A. M.; Levingston, T. W.; Thermochem. Acta, 133, 101 1989
- [45] HESTER, R. E.; Pean, R. A.; Inorg. Chem., 31 ,769 1964.
- [46] MAHAMAD, M.; BARBOOT, L.; FADEILJASIN, I.; TOBIA, K.; Thermochem. Acta, 21, 399. 1971
- [47] NIQUIST, R. A.; KAGEL, R. O.; Infrared Spectra of Inorganic Compounds, Academic Press: Orland, 176 Oliveira e Rangel Quim. Nova 1971.

[48] MCINTYRE, J. F.; FOLEY, R. T.; BROWN, B. F.; Appl. Spectrosc. 36, p 128 1982.

[49] NAKAMOTO, Kazuo Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds 4ª Edição Editora John Wiley & Sons New York. 1986.

9. TRABALHOS APRESENTADOS

- ✓ Apresentação na forma oral no evento de extensão “II Simpósio de Química Aplicada e III Jornada de Pós-Graduação” realizado de 18 à 22 de agosto de 2008, UNICENTRO, Guarapuava. Título do trabalho: Preparação e caracterização de Compostos Fe-Al-O pelo processo Sol-Gel.
- ✓ Apresentação na forma de painel no “XVI Encontro de Química da Região Sul” realizado no período de 13 a 15 de novembro de 2008, pela Universidade Regional de Blumenau. Título do trabalho: Preparação e caracterização de Compostos Fe-Al-O pelo processo Sol-Gel.
- ✓ BINI, M. F. ; SOCHODOLAK, P. V. ; Miyahara, Ricardo Yoshimitsu ; CÓTICA, Luiz Fernando ; FREITAS, Valdirlei Fernandes ; SANTOS, Ivair Aparecido dos . Synthesis, Structural and Microstructural Investigations in FeAlO₃ Magnetoelectric Compound. In: 7th Brazilian MRS Meeting, 2008, Guarujá – SP
- ✓ CÓTICA, Luiz Fernando ; BINI, M. F. ; Miyahara, Ricardo Yoshimitsu ; FREITAS, Valdirlei Fernandes ; SANTOS, Ivair Aparecido dos . Structural and Microstructural Investigations in Sol-Gel Synthesized FeAlO₃ Compound. In: XXXI ENCONTRO NACIONAL DE FÍSICA DA MATÉRIA CONDENSADA, 2008, Águas de Lindóia – SP
- ✓ BARTOSKI, Alan ; BINI, M. F. ; TOMINAGA, Tania Toyomi ; SANTOS, Ivair Aparecido dos ; CÓTICA, Luiz Fernando . REFINAMENTO ESTRUTURAL ATRAVÉS DO MÉTODO DE RIETVELD UTILIZANDO-SE DO PROGRAMA FULLPROF. In: Encontro Anual de Iniciação Científica, 2008, Foz do Iguaçu.