



UNIVERSIDADE FEDERAL DO TOCANTINS
CAMPUS DE ARAGUAÍNA
CURSO DE GRADUAÇÃO EM LICENCIATURA EM FÍSICA

JOSIAS PIMENTEL DE ABREU

**SÍNTESE PELO MÉTODO DA COMBUSTÃO E
CARACTERIZAÇÃO ESTRUTURAL POR DIFRAÇÃO DE
RAIOS X DE ÓXIDOS DE FERRO (Fe_2O_3) E ALUMÍNIO
(Al_2O_3)**

Araguaína/TO
2019

JOSIAS PIMENTEL DE ABREU

**SÍNTESE PELO MÉTODO DA COMBUSTÃO E
CARACTERIZAÇÃO ESTRUTURAL POR DIFRAÇÃO DE
RAIOS X DE ÓXIDOS DE FERRO (Fe_2O_3) E ALUMÍNIO
(Al_2O_3)**

Monografia foi avaliada e apresentada à UFT – Universidade Federal do Tocantins – Campus Universitário de Araguaína, Curso de Licenciatura em Física para obtenção do título de Licenciado e aprovada em sua forma final pelo Orientador e pela Banca Examinadora.

Orientadora: Dra. Cláudia Adriana da Silva

Araguaína/TO
2019

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)
Sistema de Bibliotecas da Universidade Federal do Tocantins

A162s Abreu, Josias Pimentel de.
 SÍNTESE PELO MÉTODO DA COMBUSTÃO E
 CARACTERIZAÇÃO ESTRUTURAL POR DIFRAÇÃO DE RAIOS X DE
 ÓXIDOS DE FERRO (Fe₂O₃) E ALUMÍNIO (Al₂O₃). / Josias Pimentel
 de Abreu. – Araguaína, TO, 2019.

55 f.

Monografia Graduação - Universidade Federal do Tocantins –
Câmpus Universitário de Araguaína - Curso de Física, 2019.

Orientadora : Cláudia Adriana Da Silva

1. Nanopartículas. 2. Caracterização. 3. Difração de raios-x. 4.
Refinamento Rietveld. I. Título

CDD 530

TODOS OS DIREITOS RESERVADOS – A reprodução total ou parcial, de
qualquer forma ou por qualquer meio deste documento é autorizado desde
que citada a fonte. A violação dos direitos do autor (Lei nº 9.610/98) é crime
estabelecido pelo artigo 184 do Código Penal.

**Elaborado pelo sistema de geração automática de ficha catalográfica
da UFT com os dados fornecidos pelo(a) autor(a).**

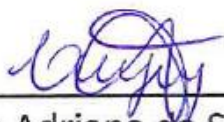
JOSIAS PIMENTEL DE ABREU

**SÍNTESE PELO MÉTODO DA COMBUSTÃO E
CARACTERIZAÇÃO ESTRUTURAL POR DIFRAÇÃO DE
RAIOS X DE ÓXIDOS DE FERRO (Fe₂O₃) E ALUMÍNIO
(Al₂O₃)**

Monografia foi avaliada e apresentada à UFT – Universidade Federal do Tocantins – Campus Universitário de Araguaína, Curso de Física, para obtenção do título de Licenciatura em Física e aprovada em sua forma final pela Orientadora e pela Banca Examinadora.

Data de Apresentação: 11 / 07 / 2019

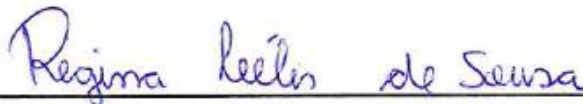
Banca Examinadora:



Dra. Cláudia Adriana da Silva – Orientadora – UFT



Dr. Alexandro Silvestre da Rocha – Avaliador - UFT



Dra. Regina Lélis de Sousa - Avaliadora– UFT

Araguaína/TO, 2019

*Dedico toda essa jornada ao meu Pai –
Raimundo Araújo de Abreu in memória*

AGRADECIMENTOS

Como cristão, meu primeiro agradecimento é a Deus em segundo lugar a minha família que são os fundamentos de minha vida, e a quem devo toda gratidão. É justo também agradecer algumas pessoas citando seus nomes, por colaborarem de forma muito peculiar em toda minha jornada acadêmica. Quero agradecer minha irmã Débora que foi a maior colaboradora para esta realização. Meus amigos da faculdade, Eduardo Henrique, Ramon Raycar, Leonardo S. B. e Hildermar. Aos professores do colegiado de Física, em especial Me. Anderson Gomes e minha orientadora Dra. Cláudia Adriana. E claro o agradecimento mais especial a Natalia Mariana minha namorada por me tolerar, e que eu espero que esteja comigo sempre.

RESUMO

Materiais nanométricos são modernos e de variada aplicabilidade, no caso das nanopartículas de óxido de ferro (Fe_2O_3) e óxido de alumínio (Al_2O_3) utilizados em diversas aplicações, tais como processos catalíticos, componentes eletrônicos e biomédicos. As propriedades das nanopartículas podem ser influenciadas pelo método de síntese. Óxidos de ferro e alumínio foram sintetizados pelo método da combustão em solução, usando os percussores, nitrato de ferro e cloreto de alumínio, como combustível: ureia ($\text{CH}_4\text{N}_2\text{O}$) e ácido cítrico ($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$) e submetidos a um tratamento térmico por 8 horas a uma temperatura de $300\text{ }^\circ\text{C}$. As amostras foram caracterizadas por difração de raios X e aplicado o método de Rietveld para refinamento dos parâmetros e obtenção de informações da estrutura cristalina e quantificação da fase óxida. O tamanho do cristalito foi calculado utilizando a equação Scherrer e o refinamento Rietveld foi trabalhado usando o software DBWS Tools 2.4. Obteve-se a fase do óxido de ferro Fe_2O_3 utilizando ureia, na utilização do ácido cítrico houve a presença magnetita (Fe_3O_4). Não se conseguiu chegar a fase Al_2O_3 com a utilização dos combustíveis ureia e ácido cítrico, o tratamento térmico aplicado as nanopartículas de Al_2O_3 não influenciou significativamente, não corroborando para a formação única da fase de Fe_2O_3 e nem para a formação de Al_2O_3 .

Palavras-chaves: Nanopartículas, Difração de Raio-X. Método de Rietveld. Óxidos.

ABSTRACT

Nanometric materials are modern and of varying applicability in the case of iron oxide (Fe_2O_3) and aluminum oxide (Al_2O_3) nanoparticles used in various applications, such as catalytic processes, electronic and biomedical components. The properties of nanoparticles can be influenced by the synthesis method. Iron and aluminum oxides were synthesized by the solution combustion method, using the percussors, iron nitrates and aluminum chloride as fuel: urea ($\text{CH}_4\text{N}_2\text{O}$) and citric acid ($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$) and heat treated for 8 hours at a temperature 300°C . The samples were characterized by X-ray diffraction and the Rietveld method was applied for parameter refinement and crystal structure information and oxide phase quantification. The crystallite size was calculated using the Scherrer equation and the Rietveld refinement was worked using the DBWS Tools 2.4 software. The iron oxide phase Fe_2O_3 was obtained using urea, in the use of citric acid there was the presence of magnetite (Fe_3O_4). The Al_2O_3 phase could not be reached with the use of the urea and citric acid fuels, the heat treatment applied to Al_2O_3 nanoparticles did not influence significantly, not corroborating the single formation of Fe_2O_3 phase and the formation of Al_2O_3 .

Key-words: Nanoparticles. X-ray diffraction. Rietveld method. Oxides.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

| | |
|---|----|
| Figura 1 – Pontos e Direções Cristalográficas..... | 20 |
| Figura 2 – Ilustração de alguns planos cristalográficos..... | 21 |
| Figura 3 – Estruturas CFC, CCC e HC..... | 22 |
| Figura 4 – Estabilidade dos átomos nas cerâmicas..... | 24 |
| Figura 5 – Posições intersticiais..... | 25 |
| Figura 6 – Produção de raios X em escala atômica..... | 26 |
| Figura 7 – Radiação-X..... | 27 |
| Figura 8 - Lei de Bragg..... | 29 |
| Figura 9 – Esquema de um difratômetro de raios X..... | 30 |
| Figura 10 – Processo de Combustão..... | 36 |
| Figura 11 – Fluxograma do método de combustão em solução..... | 39 |
| Figura 12 – Material Sintetizado – Fe_2O_3 | 40 |
| Figura 13 – Fluxo desenvolvido neste trabalho..... | 41 |
| Figura 14 – AM1 Identificação e refinamento..... | 43 |
| Figura 15 – AM1_C Identificação e refinamento..... | 45 |
| Figura 16 – AM2 Identificação e refinamento..... | 47 |
| Figura 16 – AM2_C Identificação e refinamento..... | 49 |
| Figura 17 – Difratograma AM3_C..... | 51 |

LISTA DE TABELAS E QUADROS

| | |
|--|-----------|
| Quadro 1 – Sistemas Cristalinos..... | 19 |
| Tabela 1 – Número de coordenação para estruturas cristalinas metálicas... | 22 |
| Quadro 2 – Tipos de estruturas das cerâmicas..... | 24 |
| Tabela 2 – Radiações Características de Diversos Materiais..... | 26 |
| Quadro 3 – Equipamentos Utilizados..... | 38 |
| Quadro 4 – Reagentes Utilizados..... | 38 |
| Quadro 5 – Relação de Amostras..... | 42 |
| Tabela 3 – Dados do Refinamento para AM1..... | 44 |
| Tabela 4 – Dados do Refinamento para AM1_C..... | 46 |
| Tabela 5 – Dados do Refinamento para AM2..... | 48 |
| Tabela 6 – Dados do Refinamento para AM2_C..... | 50 |

SUMÁRIO

| | |
|---|-----------|
| 1 INTRODUÇÃO | 11 |
| 1.2 Objetivos e Justificativa | 12 |
| 2 ESTADO DA ARTE | 13 |
| 2.1 Nanopartículas | 15 |
| 3 INTRODUÇÃO AS ESTRUTURAS CRISTALINAS..... | 18 |
| 3.1 Sistemas Cristalinos..... | 18 |
| 3.2 Estrutura Cristalina dos Metais | 21 |
| 3.3 Estrutura Cristalina das Cerâmicas..... | 23 |
| 4 INTRODUÇÃO A DIFRAÇÃO DE RAIOS X..... | 26 |
| 4.2 Natureza e Geração de raios X..... | 26 |
| 4.2 O fenômeno da Difração..... | 28 |
| 4.3 Difração de Raios X e Lei de Bragg..... | 28 |
| 4.4 Tamanho do Cristalito | 30 |
| 5 INTRODUÇÃO AO REFINAMENTO RIETVELD..... | 31 |
| 5.1 Calculo da Intensidade | 32 |
| 5.2 Método dos Mínimos-Quadrados | 34 |
| 5.3 Resultados e Análises do Processo de Refinamento | 34 |
| 6 MÉTODO DA COMBUSTÃO | 36 |
| 8 RESULTADOS E DISCUSSÃO | 42 |
| 9 CONCLUSÃO | 52 |
| REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS..... | 53 |

1 INTRODUÇÃO

O desenvolvimento da ciência gera, em consequência, o desenvolvimento tecnológico e devido diversas pesquisas, tanto em ciência básica quanto em ciência aplicada, novas áreas de investigação foram desenvolvidas ao longo dos anos. Dentre “novos” ramos de descobertas encontra-se a nanociência e a nanotecnologia. Entende-se por nanociência um conjunto de conhecimentos adquiridos e produzidos que visam compreender e orientar a natureza e as atividades humanas em uma escala de 10^{-9} metros, já a, nanotecnologia é aplicação dos princípios científicos em um determinado ramo ou atividade, geralmente com fins industriais, ou seja é a aplicação do conhecimento científico de forma prática mais especificamente englobando uma escala que vai de 1 a 100 nanômetros^[1].

Com o surgimento de novas tecnologias (i.e, microscopia eletrônica) para investigação da escala nanométrica, muitas pesquisas mais aprofundadas foram desenvolvidas^[1], sendo que esta área de conhecimento é vasta e promissora para o desenvolvimento tanto tecnológico quanto para o desenvolvimento social, pois, muito do que é produzido na escala nano trouxe melhorias significativas à sociedade pós-moderna, abrangendo desde telecomunicações a novos meios de tratamento de doenças.

Um campo promissor de investigação e que já vem sendo desenvolvido a um bom tempo e com pesquisas que remetem desde meados do século XX^[2], é o desenvolvimento de nanopartículas magnéticas. Tais compostos possuem diversas aplicações tecnológicas e ainda são utilizadas para tratamentos alternativos de doenças cancerígenas com testes promissores e reconhecidos^[3]. As nanopartículas são materiais visados pois as propriedades desses materiais estão relacionadas a escala nanométrica.

Assim sendo, buscam-se meios de desenvolver nanopartículas magnéticas que apresentem os requisitos necessários a baixo custo. A literatura apresenta diversas investigações com objetivo de identificar a metodologia mais adequada, já que o método de síntese influencia nas propriedades em sentido qualitativo e quantitativo – nas nanopartículas^[4].

Portanto, a motivação preponderante deste estudo é a busca pelo domínio dos conceitos e técnicas relacionadas ao estudo das nanopartículas com propriedades magnéticas, visando futuramente desenvolver materiais que sejam adequados para aplicação em hipertermia magnética. Nesse sentido este trabalho se torna uma introdução ao tema das nanopartículas de forma superficial sendo ainda não investigado as características magnéticas destes materiais.

Este trabalho está dividido em 3 partes. A primeira parte trata-se da imersão no que se tem estudado no campo das nanopartículas, mais especificamente com características magnéticas. Na segunda parte é apresentada a teoria mínima necessária para o entendimento do assunto abordando-se a estrutura cristalina e a caracterização destas estruturas. Por fim a terceira parte apresentamos os resultados dos esforços desempenhados, ou seja, da síntese das nanopartículas de óxidos de ferro (Fe_2O_3) e óxido de alumínio (Al_2O_3) e sua caracterização e as considerações com relação a estudos anteriores.

1.2 Objetivos e Justificativa

Tem-se por objetivo geral a síntese de óxido de ferro (Fe_2O_3) e óxido de alumínio (Al_2O_3) pelo método da combustão e a caracterização estrutural das nanopartículas por Difração de Raios X (DRX). Especificamente, buscou-se:

- Sintetizar os óxidos de ferro e alumínio – Fe_2O_3 e Al_2O_3 , pelo método da combustão em solução;
- Variar o combustível utilizando ureia e ácido cítrico;
- Analisar a formação das fases (Fe_2O_3 Al_2O_3) via DRX;
- Calcular o tamanho médio do cristalino usando a equação de Scherrer;
- Analisar a influência da mudança de combustível na formação da fase dos óxidos;

Os objetivos propostos a cima justificam-se, pois, o uso de nanoestruturas de óxidos metálicos são bastantes promissores para diversas aplicações. As características magnéticas destas partículas manométricas são influenciadas pelo método de síntese, pois o controle das propriedades particulares, tais como: forma, tamanho, pureza entre outras, são obtidos devido ao método utilizado. Portanto

investigar a variação de paradigmas metodológicos é interessante para análises da eficácia do método.

2 ESTADO DA ARTE

Os óxidos metálicos como o Fe_2O_3 e Al_2O_3 são muito utilizados em diversos ramos da tecnologia sendo que seus usos não são exclusivos da era moderna e pós-moderna^[4,5]. Porém a utilização no sentido de controle e propriedades em escalas microscópicas são recentes remetendo de poucos séculos comparado com o período que o homem começou a utilizar tais minério para suas necessidades.

Óxidos de ferro são encontrados em pelo menos 16 tipos diferentes na natureza^[6] sendo os mais comuns a hematita (Fe_2O_3), a magnetita (Fe_3O_4) e a maghemita ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$). Os óxidos de ferro simples possuem em sua constituição química apenas átomos de ferro ligados à átomos de oxigênio ou hidróxidos (OH)^[6]. A hematita, com fórmula química $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, é quantitativamente o óxido mais presente na natureza, esse mineral é de aparência avermelhada, daí a derivação do seu nome *haima = sangue*. A magnetita é o conhecido imã, e possui fórmula química Fe_3O_4 ou FeFe_2O_4 ambos os estados de oxidação Fe^{2+} e Fe^{3+} sendo caracterizada como ferromagnético^[6]. Já a maghemita apresenta formula $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, porém sua estrutura cristalina é a mesma da magnetita, levando seu nome a ser uma junção de magnetita com hematita. O Fe_2O_3 possui a porcentagem de 51,4 de natureza iônica em suas ligações, uma densidade de $5,24 \text{ g/cm}^3$ e ponto de fusão está a $1565 \text{ }^\circ\text{C}$.

Óxido de alumínio Al_2O_3 conhecido também com alumina é de grande importância na mineralogia, este composto pode ser encontrado na natureza pois é o principal componente da bauxita, o processo Bayer – um processo industrial – é o principal método utilizado para se obter a alumina. A fase cristalina alfa ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$) é bastante estável e de grande importância tecnológica^[7]. O Al_2O_3 possuindo uma cor esbranquiçada característica do metal alumínio. O alumínio possui uma estrutura cristalina cúbica de face centrada^[8]. A alumina (como é conhecida a cerâmica Al_2O_3) possui uma densidade $3,97 \text{ g/cm}^3$, e uma temperatura de fusão de $2054 \text{ }^\circ\text{C}$ ^[9], o caráter de ligação iônico é predominante, 63%.

Diversos estudos com nanopartículas foram desenvolvidos visando a caracterização estrutural e magnética. Sargentelli e Ferreira^[10] realizaram uma revisão bibliográfica de trabalhos desenvolvidos para obter nanopartículas de cobalto por diferentes vias sintéticas, relataram que houve a obtenção de propriedades superparamagnéticas e a metodologia influenciou diretamente nas características dessas nanocompósitos.

Ferritas de diversos tipos foram obtidas por Coprecipitação, Combustão e Pechini e caracterizadas por difração de raios X^[11,12,13]. Dentre as aplicações mais investida estão catálise^[12,14] e hipertermia magnética^[3,15].

As aplicações para catalisadores desenvolveram estudos para melhorarem as propriedades de nanopartículas de tal forma que os métodos por via química se mostraram mais promissores e eficazes^[7,10,14]. Gonsalves *et. al.*^[13] sintetizaram nanopartículas de óxido ferro para remoção do corante azul de metileno conseguindo obter bons resultados – elevada capacidade de remoção desse corante.

Fernandes e Kawachi^[14] investigaram a formação de fases de óxidos de ferro pelo método de microemulsão e a influência da quantidade de amônio. Concluíram que a quantitativo dessa substância na síntese de óxido de ferro influencia na estabilidade térmica frente à transição de fases, proporcionando menor crescimento das partículas quando tratadas termicamente.

Quando se propõe a aplicação de nanopartículas para utilização biomédica, muitas das vezes é necessário recobrir ou encapsular a nanopartícula – visando a não contaminação e também a melhoria de desempenho. Perecin *et. al.*^[12] sintetizam nanopartículas superparamagnéticas e as encapsulou com Eudragit e Maltodextrina, para aplicações em hipertermia magnética, a fase óxida foi Fe₃O₄ – Magnetita sendo alcançado as propriedades superparamagnéticas visualizada pela curva de histerese. Castro *et. al.*^[3], também sintetizam nanocompósitos para utilização em hipertermia magnética recobrimo os com o polímero DGEBA e curadas com DETA. Resultados de Alves^[15] e Souza^[16] corroboram para o desenvolvimento de nanopartículas visando aplicações biomédicas.

As diversas pesquisas realizadas com nanopartículas visam, melhorias das propriedades e utilização de métodos adequados para cada nanocompósito, sendo recorrentes métodos mais específicos para determinadas categorias de nanocompósitos, podendo existir uma relação de dependência entre a aplicação e o método de síntese. Para hipertermia magnética por exemplo, métodos diversos podem ser utilizados, como decomposição térmica^[3], sol-gel, hidrotermal^[6] e coprecipitação^[12], sendo que todos são eficazes para se obter nano óxidos metálicos.

2.1 Nanopartículas

Há uma vasta literatura que aborda as características, técnicas de obtenção e aplicações de nanoestruturas em variadas áreas. O termo nanoestruturas é bem mais abrangente para se falar da escala nano, pois, não só compreende as nanopartículas como também nanofios, nanodiscos entre outras estruturas estudadas nessa categoria. Todos estes materiais nanoestruturados apresentam propriedades físicas e químicas que podem variar dependendo d sua estrutura composta.

As nanopartículas são um campo de estudo inovador e promissor que possuem diversas aplicações em inúmeras áreas^[1]. As características peculiares destes novos tipos de materiais é chama a atenção para o desenvolvimento de pesquisas para aprofundar o conhecimento sobre esses materiais.

É considerado uma nanopartículas um corpo com dimensões da ordem de nanômetros (10^{-9} metros), mais especificamente que possuem dimensão de 1 a 100 nanômetros^[1].

Sondando mais as nanopartículas, pode-se apresentar as categorias referentes as propriedades físicas e químicas mais estudadas, entre elas, destacam-se nanopartículas magnéticas, catalizadoras e biocompatíveis.

As nanopartículas são matérias que suas aplicações possibilitam eficiências superiores aos materiais de mesma composição química, porém macroscópicos^[1,2,7]. As diversas aplicações também são peculiares devido a diversas características, sendo o tamanho de partícula fundamental em diversas situações. As aplicações

mais presentes de nanopartículas são encontrados no campo biomédico, catálise e componentes eletrônicos.

As nanopartículas magnéticas apresentam como principal requisito o alto desempenho de suas características magnéticas, sendo que as mesmas possibilitam aplicações em tecnologias e até mesmo aplicações biomédicas. O desempenho magnético destas está diretamente relacionado com a composição química, estrutura cristalina e até mesmo o método de síntese^[1,2]. Boa parte no desenvolvimento de nanopartículas buscam propriedades magnéticas mais acentuadas e em muitos estudos é requisito básico para a devida aplicação.

No campo biomédico as nanopartículas podem ser utilizadas para testes *in vitro* e *in vivo*, neste último caso ainda que podem ser para: hipertermia magnética como processo terapêutico para o tratamento do câncer; e carreamento de fármacos^[1,3,6,15].

A liberação de fármacos utilizando sistemas de nanopartículas magnéticas é uma técnica valiosa por melhorar o controle e otimizar a liberação das drogas no organismo. Isto graças a possibilidade de as conduzir ao local desejado por meio de um campo magnético externo e também pelo seu tamanho reduzido ser de fácil trânsito pelo sistema capilar não correndo riscos significativos de embolia dos vasos^[1].

A hipertermia magnética é um procedimento terapêutico que visa proporcionar o aumento da temperatura em dada região do corpo – o local de interesse são os afetados por tumores cancerígenos e com este ganho na temperatura causar a lise das células cancerígenas – já que estas são menos resistentes aos aumentos bruscos de temperatura^[1,3]. A elevação da temperatura é devido a aplicação de um campo magnético externo com frequência alternada. A biocompatibilidade é requisito básico para esta aplicação, porém há nanopartículas com eficiência energética elevada que não passam em testes de citotóxicidade, as mesmas são recobertas com alguns polímeros ou mesmos fármacos, o que melhoram a eficiência da técnica^[1,3,15].

A eficiência de processos catalíticos está sendo estudada – e com resultados interessantes quando trabalhados com nanopartículas. Muitos óxidos de ferro são

utilizados dentre eles o Fe_2O_3 . Uma das maneiras utilizada em catalise é a adsorção que é bastante aplicada para remoção de poluentes químicos em águas residuais, os mesmos são eficientes para adsorção de resíduos inorgânicos e orgânicos^[11]. Os óxidos de ferro são preferíveis para este processo pois são materiais que podem ser desenvolvidos com baixo custo e de fácil preparação.

A alumina ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$) possui uma ampla variedade de aplicações destacando-se produtos químicos catalizadores, isolantes abrasivos e etc[4,5]. A estabilidade térmica e química são propriedades muito apreciadas. A preparação de óxido de alumínio nanoestruturados também é investigada e diversos métodos de síntese são aplicados[4,7]. Os nanopós de alumina podem ser sintetizados em uma ampla faixa de tamanho que variam de 8 a 90nm e isto é claro depende do método aplicado para obtenção das nanopartículas[4,5,7].

3 INTRODUÇÃO AS ESTRUTURAS CRISTALINAS

A natureza é ordenada e bela. Esta era a visão dos antigos gregos, o *cosmo*, como chamavam, é realmente periódico e previsível, apesar de muitas vezes não termos a capacidade de enxergar tal previsibilidade. Nos sólidos cristalinos este ordenamento é bastante visível quando é estudado suas estruturas*.

Pela literatura a definição de um material cristalino é como tendo sua estrutura, os átomos ficam posicionados em um arranjo periódico – de tal forma que esta repetição vai a grandes distâncias interatômicas formando assim um padrão repetitivo e os átomos estão “conectados” aos vizinhos mais próximos^[8]. Há três conceitos básicos para o entendimento da estrutura dos sólidos cristalinos: estrutura cristalina, rede cristalina e célula unitária. A estrutura cristalina é a maneira como os átomos, íons ou moléculas estão arrançados no espaço. Teoricamente o arranjo tridimensional de pontos que irá coincidir com as posições dos átomos, íons ou moléculas é a rede cristalina. A célula unitária é a estrutura de repetição mais básica que fazendo as operações de simetria estará presente em toda a rede^[8,9].

3.1 Sistemas Cristalinos

Existem sete sistemas cristalinos possíveis que são representados por seis parâmetros, sendo eles os eixos a , b e c que correspondem aos comprimentos das arestas e os três ângulos α , β e γ entre os eixos^[8,9]. Os sete sistemas são apresentados no quadro 1 e as relações axiais dos parâmetros de rede das respectivas células unitárias. Dos sete sistemas é possível obter as redes de Bravais que são 14 no total.

Existe uma convenção de identificação utilizada para designar os pontos, as direções e os planos cristalográficos e são dados por três números.

As posições dos pontos podem ser especificadas em termos das coordenadas genéricas qrs sendo estes múltiplos fracionários de a , b e c ^[8], como exemplificado na Figura 1(a). A representação (notação) convencional para os pontos de uma rede cristalina são por exemplo 100 sem separar, sem vírgulas e sem delimitação por parênteses, colchetes ou chave.

* Arranjo dos componentes internos

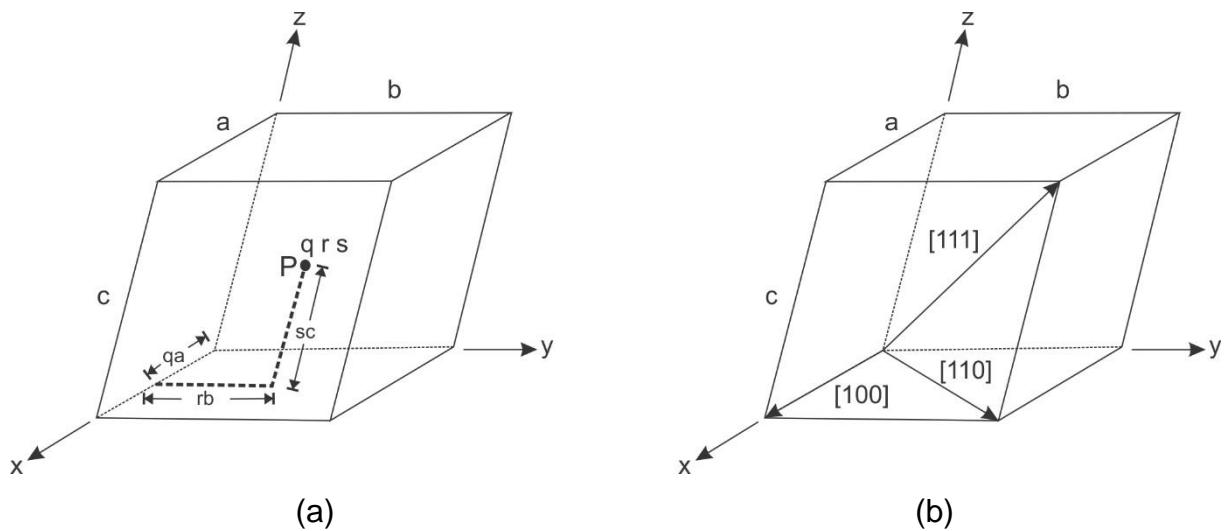
Quadro 1 – Sistemas Cristalinos

| SISTEMA CRISTALINO | RELAÇÕES AXIAIS | ÂNGULOS ENTRE OS EIXOS |
|---------------------------|------------------------|---|
| Cúbico | $a = b = c$ | $\alpha = \beta = \gamma$ |
| Hexagonal | $a = b \neq c$ | $\alpha = \beta = 90^\circ, \gamma = 120^\circ$ |
| Tetragonal | $a = b \neq c$ | $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ |
| Romboédrico | $a = b = c$ | $\alpha = \beta = \gamma \neq 90^\circ$ |
| Ortorrômbico | $a \neq b \neq c$ | $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ |
| Monoclínico | $a \neq b \neq c$ | $\alpha = \gamma = 90^\circ \neq \beta$ |
| Triclínico | $a \neq b \neq c$ | $\alpha \neq \beta \neq \gamma$ |

Fonte: “adaptado de” Calister & Rethwisch, 2012.^[8]

Já a direção cristalográfica é dada por um vetor entre dois pontos, para isto é feito de forma que: (1) o vetor seja posicionado passando através da origem do sistema de coordenadas, (2) faz-se a determinação dos comprimentos das projeções do vetor sobre cada um dos três eixos, (3) os valores das projeções em cada eixo são multiplicados por um fator comum para reduzi-los aos menores inteiros possíveis. A notação é a seguinte [100], que representam respectivamente os eixos x, y e z. Quando há um valor negativo da projeção em um dos eixos representa-se com uma barra acima do mesmo, exemplo [$\bar{1}\bar{1}1$].

Figura 1 – Pontos e Direções Cristalográficas

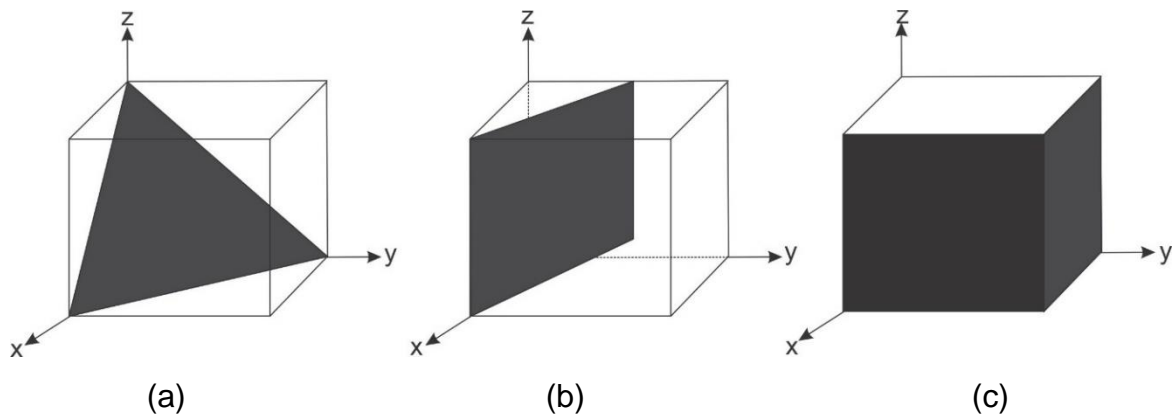


(a) Representação esquemática dos pontos na célula unitária e (b) representação dos vetores. Fonte: “adaptado de” Calister & Rethwisch, 2012.^[8]

Os planos cristalográficos são especificados pelos índices de Miller (hkl) exemplificado na Figura 2, os valores desses índices podem ser definidos da seguinte maneira: (1) seleciona-se uma origem – o plano deve ficar no interior da célula unitária; (2) O plano cristalográfico irá interceptar ou ficar paralelo ao um dos três eixos – os parâmetros de rede determinam o comprimento da intersecção com os eixos; (3) determinar-se os inversos desses valores; (4) quando for necessário usar os menores números inteiros possíveis para o conjunto; (5) a notação utilizada é (hkl) dentro de parênteses sem espaços ou vírgulas – e para valores negativos uma barra acima do índice.

Outros dois conceitos importantes nos estudos das estruturas cristalinas são densidade linear e planar. A densidade linear é a quantidade de átomos centrados sobre um determinado vetor dividido pelo comprimento do vetor. As direções equivalentes em uma rede cristalina possuem a mesma densidade linear. A densidade planar é a razão entre o número de átomos contidos no plano pela área do plano. Os planos que formam uma mesma figura geométrica são de uma mesma família.

Figura 2 – Ilustração de alguns planos cristalográficos



Planos cristalográficos: (a) plano (111); (b) plano (120); (c) planos – (100) mais escuro, (010) escura claro e (001) branco.

Naturalmente os arranjos mais estáveis dos átomos em um cristal, ou seja, a estrutura que um material irá se cristalizar irá obedecer aos seguintes requisitos: neutralidade elétrica; satisfação do caráter direcional das ligações covalentes; repulsão íon-íon são minimizadas; e, agrupamento dos átomos o mais compactamente possível^[9].

3.2 Estrutura Cristalina dos Metais

Os metais são materiais que possuem grande importância tecnológica, com estruturas cristalinas relativamente simples (uma boa porta de entrada para os estudos), sendo interessante analisar os três casos que se destacam por estarem presente na maioria dos materiais: cúbicas de faces centradas (CFC); cúbicas de corpo centrado (CCC); e, hexagonal compacta (HC) representadas na Figura 3. A estrutura do Alumínio é CFC e do Ferro CCC.

É possível relacionar o comprimento da aresta em função do raio atômico, isto é claro admitindo o modelo de esferas rígidas. Na estrutura CFC o comprimento da aresta a se relaciona com o raio atômico R pela equação (1) enquanto na estrutura CCC esta relação se dar pela equação (2):

$$a = 2R\sqrt{2} \quad (1)$$

$$a = \frac{4}{\sqrt{3}}R \quad (2)$$

Há dois valores importantes para a análise das estruturas cristalinas, que são o fator de empacotamento (FEA) e o número de coordenação (NC).

O número de coordenação são os átomos mais próximos, ou seja, os primeiros vizinhos. Matematicamente o FEA é dado pela expressão 3, e os valores teóricos para NC e FEA das supracitadas estão apresentados na tabela 1:

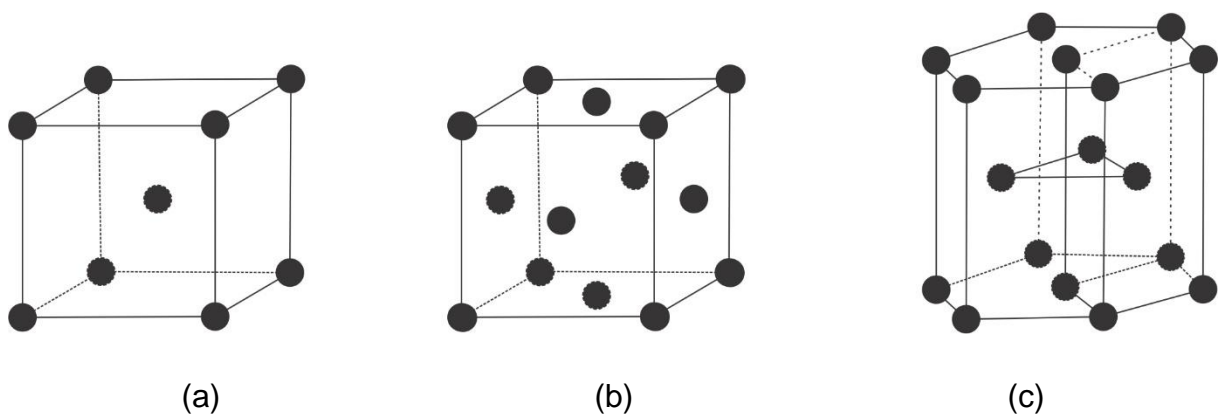
$$FEA = \frac{\text{volume dos átomos em uma célula unitária}}{\text{volume total dos átomos da célula unitária}} \quad (3)$$

Tabela 1 – Número de coordenação para estruturas cristalinas metálicas

| ESTRUTURA | NÚMERO DE COORDENAÇÃO | FEA |
|-----------|-----------------------|------|
| CCC | 8 | 0,68 |
| CFC | 12 | 0,74 |
| HC | 12 | 0,74 |

Fonte: “Adaptado de” Calister Jr & Rethwisch, 2012.^[8]

Figura 3 – Estruturas CFC, CCC e HC



Estruturas cristalinas. (a) representação de uma célula unitária CFC pelo modelo de esferas reduzidas. (b) representação de uma célula unitária CCC pelo modelo de esferas reduzidas. (c) representação de uma célula unitária HC pelo modelo de esferas reduzidas. Fonte: “adaptado de” Calister Jr & Rethwisch, 2012.^[8]

3.3 Estrutura Cristalina das Cerâmicas

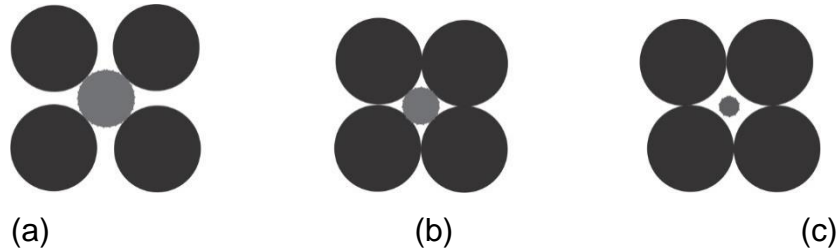
Boa parte das cerâmicas são constituídas de metais e não metais, sendo boa parte possuindo ligação iônica predominante. O termo cerâmica tem sua origem no grego *Keramicos* significando “matéria queimada” fazendo referência ao processo de preparação desses materiais, que passa por um processo térmico (cozimento) a altas temperaturas^[8].

As cerâmicas podem ser divididas em duas categorias: as tradicionais baseadas em argila englobando porcelanas, tijolos, telhas e outras e as cerâmicas avançadas que são responsáveis por englobar uma gama de materiais importantes, e muitos desses com aplicações tecnológicas diversas – desde tecnologias na área de telecomunicações a processos industriais, biomédicos, ambientais entre outros^[8, 9, 17].

Existe uma grande variedade de composições químicas para as cerâmicas e isto reflete em diversas estruturas diferentes. A composição das cerâmicas é no mínimo por dois elementos. As ligações químicas vão dos dois extremos – puramente iônica até totalmente covalente. A natureza iônica depende da eletronegatividade dos átomos constituintes^[8,9].

Os metais possuem uma baixa eletronegatividade e perdem elétrons facilmente em contrapartida os não metais possuem alta eletronegatividade, ganhando elétrons e retendo-os fortemente. A magnitude da carga elétrica dos íons e os tamanhos relativos de cada ânion e cátions influenciam diretamente na formação da estrutura do cristal, como mencionado anteriormente os sólidos cristalinos devem ser eletricamente neutros – como exemplo podemos citar o óxido de ferro (III): Fe^{3+} possuindo uma carga +3 e o Oxigênio possuindo uma carga -2, o equilíbrio ocorre quando se tem $2 \cdot \text{Fe}^{3+}$ e $3 \cdot \text{O}^{2-}$, ou seja, a carga do composto se estabiliza tendo uma carga líquida igual a zero. A razão dos raios iônicos r_c (raio do cátion) e r_a (raio do ânion) são menores que a unidade, esta relação estabelece o número de coordenação, que para as cerâmicas é o número de vizinhos (ânions) dos cátions. As estruturas das cerâmicas estarão estáveis quando os ânions que estão ao redor do cátion estiverem em contato. Como pode ser visualizado na Figura 4.

Figura 4 – Estabilidade dos átomos nas cerâmicas



Estabilidade atômica, quando todos os ânions tocam o cátion como em (a) e (b), instabilidade, não há contato do cátion com o ânion como em (c). Fonte: “adaptado de” Calister & Rethwisch, 2012.^[8]

Semelhantemente ao fator de empacotamento atômico dos metais, define-se o fator de empacotamento iônico (FEI) que é a fração do volume ocupado por cátions e ânions na célula unitária^[9].

Há uma gama de estruturas para as cerâmicas e que podem ser classificadas quanto a sua fórmula química e pelo o estado de oxidação. O quadro 2 apresenta alguns tipos de estruturas das cerâmicas baseados na fórmula química:

Quadro 2 – Tipos de estruturas das cerâmicas

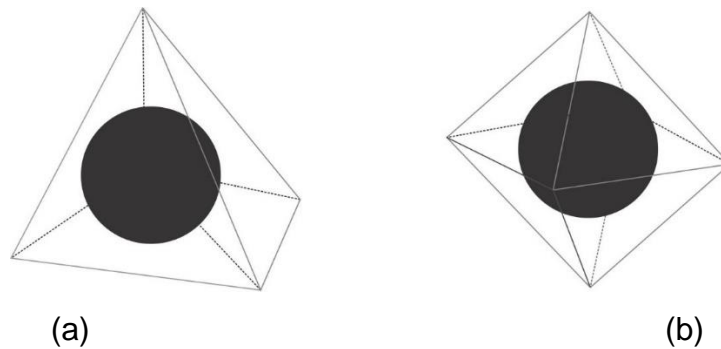
| TIPO | REPRESENTAÇÃO | EXEMPLOS |
|---------------|---|---|
| AX | A: Cátion X: Ânion | FeO; MgO |
| AmXp | A: Cátion com valência m X: Ânion com valência p | Al ₂ O ₃ ; Fe ₂ O ₃ |
| AmBnXp | A: Cátion com valência m B: Cátion com valência n X: Ânion com valência p | Fe ₃ O ₄ (FeFe ₂ O ₄); |

Fonte: “adaptado de” Calister & Rethwisch, 2012.^[8]

Para as cerâmicas as estruturas cristalinas são determinadas pelo arranjo dos ânions. Em comparação com as estruturas dos metais onde o empilhamento de planos compactos era organizado uns sobre os outros, nas cerâmicas é o empilhamento compacto de ânions, este empilhamento deixa interstícios (falhas) que é ocupado pelos cátions^[8,9].

Os empilhamentos dos átomos podem gerar dois tipos de posições intersticiais: os tetraédricos – existe quatro átomos circundando; e os octaédricos – seis átomos circundando, três em cada plano^[8]. A Figura 5 mostra o local de ocupação de um cátion, os ânions estarão posicionados nos vértices do paralelepípedo.

Figura 5 – Posições intersticiais



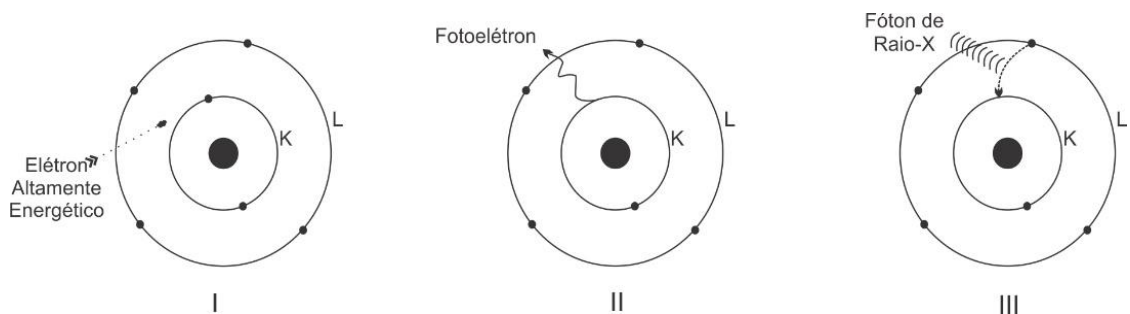
Arranjo intersticiais: tetraédrico (a) a posição dos os ânions estão nos vértices – três no plano basal e um no plano adjacente; octaédrica (b) seis ânios um em cada vértice formando.

4 INTRODUÇÃO A DIFRAÇÃO DE RAIOS X

4.2 Natureza e Geração de raios X

Os raios X foram descobertos por Wilhelm Conrad Röntgen (físico alemão) em 1895 e esta descoberta lhe rendeu o primeiro prêmio Nobel de física. Os raios X são gerados quando uma partícula com energia cinética sofre uma desaceleração esquema apresentado na Figura 6.

Figura 6 – Produção de raios X em escala atômica



Fonte: “adaptado de” Bleicher & Sasaki, 2000.^[19]

O elétron incidente ao chocar com um elétron de um determinado átomo sofre uma deflexão e o elétron atingindo é ejetado deixando uma vacância na camada em que estava, um elétron da camada mais externa decai, neste decaimento há emissão de energia por meio de um fóton de raios X. Esta emissão ocorre em um amplo espectro de comprimentos de onda, analogamente como a luz visível, porém existe superposto a esse amplo espectro radiações características que são dependentes do material alvo^[19], como pode ser visualizado na Figura 7(a).

A geração de raios X em laboratório consiste de um processo controlado que visa a produção e direção dessa radiação em um determinado alvo.

A tabela 2 apresenta as radiações características dos materiais mais utilizadas em tubos geradores de raios X, um destaque para o cobre material que é utilizado no difratograma que fez as medidas para este trabalho.

Tabela 2 – Radiações Características de Diversos Materiais

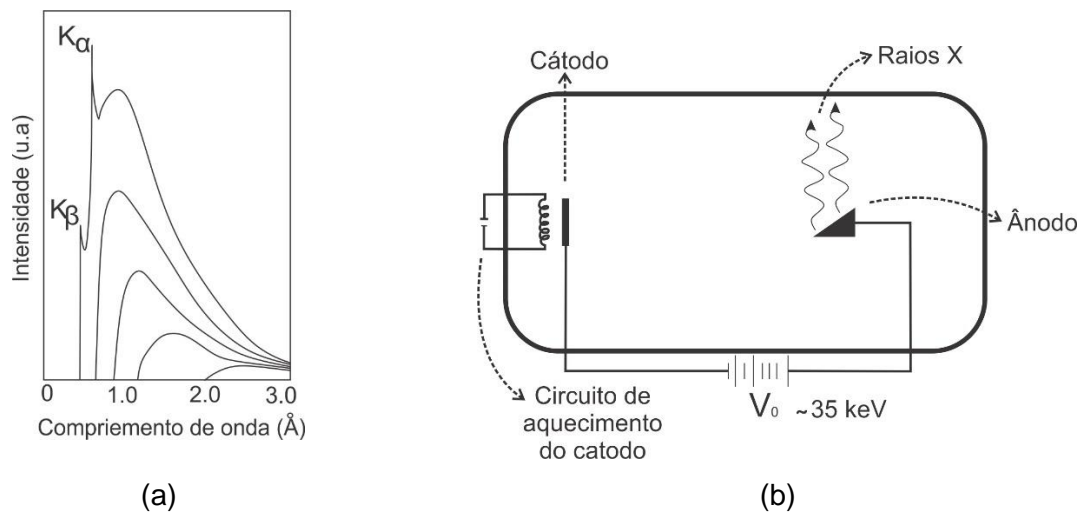
| ELEMENTO | $K\alpha_1$ (Å) | $K\beta$ (Å) |
|-----------|-----------------|--------------|
| Cu | 1.54056 | 39221 |
| Mo | 0.70930 | 0.63228 |
| Cr | 2.28970 | 2.08487 |
| Co | 1.78896 | 1.62079 |
| W | 0.20901 | 0.18437 |
| Ni | 1.65791 | 1.50013 |
| Fe | 1.93604 | 1.75661 |

Fonte: “Adaptado de” Bleicher & Sasaki, 2000.^[19]

O método mais conhecido e utilizado para geração de raios X consiste em um elétron de alta energia proveniente de um catodo colida com um alvo metálico (ânodo), um esquema de um tubo gerador de raios X é na Figura 7(b).

Após o aquecimento do catodo C pelo circuito B, os elétrons são acelerados por uma diferença de potencial V_0 , isto em um tubo evacuado que ao atingirem o ânodo A irão produzir os raios X. A forma do posicionamento do ânodo é justamente para focalizar a emissão dos raios X em uma direção.

Figura 7 – Radiação-X



(a) Espectro de radiação X e (b) Tubo gerador de raios X

Os raios X são radiações eletromagnéticas de alta energia com comprimentos de onda muito pequenos da ordem dos espaçamentos atômicos nos sólidos compreendendo a ordem de grandeza de 10^{-8}m a 10^{-12}m ^[8]. Daí a sua possibilidade de aplicação para caracterização de estruturas cristalinas. Ao incidir um feixe de raios X sobre um material sólido, parte do feixe incidido será dispersa em todas as direções – pelos elétrons de cada átomo do material. Pode ocorrer duas formas de dispersão, que são: a coerente e a incoerente. Na dispersão coerente, o espalhamento ondulatório tem uma direção definida com relação à onda incidente – e uma colisão elástica. Quando a onda é espalhada sem direção definida, ou seja, não mantém a fase é a dita dispersão incoerente que é conhecido como efeito Compton^[19].

4.2 O fenômeno da Difração

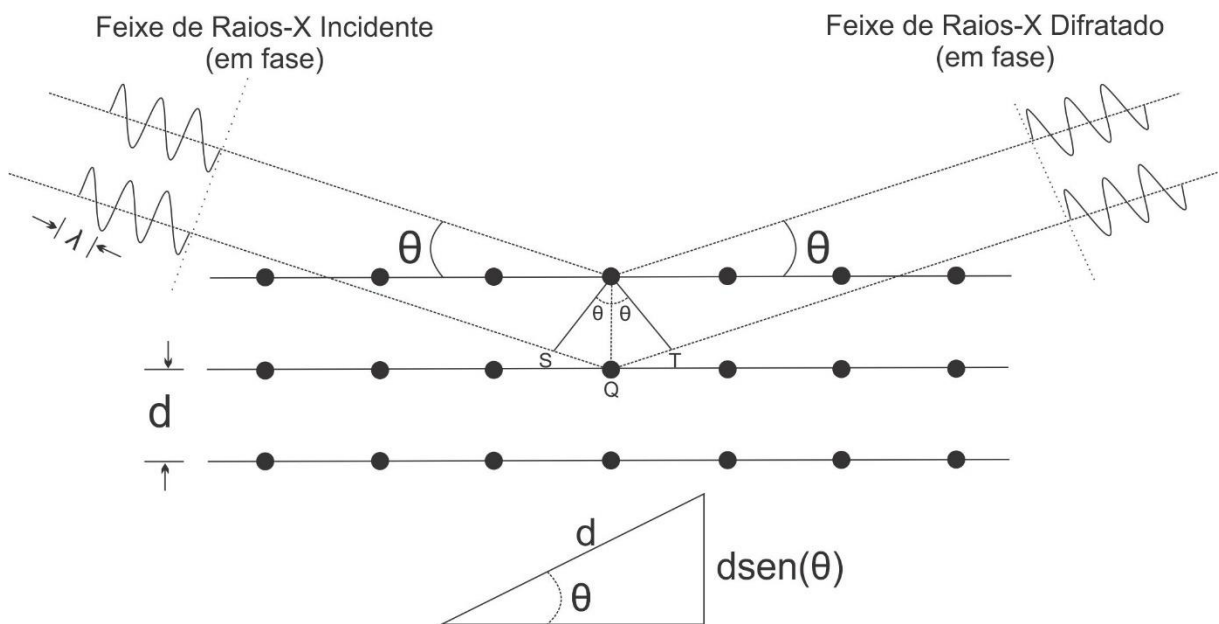
A difração é um fenômeno físico que acontece quando uma onda encontra uma série de obstáculos, e para o caso dos cristais impedimentos estão regularmente separados, estes deverão: (a) ser capazes de dispersar a onda, (b) os tamanhos de seus espaçamentos serem comparáveis em magnitude ao comprimento de onda^[8]. Os picos de difração será uma consequência das relações de determinadas fases das ondas. Caso ocorra uma interferência construtiva – quando duas frentes de ondas estão em fase haverá um máximo de difração – tem-se aumento da amplitude da onda; em casos que houver um mínimo de difração, é consequência de ondas fora de fase, diminuindo a amplitude da onda, ou até mesmo ocorrendo destruição.

4.3 Difração de Raios X e Lei de Bragg

Graças ao fenômeno da difração de raios X, é possível estudarmos profundamente as estruturas microscópica dos materiais, isto devido ao espaçamento interatômico dos planos de átomos constituintes dos materiais cristalinos serem, da mesma ordem do comprimento de onda dessa radiação, o que torna esta técnica instrumental, de suma importância para área de ciência dos materiais, podendo ser usada para identificar certos materiais de acordo com um banco de dados ou mesmo caracterizar novos espécimes^[9].

Para o caso de uma colisão elástica, quando há uma diferença de comprimentos das trajetórias, ou seja, os comprimentos de onda tiverem valores iguais a inteiros n positivos, ocorre uma interferência construtiva a Lei de Bragg fornece a condição para que a interferência seja construtiva^[8,9,25], como pode ser visualizado na Figura 8 e equação 4.

Figura 8 – Lei de Bragg



Fonte: "Adaptado de" SHACKELFORD, 2008^[9].

A diferença de caminho que é percorrido por dois planos paralelos como apresentado na figura a cima, é relacionada pela soma dos catetos dos triângulos retângulos representada pelos pontos S, Q e T. A distância $SQ + QT$ é igual a duas vezes a distância interplanar vezes o seno do ângulo de difração.

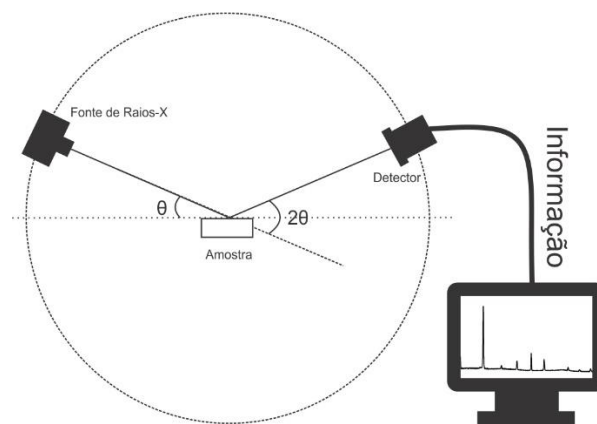
$$n\lambda = SQ + QT = 2d\text{sen}(\theta) \quad (4)$$

O difratômetro é o aparelho mais utilizado para investigação das estruturas cristalinas. É usado para as medidas, uma amostra policristalina comumente em formato de pó (método do pó). Neste equipamento um feixe de raios X incide sobre uma amostra posicionada a um ângulo θ e os feixes de raios X difratados são

captados por um detector posicionado a 2θ graus. Esse arranjo é denominado de geometria Bragg-Bretano^[9] e está esquematizado na Figura 9.

O difratômetro apresenta como resultado um padrão de picos denominado de difratogramas, estes podem ser comparados com padrões de diversos bancos de dados sendo bastante utilizados os PDF (*Powder Diffraction File*) e ICSD (*International Centre for Diffraction Data*).

Figura 9 – Esquema de um difratômetro de raios X



Fonte: “Adaptado de” SHACKELFORD, 2008^[9].

4.4 Tamanho do Cristalito

Ao analisar os difratogramas é possível obter diversas informações das amostras dos materiais estudados. A posição e intensidade dos picos apresentados trazem as informações diretas dos tipos de material, são como suas assinaturas. Existe a possibilidade de forma indireta de averiguar outras características da amostra, uma delas é o tamanho médio do cristalito (ou tamanho de partícula)^[20]. Para isto utiliza-se a equação de Scherrer:

$$d = \frac{KL}{\beta \cos(\theta)} \quad (5)$$

Onde K é uma constante referente a forma do cristalito e L o comprimento de onda da radiação utilizada; β é largura da meia altura do pico de máxima intensidade, e θ está relacionado ao ângulo de difração.

5 INTRODUÇÃO AO REFINAMENTO RIETVELD

O Método de refinamento de estruturas cristalinas desenvolvido por Hugo Rietveld em meados da década de 60 possibilitou um melhor entendimento dos padrões difratométricos. Primeiramente Rietveld utilizou o método para dados de difração de nêutrons, porém ele mesmo sugeriu que a técnica poderia ser utilizada para difração de raios X^[21].

O resultado da difração de raios X é um padrão de picos relativos a uma posição. As características dos picos, isto é, altura largura e posição são utilizados para determinar muitas propriedades da estrutura do material.

O método de Rietveld (RV) foi um avanço de grande valia para análise na difração de pó, pois possibilitou uma forma mais precisa de trabalhar com os reflexos fortemente sobrepostos, que era um problema da época^[21].

O perfil do pico de difração de raios X pode ser representada por diversas funções, a descrição por uma função de Voigt é bastante apropriada, diferindo da difração de neutros que é bem representada por uma função de Gauss. A função Voigt é uma covolução de uma função de Gaus com uma função de Lorentz.

No RV “A estrutura cristalina é refinada, de forma a fazer com que o difratograma calculado com base na estrutura cristalina, se aproxime ‘o melhor possível’ do difratograma observado”^[21]. Em suma, o método de Rietveld utiliza-se de simulações matemáticas, para se obter um ajuste do difratograma experimental por meio da técnica do método dos mínimos quadrados de forma a minimizar a diferença ponto a ponto, ou seja, entre o medido e o calculado.

Os materiais analisados em laboratórios de difração de raios X são complexos e é fácil encontrar em uma mesma amostra diferentes materiais, onde as distâncias interplanares coincidentes geram sobreposições significativas dos picos de difração^[27,28]. Outros métodos encontram dificuldades quando usados para determinar quantitativamente as fases presentes nos materiais, devido esta particularidade.

No RV todas as reflexões de Bragg (picos de difração) estarão incluídas na simulação do difratograma, de tal forma que o problema dos picos sobrepostos – devido aos planos coincidentes – é contornado^[22].

Os Fatores ajustáveis no RV são:

- a) Fator de escala: onde estão contidas as informações de proporcionalidade, ou seja, calculado pelo observado
- b) Background: a linha de base é caracterizadora da presença de materiais amorfos;
- c) Perfil do Pico: são as funções utilizadas para modelar os formatos dos picos de difração, que podem diversas, neste trabalho utilizou-se uma função Pseudo-Voigt;
- d) Parâmetros de rede: são todos os parâmetros, arestas, e ângulos que influenciam a distância interplanar, estes são todos refináveis e variam conjuntamente com os determinantes das intensidades relativas;
- e) Fator de estrutura: contempla as coordenadas atômicas (x,y,z), fatores de temperatura (isotrópicos e anisotrópicos) e a ocupação dos sítios atômicos;
- f) Desolamento e Orientação Preferencial: são características experimentais, pois estão relacionadas respectivamente ao zero do goniômetro (ângulo inicial do difratômetro) e da maneira que é disposto o material no porta amostras

Na técnica de difração pelo método do pó, o pico é influenciado por três fatores: característica do feixe de raios X; arranjo experimental; e pela amostra em S_i ^[27,28,29].

5.1 Cálculo da Intensidade

Para uma intensidade observada em determinado pico, medido no difratograma, temos, Y_{ci} (equação 6):

$$Y_{ci} = \Phi_{rsi} S J_h L P_h |F_h|^2 G_{hi} a_{hi} P_h + Y_{bi} \quad (6)$$

Onde^[27,28]:

- Φ_{rsi} : Correção da Rugosidade no ponto i;
- S: Fator de escala;
- LJ_h : Multiplicidade da reflexão h;
- P_h : Fator de Lorentz e de polarização;
- F_h : Fator de Estrutura;
- G_{hi} e a_{hi} : respectivamente função perfil e assimetria no ponto observado; e
- Y_{bi} : Intensidade da radiação de fundo no ponto observado.

A equação (6) leva em consideração apenas um pico de Bragg, porém para materiais policristalinos a superposição dos picos é comum e uma maneira mais geral para o cálculo de Y_{ci} é:

$$Y_{ci} = \Phi_{rsi} S \sum_h J_h L P_h |F_h|^2 G_{hi} a_{hi} P_h + Y_{bi} \quad (7)$$

O somatório da equação 7 irá incluir todas as reflexões que contribuem para a intensidade do ponto.

Caso haja mais de uma fase presente na amostra mais um somatório irá aparecer. As amostras estão, em geral distribuídas aleatoriamente pelo porta amostra, a rugosidade superficial é característica da amostra e não de uma fase específica o que a deixa fora de todos os somatórios (equação 8).

$$Y_{ci} = \Phi_{rsi} \sum_{\phi} S_{\phi} \sum_{h\phi} J_{h\phi} L P_{h\phi} |F_{h\phi}|^2 G_{h\phi i} a_{h\phi i} P_{h\phi} + Y_{bi} \quad (8)$$

Esta equação está resumida pois ela depende de diversos fatores que são:

O fator de estrutura “é a função de onda do raio X “refletido” pelo plano (hkl) de uma cela unitária do cristal”^[21], onde este envolve o fator de espalhamento, pois sabe-se que o átomo não se encontra estático.

É aberto ainda na expressão (8) a influência da simetria da célula unitária. A rugosidade superficial é relacionada ao deslocamento atômico. A diferença entre os dois casos é que enquanto a rugosidade superficial afeta a intensidade a baixo $\sin(\theta)$, o fator de espalhamento afeta a intensidade a alto $\sin(\theta)$ ^[21].

As funções perfil são modeladas matematicamente como Gauss; Lorentz; Voigt entre outras – neste trabalho utilizamos a função Pseudo-Voigt. O background que irá influenciar de uma maneira geral no refinamento, também tem sua função característica^[21].

5.2 Método dos Mínimos-Quadrados

Todos os parâmetros a serem refinados são calculados na equação (8). Cada ponto no difratograma é calculado uma intensidade Y_{ci} que é comparada com a intensidade observada, a variação dos parâmetros poderá alterar tanto a intensidade quanto à forma dos picos. O RV irá então usar o método dos mínimos-quadrados para que essa diferença seja menor possível, e utiliza-se a expressão 9:

$$M = \sum_j \frac{1}{Y_{oi}} (Y_{oi} - Y_{ci})^2 \quad (9)$$

O método dos mínimos quadrados usa equações lineares e como há diversos parâmetros não lineares em (7) é necessário linearizar. Após calculado a soma do quadrado da diferença entre a intensidade observada e a calculada de um determinado ponto – equação (10) – tem-se um novo conjunto de parâmetros que serão utilizados como os números iniciais para o próximo ciclo, e assim se repete até a convergência^[21].

5.3 Resultados e Análises do Processo de Refinamento

O método de Rietveld é utilizado por diversos softwares que usam rotinas computacionais variadas, porém com o mesmo princípio. Alguns programas dão informações do tamanho de cristalito e também das condições de microdeformação da rede – neste trabalho o tamanho do cristalito foi calculado utilizando a equação de Sherrer e valores para a microdeformação não é de interesse nesse estudo – o *software* DBWS *Tools* 2.4 de licença *free* atende muito bem os requisitos e tem uma interface usuário/programa razoável.

No *software* DBWS a medida que são ajustados os parâmetros é possível acompanhar os resultados pelos valores de R_{wp} (equação 10), R_{exp} (equação 10), R_{bragg} (equação 10), S (equação 10) fornecidos na interface contando também com o

comando de *plot* gráfico que auxilia visualmente no controle de possíveis incongruências.

A expressões matemática para estes R's e S são respectivamente:

$$R_{wp} = 100 * \left(\frac{\sum_j w_j (Y_{oj} - Y_j)^2}{\sum_j w_j Y_{oj}^2} \right) \quad (10)$$

$$R_{exp} = 100 * \left[\left(\frac{N - P}{\sum w_j Y_{oj}^2} \right) \right]^2 \quad (11)$$

$$R_{Bragg} = 100 * \left[\frac{\sum |I_0 - I_c|}{\sum I_0} \right] \quad (12)$$

$$S = \frac{R_{wp}}{R_{exp}} \quad (13)$$

R_{wp} indica se o refinamento está convergindo, se o valor dele está diminuindo o refinamento está indo de acordo com esperado, ou seja, os parâmetros estão sendo ajustados.

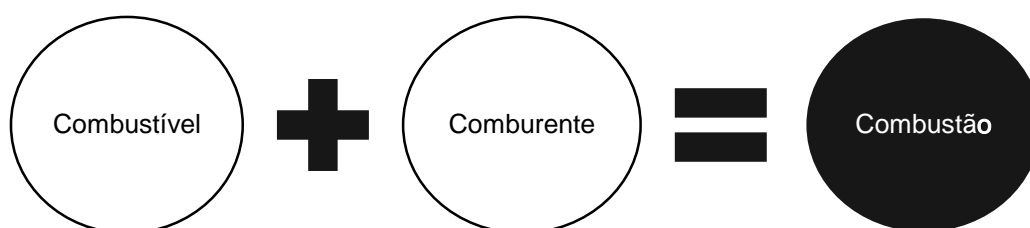
Para R_{exp} , N é o número de pontos que estão sendo utilizados e P é o número de paramentos refinados, isso em consequência nos leva ao entendimento de S (*goodnes of fit*), onde seu valor deve estar próximo da unidade garantindo que não há mais nada a melhorar pois o valor de R_{wp} já atingiu o limite máximo esperado^[21].

O valor de R_{Bragg} está relacionado com estrutura cristalina por meio das intensidades integradas e “é o índice a ser considerado ao avaliar a qualidade do modelo refinado da estrutura cristalina”^[21].

6 MÉTODO DA COMBUSTÃO

O processo de combustão já é bem conhecido pela química e muito utilizado na química de propelentes. Para que ocorra combustão há necessariamente que exista a presença de um combustível mais um comburente como esquematizado na Figura 10.

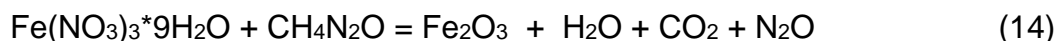
Figura 10 – Processo de Combustão



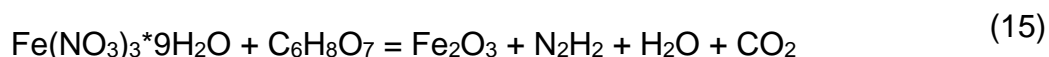
A combustão é uma reação química exotérmica das duas substâncias – combustível e comburente^[18]. É comum que o comburente seja o ar atmosférico, que contém bastante oxigênio para ao processo de oxidação do combustível. Em uma reação de combustão é gerado diversos produtos sendo os que se destacam em uma queima de hidrocarbonetos são a formação de dióxido de carbono e vapor de água. Na queima de outros elementos tipo, nitrogênio, carbono, ferro e alumínio: óxidos simples podem ser formados.

A síntese de nanopartículas por Combustão é bastante utilizada por ser uma via barata e eficiente^[7,17]. Este método é basicamente composto pelos reagentes (nitratos) em solução aquosa, com a presença de um combustível – neste trabalho utilizou-se Ureia ($\text{CH}_4\text{N}_2\text{O}$) e Ácido Cítrico ($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$). Cada combustível pode alterar a formação de fases desejadas sem a necessidade de um posterior tratamento térmico, daí uma das vantagens desta via sintética, para alguns materiais ainda é preciso calcinar para obtenção de uma fase única do composto. Os nitratos irão possibilitar a oxidação do combustível por meio de uma reação exotérmica^[4,17]. No processo pode ocorrer a formação de chama ou não, e o combustível utilizado bem como a relação combustível/oxidante pode influenciar nesta ocorrência. Em suma o método da combustão em solução aquosa é uma boa técnica para obtenção de pós manométricos com alta pureza e características esperadas^[4,7,11].

Em uma reação de Nitrato de Ferro (III) como agente oxidante (comburente) e utilizando a ureia como combustível, a reação pode ser acompanhada pelo cálculo estequiométrico (equações 14 e 15) a seguir e verificado que existe a liberação na atmosfera de gás nitrogenado, dióxido de carbono e vapor de água:



Semelhantemente utilizando o Ácido Cítrico temos:



A síntese por combustão em solução faz o uso de nitratos metálicos e combustíveis (ureia, ácido cítrico entre outros), em uma solução de aquosa. Nesta reação óxido-redox o nitrato é o agente oxidante para o combustível – agente complexante^[7, 22]. Há uma grande liberação de energia e a síntese deve ser manipulada com os devidos cuidados, podendo ocorrer explosões, formação de chama ou não, devido a queima dos combustíveis e sempre liberação de gases comumente: NO_x, CO₂, O₂, N₂. Por essa via sintética é possível obter óxidos de fase única, porém muitas vezes também é necessário tratamento térmico (calcinação) devido a presença de outras fases.

Em suma o método de combustão em solução é uma técnica de baixo custo e rápido preparo e por ocorrer em meio aquoso favorece a mistura dos reagentes de forma homogênea, sendo altas temperaturas favorecedoras da pureza dos produtos cristalinos.

7 METODOLOGIA

As amostras foram sintetizadas pelo método da combustão em via aquosa. Tal método consistiu-se dos seguintes passos: mistura/diluição dos reagentes nas concentrações estequiométricas em água destilada, em seguida aquecida a uma temperatura aproximadamente de 80 °C, até a evaporação quase total da água, e então, foi elevada a temperatura aproximadamente entre 300 °C a 500 °C para a queima, e assim formando o pó.

Os equipamentos e materiais utilizados estão especificados no quadro 3, para a síntese utilizamos o Laboratório do curso de Química e o Laboratório de Pesquisa em Materiais para Aplicações em Dispositivos Eletrônicos – Labmade da Universidade Federal do Tocantins – UFT.

Quadro 3 – Equipamentos Utilizados

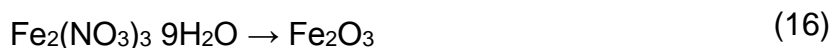
| EQUIPAMENTOS/MATERIAIS | FUNÇÃO |
|-------------------------------|--|
| Becker 100 ml | Recipiente das amostras para manipulação |
| Termômetro | Medição da temperatura da amostra |
| Aquecedor com Agitador | Aquecimento, mistura e queima |
| Pilão e bastão de vidro | Maceração |
| Cadinho | Recipiente para calcinação |
| Eppendorf | Recipiente para armazenagem das amostras |
| Forno Mufla | Calcinação |

Os reagentes utilizados não passaram por prévio tratamento, suas informações constam no quadro 4, a síntese foi realizada em temperatura ambiente.

Quadro 4 – Reagentes Utilizados

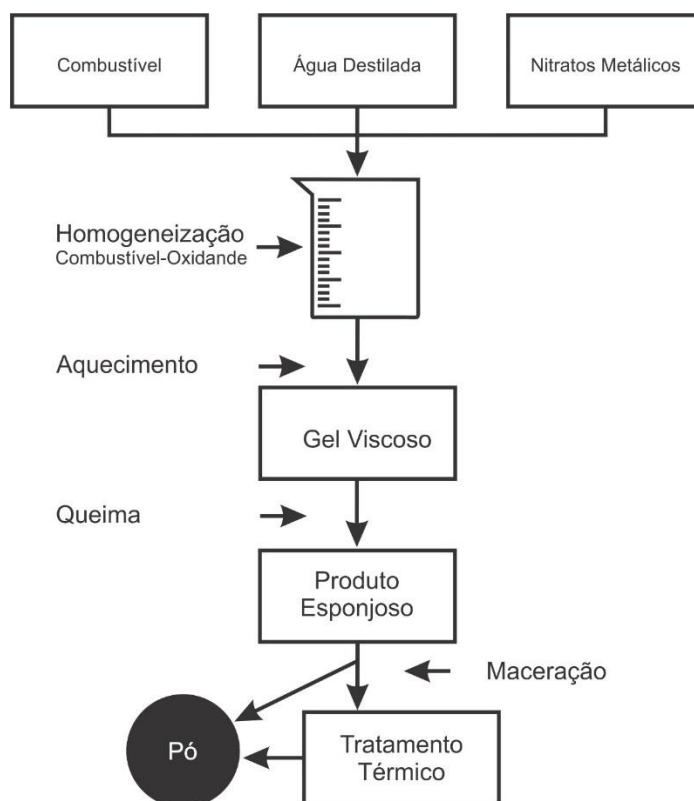
| REAGENTE | FUNÇÃO |
|--|-------------------|
| Nitrato de Ferro nono hidratado $\text{Fe}_2(\text{NO}_3)_9 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ | Fonte de Ferro |
| Cloreto de Alumínio $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ | Fonte de Alumínio |
| Ureia $\text{CH}_4\text{N}_2\text{O}$ | Combustível |
| Ácido Cítrico $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$ | Combustível |

As misturas foram calculadas estequiometricamente de acordo com as equações 16 e 17. A quantidade de combustível utilizada foi de aproximadamente 1g, tanto para ureia quanto par o ácido cítrico.



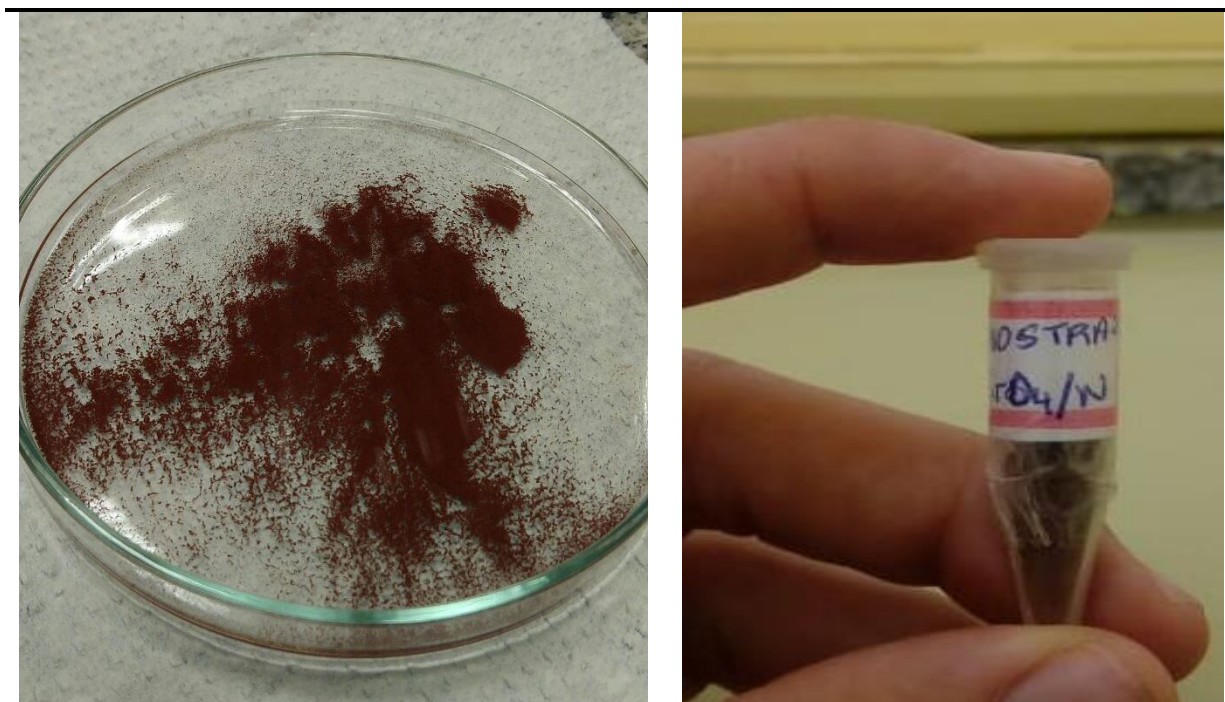
Após a mistura dos reagentes o controle da temperatura (até a formação do gel) foi realizado por intermédio de um termômetro de mercúrio, pôr o medidor de temperatura do agitador com aquecimento não oferecer uma medida fidedigna, já que há perdas de calor com o ambiente o recipiente que comportava a amostra. Após a evaporação da água a temperatura do agitador era elevada de 100 °C (medida do termômetro) até a faixa de 300 a 500 °C (medida do agitador), quando ocorria a queima total. A Figura 11 apresenta fluxograma do método para uma melhor visualização das etapas.

Figura 11 – Fluxograma do método de combustão em solução



Após a obtenção do material em forma de pó, realiza-se o processo de maceração, que consiste em uniformizar o material de forma mecânica deixando o desaglomerado. Uma parte de algumas amostras foram separadas para calcinação e a outra já armazenada/guardada (Figura 12).

Figura 12 – Material Sintetizado Fe_2O_3



Óxido de ferro após maceração e armazenagem para envio para medidas de difração de raios X

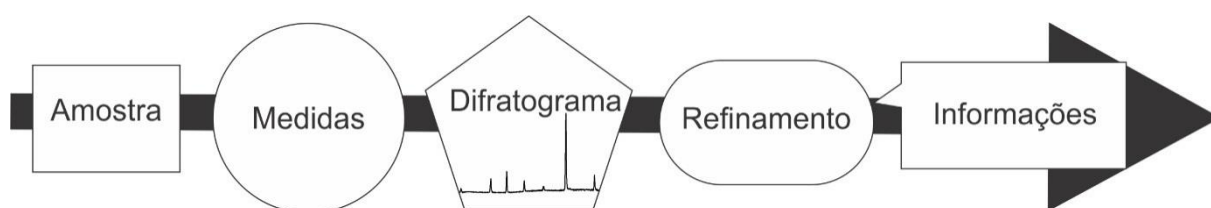
A calcinação (aquecimento de um determinado material para eliminação de impurezas) foi feita a uma temperatura de 300 °C por aproximadamente 8 horas em um forno mufla, para todas as amostras submetidas a esta técnica.

Após a conclusão da síntese, as amostras foram enviadas para medidas de difratometria de raios X. As medidas foram realizadas em um equipamento da PANalytical, com fonte de radiação de cobre ($k_{\alpha} = 1,54183 \text{ \AA}$) e geometria Bragg Bretano, em temperatura ambiente utilizando o método de pó. O intervalo angular de medida foi padronizado de 20° à 80°, estes foram graças a colaboração da Universidade Federal do Maranhão campus de Imperatriz.

A análise/identificação dos difratogramas foram feitas pelo Software da PANalytical - X'Pert HighScore Plus® e para o refinamento utilizou-se a técnica de Rietveld e rotina computacional do Software DBWS Tools 2.4.

A figura 13 apresenta o fluxo desenvolvido neste trabalho: da síntese até as informações obtidas.

Figura 13 – Fluxo desenvolvido neste trabalho



8 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Aplicado o método síntese proposto obteve-se 4 amostras que passaram por um processo de calcinação, visando a formação única das fases e resultando 8 amostras como apresentado no Quadro 5:

Quadro 5 – Relação de Amostras

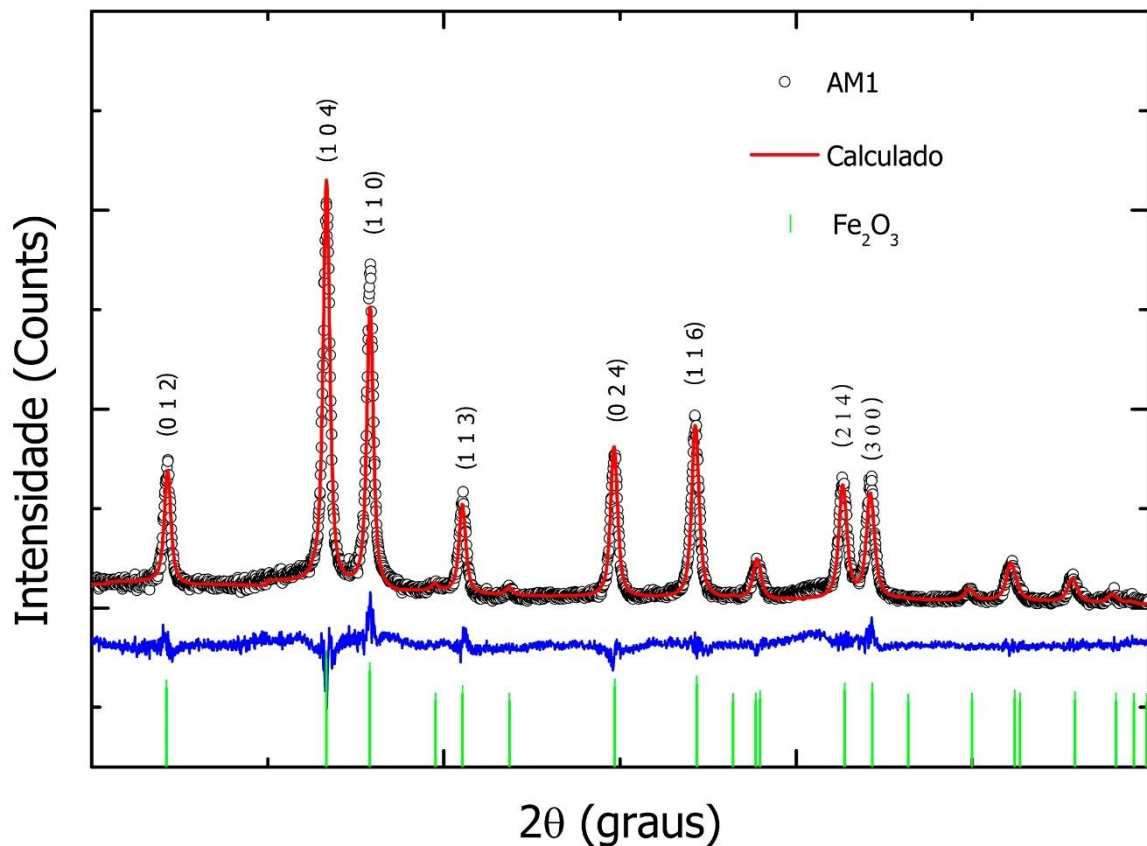
| AMOSTRA – COMBUSTÍVEL | | NOMENCLATURA |
|-----------------------|--|--------------|
| Amostra 1 | Fe ₂ O ₃ – Ureia | AM1 |
| | | AM1_C |
| Amostra 2 | Fe ₂ O ₃ – Ácido Cítrico | AM2 |
| | | AM2_C |
| Amostra 3 | Al ₂ O ₃ – Ureia | AM3 |
| | | AM3_C |
| Amostra 4 | Al ₂ O ₃ – Ácido Cítrico | AM4 |
| | | AM4_C |

C - Calcinação, temperatura de 300 °C por 8 horas

Uma parte das amostras AM1, AM2, AM3 e AM4 foram calcinadas para comparação da formação da fase do óxido pelo método, ou seja, se houve formação direta ou existiu a necessidade de tratamento térmico para chegar ao produto.

Para a amostra AM1 – óxido de ferro – obteve-se o difratograma apresentado na Figura 14, onde a formação efetiva de óxido de ferro pode ser observada devido a comparação com o PDF 01-084-0308 (linhas verdes) e ao ajustar a curva pelo refinamento Rietveld o padrão experimental encontra-se com uma boa aproximação, corroborando com os objetivos de sintetizar (efetivamente a fase Fe₂O₃), sugerindo assim a utilização do método como uma via sintética eficaz.

Figura 14 – AM1 Identificação e refinamento



O gráfico apresentado na Figura 14 de Intensidade x 2θ mostra o padrão difratométrico característico de um material cristalino, com picos de intensidade bem definidos. A curva demarcada por linha preta é a medida experimental, as linhas verdes são as posições dos picos de difração característicos para o Fe₂O₃ e se ajustam a curva experimental, o refinamento, representado pela linha vermelha se ajusta bem diferença pode ser visualizada pela linha azul tendo uma diferença mais acentuada nos planos (110), (104) e (300). As informações referentes a qualidade do refinamento e a estrutura cristalográfica do material estão apresentadas na Tabela 3.

A densidade teórica do Fe₂O₃ como relatado no item 2 é de 5,24 g/cm³, pelos dados do refinamento encontramos 5,283 g/cm³ bem próxima dos valores encontrados na literatura. Os valores dos **R**'s e de **S** referentes ao refinamento estão bons demonstrando um sucesso no refinamento em sentido qualitativo, dando confiabilidade para as informações estruturais obtidas. Na tabela 3, os valores para os parâmetros de rede informam que a estrutura do oxido de ferro obtido é

hexagonal. Esta é a estrutura da hematita α - Fe_2O_3 , a mais abundante fonte de ferro do mundo^[24].

Tabela 3 – Dados do Refinamento para AM1

| PARÂMETROS | VALORES | | |
|---------------------------|-------------------------|----------|----------|
| Densidade | 5,283 g/cm ³ | | |
| Volume da Célula unitária | 301,266(+/-) | | |
| a..... | 5,031847 | | |
| b..... | 5,031847 | | |
| c..... | 13,739300 | | |
| α | 90 | | |
| β | 90 | | |
| γ | 120 | | |
| Fator de escala | 0,199x10 ⁻⁰³ | | |
| Posições atômicas | x | y | z |
| Fe..... | 0,0000; | 0,0000; | 0,3558 |
| O..... | 0,305; | 0,0000; | 0,2500 |
| U..... | 0,450242 | | |
| V..... | -0,229634 | | |
| W..... | 0,204857 | | |
| R-P..... | 10,61% | | |
| R-WP..... | 14,40% | | |
| R-EXPECTED | 11,27% | | |
| S..... | 1,27 | | |
| Tamanho do Cristalito | 35,30nm | | |

Dados obtidos do refinamento pelo software DBWS Tools 2.4.

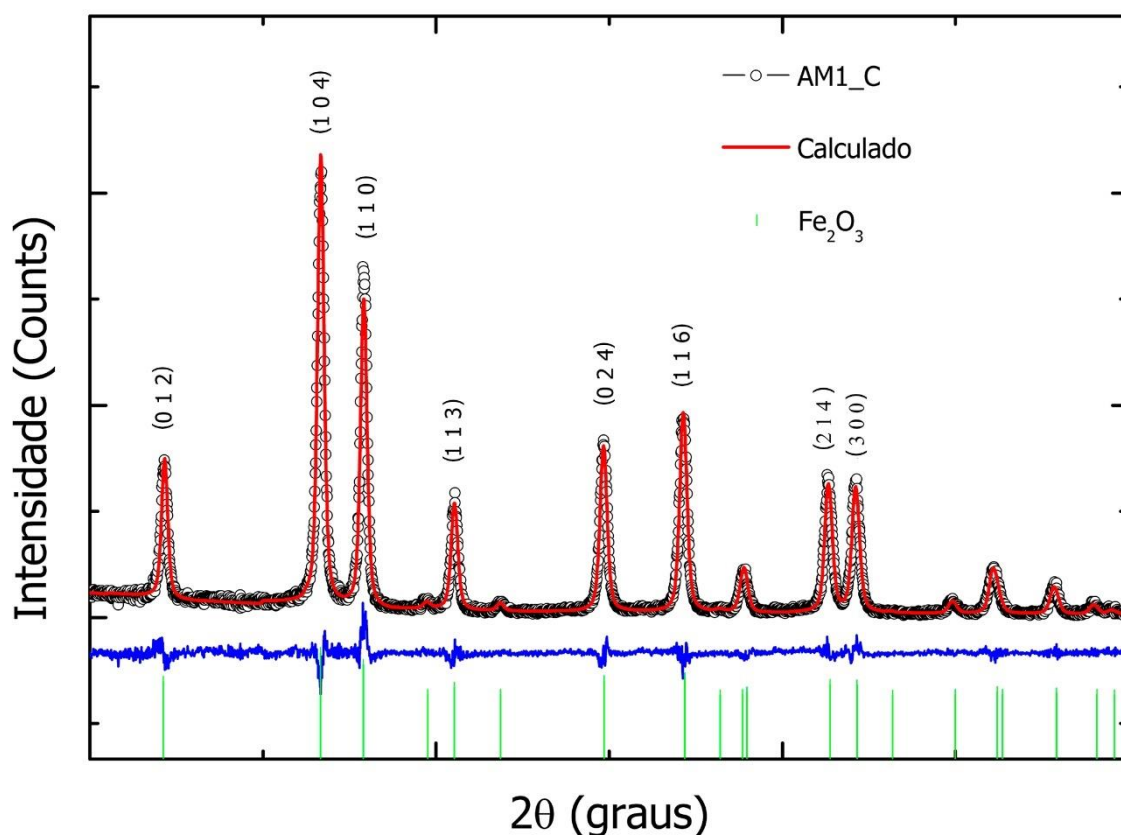
O tamanho médio do cristalito foi obtido a partir da equação (5), para a AM1 tivemos nanopartículas de tamanho apreciável (35,30nm), sendo satisfatório os resultados. Comparando com os resultados obtidos por [25] que obteve os tamanhos de partícula de (Equação (5)) 28,57nm, 49,95nm e 57,14nm para as temperaturas de calcinação de 400 °C, 600 °C e 800°C respectivamente, onde sintetizou o óxido de ferro pelo método dos precursores poliméricos de Pechini. Em vista do método da combustão em solução para esta fase do óxido de ferro não ter sido necessária calcinação, e o tamanho de partícula está na faixa manométrica o método se mostrou bastante promissor para síntese de tal material.

Os resultados obtidos em [4] utilizando o método da combustão em solução corroboram juntamente, para a demonstração da eficácia do método, neste trabalho citado foi realizado uma investigação da razão combustível/oxidante e os valores do tamanho do cristalito variaram de 19,9nm até 90,1nm a quantidade combustível evidentemente libera mais energia o que impacta no tamanho de partícula.

A AM1_C refinada apresentou o padrão difratométrico muito semelhante a AM1 sendo identificada a amostra pelo mesmo PDF 01-084-0308 (linhas verdes), evidenciando que não houve forte influência da calcinação, porém, o refinamento foi um pouco melhor como é demonstrado na Tabela 4.

O gráfico apresentado na Figura 15 de Intensidade x 2θ informa a presença de um material cristalino (curva preta) e ajuste teórico bastante acentuado visto pela curva vermelha, o residual (curva azul) deixa claro que o ajuste nos picos de máxima intensidade relativa (110) e 104) foram menos ajustados, porém não foram dos padrões e/ou esperado.

Figura 15 – AM1_C Identificação e refinamento



É interessante notar que tamanho de partícula sofreu uma pequena variação, houve um crescimento dos cristalitos, isto é, devido a calcinação, o que esperado é, que as nanopartículas aumente seu tamanho. A calcinação também favorece a cristalização do material^[25], como pode ser comparado pelas Figuras 14 e 15, a última possui melhor definição dos picos difratométricos e uma melhor linha de base (background). Corroborando com a literatura nos resultados para o tamanho de

partícula para AM1_C é de 36,58nm, uma ligeira variação do tamanho comparado com a AM1.

Como pode ser visto nas informações apresentadas na tabela 4 não houve nenhuma transição de fase, pois os dados do refinamento apresentam uma estrutura hexagonal. As posições atômicas relativamente aproximadas as informações da tabela 3 e a densidade do material a mesma. Os valores do R's e S ficaram melhores para a AM1_C demonstrando a qualidade do refinamento.

Tabela 4 – Dados do Refinamento para AM1_C

| PARÂMETROS | VALORES | | |
|----------------------------------|-------------------------|----------|----------|
| Densidade | 5,283 g/cm ³ | | |
| Volume da Célula unitária | 301,261(+/-) | | |
| a | 5,031313 | | |
| b | 5,031313 | | |
| c | 13,741990 | | |
| α | 90 | | |
| β | 90 | | |
| γ | 120 | | |
| Fator de escala | 0,227x10 ⁻⁰³ | | |
| Posições | x | y | z |
| Fe | 0,0000; | 0,0000; | 0,3554 |
| O | 0,3026; | 0,0000; | 0,2500 |
| U | 0,478911 | | |
| V | -0.254625 | | |
| W | 0,213721 | | |
| R-P | 8,55% | | |
| R-WP | 12,40% | | |
| R-EXPECTED | 11,52% | | |
| S | 1,07 | | |
| Tamanho do Cristalito | 36,58nm | | |

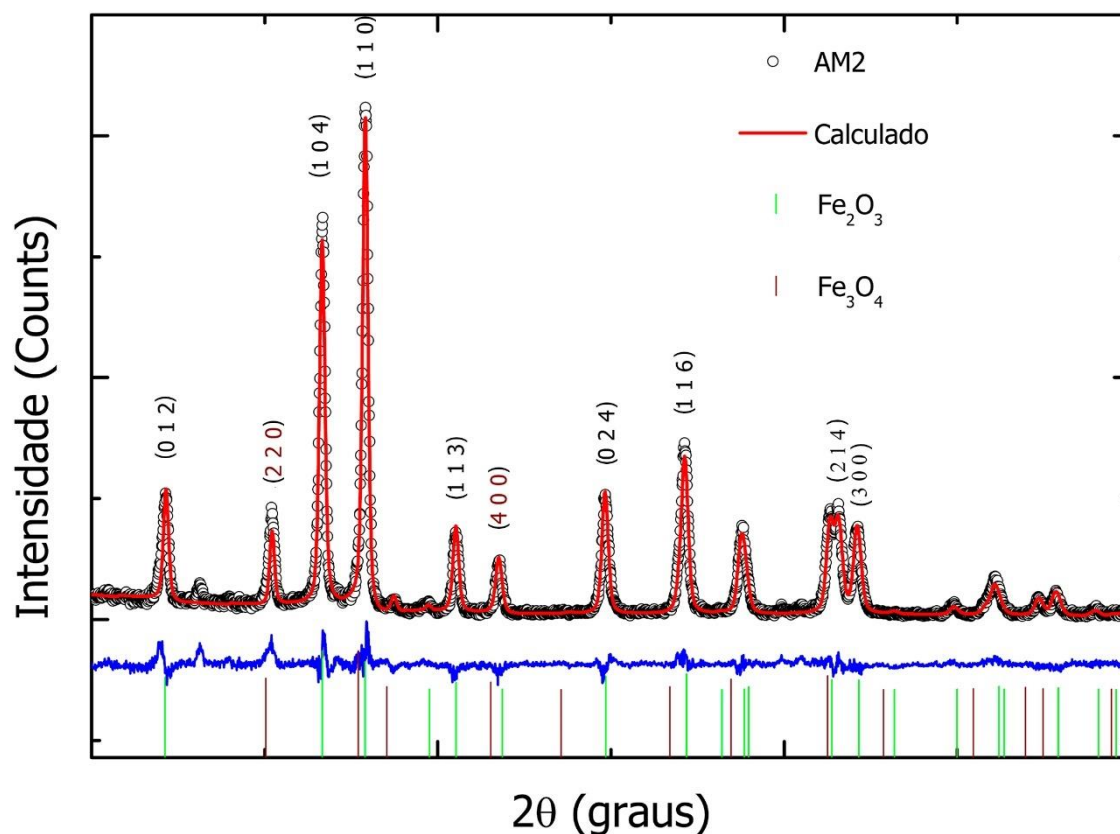
Dados obtidos do refinamento pelo software DBWS Tools 2.4.

O difratograma apresentado na Figura 16 referente a amostras AM2 traz a informação de identificação da presença de mais de uma fase óxida. A fase principal Fe₂O₃ estava presente majoritariamente como obtido por dados do refinamento, a fase (não esperada) Fe₃O₄ compõe aproximadamente um terço de participação, sendo 72,71% para Fe₂O₃ e 27,29% Fe₃O₄ em massa. A presença de Magnetita foi identificada previamente quando se estava manipulando a amostra em laboratório,

devido a atração dos materiais de manuseio (metálicos). Tendo assim então a comprovação pela caracterização estrutural.

Na Figura 16 é visto o gráfico de Intensidade x 2θ . A curva delimitada pela linha preta é o padrão experimental e a curva vermelha o calculado, a diferença apresentada pelo espectro azul mostra um ajuste teórico/calculado bom tendo maiores diferenças nos picos (012), (220), (104) e (110). A identificação das amostras foi obtida por meio dos PDF 01-084-0308 (linhas verdes) para Fe_2O_3 e para fase Fe_3O_4 o PDF 01-087-2334 (linhas marrons).

Figura 16 – AM2 Identificação e refinamento



É visível no difratograma da Figura 16 que há sobreposição de picos da hematita com a magnetita, graças ao RV é possível, mesmo assim, obter informações da estrutura cristalina. As informações das duas fases presentes na amostra estão apresentadas na tabela 5.

A estrutura da fase Fe₃O₄ é cúbica e a fase Fe₂O₃ hexagonal. O tamanho médio de cristalito foi calculado para as duas fases utilizando a equação (5) e as informações do refinamento.

Para hematita encontramos o valor de 43,31nm. Esse valor maior de cristalito é diretamente atrelado ao tipo de combustível^[4, 25] utilizado na combustão, como mostrado no Quadro 5, essa amostra foi sintetizada usando ácido cítrico, que é mais energético que ureia. Este tamanho de cristalito está razoável comparando-o com os valores obtidos em [25] e [4]. Para a fase Fe₃O₄ o tamanho de partícula obtido foi de 42,05nm.

Tabela 5 – Dados do Refinamento para AM2

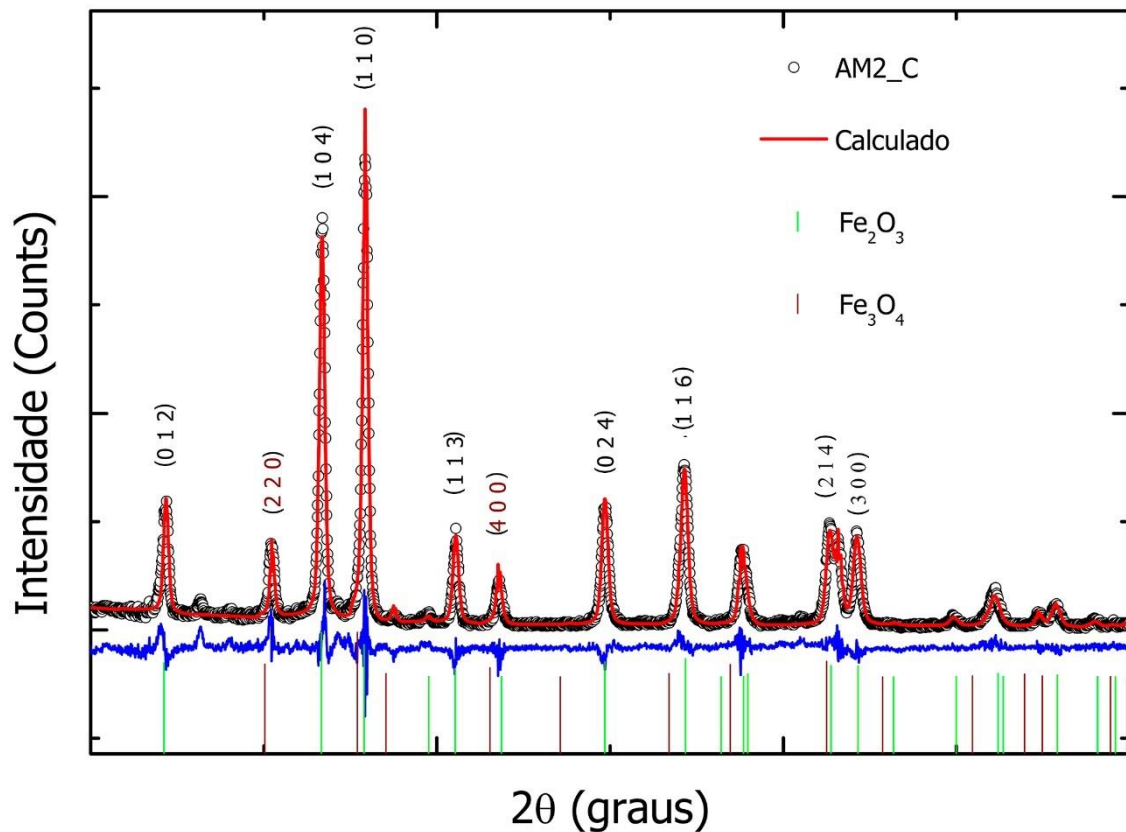
| PARÂMETROS | VALORES | | | | | |
|------------------------------|--------------------------------|----------|----------|--------------------------------|----------|----------|
| | Fe ₂ O ₃ | | | Fe ₃ O ₄ | | |
| Densidade | 5,287 g/cm ³ | | | 5,305g/cm ³ | | |
| Volume da Célula unitária | 301,022(+/-) | | | 579,925(+/-) | | |
| a..... | 5,029920 | | | 8,339190 | | |
| b..... | 5,029920 | | | 8,339190 | | |
| c..... | 13,738690 | | | 8,339190 | | |
| α..... | 90 | | | 90 | | |
| β..... | 90 | | | 90 | | |
| γ..... | 120 | | | 90 | | |
| Fator de escala | 0,157x10 ⁻⁰³ | | | 0,160x10 ⁻⁰⁴ | | |
| Posições atômicas | x | y | z | x | y | z |
| Fe1..... | 0,00 | 0,00 | 0,3552 | 0,1250 | 0,1250 | 0,1250 |
| Fe2..... | | | | 0,5000 | 0,5000 | 0,5000 |
| O..... | 0,3051 | 0,00 | 0,2500 | 0,2550 | 0,2550 | 0,2550 |
| U..... | 0,261300 | | | -0,359798 | | |
| V..... | 0,011678 | | | 0,627961 | | |
| W..... | 0,095852 | | | -0,049566 | | |
| R-P..... | 10,14% | | | | | |
| R-WP..... | 14,25% | | | | | |
| R-EXPECTED..... | 11,45% | | | | | |
| S..... | 1,24 | | | | | |
| Tamanho do Cristalito | 43,31 nm | | | 42,05nm | | |

Dados obtidos do refinamento pelo software DBWS Tools 2.4.

Na amostra AM2_C permaneceu as duas fases oxidas como pode ser visualizado na Figura 17. No gráfico de Intensidade x 2θ a linha preta é o padrão difratométricos medido e a linha vermelha sobreposta o calculado, a linha azul que traz informações da diferença entre o calculado e o experimental evidencia que o

ajuste dos picos principais não foram tão acentuados, porém no geral, o refinamento foi próximo do que se espera, como pode ser visto nas informações Tabela 6.

Figura 16 – AM2_C Identificação e refinamento



As duas fases oxidadas presentes tiveram uma porcentagem de massa de 74,37% para Fe_2O_3 e 25,63% para Fe_3O_4 . Houve diferença com relação a amostra AM2, a temperatura de calcinação foi de 300 °C por aproximadamente 8 horas, possivelmente um tratamento térmico mais intenso em temperatura poderia ser suficiente para formação única da fase desejada (Fe_2O_3).

Para a fase da hematita o tamanho de cristalito encontrado utilizando a equação (5) foi de 44,36nm, ocorrendo um pequeno aumento com relação a AM2, que era esperado devido ao fornecimento de energia para crescimento e pureza da partícula.

Para a fase Fe_3O_4 houve um crescimento bem acentuado e o tamanho de partícula calculado foi de 140,69nm bem maior em comparação com AM2. Esse

aumento bastante não é possível de se investigar a fundo neste trabalho, pois seria necessária uma caracterização mais específica para analisar a influência térmica como feito por [4], [7] e [25].

Tabela 6 – Dados do Refinamento para AM2_C

| PARÂMETROS | VALORES | | | | | |
|----------------------------------|--------------------------------|----------|----------|--------------------------------|----------|----------|
| | Fe ₂ O ₃ | | | Fe ₃ O ₄ | | |
| Densidade | 5,284 g/cm ³ | | | 5,308 g/cm ³ | | |
| Volume da Célula unitária | 301,205 (+/-) | | | 579,593 (+/-) | | |
| a | 5,030785 | | | 8,337602 | | |
| b | 5,030785 | | | 8,337602 | | |
| c | 13,742330 | | | 8,337602 | | |
| α | 90 | | | 90 | | |
| β | 90 | | | 90 | | |
| γ | 120 | | | 90 | | |
| Fator de escala | 0,182x10 ⁻⁰³ | | | 0,168 x10 ⁻⁰⁴ | | |
| Posições atômicas | x | y | z | x | y | z |
| Fe1 | 0,0 | 0,0 | 0,3553 | 0,125 | 0,125 | 0,125 |
| Fe2 | | | | 0,500 | 0,500 | 0,500 |
| O | 0,3095; | 0,0 | 0,25 | 0,255 | 0,255 | 0,255 |
| U | 0,489543 | | | -0,029858 | | |
| V | -0,163060 | | | 0,039257 | | |
| W | 0,123785 | | | -0,001829 | | |
| R-P | 10,30% | | | | | |
| R-WP | 14,45% | | | | | |
| R-EXPECTED | 11,33% | | | | | |
| S | 1,27 | | | | | |
| Tamanho do Cristalito | 44,36nm | | | 140,69 | | |

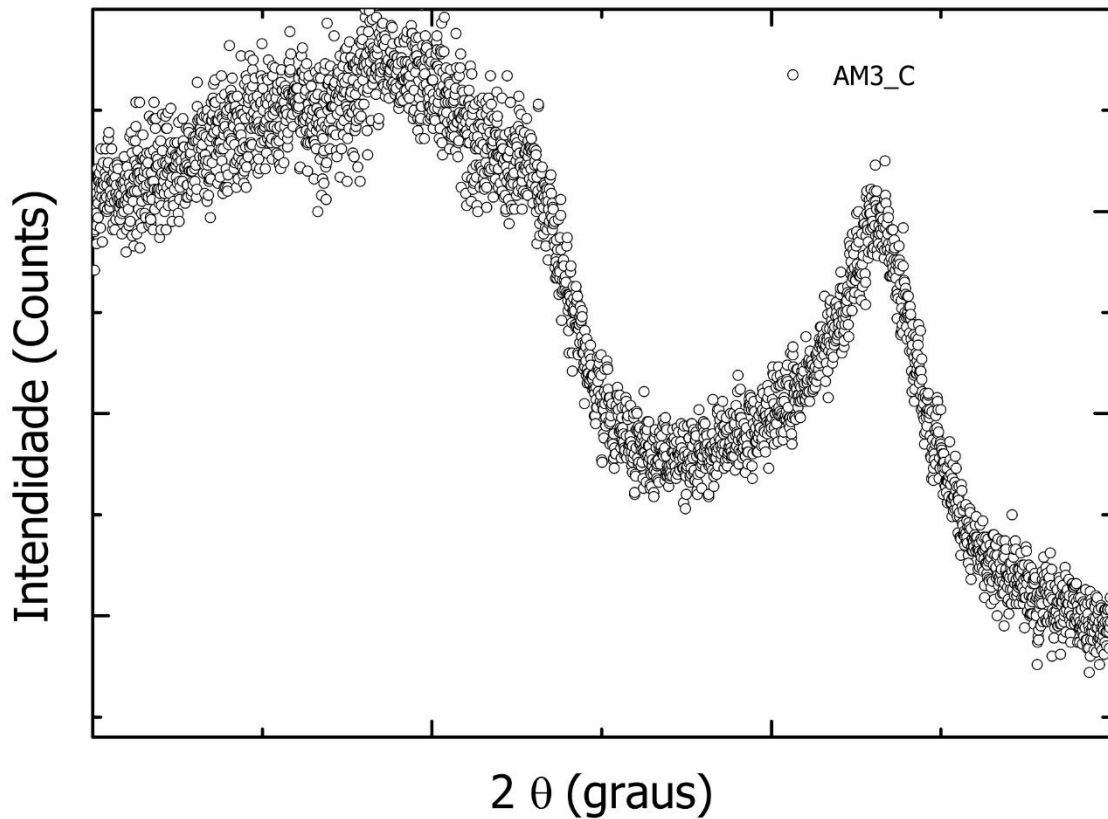
Dados obtidos do refinamento pelo software DBWS Tools 2.4.

A amostra AM3 e AM4 não apresentaram um padrão difratométrico característico de um sólido cristalino, não se chegou a fase desejada do óxido de alumínio, mesmo após o tratamento térmico.

Ao calcinar as amostras AM3 e AM4 não houve aproximação da fase óxida como visto no difratograma para AM3_C apresentado na figura 17, que é semelhante ao difratograma da AM4_C (não apresentado aqui).

Uma das propostas deste trabalho era a síntese do óxido de alumínio Al₂O₃ nem a necessidade de tratamento térmico O óxido de Alumínio aqui não sintetizado deixa mais evidente que o método de combustão em solução não é eficaz para formá-lo sem necessidade de tratamento térmico posterior^[7].

Figura 17 – Difratoograma AM3_C



As temperaturas de calcinação que são apresentadas na literatura para formação da fase única são superiores a 700 °C, e chegam até mesmo a 1100 °C^[7,TONIOLO]. A temperatura conseguida na combustão não se aproxima destes valores. É compreensível a necessidade de muita energia térmica para a formação de Al₂O₃ pois o ponto de fusão desta cerâmica é bastante elevado^[9].

Resumidamente pode-se assegurar que para cerâmicas a base de óxidos, que possuem a necessidade de baixa energia para formação, o método da combustão em solução será adequado, pois é uma via sintética rápida e barata, isto levando em consideração o pouco aparato, porém a necessidade de se usar nitratos metálicos para facilitar as formações dos compostos encarece relativamente. A influência do combustível fica evidente numa melhoria significativa dispensando posterior tratamento térmico.

9 CONCLUSÃO

Conseguiu-se sintetizar o óxido de ferro, Fe_2O_3 , bem como analisar a formação de fase pelos difratogramas. Foi possível verificar a influência do combustível no método da combustão em solução isto devido formação de fase e não formação de fase única para o Fe_2O_3 . Neste trabalho a ureia apresentou-se como um melhor combustível para formação única desta fase do óxido de ferro. Os tamanhos dos cristalitos foram calculados pela equação de Sherrer tendo resultados satisfatórios, na categoria de nanopartículas entre 34 a 44 nm.

Não foi viável a formação de óxido de alumínio, Al_2O_3 sugerindo assim que o método não é eficaz para este tipo de material, considerando-se que foi utilizado cloreto de alumínio (não muito utilizado este tipo de precursor no método) e também que se tinha por objetivo formar a fase diretamente sem a necessidade de tratamento térmico

A calcinação não influenciou de forma significativa devido a temperaturas “baixas”, ou seja, seria necessárias temperaturas bem mais elevadas, isto para formação do óxido de alumínio e para formação única da fase $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] DURÁN, N.; MATTOSO, L. H. C.; MORAIS, P. C. de. **NANOTECNOLOGIA: INTRODUÇÃO, PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE NANOMATERIAIS E EXEMPLOS DE APLICAÇÃO**. São Paulo: Artliber, 2006.
- [2] FRANCISQUINI, Elton; SCHOENMAKER, Jeroen; SOUZA, José Antonio. **NANOPARTÍCULAS MAGNÉTICAS E SUAS APLICAÇÕES**. In: ALVES, Wendel Andrade. Química Supramolecular e Nanotecnologia - Série Química, Ciência e Tecnologia: Rio de Janeiro: Atheneu, 2014.
- [3] CASTRO, Juliana CELESTINO; QUEIROZ, Alvaro A. A. de; GARCIA, Filiberto G. **PROPRIEDADES MAGNÉTICAS E BIOCAMPATÍVEIS DE NANOCOMPÓSITOS PARA UTILIZAÇÃO EM MAGNETO HIPERtermia**. *Revista Brasileira de Física Médica*. 2010;4(1):79-82.
- [4] TONIOLO, Juliano Cantarelli. **INFLUÊNCIA DA RAZÃO COMBUSTÍVEL-ÓXIDANTE NAS CARACTERÍSTICAS ÓXIDOS NANOESTRUTURADOS SINTETIZADOS POR COMBUSTÃO EM SOLUÇÃO**. 2009. 137f. Mestre em Engenharia de Materiais – Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais (PPGEM), Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2009.
- [5] FREITAS, N.L; LIRA, H. L.; KIMINAMI, R. H. H. A.; COSTA, A. C.F.M. **OBTENÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DA α -Al₂O₃ POR SÍNTESE DE REAÇÃO DE COMBUSTÃO EM DIFERENTES COMPOSIÇÕES**. 49º CONGRESSO BRASILEIRO DE CERÂMICA. 6 a 9 jul. São Paulo 2005.
- [6] DIAS, Carlos Sato Baraldi. **ESTUDO DE VÓRTICE MAGNÉTICO EM NANOPARTÍCULAS PARA APLICAÇÕES EM HIPERtermia MAGNÉTICA**. 2014. 159f. Doutor em Ciências – Instituto de Física Gleb Wataghin, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2019.
- [7] TONIOLO, Juliano Cantarelli. **SÍNTESE DE PÓS DE ALUMINA NANOCRISTALINA POR COMBUSTÃO EM SOLUÇÃO**. 2004. 61f. Mestre em Engenharia – Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais (PPGEM), Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2004.
- [8] CALLISTER, Jr., W.D & RETHWISCH, D. G. **CIÊNCIA E ENGENHARIA DE MATERIAIS: UMA INTRODUÇÃO**. 8ª ed. Rio de Janeiro: LTC Editora, 2012.
- [9] SHACKELFORD, James F. **INTRODUÇÃO À CIÊNCIA DOS MATERIAIS PARA ENGENHEIROS**. 6ª ed. São Paulo: Pearson Prentice Hall, 2008.
- [10] SARGENTELLI, Vagner & FERREIRA, Antonio P. **NANOPARTÍCULAS MAGNÉTICAS: O COBALTO**. *Ecl. Quím.*, São Paulo, 35 - 4: (2010)153 - 163.
- [11] OLIVEIRA, L. C. A.; FABRIS, José D.; PEREIRA, Márcio C. **ÓXIDOS DE FERRO E SUAS APLICAÇÕES EM PROCESSOS CATALÍTICOS: UMA REVISÃO**. *Quim. Nova*, Vol. 36, No. 1, (2013)123-130.

- [12] PERECIN, C. J. et al. NANOPARTÍCULAS SUPERPARAMAGNÉTICAS ENCAPSULADAS COM POLÍMEROS PARA APLICAÇÃO NO TRATAMENTO DE CÂNCER POR HIPERTERMIA. In: Congresso Brasileiro de Engenharia Biomédica – CBEB, 24. 2014, Uberlândia, MG. **ANAIS**, Uberlândia. 2014. p. 2703-2706
- [13] GONÇALVES, Maraísa et al. SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE NANOPARTÍCULAS DE ÓXIDO DE FERRO SUPORTADAS EM MATRIZ CARBONÁCEA: REMOÇÃO DO CORANTE ORGÂNICO AZUL DE METILENO EM ÁGUA. **Quim. Nova**, Vol. 32, No. 7, (2009)1723-1726.
- [14] FERNANDES, M. T. C. & KAWACHI, E. Y. INFLUÊNCIA DA QUANTIDADE DE AMÔNIO NA SÍNTESE DE NANOPARTÍCULAS DE ÓXIDO DE FERRO POR MICROEMULSÃO. **Quim. Nova**, Vol. 33, No. 6, (2010)1242-1246.
- [15] ALVES, Tatiana Midori Martins Telles. **SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE NANOPARTÍCULAS DE ÓXIDOS DE FERRO PARA APLICAÇÕES BIOMÉDICAS**. 2007. 82f. Mestre em Física – Instituto de Física Gleb Wataghin, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2007.
- [16] SOUZA, Aryane Tofanello de. **SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE NANOPARTÍCULAS MAGNÉTICAS DE ÓXIDO DE FERRO PARA APLICAÇÕES BIOMÉDICAS – UM ESTUDO CITOTÓXICO EM LINHAGEM CELULAR DE CARCINOMA CERVICAL HUMANO (CÉLULAS HELA)**. 2011. 110f. Mestre em Biofísica Molecular – Programa de Pós-Graduação em Biofísica Molecular, Instituto de Biociências, Letras e Ciências Exatas, Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho, São José do Rio Preto, 2011.
- [17] AMORIM, Bruno Ferreira. **SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO ESTRUTURAL EMAGNÉTICA DA FERRITA DE CÁLCIO**. 2011. 71f. Mestre em Física – Programa De Pós-Graduação Em Física, Centro de Ciências Exatas e da Terra, Departamento de Física Teórica e Experimental, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2011.
- [18] DA DALT, Silvana. **SÍNTESE POR COMBUSTÃO EM SOLUÇÃO DE $MgFe_2O_4$ NANOESTRUTURADO UTILIZANDO ANIDRIDO MALEICO COMO COMBUSTÍVEL E SUA CARACTERIZAÇÃO ESTRUTURAL E MAGNÉTICA**. 2008. 94f. Mestre em Engenharia Materiais – Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais (PPGEM), Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2008.
- [19] BLEICHER, Lucas & SASAKI, José Marcos. **INTRODUÇÃO À DIFRAÇÃO DE RAIOS-X EM CRISTAIS**. Universidade do Ceará. 2000. Disponível em:<<http://www.raiosx.ufc.br/site/wp-content/uploads/downloads/2013/01/apostila.pdf>>. Acesso em: set. 2018.
- [20] ARAÚJO, Jorge Corrêa de et. al. DETERMINAÇÃO DOS PARÂMETROS MICROESTRUTURAIS DE AMOSTRAS DE CAULINTAS USANDO O MÉTODO DE REFINAMENTO DO PERFIL E DIFRAÇÃO DE RAIOS X. **REM: R. Esc. Minas, Ouro Preto**, 58(4): 299-307, out. dez. 2005.
- [21] SANTOS, Carlos de Oliveira Paiva. **APLICAÇÕES DO MÉTODO DE RIETVELD**. Instituto de Química. UNESP. Disponível em:<https://sistemas.eel.usp.br/docentes/arquivos/1643715/PEM5113/Aplicacoes_o_Metodo_de_Rietveld.pdf>. Aceso em: mar. 2019.

[22] MOTA, Edmar Viana. **ANÁLISE QUANTITATIVA E REFINAMENTO DE ESTRUTURAS CRISTALINAS PELO MÉTODO DE RIETVELD PARA MINERAIS PRESENTES EM SOLO ARGILOSO E SUAS FRAÇÕES**. 2008.103f. Mestre em Ciências Naturais - Centro de Ciência e Tecnologia, Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro, Campos dos Goytacazes, 2008.

[24] COUTO, Marcela L. Figueiredo. **CARACTERIZAÇÃO DO ALUMÍNIO E FÓSFORO EM MINÉRIO DE FERRO**. 2009. 121f. Mestre em Engenharia Mineral. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mineral, Universidade Federal de Ouro Preto, Ouro Preto, 2009.

[25] JEZINI, Valeska Santana. **SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE ÓXIDO DE FERRO E DO COMPÓSITO ÓXIDO DE FERRO/ÓXIDO DE GRAFENO REDUZIDO PARA APLICAÇÃO EM SUPERCAPACITORES**. 2015. 117f. Mestre em Ciências e Engenharia de Materiais. Programa de Pós-graduação em Ciências e Engenharia de Materiais da Universidade Federal do Amazonas, Manaus, 2015.