



Jesana de Moura Silva

**Microestrutura e Resposta Magnética do Espinélio de
Alumínio e Ferro (FeAl_2O_4) sintetizado por Reação de
Combustão**

Dissertação de Mestrado

Dissertação apresentada como requisito parcial para obtenção do grau de Mestre pelo Programa de Pós-Graduação Engenharia de Materiais e de Processos Químicos e Metalúrgicos do Departamento de Engenharia Química e de Materiais da PUC-Rio.

Orientador: Prof. Ivan Guillermo Solórzano Naranjo
Co-orientador: Prof. Eduardo de Albuquerque Brocchi

Rio de Janeiro
Setembro de 2019



Jesana de Moura Silva

**Microestrutura e Resposta Magnética do Espinélio de
Alumínio e Ferro (FeAl_2O_4) sintetizado por Reação de
Combustão**

Dissertação apresentada como requisito parcial para obtenção do grau de Mestre pelo Programa de Pós-Graduação Engenharia de Materiais e de Processos Químicos e Metalúrgicos do Departamento de Engenharia Química e de Materiais da PUC-Rio. Aprovada pela Comissão Examinadora abaixo.

Prof. Ivan Guillermo Solórzano Naranjo

Orientador

Departamento de Engenharia Química e de Materiais/DEQM - PUC- Rio

Prof. Eduardo de Albuquerque Brocchi

Co-orientador

Departamento de Engenharia Química e de Materiais/DEQM - PUC- Rio

Prof. Rogério Navarro Correia de Siqueira

Departamento de Engenharia Química e de Materiais/DEQM - PUC- Rio

Dr. Fernando Antônio Freitas Lins

Centro de Tecnologia Mineral – CETEM

Dr. Jefferson Ferraz Damasceno Felix Araújo

Departamento de Física - PUC - Rio

Rio de Janeiro, 06 de setembro de 2019

Todos os direitos reservados. É proibida a reprodução total ou parcial do trabalho sem autorização da universidade, da autora e do orientador.

Jesana de Moura Silva

Graduada em Licenciatura em Química pela Universidade Federal de Campina Grande (UFCG) Brasil em 2017.

Ficha Catalográfica

Silva, Jesana de Moura

Microestrutura e resposta magnética do espinélio de alumínio e ferro (FeAl_2O_4) sintetizado por reação de combustão / Jesana de Moura Silva ; orientador: Ivan Guillermo Solórzano Naranjo ; co-orientador: Eduardo de Albuquerque Brocchi. – 2019.

122 f. : il. color. ; 30 cm

Dissertação (mestrado) – Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Departamento de Engenharia Química e de Materiais, 2019.

Inclui bibliografia

1. Engenharia Química e de Materiais – Teses. 2. Reação por combustão. 3. Espinélio de alumínio e ferro. 4. Caracterização microestrutural. 5. Propriedades magnéticas. I. Solórzano, Guillermo. II. Brocchi, Eduardo de Albuquerque. III. Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro. Departamento de Engenharia Química e de Materiais. IV. Título.

CDD: 620.11

Dedico esta dissertação aos meus pais, Jacinto e Jacinta, por todo apoio e dedicação e ao meu irmão, Josaias, pela ajuda fundamental em toda trajetória.

Agradecimentos

Ao meu orientador, Prof. Guillermo Solórzano, pela confiança, apoio, incentivo e dedicação durante todo o desenvolvimento da pesquisa.

Ao meu co-orientador, Prof. Eduardo Brocchi, por toda colaboração, atenção e incentivo para realização deste trabalho.

À Prof^a. Elisa Saitovitch do Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas - CBPF por ter gentilmente disponibilizado os instrumentos para as medidas magnéticas.

Ao LabNano-CBPF, na figura dos Profs. André Rossi e Rubem Sommer pela disponibilidade dos instrumentos de microscopia eletrônica.

Ao laboratório de Raios-X do CBPF, na figura do Prof. Flávio Garcia, pela disponibilidade dos equipamentos de raio X.

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior – Brasil (CAPES) – Código de Financiamento 001.

À PUC-Rio, pelos auxílios concedidos, sem os quais este trabalho não poderia ter sido realizado.

À Cilene Labre agradeço, de modo especial, pelas valiosas discussões, ensinamentos, ajuda, cumplicidade e amizade no desenvolvimento desta dissertação.

À Cynthia Medrano do Laboratório Jacques Danon - CBPF pelo auxílio nas medidas de Mössbauer e a Isabel Merino do Laboratório Interinstitucional de Medidas Magnéticas e Transporte CBPF/ FAPERJ por todo o auxílio nas medidas magnéticas.

À técnica Mariana Giffoni do Laboratório de Química do CBPF pelo auxílio prestado.

Ao amigo Júlio Spadotto, pela disponibilidade, ensinamentos, ajuda e apoio na execução deste trabalho.

Ao amigo Horácio Coelho pelas conversas de grande valia, todos os conselhos e por todo o incentivo e motivação.

Ao Prof. Fernando Portela da Universidade Federal de Campina Grande, pelos conselhos, pela ajuda, atenção e motivação durante toda minha caminhada acadêmica.

Aos Professores, funcionários e colegas de pós-graduação pelo conhecimento transmitido, e em especial as minhas amigas Carolina Simões, Luana Caroline e Franccesca Fornauser pelo apoio e amizade de fundamental importância durante minha estadia no Rio de Janeiro.

As minhas amigas Priscila Santos e Cristina Balbino, que mesmo distantes, foram companheiras e me incentivaram a seguir.

Ao meu namorado Renan Loreto por todo carinho, companheirismo, amor, dedicação e paciência principalmente na reta final dessa caminhada.

A minha família, minha base e meu porto seguro, pelo carinho, apoio e compreensão durante todos os momentos na trajetória desse curso. E a Deus por me conceder mais esta conquista.

Por fim quero agradecer a todos que direta ou indiretamente fizeram parte desta conquista. A todos vocês o meu muito obrigado.

Resumo

Moura Silva, Jesana de; Solórzano Naranjo, Ivan Guillermo (Orientador); Brocchi, Eduardo de Albuquerque (Co-orientador). **Microestrutura e Resposta Magnética do Espinélio de Alumínio e Ferro (FeAl_2O_4) sintetizado por Reação de Combustão**. Rio de Janeiro, 2019. 122p. Dissertação de Mestrado - Departamento de Engenharia Química e de Materiais, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro.

Ferritas do tipo espinélio têm atraído atenção devido a suas propriedades magnéticas com possibilidade de aplicações em dispositivos spintrônicos e de memória magnética, além de aplicações em catálise. Este trabalho tem como objetivo sintetizar o espinélio de alumínio e ferro (FeAl_2O_4) pelo método de síntese reação de combustão e avaliar suas características estruturais e morfológicas bem como suas propriedades magnéticas devido a sua ampla possibilidade de aplicações. A síntese deste material foi feita utilizando soluções concentradas dos nitratos metálicos hidratados de ferro e alumínio, variando o tipo e quantidade de combustível no intuito de verificar sua influência na microestrutura do produto. Os combustíveis utilizados neste trabalho foram ureia e ácido cítrico, ambos em quantidade estequiométrica, dita ideal, calculada a partir da teoria química dos propelentes, além de reações com quantidades acima e abaixo do ideal. Uma síntese apenas utilizando os nitratos metálicos, sem combustível, foi feita para comparação. O produto final das diferentes sínteses foram caracterizados em termos de estrutura e composição por meio de difração de raios X (DRX), Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Microscopia Eletrônica Transmissão (MET). As propriedades magnéticas foram obtidas por magnetometria de amostra vibrante e a identificação das fases de ferro por espectroscopia Mössbauer. As análises indicaram que a amostra sintetizada sem combustível corresponde a óxidos de ferro e de alumínio, majoritariamente amorfo, com formação de partículas nanométricas de hematita (Fe_2O_3) e um comportamento paramagnético. As caracterizações das amostras produzidas com ureia apresentam maior cristalinidade em relação a sintetizada sem combustível, com a amostra em quantidade estequiométrica de ureia, resultando em um produto monofásico identificado como o espinélio FeAl_2O_4 , misto. Já as amostras com excesso e deficiência de ureia tiveram como produto, além da formação do espinélio desejado, a formação de outra fase identificada como magnetita (Fe_3O_4), sendo todas as amostras sintetizadas com ureia manifestando

comportamento ferromagnético. As amostras sintetizadas com ácido cítrico, em todas as condições, apresentaram um sistema trifásico constituído pelo espinélio, magnetita e hematita e mostraram comportamento também ferromagnético. Neste trabalho é mostrado que a síntese por reação de combustão se mostrou eficiente para produzir o FeAl_2O_4 , alcançando melhores resultados utilizando ureia como combustível, em quantidade ideal.

Palavras-chave

Reação por combustão; Espinélio de alumínio e ferro; Caracterização microestrutural; Propriedades magnéticas.

Abstract

Moura Silva, Jesana de; Solórzano Naranjo, Ivan Guillermo (Advisor); Brocchi, Eduardo de Albuquerque (Co-advisor). **Microstructure and Magnetic Response of Aluminum and Iron Spinel (FeAl_2O_4) synthesized by Combustion Reaction.** Rio de Janeiro, 2019. 122p. Dissertação de Mestrado - Departamento de Engenharia Química e de Materiais, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro.

Spinel-like ferrites has attracted attention due to its magnetic properties with the possibility of spintronic and magnetic memory devices applications as well as catalysis applications. This work aims to synthesize aluminum and iron spinel (FeAl_2O_4) by combustion reaction synthesis method and evaluate its structural and morphological characteristics, as well as its magnetic properties due to its wide application possibilities. The synthesis of this material was made using concentrated solutions of hydrated iron and aluminum metal nitrates, varying the type and quantity of fuel in order to verify its influence on the product microstructure. The fuels used in this work were urea and citric acid, both in stoichiometric quantity, said ideal, calculated from the chemical theory of propellants, and reactions with quantities above and below ideal. A synthesis using only metal nitrates without fuel was made for comparison. The final product of the different syntheses were characterized in terms of structure and composition by X-ray diffraction (XRD), Scanning Electron Microscopy (SEM) and Transmission Electron Microscopy (TEM). Magnetic properties were obtained by vibrating sample magnetometry and the iron phase identification by Mössbauer spectroscopy. The analysis indicated that the sample synthesized without fuel corresponds to iron and aluminum oxides, mostly amorphous, with formation of nanometer hematite particles (Fe_2O_3) and a paramagnetic behavior. The characterizations of the samples produced with urea show higher crystallinity than the synthesized without fuel, with the sample in stoichiometric amount of urea, resulting in a single phase product identified as FeAl_2O_4 mixed spinel. The samples with excess and deficiency of urea had as product, besides the formation of the desired spinel, the formation of another phase identified as magnetite (Fe_3O_4), being all the samples synthesized with urea manifesting ferromagnetic behavior. The samples synthesized with citric acid, under all conditions, presented a triphasic system consisting of spinel, magnetite and hematite and showed also ferromagnetic behavior. In this work it is shown that

combustion reaction synthesis was efficient to produce FeAl_2O_4 , achieving better results using urea as fuel, in ideal quantity.

Keywords

Combustion Reaction; Iron and Aluminum spinel; Microstructural characterization; Magnetic properties.

Sumário

1 Introdução	24
2 Objetivos	26
2.1. Objetivo Geral	26
2.2. Objetivos Específicos	26
3 Revisão Bibliográfica	27
3.1. Ferritas do tipo Espinélio	27
3.2. Espinélio de Alumínio e Ferro (FeAl_2O_4)	30
3.2.1. Definição e classificação	30
3.2.2. Propriedades e aplicações	31
3.3. Métodos de Síntese	31
3.3.1. Sol-Gel	32
3.3.2. Método dos precursores poliméricos (Pecchini)	34
3.3.3. Co-Precipitação	36
3.3.4. Decomposição Térmica dos nitratos	37
3.3.5. Síntese hidrotérmica	38
3.3.6. Síntese por reação de combustão	39
4 Procedimento Experimental	42
4.1. Materiais e métodos	42
4.1.1. Obtenção dos pós de FeAl_2O_4	42
4.1.2. Caracterização dos pós obtidos	47
4.1.2.1. Caracterização Microestrutural	48
4.1.2.1.1. Difração de Raio X (DRX)	48
4.1.2.1.2. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	48
4.1.2.1.2.1 Tamanho de Grão	48
4.1.2.1.3. Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET)	49
4.1.2.2. Caracterização Magnética	49
4.1.2.3. Espectroscopia Mössbauer	50

5 Resultados e Discussão	51
5.1. Microestrutura da amostra sintetizada sem combustível	51
5.2. Influência do tipo e quantidade de combustível na microestrutura	54
5.2.1. Ureia	55
5.2.2. Ácido Cítrico	80
5.3. Propriedades Magnéticas	95
5.4. Espectroscopia Mössbauer	102
6 Conclusões	107
7 Sugestões para Trabalhos Futuros	109
8 Referências Bibliográficas	110

Lista de figuras

Figura 3.1 -	Estrutura Geral do Espinélio (AB_2O_4). Adaptado de [33].	28
Figura 3.2 -	Estrutura do espinélio $FeAl_2O_4$, onde os tetraedros verdes representam $[FeO_4]$, enquanto os octaedros azuis representam coordenadas $[AlO_6]$, e bolas azuis claras referem-se a átomos de oxigênio. Adaptado de [48].	30
Figura 3.3 -	Representação esquemática de um moinho de bolas. A) Jarro de moagem; B) Esferas de moagem; C) Rolos; D) Motor; E) Correia; F) Polia. Retirado de [55].	32
Figura 3.4 -	Esquema da transição sol-gel: (a) formação de partículas de gel; (b) formação de gel polimérico. Retirado de [70].	34
Figura 3.5 -	Reações do método Pechini. Adaptado de [75].	35
Figura 3.6 -	Modo esquemático do processo de MCP.	37
Figura 3.7 -	Esquema do aparato experimental para reações utilizando a SH. Adaptado de [93]	38
Figura 3.8 -	Ilustração de conteúdos e metodologia no estudo da síntese de combustão. Adaptado de [28].	41
Figura 4.1 -	Evolução da Reação por combustão.	45
Figura 4.2 -	Diagrama esquemático do processo de síntese por Combustão.	46
Figura 5.1 -	Drifratograma de Raio X da amostra AF0.	51
Figura 5.2 -	Micrografias de MEV mostrando: a) Morfologia da amostra AF0 em baixo aumento. Micrografias por b) SE e c) BSE da área selecionada em vermelho em (a); e micrografia d) SE e e) BSE de área selecionada em azul em (a).	52

Figura 5.3 -	a) Micrografia BF do MET da amostra AF0. b) Micrografia DF do MET e seu respectivo padrão de difração de elétrons da amostra AF0.	53
Figura 5.4 -	Mapeamento elementar por EDS obtido no MET para a amostra AF0 identificando os elementos Ferro (ciano), Alumínio (verde) e Oxigênio (amarelo).	54
Figura 5.5 -	a) Difrátogramas de Raio X das amostras AFU (relação estequiométrica ideal, em verde), AFU- (10% de ureia abaixo do ideal, em vermelho) e AFU+ (10% de ureia acima do ideal, em azul); b) Difrátograma de Raio-X com destaque para a região de 30° a 40° retirado de (a). c) Difrátograma de Raio-X com destaque para a região de 50° a 70° retirado de (a).	56
Figura 5.6 -	Micrografias de MEV mostrando: a) Morfologia da amostra AFU em baixo aumento. Micrografias por b) SE e c) BSE da área em vermelho em (a); e micrografia d) SE e e) BSE de área selecionada em azul em (a).	60
Figura 5.7 -	(a) Micrografia de MET multibeam da amostra AFU. (b) Micrografia BF no MET da área em vermelho em (a). (c) Micrografia DF no MET da área em vermelho.	61
Figura 5.8 -	(a) Micrografia BF no modo STEM da amostra AFU. (b) Micrografia DF no modo STEM da amostra AFU.	62
Figura 5.9 -	Mapeamento elementar por EDS obtido no modo STEM para a amostra AFU identificando os elementos Ferro (ciano), Alumínio (verde) e Oxigênio (amarelo).	63
Figura 5.10 -	Micrografia HRTEM e sua respectiva imagem FFT da região indicada pelo quadrado vermelho da amostra AFU.	63

- Figura 5.11 - Micrografias de MEV mostrando: a) Morfologia da amostra AFU- em baixo aumento. Micrografias por b) SE e c) BSE da área em vermelho em (a); e micrografia d) SE e e) BSE de área selecionada em azul em (a). 65
- Figura 5.12 - a) Micrografia de MET multibeam da amostra AFU-. b) Micrografia BF no MET da região destacada em vermelho em (a). c) Micrografia DF no MET da região destacada em vermelho em (a) e seu respectivo padrão de difração de elétrons. O círculo vermelho no padrão de difração indica os spots selecionados para obter a respectiva imagem BF. 66
- Figura 5.13 - Micrografias no modo STEM da amostra AFU- mostrando: a) BF de uma partícula. b) DF de uma partícula. c) BF da região destacada em vermelho em (a). d) DF da região destacada em (a). 67
- Figura 5.14 - Micrografias de MET mostrando um grão de AFU- em: a) BF. (b) DF e seu respectivo padrão de difração de elétrons. O círculo vermelho no padrão de difração indica o spot selecionado para obter a respectiva imagem DF. 68
- Figura 5.15 - Mapeamento elementar por EDS obtido no modo STEM para a amostra AFU- identificando os elementos Ferro (ciano), Alumínio (verde) e Oxigênio (amarelo). 69
- Figura 5.16 - Varredura em linha por EDS obtido no modo MET de linha identificada na Figura 5.14 para a amostra AFU- identificando os elementos Ferro (ciano), Alumínio (verde) e Oxigênio (amarelo). 70
- Figura 5.17 - Micrografia HRTEM e sua respectiva imagem FFT da região indicada pelo quadrado vermelho da amostra AFU- 70

- Figura 5.18 - Micrografias de MEV mostrando: a) Morfologia da amostra AFU+ em baixo aumento. b) e c) Micrografias SE e BSE de área selecionada em vermelho em (a). d) e) Micrografia SE e BSE de área selecionada em azul em (a). 72
- Figura 5.19 - (a) Micrografias de MET da amostra AFU+ mostrando: a) Micrografia BF de uma partícula de AFU+. b) Micrografia DF e seu respectivo padrão de difração de elétrons da mesma partícula. O círculo vermelho no padrão de difração indica os spots selecionados para obter a respectiva DF. 73
- Figura 5.20 - Micrografias no modo STEM da amostra AFU+ de área selecionada na Figura 5.18a mostrando: a) BF. b) DF. c) BF da área destacada em vermelho em (a). d) DF da área destacada em vermelho em (a). 74
- Figura 5.21 - Mapeamento elementar por EDS obtido no modo STEM de área selecionada na Figura 5.19a identificando os elementos Ferro (ciano), Alumínio (verde) e Oxigênio (amarelo). 75
- Figura 5.22 - Micrografias de MET mostrando uma partícula de AFU+ em a) BF e b), c) e d) DF e seu respectivo padrão de difração de elétrons. Os círculos vermelhos em cada padrão de difração indica o spot selecionado para obter a respectiva imagem DF. 76
- Figura 5.23 - Mapeamento elementar por EDS obtido no modo STEM de uma partícula da amostra AFU+ identificando os elementos Ferro (ciano), Alumínio (verde) e Oxigênio (amarelo). 77
- Figura 5.24 - Micrografia HRTEM e sua respectiva imagem FFT da região indicada pelo quadrado vermelho da amostra AFU+. 78

- Figura 5.25 - a) Mapa de índice de correlação. b) Micrografia de campo claro virtual. c) Mapa de fases. d) Mapa de orientação cristalina com sua referência de cores da figura de polo inversa. 79
- Figura 5.26 - Drifratogramas de Raio X das amostras AFA (relação estequiométrica ideal), AFA- (10% de ácido a abaixo do ideal) e AFA+ (10% de ácido acima do ideal). 80
- Figura 5.27 - Micrografias de MEV mostrando: a) Morfologia da amostra AFA em baixo aumento. b) e c) Micrografias SE e BSE de área selecionada pela região em vermelho em (a). d) e e) Micrografias SE e BSE de área selecionada pela região em azul em (a). 82
- Figura 5.28 - (a) Micrografia de MET no campo claro. (b) Micrografia de MET no campo e seu respectivo padrão de difração de elétrons. O círculo vermelho no padrão de difração indica os spots selecionados para obter a respectiva imagem em campo escuro. 83
- Figura 5.29 - Micrografias de MET no modo STEM da amostra AFA mostrando: a) campo claro. b) Campo escuro. 84
- Figura 5.30 - Mapeamento elementar por EDS obtido no modo STEM para a amostra AFA identificando os elementos Ferro (ciano), Alumínio (verde) e Oxigênio (amarelo). 85
- Figura 5.31 - Micrografia HRTEM e sua respectiva imagem FFT da região indicada pelo quadrado vermelho da amostra AFA. 85

- Figura 5.32 - Micrografias de MEV mostrando: a) Morfologia da amostra AFA- em baixo aumento. b) e c) Micrografias SE e BSE de área selecionada pela região em vermelho em (a). d) e e) Micrografias SE e BSE de área selecionada pela região em azul em (a). 87
- Figura 5.33 - (a) Micrografia BF da amostra AFA-. (b) e (c) Micrografias DF e seu respectivo padrão de difração de elétrons. O círculo vermelho no padrão de difração indica os spots selecionados para obter a respectiva imagem DF. 88
- Figura 5.34 - Micrografias no modo STEM da amostra AFA- mostrando: a) BF. b) DF. 89
- Figura 5.35 - Mapeamento elementar por EDS obtido no modo STEM para a amostra AFA- identificando os elementos Ferro (ciano), Alumínio (verde) e Oxigênio (amarelo). 89
- Figura 5.36 - Micrografia HRTEM e sua respectiva imagem FFT da região indicada pelo quadrado vermelho da amostra AFA-. 90
- Figura 5.37 - Micrografias de MEV mostrando: a) Morfologia da amostra AFA+ em baixo aumento. b) e c) Micrografias SE e BSE de área selecionada pela região em vermelho em (a). d) e e) Micrografias SE e BSE de área selecionada pela região em azul em (a). 91
- Figura 5.38 - (a) Micrografia BF da amostra AFA+. (b) Micrografia DF e seu respectivo padrão de difração de elétrons. O círculo vermelho no padrão de difração indica os spots selecionados para obter a respectiva imagem DF. 92
- Figura 5.39 - Micrografias no modo STEM da amostra AFA+ mostrando: a) BF. b) DF. 93

Figura 5.40 - Mapeamento elementar por EDS obtido no modo STEM para a amostra AFA+ identificando os elementos Ferro (ciano), Alumínio (verde) e Oxigênio (amarelo).	94
Figura 5.41 - Micrografia HRTEM e sua respectiva imagem da transformada de Fourier da região indicada pelo quadrado vermelho da amostra AFA+.	94
Figura 5.42 - Curva de histerese magnética da amostra AF0.	96
Figura 5.43 - Curva de susceptibilidade magnética da amostra AF0.	97
Figura 5.44 - Curvas de histerese magnética das amostras AFU, AFU- e AFU+.	97
Figura 5.45 - Curvas de susceptibilidade magnética das amostras AFU, AFU- e AFU+.	99
Figura 5.46 - Curvas de histerese magnética das amostras AFA, AFA- e AFA+.	100
Figura 5.47 - Curvas de susceptibilidade magnética das amostras AFA, AFA- e AFA+.	101
Figura 5.48 - Espectros de Mössbauer das amostras AF0, AFU, AFU- e AFU+.	102
Figura 5.49 - Espectros de Mössbauer das amostras AFA, AFA- e AFA+.	105

Lista de tabelas

Tabela 3.1 - Variação do grau de inversão i na estrutura do espinélio.	28
Tabela 3.2 - Energia preferencial pelos sítios octaédricos (OSPE) para cátions nas Ferritas de espinélio. Adaptado de [40]	29
Tabela 3.3 - Materiais preparados por SRC.	40
Tabela 4.1- Reagentes Utilizados para síntese do espinélio via reação de combustão.	42
Tabela 4.2 - Quantidades de reagentes utilizados para reação com estequiometria ideal.	44
Tabela 4.3 - Classificação das amostras sintetizadas.	47
Tabela 5.1 - Características das sínteses medidas durante os processos.	55
Tabela 5.2 - Dados do refinamento Rietveld das amostras produzidas com ureia.	58
Tabela 5.3 - Dados do refinamento Rietveld das amostras produzidas com ácido cítrico.	81
Tabela 5.4 - Dados magnéticos das amostras AF0, AFU, AFU- e AFU+.	98
Tabela 5.5 - Dados magnéticos das amostras AFA, AFA- e AFA+.	100
Tabela 5.6 - Parâmetros hiperfinos dos subespectros das amostra AF0, AFU, AFU- e AFU+.	103
Tabela 5.7 - Parâmetros hiperfinos dos subespectros das amostra AFA, AFA- e AFA+.	106

Lista de abreviações

CFC – Cúbica de face centrada

OSPE – Energia preferencial por sítios Octaédricos

FA – Espinélio de alumínio e ferro (FeAl_2O_4)

PSG - Processo Sol – Gel

MP – Método precursores poliméricos ou Pecchini

MCP – Método Co-Precipitação

DTN – Decomposição Térmica de Nitratos

SH – Síntese hidrotérmica

SRC – Síntese por Reação de Combustão

NOX – Número de Oxidação

AF0 – Amostra sintetizada sem combustível

AFU – Amostra sintetizada com ureia em estequiometria ideal

AFU- – Amostra sintetizada com 10% abaixo da estequiometria ideal de ureia

AFU+ – Amostra sintetizada com 10% acima da estequiometria ideal de ureia

AFA – Amostra sintetizada com ácido cítrico em estequiometria ideal

AFA- – Amostra sintetizada com 10% abaixo da estequiometria ideal de ácido cítrico

AFA+ – Amostra sintetizada com 10% acima da estequiometria ideal de ácido cítrico

DRX – Difração de Raio –x

i – parâmetro(grau) de inversão

□ - vacâncias

MEV – Microscopia Eletrônica de Varredura

L_t – Comprimento de linha

M – Magnificação (ampliação)

N – número de grãos

n – número de linhas

SE - elétrons secundários, do inglês *secondary electrons*

BSE - elétrons retroespalhados, do inglês *backscattered electrons*

MET – Microscopia Eletrônica de Transmissão

BF – Campo claro, do inglês *bright field*

DF- Campo escuro, do inglês *dark field*

EDS – Espectroscopia de Dispersão de Energia de raio –X, do inglês *Energy Dispersive x-ray Spectroscopy*

STEM - Microscopia eletrônica de transmissão de varredura, do inglês *scanning transmission electron microscopy*

FFT- Transformada de Fourier, do inglês *Fast Fourier Transform*

HRTEM – Microscopia eletrônica de transmissão em alta resolução, do inglês *High-resolution transmission electron microscopy*

GMS – Gatan Microscopy Suite®

VSM – Magnetometria de amostra vibrante, do inglês *Vibrating Sample Magnetometry*

M_xH – magnetização por campo magnético

M_s - Magnetização de saturação

M_r - Magnetização remanente

H_c - Campo coercivo

M_xT – magnetização por temperatura

ZFC – Resfriamento a campo zero, do inglês *Zero Field Cooling*

FC – Resfriamento com campo, do inglês *Field Cooling*

O_h – Sítios octaédricos

T_d – Sítios tetraédricos

Al – Alumínio

Fe – Ferro

Cu – Cobre

Co - Cobalto

Rh - Ródio

“Na vida, não existe nada a temer, mas a entender.”

Marie Curie

1

Introdução

Materiais cerâmicos, em especial ferritas do tipo espinélios, vem sendo estudados há muitas décadas devido suas potenciais aplicações tecnológicas, destacando-se especialmente por suas propriedades magnéticas [1-4]. Estruturalmente falando, a grande maioria dos espinélios, possuem rede cristalina cúbica de face centrada (CFC) e pertence ao grupo espacial $Fd3m$, determinada por Bragg em 1915 [5,6]. Estes materiais possuem formula geral AB_2O_4 onde, geralmente, A é um cátion com estado de oxidação +2 ocupando sítios tetraédricos e B um cátion com estado de oxidação +3 ocupando sítios octaédricos e podem ser classificados como normal, inverso ou misto de acordo com o grau de inversão [7-9].

As propriedades desta classe de matérias estão fortemente ligada a distribuição dos cátions na rede cristalina, em outras palavras, a distribuição destes entre os sítios A e B [8,10-12], onde o aumento a desordem catiônica entre os dois sítios, octaédrico e tetraédrico, podem provocar significativas mudanças em suas propriedades. Tais mudanças podem aumentar o potencial tecnológico dos espinélios, desde que sejam estudadas e controladas, fazendo portanto com que este tema continue sempre atual [13-15].

O espinélio de alumínio e ferro ($FeAl_2O_4$) tem se mostrado um material promissor devido sua vasta possibilidade de aplicações principalmente tecnológicas [16]. É um mineral de cor preta, raramente encontrado na natureza e possui como principais características: o alto ponto de fusão ($1780^\circ C$) [17,18], baixo coeficiente de expansão térmica e resistência a choque térmico [19], elevada dureza, estabilidade térmica e química e ainda é um material magnético. Tais propriedades são responsáveis pelos principais usos de $FeAl_2O_4$ na indústria [20], das quais podemos destacar aplicações em sistemas magnéticos de gravação para armazenamento de informação, lasers, sensores magnéticos, e até mesmo em catálise de armazenamento/conversão de energia. [21-22].

Deste modo, a produção de FeAl_2O_4 monofásico é relatada na literatura por diferentes métodos, sendo os principais a decomposição de nitratos [23], coprecipitação [24], a moagem em altas energias [25] e sol-gel [26]. Cada método de síntese e condições de preparo alteram as diferentes propriedades dos produtos formados. Outras técnicas como a síntese por reação de combustão foram desenvolvidos, com o intuito de obter o controle da homogeneidade química e consequentemente um melhor controle das propriedades do produto. Este método tem atraído atenção, além dos motivos citados, devido sua facilidade de aplicação e seu baixo custo [27,28]. A síntese de reação por combustão é autossustentável, ou seja, a energia liberada pela queima do combustível é suficiente para a formação do produto sólido. Além disso, trata-se de uma reação exotérmica muito rápida, que ocorre em segundos, necessitando apenas de uma fonte de calor externa para que a reação atinja o ponto de ignição e a formação do produto final em forma de pó [29].

Neste contexto, esta dissertação tem como objetivo o preparo do espinélio de alumínio e ferro (FeAl_2O_4) através da síntese por reação de combustão, variando parâmetros no processo de síntese relacionado ao tipo e quantidade de combustível com o intuito de estudar sua influência na microestrutura do produto final de cada síntese e destacar suas propriedades magnéticas. A microestrutura e composição foi analisada por difração de raios X, a morfologia por microscopia eletrônica de varredura e por microscopia eletrônica de transmissão. Adicionalmente, para avaliar os estados de oxidação dos átomos de Fe e suas interações, os produtos foram caracterizadas por espectroscopia Mössbauer, que permite estudar diferentes configurações, em nível atômico, que possam surgir e por sua vez, podem provocar alterações nas suas propriedades magnéticas. Propriedades estas que foram estudadas por curvas de magnetização em função do campo magnético.

2

Objetivos

2.1.

Objetivo Geral

Sintetizar via reação de combustão o espinélio de Alumínio e Ferro (FeAl_2O_4) e avaliar sua micro estrutura e seu comportamento magnético.

2.2.

Objetivos Específicos

Avaliar o efeito das variáveis operacionais no processo de síntese, tais quais:

- A importância do combustível no processo, com o intuito de verificar se o mesmo é ou não indispensável para o método proposto;
- A influência da ausência de combustível na microestrutura produto da reação, com a intenção de verificar se obtém-se produtos cristalinos neste caso;
- Comparar a eficiência do tipo de combustível utilizado, com o intuito de avaliar qual combustível demonstra maior eficiência no processo;
- O efeito da variação estequiométrica dos combustíveis utilizados, com o intuito de verificar o que ocorre quando se utiliza excesso e deficiência de combustível na reação.
- O efeito de cada combustível e da relação estequiométrica na microestrutura do produto final de cada reação, bem como o seu comportamento magnético.

3

Revisão Bibliográfica

3.1.

Ferritas do tipo Espinélio

De maneira geral, as ferritas são óxidos complexos que contém ferro com estruturas e composições químicas variadas. Podem ser classificadas em 4 grupos de acordo com a sua estrutura cristalina: espinélios, granadas, ortoferritas hexagonais e perovskitas [30-31]. Neste trabalho serão apresentadas características sobre a ferrita do tipo espinélio.

A denominação espinélio vem do mineral $MgAl_2O_4$ para óxidos que possuem fórmula geral AB_2O_4 , onde os cátions A, geralmente, são bivalentes e os cátions B trivalentes como mostra a Figura 3.1 [32-33]. Uma característica estrutural dos espinélios é dada através do seu grau de inversão (*i*) que permitem classificá-los como normais, inversos e misto de acordo com a distribuição dos cátions entre os sítios tetraédricos e octaédricos, conforme descrito na Tabela 3.1. Assim ele é dito normal quando os íons A^{+2} ocupam apenas os sítios tetraédricos e os íons B^{+3} apenas sítios octaédricos; inverso quando todos os íons A^{+2} e metade dos íons B^{+3} ocupam os sítios octaédricos, e sítios tetraédricos são ocupados pela outra metade dos íons B^{+3} ; e mistos quando os sítios octaédricos e tetraédricos são ocupados de forma intermediária entre a forma normal e inversa. [32-35].

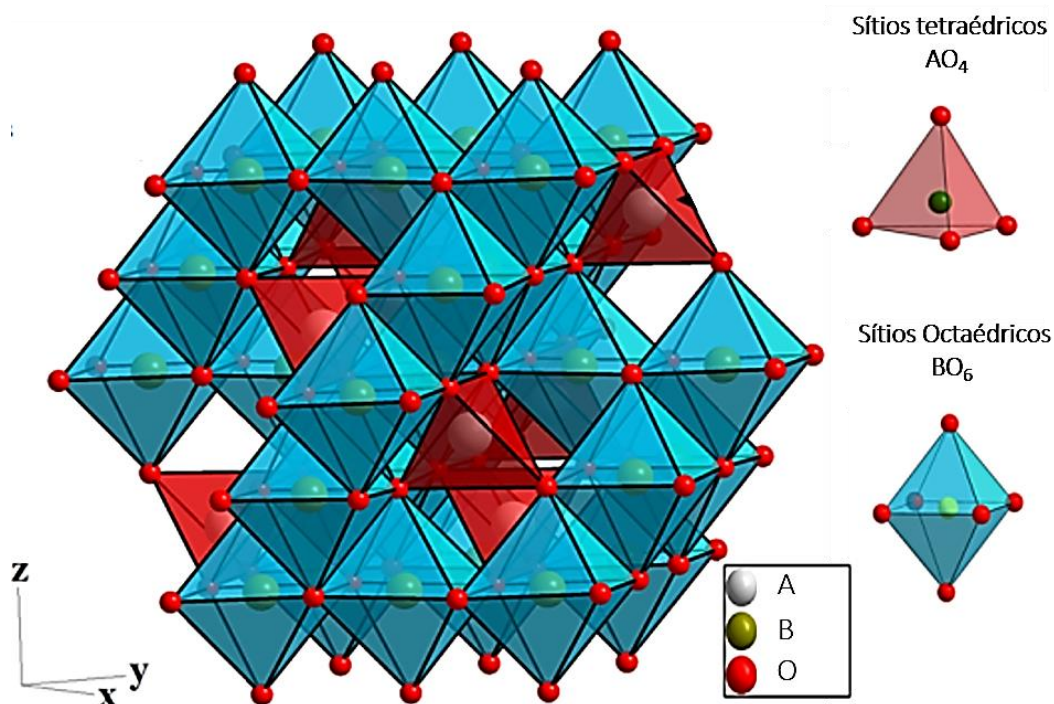


Figura 3.1 - Estrutura Geral do Espinélio (AB_2O_4). Adaptado de [33].

Tabela 3.1 - Variação do grau de inversão i na estrutura do espinélio.

i	Estrutura	
0	$(A)[B_2]O_4$	Normal
1	$(B)[AB]O_4$	Inverso
$0 < i < 1$	$(A_{1-i}B_i)[A_iB_{2-i}]O_4$	Misto

As Ferritas do tipo espinélio possuem composição química MFe_2O_4 , onde M representa um íon metálico bivalente e/ou uma mistura deles. Os íons metálicos estão distribuídos na célula unitária (Figura 3.1) em sítios tetraédricos (A) e octaédricos (B), com átomos de oxigênio localizado nos vértices de cada sítio, possuem rede cristalina cúbica de face centrada (CFC) e pertence ao grupo espacial $Fd3m$, determinada por Bragg em 1915 [5,6]. Em sua célula unitária possui 24 íons metálicos, sendo 16 em sítios octaédricos e 8 em sítios tetraédricos, e 32 íons de oxigênio [36].

Suas propriedades estão ligadas ao efeito da desordem catiônica na rede cristalina do espinélio, ou seja, com distribuição dos cátions entre os sítios A e B [8,10-12]. Essa desordem provoca alterações em suas características elétricas e magnéticas, tais como resistividade elétrica, magnetização de saturação,

permeabilidade magnética, entre outras grandezas [37]. Olhando pelo do ponto de vista magnético, relatos na literatura apontam que estes materiais quando dopados por íons não magnéticos possuem uma diminuição no valor de magnetização de saturação [38].

Essa distribuição dos íons entre os sítios octaédricos e tetraédricos é determinada pelo balanço de energia na rede cristalina do material, no entanto, alguns cátions possuem sítios preferenciais em temperatura ambiente, em altas temperaturas esta distribuição é aleatória [39]. A Tabela 3.2 mostra os valores de “energia preferencial pelos sítios octaédricos” (OSPE) para cátions de ferritas, estimados por dados termodinâmicos [40].

Tabela 3.2 - Energia preferencial pelos sítios octaédricos (OSPE) para cátions nas Ferritas de espinélio. Adaptado de [40]

Cátion	OSPE (Kcal/Mol)	Sítio preferencial
Al⁺³	-18,6	Fortemente octaédrico
Cd⁺²	10	Fortemente tetraédrico
Co⁺²	-7,06	Octaédrico
Cr⁺³	-37,7	Fortemente octaédrico
Cu⁺²	-15,2	Fortemente octaédrico
Fe⁺²	~1,0	Tetraédrico ou octaédrico
Fe⁺³	~0,0	Tetraédrico ou octaédrico
Mg⁺²	-1,5	Octaédrico
Mn⁺²	~0,0	Tetraédrico ou octaédrico
Ni⁺²	-2,06	Octaédrico
Ti⁺⁴	1~2	Tetraédrico
V⁺³	-12,8	Octaédrico
Zn⁺²	4	Fortemente tetraédrico

Valores negativos de OSPE demonstram uma preferência dos cátions por sítios octaédricos. Convencionalmente, valores positivos de OSPE indicam uma preferência dos cátions pelos sítios tetraédricos [40].

As ferritas do tipo espinélio possuem inúmeras aplicações tecnológicas, como em dispositivos fotoelétricos em catálise, sensores elétricos e magnéticos,

dispositivos de micro-ondas, pigmentos magnéticos, núcleos de transformadores e cabeçotes de gravação de fitas magnéticas [41,42]. Aplicações na medicina como agente de contraste em ressonância magnética, no transporte de fármacos guiados por campo magnético e separação biomolecular magnética [43].

3.2.

Espinélio de Alumínio e Ferro (FeAl_2O_4)

3.2.1.

Definição e classificação

O espinélio de alumínio e ferro (FeAl_2O_4) é uma ferrita de grande importância tecnológica [44-45], idealmente caracterizada por uma rede de Bravais cúbica de face centrada (CFC) pertencente ao grupo espacial $Fd3m$, onde todos os sítios tetraédricos são ocupados por cátions Fe^{2+} e todos os sítios octaédricos são ocupados por cátions Al^{3+} , sendo um espinélio normal, mas podendo apresentar distorções catiônicas na rede [9,32-35,46-48]. A célula unitária está representada na Figura 3.2.

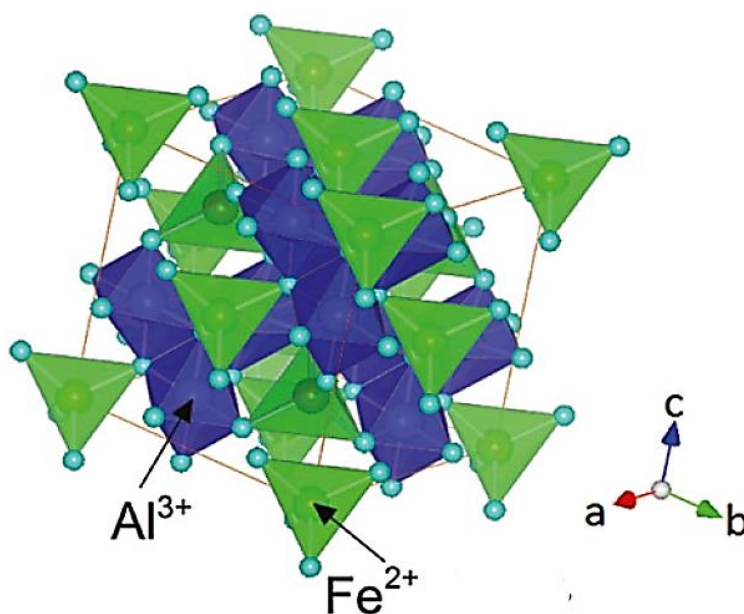


Figura 3.2 - Estrutura do espinélio FeAl_2O_4 , onde os tetraedros verdes representam $[\text{FeO}_4]$, enquanto os octaedros azuis representam coordenadas $[\text{AlO}_6]$, e bolas azuis claras referem-se a átomos de oxigênio. Adaptado de [48].

3.2.2.

Propriedades e aplicações

Segundo o banco de dados da Scopus® as pesquisas para “partículas magnéticas” e “ferrita de espinélio” apresentam entre um aumento significativo entre os anos de 2004 e 2014 [49]. O FeAl_2O_4 (FA) têm atraído considerável atenção devido suas diversas propriedades, tais como: propriedades magnéticas, elétricas e catalíticas [45,49,50]. Assim, assumem papéis importantes para aplicações como de sistemas magnéticos de gravação para armazenamento de informação, biotecnologia, revestimentos absorvedores de radar, lasers, sensores magnéticos, reação de conversão CO/CO_2 , catálise e armazenamento/conversão de energia, que dependem largamente das suas estruturas e composições precisas. [22,23,45,51].

O espinelio de alumínio e ferro monofásico raramente é encontrado na natureza, possui alto ponto de fusão (1780°C) [52], e é resistente ao choque térmico [48]. Para sintetizar este material, é necessário que a reação seja feita a partir de precursores estáveis, sejam eles óxidos, nitratos ou carbonatos, com a temperatura adequada, caso contrário, a síntese do FA pode não ocorrer de forma satisfatória [53].

3.3.

Métodos de Síntese

Industrialmente, os mais variados tipos de espinelio são produzidos pelo método conhecido como moinho de bolas sob altas temperaturas. Apesar deste método não permitir um bom controle químico, ainda assim é bastante adequado para produção em escala industrial [54].

Moinhos de bolas (Figura 3.3), são dispositivos giratórios e/ou vibratórios que contém no seu interior esferas de aço. A rotação do moinho promove colisões das esferas e com isso ocorre a quebra progressiva de um determinado material, reduzindo-o em partículas menores [55].

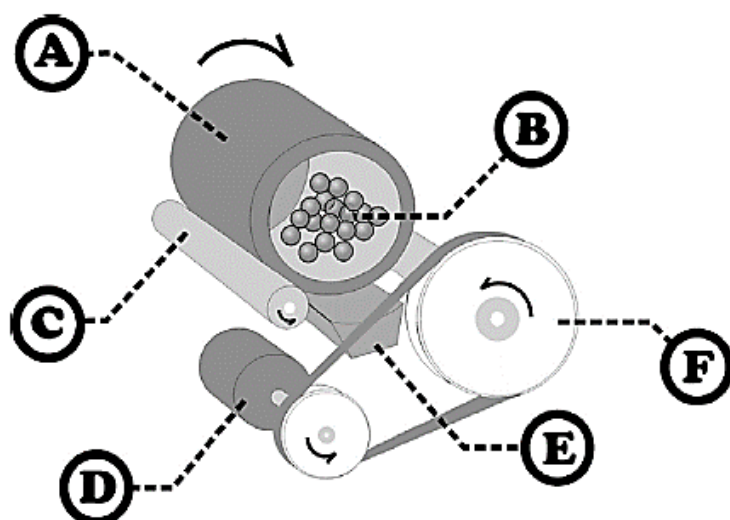


Figura 3.3 - Representação esquemática de um moinho de bolas. A) Jarro de moagem; B) Esferas de moagem; C) Rolos; D) Motor; E) Correia; F) Polia. Retirado de [55].

Esta técnica é tradicional no processamento de pós, frequentemente utilizada para a redução do tamanho de partículas, ou para a mistura de diferentes materiais. No caso da síntese de materiais do tipo espinélio é misturado os óxidos metálicos sob altas temperaturas [56].

Em escala laboratorial muitos métodos são propostos para a síntese de espinélios, dos quais podemos citar: sol-gel [57], método do precursor polimérico (método Pechini) [58], co-precipitação [59], decomposição de nitratos [60], síntese hidrotérmica [61] síntese por reação de combustão [62] entre outros.

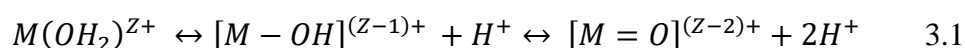
3.3.1.

Sol-Gel

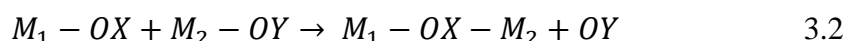
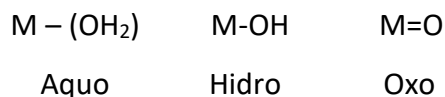
O método conhecido como Sol-Gel (PSG) é conhecido e empregado a muitos anos. A história do sol-gel começou com a produção de óxidos únicos, descrito pela primeira vez em 1846 [63]. O interesse por esse método foi renovado nos anos 60 com trabalhos sobre a síntese de vidros de óxido, vitrocerâmicas e cerâmicas, demonstrando que a síntese era completamente “química”[64]. No final da década de 70, grupos de pesquisa aplicaram a síntese Sol-Gel na preparação de corpos monolíticos de sílica usados para preparação de fibras óticas e mostraram também a possibilidade de preparar as fibras diretamente dos géis [65]. As

pesquisas avançaram nos anos 80, onde outros grupos preparam materiais compósitos a partir dos géis inorgânicos [64,65].

Desde então há uma exploração do PSG tendo em vista que a mesma tem a possibilidade de uma aplicação extensiva nas mais diversas áreas da tecnologia. Na produção de materiais cerâmicos do tipo espinélio o Sol-gel é amplamente aplicado [59,66]. A química do processo sol gel é baseada em reações de polimerização inorgânica [67]. Os precursores empregados no PSG são geralmente soluções aquosas de sais metálicos inorgânicos ou alcóxidos dissolvidos em solventes orgânicos (chamados de agentes quelantes) [68,69]. A química da reação de polimerização do processo Sol-gel pode ser dividida em duas etapas: a hidrólise do precursor (Equação 3.1) e a condensação (equação 3.2), formando o sol e, consequentemente, o gel [70,71].



A equação 3.1 define os três tipos de ligantes em meio aquoso não-complexo:



Assim que as reações de hidrólise e condensação das espécies hidratadas acontecem, tem-se a formação de partículas coloidais ou de cadeias poliméricas lineares [65], como mostrado na Figura 3.4.

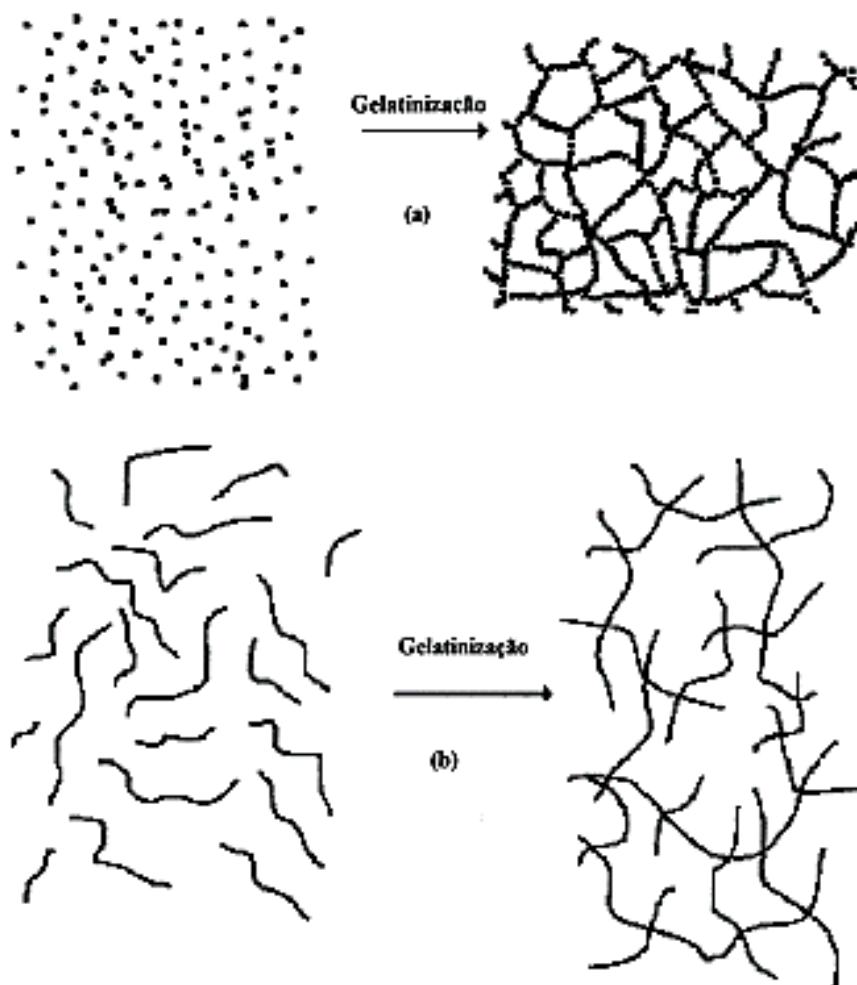


Figura 3.4 - Esquema da transição sol-gel: (a) formação de partículas de gel; (b) formação de gel polimérico. Retirado de [70].

3.3.2.

Método dos precursores poliméricos (Pechini)

O método dos Precursores Poliméricos mais conhecido como método Pechini (MP), foi descoberto e patenteado por Magio Pechini em 1967 [72], ele demonstrou em sua patente a preparação de titanatos e niobatos por meio de uma resina polimérica obtida através de um ácido policarboxílico e de um poliálcool [73]. Na década de 70 o método MP foi popularizado para fabricar pós cerâmicos para aplicação em magneto hidrodinâmica de alta temperatura. Nos anos 80 as pesquisas se voltaram para o uso do MP para fabricação de óxidos mistos, incluindo os

espinélios [74]. O método Pechini original consiste de uma reação de condensação de um poliálcool com um ácido carboxílico para sintetizar um poliéster.

Este método baseia-se na dissolução de sais metálicos (formando uma solução precursora) em constante agitação em uma faixa de temperatura que variam de 60°C a 70°C. Para que se forme o citrato metálico é adicionado o ácido carboxílico e depois o poliálcool. Com o aumento da temperatura com variação entre 85°C e 110°C a reação de esterificação ocorre. Então a solução resultante é levada para a estufa para secagem e posterior calcinação para total remoção da água e de materiais orgânicos [75,76]. O mecanismo de reação de MP é mostrado na Figura 3.5.

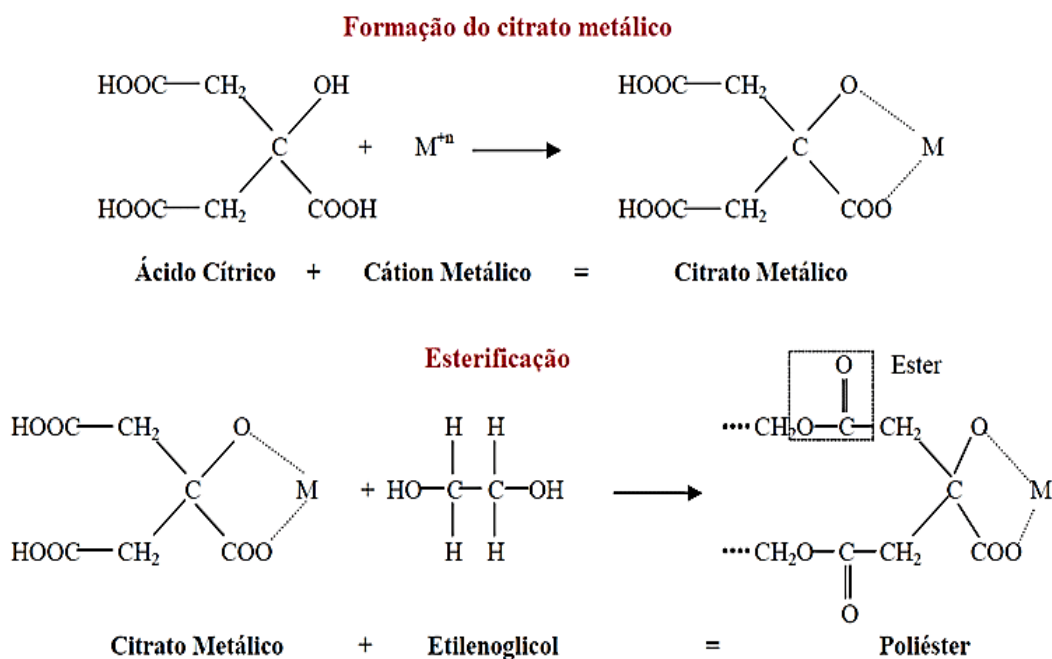


Figura 3.5 - Reações do método Pechini. Adaptado de [75].

Vários sais de cátions podem ser usados (cloretos, carbonatos, hidróxidos, isopropóxidos e nitratos). A ideia geral é distribuir os cátions atomisticamente em toda a estrutura do polímero [73]. Nos dias atuais a utilização do MP está cada vez mais explorada, principalmente dentro das pesquisas em materiais [77]. Apesar desde método de síntese apresentar boas vantagens, como a síntese ser realizada utilizando baixas temperaturas, baixa taxa de contaminação e obtenção de pós geralmente nanométricos, este método apresenta desvantagens, como o alto custo e formação de pós aglomerados [58].

3.3.3.

Co-Precipitação

O método de co-precipitação (ou MCP) é conhecido e utilizado a bastante tempo. O método foi desenvolvido pela primeira vez por Feitknecht em 1938. Mais foi a partir dos anos 80 que melhorias foram introduzidas ao método por pesquisadores comandados por Reichle [78]. Na literatura são encontrados inúmeros trabalhos empregando este método [79], que baseia-se na preparação de uma solução aquosa dos íons metálicos em estequiometria ideal. Em seguida adiciona-se lentamente um agente precipitante (geralmente base aquosa) que irá resultar em um gel que será filtrado para obter o precipitado [80]. Com a adição do agente precipitante ocorrem dois processos: nucleação e crescimento de grão [81]. O precipitado obtido pode passar por sucessivas lavagens para evitar aglomeração e, por fim o precipitado é seco e levado para calcinação a alta temperatura ocorrendo assim sua decomposição e conseqüentemente formação dos espinélios [81-86]. Um modo esquemático do método é descrito na Figura 3.6.

No MCP para se obter produtos com características específicas, existe a necessidade de um rígido controle de parâmetros importantes na reação, tais como: o pH da solução; temperatura; concentração dos reagentes e viscosidade [78].

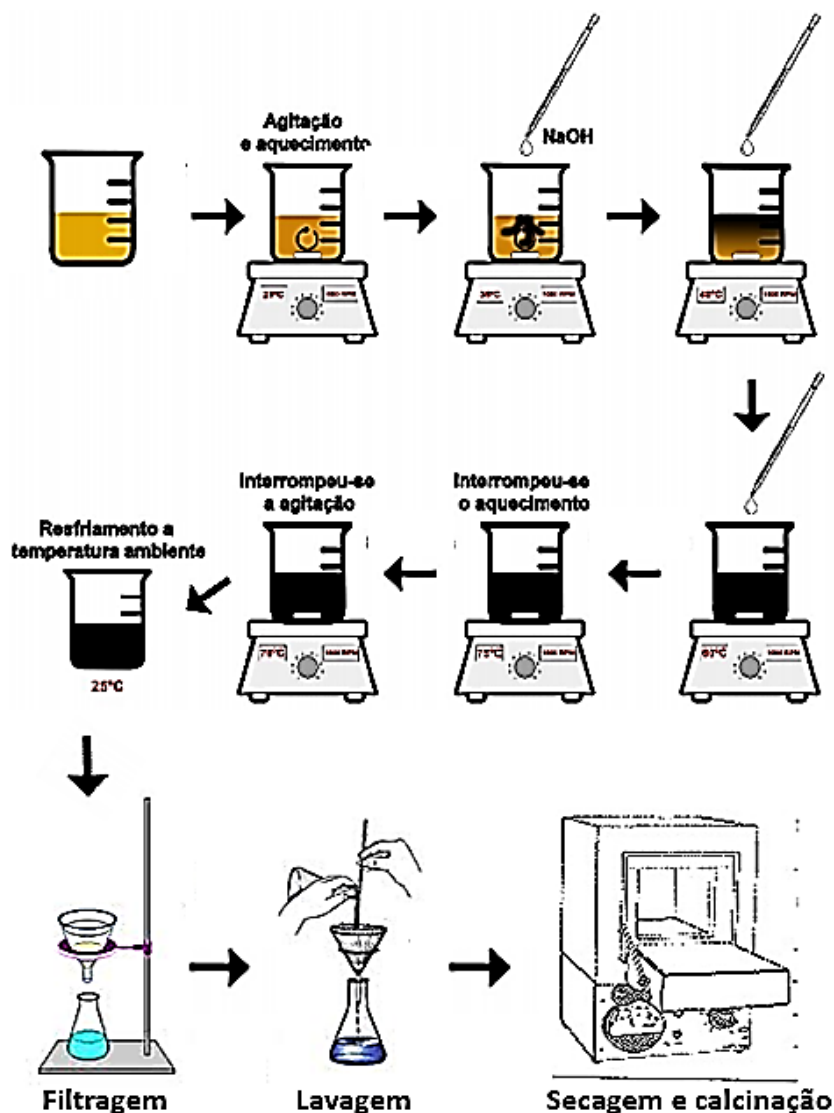


Figura 3.6 - Modo esquemático do processo de MCP.

3.3.4.

Decomposição Térmica dos nitratos

A decomposição térmica de nitratos (DTN) é um método amplamente utilizado para sintetizar materiais cerâmicos, em especial os espinélio [60]. Seus princípios são bem conhecidos na química geral. Tendo em vista a série de atividade química dos metais ($K > Na > Mg > Al > Zn > Fe > Sn > Pb > H > Cu > Ag$), podemos dizer que os nitratos que formarão óxidos metálicos após decomposição serão os que estão entre Mg e Cu, já que Ag reduz a prata metálica e o K reduz a nitrato de potássio e gás oxigênio [87]. O DTN é baseado em duas etapas. A primeira é

decomposição da solução de nitratos por meio de temperaturas elevadas (solução precursora contendo os nitratos de interesse), o que resultará em óxidos dos referidos metais. A segunda etapa é o posterior tratamento térmico dos óxidos precursores com atmosfera controlada, para que ocorra a formação do material de interesse [88,89].

Por se tratar de uma reação que depende basicamente da difusão atômica em sólidos, ter uma boa homogeneidade na mistura inicial é fundamental, assim, quanto mais homogêneo é o meio, uma possível redução de temperatura de reação se torna possível, permitindo assim a fabricação de materiais em escala nanométrica. [90].

3.3.5.

Síntese hidrotérmica

A Síntese hidrotérmica (SH) foi idealizada por geólogos do século 19, visando simular fenômenos naturais dentro do laboratório [91]. Este método ficou ainda mais identificado no século 20 por meio da hidro metalurgia. Atualmente pesquisas tem avançado em SH devido a sua capacidade de produzir materiais cerâmicos cristalinos [92]. É um processo que tem meio reacional aquoso com pressões e temperaturas elevadas para assim ocorrer a cristalização de materiais cerâmicos diretamente da solução precursora [91]. Em escala laboratorial os processos hidrotermais podem chegar a temperaturas em torno de 1000°C e pressões de 500Mpa. Já em escala industrial a síntese é preferivelmente mais suave, com temperaturas inferiores a 500°C.

Pesquisas no âmbito de reduzirem o tempo de reação, temperaturas ($T < 200^{\circ}\text{C}$) e pressões ($P < 1,5\text{ MPa}$) utilizadas na SH vem sendo investigadas, o que levou a um melhor entendimento da química de processos hidrotermais [60]. Por SH, várias formas de cerâmica podem ser preparadas, como pós, fibras e cristais. Essa é uma das principais vantagens se comparada com outros métodos de produção de materiais cerâmicos [93,94]. Um esquema do aparato utilizado para a SH é apresentado na Figura 3.7.

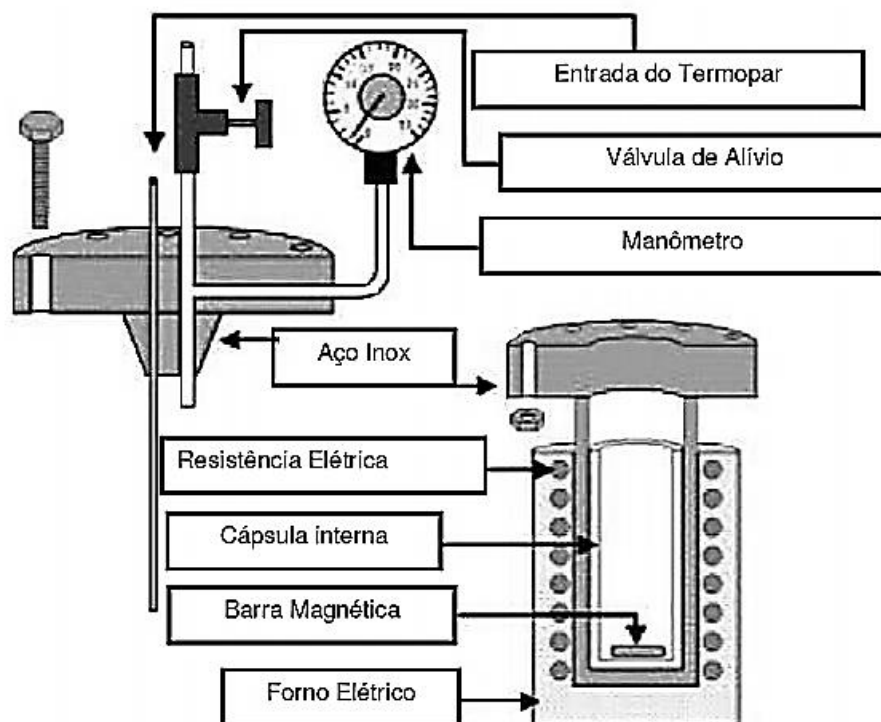


Figura 3.7 - Esquema do aparato experimental para reações utilizando a SH. Adaptado de [93]

Este aparato é um reator em aço com uma cápsula interna que é aquecida por um forno tubular externo, para manter o controle do sistema existe uma sonda interna de temperatura e outra de pressão.

3.3.6. Síntese por reação de combustão

Avanços sobre a compreensão da natureza da combustão foram somente explorados no século 19 [28,95]. Os primeiros registros de estudos sobre obtenção de produtos através de processos envolvendo altas temperaturas foi em 1825 por Berzelius [29]. Em 1967, foi descoberto um novo fenômeno de combustão pelo Instituto de Física e Química da URSS, na qual todos os reagentes e produtos eram sólidos, o chamado método de "chama sólida" [96,97].

A síntese por reação de combustão (SRC) consiste no preparo das soluções concentradas dos precursores (geralmente nitratos metálicos) na presença de um combustível, a qual é submetida a um aquecimento e, assim, provocando uma ignição (acontece uma reação exotérmica rápida) e a formação do sólido [94-98].

Na síntese por combustão as condições na qual a reação é efetuada podem interferir nas propriedades finais do produto. Nesta reação o calor liberado pela queima do combustível é suficiente para a formação dos produtos desejados. [94].

Dentre os parâmetros que podem ser variados na síntese por reação de combustão, estão a forma de aquecimento, o tipo de combustível utilizado e a relação estequiométrica combustível-oxidante. Para este método de síntese vários combustíveis são propostos, tais como: ureia, glicina, anilina, carbohidrazina, ácido cítrico, glicose entre outros [28,29,99].

Podemos destacar algumas vantagens da utilização da síntese de reação por combustão, tais quais a rapidez do processo de síntese, pois a combustão é sempre uma reação instantânea, o baixo custo, visto que não se utiliza equipamentos sofisticados, além de obter-se geralmente produtos monofásicos e com partículas em escala micro e nanométrica [98-101]. Este método é largamente utilizado para fabricação de uma variedade de matérias. Alguns exemplos estão listados na Tabela 3.3.

Tabela 3.3 - Materiais preparados por SRC.

Material	Combustível	Tamanho de partícula (nm)	Ref.
NiFe₂O₄	U	41,49	[29]
MgAl₂O₄	U e S	21,57	[99]
BaTiO₃	U, G e AC	-	[101]
Al₂O₃-ZrO₂	U+AA e U+AM	20	[102]
LaBO₃ B = Cr, Mn, Fe e Co	U	55-75	[103]
Cu/CeO₂	U	-	[104]
TiO₂	G	24	[105]
WO₃-ZrO₂	U	10-25	[106]
MgO	G	12-13	[107]

Abreviações: U = ureia; S = sacarose; G = glicina; AC = ácido cítrico; AA = acetato de amônio AM = amido de milho.

A SRC está intimamente conectada com assuntos da ciência da combustão, síntese inorgânica e ciência dos materiais e engenharia (Fig. 3.8a). No estudo deste método podem ser empregados duas diferentes maneiras (Fig. 3.8b). A linha (1) segue o caminho “Reagentes – Combustão - Produtos”, reconhecendo o papel fundamental da combustão como ponte entre reagentes e produtos. Já a linha (2) segue um caminho de “Reagentes - Produtos”, contornando o processo de combustão e construindo uma conexão entre reagentes e produtos.

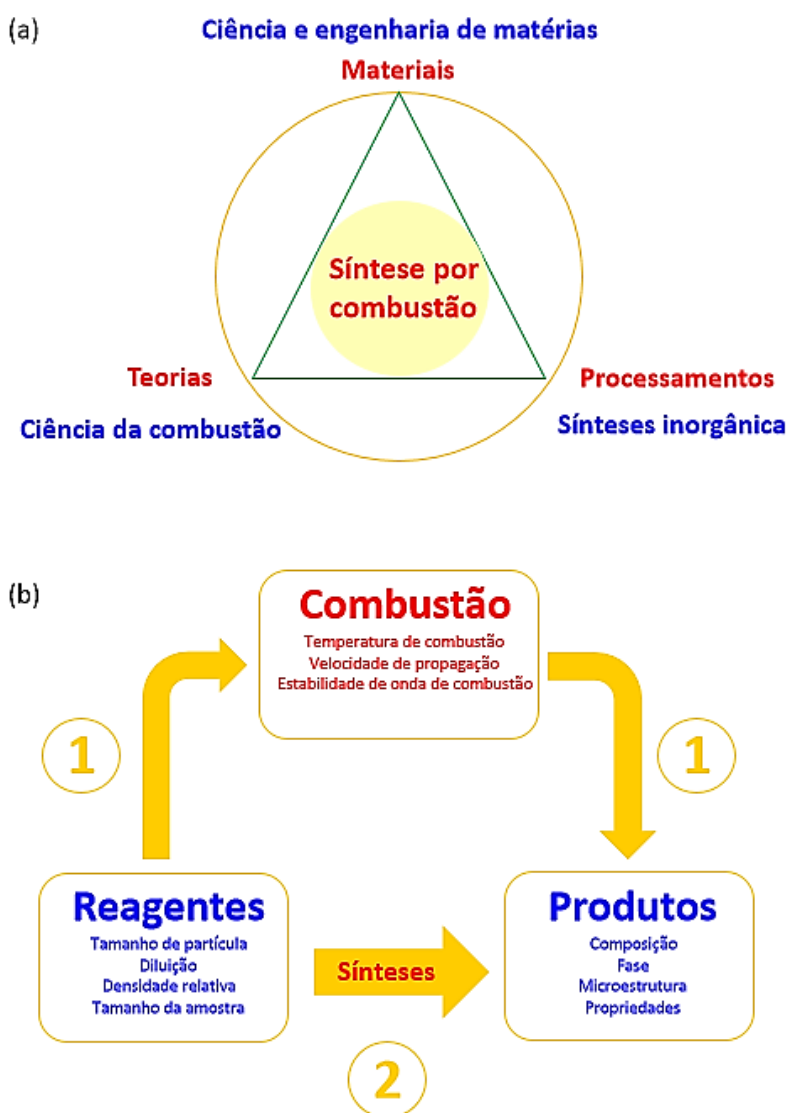


Figura 3.8 - Ilustração de conteúdos e metodologia no estudo da síntese de combustão. Adaptado de [28].

4 Procedimento Experimental

4.1. Materiais e métodos

4.1.1. Obtenção dos pós de FeAl_2O_4

Para a obtenção dos pós de FeAl_2O_4 foi utilizado o método da síntese de reação por combustão, que baseia-se em uma solução composta de nitratos hidratados de ferro e alumínio na presença de um combustível. Neste trabalho foram utilizados dois combustíveis, a ureia e o ácido cítrico. As soluções foram submetidas a aquecimento na temperatura de 500 ° C em chapa aquecedora até que ocorresse a ignição, queima e formação do sólido, em forma de pó.

Os reagentes utilizados na síntese do espinélio de alumínio e ferro (FeAl_2O_4) estão descritos na Tabela 4.1.

Tabela 4.1 - Reagentes Utilizados para síntese do espinélio via reação de combustão.

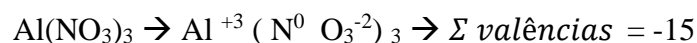
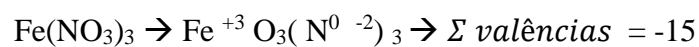
Reagente Químico	Formula Química	Pureza	Fornecedor
Nitrato de Alumínio nonahidratado	$\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	98%	VETEC
Nitrato de Ferro nonahidratado	$\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	98%	ICIBRA
Ureia	$(\text{CO}(\text{NH}_2)_2)$	PA	VETEC
Ácido Cítrico	$\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$	PA	VETEC

A proporção da mistura inicial foi calculada de acordo com as valências dos reagentes, baseado na química dos propelentes, utilizando um balanço das valências dos elementos presentes como oxidantes e redutores (balanceamento por oxirredução). Uma mistura será estequiométrica quando os valores das respectivas valências forem iguais, ou seja, quando as valências dos elementos presentes no produtos forem iguais aos dos elementos presentes nos reagentes [108].

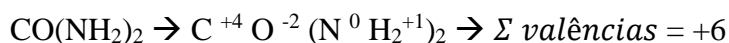
Obedecendo a isto, o somatório das valências oxidantes e das valências redutoras deve ser zero [98] [109].

$$\Sigma \text{ valências oxidantes} + \Sigma \text{ valências redutoras} = 0 \quad 4.1$$

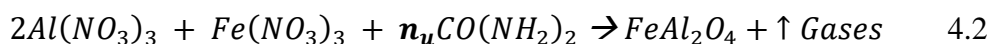
Para o cálculo das valências dos reagentes utilizou-se os valores de número de oxidação (NOX) de cada elemento presente como produtos da reação. Para N, O, C, H, Fe, Al, presentes nos reagentes foram utilizados os valores 0, -2, +4, +1, +3, +3, respectivamente. Assim, as valências resultantes dos reagentes são:



Para a ureia, a valência resultante é:



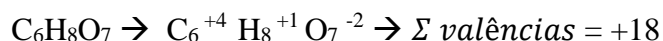
E a reação global para a produção do FeAl_2O_4 com ureia pode ser representada pela Equação 4.2:



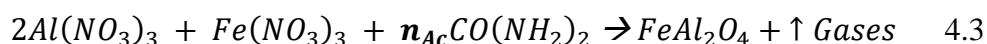
Sendo n_u o número de mols de ureia. Com $n_u = 7,5$ mols, calculado a partir da eq. 4.1

$$2x(-15) + (-15) + n_u (+6) = 0$$

Para o ácido cítrico como combustível, temos a valência:



E a reação global para este caso:



Sendo n_{Ac} o número de mols de ácido cítrico. Com $n_{Ac} = 2,5$ mols, calculado pela Eq. 4.1.

$$2x(-15) + (-15) + n_{Ac} (+18) = 0$$

Logo, para se obter um mol de produto deve-se usar 7,5 mols de ureia e 2,5 mols de ácido. Cada síntese foi calculada para produzir 2,5g de produto de acordo com as quantidades estequiométricas ideais de cada reagente, descritas na Tabela 4.2.

Tabela 4.2 - Quantidades de reagentes utilizados para reação com estequiometria ideal.

Reagente	Quantidade (g)
$Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$	14,3299
$Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$	7,1649
$(CO(NH_2)_2)$	8,6035
$C_6H_8O_7$	9,1738

Os reagentes foram colocados em uma cápsula de sílica vítrea, a seguir foi adicionada água deionizada até completa solubilização dos reagentes a temperatura ambiente, formando assim a solução precursora da reação. A cápsula então foi levada à placa aquecedora em uma temperatura de 500 ° C, Figura 4.1a, onde após a evaporação da água e a liberação de gases, Figura 4.1b, ocorreu à ignição, Figura 4.1c, e a consequente reação de combustão, formando o pó como produto final, Figura 4.1d.

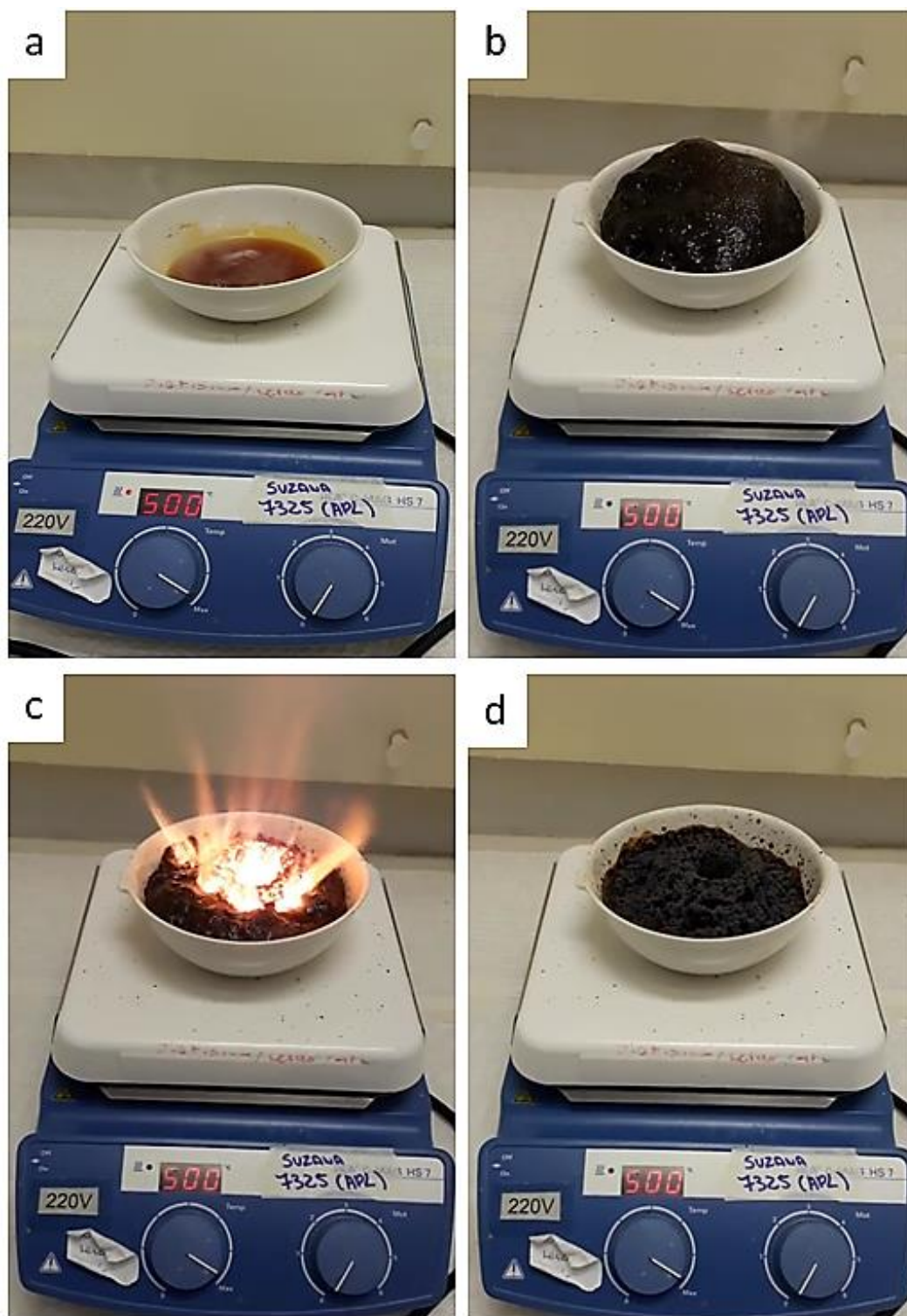


Figura 4.1 - Evolução da Reação por combustão.

O diagrama esquemático do processo de síntese empregado na obtenção do espinélio de alumínio e ferro é apresentado na Figura 4.2.

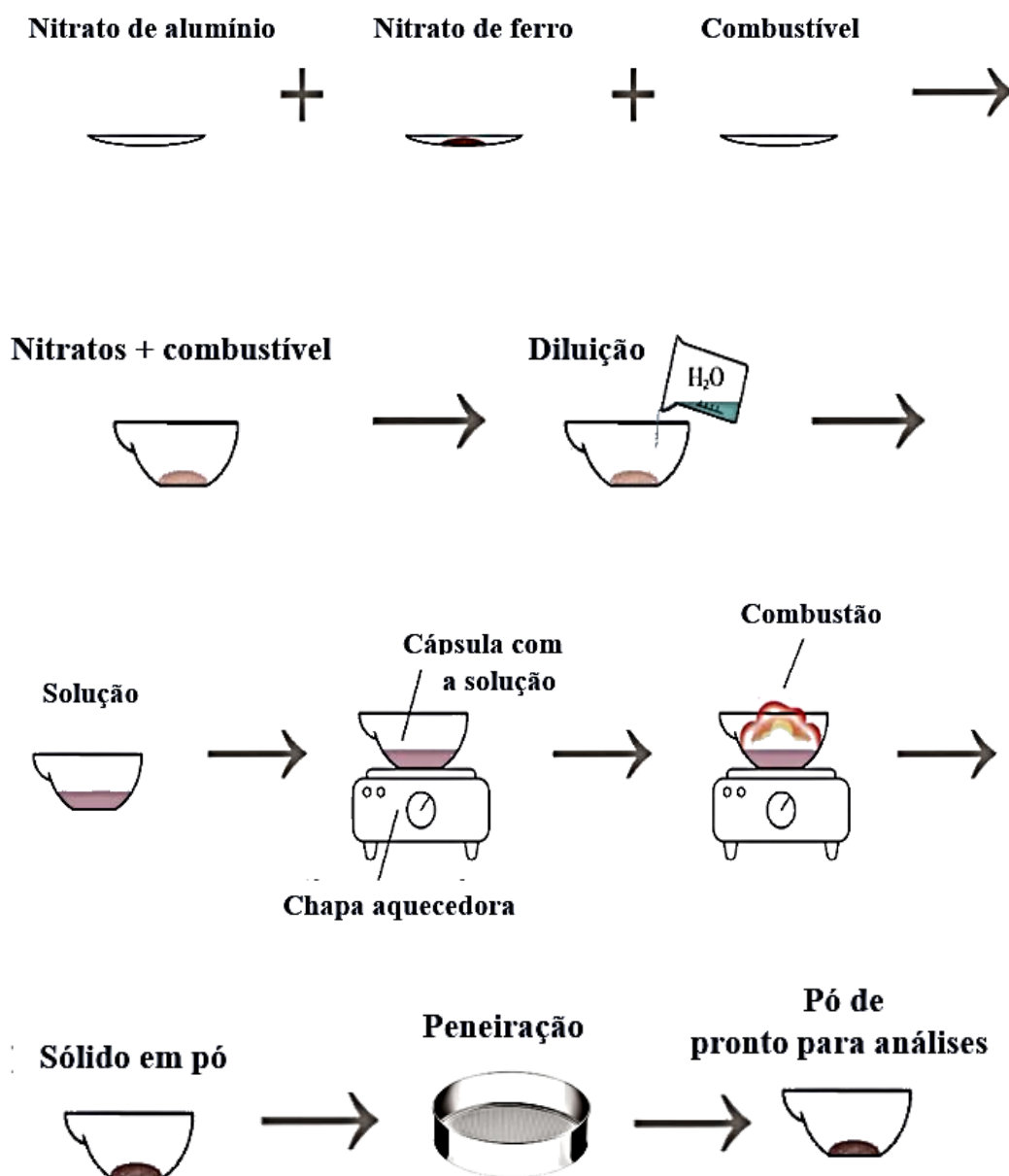


Figura 4.2 - Diagrama esquemático do processo de síntese por Combustão.

Foram feitas sínteses em 7 condições diferentes: sem combustível (para verificar se ocorre formação de produto cristalino), utilizando ureia e com ácido cítrico como combustível e, ainda, variando a quantidade molar destes em estequiométrica, com excesso e com deficiência de acordo com a Tabela 4.2. As sínteses realizadas na presença do combustível, variando a quantidade dos mesmos, sendo a quantidade estequiométrica (ideal) de ureia $n_u = 7,5$ mols, de acordo com

cálculo feito com base na Eq.1, com deficiência de ureia (10% abaixo da ideal) e com excesso de ureia (10% acima da ideal). O mesmo procedimento foi empregado para as reações com ácido cítrico com valor ideal $n_{ac} = 2,5$ mols. Para a síntese sem o combustível, apenas os nitratos foram empregados na solução, mantendo-se todos os parâmetros anteriores.

Tabela 4.3 - Classificação das amostras sintetizadas.

Combustível	Quantidade combustível (g)	Nome da amostra
Sem combustível	0	AF0
Ureia	Ideal - 8,6035	AFU
Ureia	10% abaixo - 7,7431	AFU-
Ureia	10% acima - 9,4638	AFU+
Ácido Cítrico	Ideal - 9,1738	AFA
Ácido Cítrico	10% abaixo - 8,2564	AFA-
Ácido Cítrico	10% acima - 10,0911	AFA+

Após o resfriamento à temperatura ambiente o produto de cada reação foi macerado, para desaglomeração, em grau e pistilo de ágata e classifica em uma peneira Tyler com abertura 0,045mm (325 *Mesh*).

4.1.2. Caracterização dos pós obtidos

A caracterização das amostras teve como objetivo identificação das fases formadas, bem como a cristalinidade do material (por DRX e MET), a morfologia das partículas (por MEV), uma análise morfologia detalhada (por MET), o estudo do perfil composicional das amostras (por EDS no MET), as propriedades magnéticas dos produtos de cada reação (por VSM) e propriedades como estado de oxidação e simetria de coordenação relacionados ao ferro na estrutura cristalina (por espectroscopia Mössbauer).

4.1.2.1.

Caracterização Microestrutural

4.1.2.1.1.

Difração de Raio X (DRX)

Com o intuito de identificar as fases formadas em cada reação, bem como a cristalinidade do produto final, foram realizadas medidas de difração de raio-X no laboratório de difração de raio-X – CBPF, em um difratômetro Panalytical X'Pert Pro para medidas em pó, com fonte de radiação de cobre de 1,54 Å de comprimento de onda e tensão de aceleração de 40 kV e corrente de 40mA. A análise cristalográfica foi feita pelo software HighScore Plus®, utilizado para identificação de todas as fases presentes nas amostra. O refinamento Rietveld foi obtido utilizando o software TOPAS.

4.1.2.1.2.

Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A caracterização morfológica foi realizada no Laboratório Multiusuário de Nanociência e Nanotecnologia/LabNano – CBPF, com microscópio MEV-FEG JEOL 7100FT operado a 10 kV para obtenção de imagens por elétrons secundários (para morfologia) e operado a 15 kV para obtenção de imagens por elétrons retro espalhados (para imagens com contraste de número atômico).

4.1.2.1.2.1.

Tamanho de grão

Para obter o tamanho de grão foi utilizado o método do intercepto linear também conhecido como método de Heyn calculado de acordo com a norma ASTM E 112-96 [110], demonstrado pela equação 4.5. Este método usa uma linha reta ou curva, de comprimento conhecido (L_t), desenhada sobre uma micrografia com um aumento adequado (M), de maneira que o número de grãos (N) interceptados pela linha possam ser contados com precisão. Na obtenção do tamanho médio de grão foi utilizado imagens de MEV sob sinal de elétrons secundários e com magnificação de 50000x.

$$\bar{L} = \frac{n \cdot L_t}{N \cdot M} \quad 4.5$$

Onde n é número de linhas utilizadas na estimativa; L_t é o comprimento da linha [mm]; N é número de grão com interceptados pelas as linhas e M é ampliação usada na micrografia.

4.1.2.1.3.

Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET)

A caracterização microestrutural detalhada foi feita utilizando o microscópio JEOL 2100F do Laboratório Multiusuário de Nanociência e Nanotecnologia/LabNano – CBPF, operado a 200 kV com sistema de EDS Thermo SCIENTIFIC para espectroscopia de raios X por dispersão em energia (EDS). As imagens foram obtidas no modo MET, transmissão convencional, e no modo STEM, transmissão/varredura, obtendo imagens em campo claro e campo escuro, mapeamento elementar por EDS e microanálise pontual. Na indexação dos padrões de difração de elétrons foi utilizado o software Gatan Microscopy Suite® (GMS).

As amostras foram preparadas com maceração, nova classificação granulométrica em peneira da marca *Tyler* e abertura 0,020mm (635 *Mesh*), dispersadas em álcool isopropílico e colocadas em um ultrassom por 30 minutos. As partículas sobrenadantes foram então coletadas com um conta-gotas e colocadas em uma grade metálica de cobre (Cu).

4.1.2.2.

Caracterização Magnética

A caracterização magnética foi feita utilizando o PPMS VersaLab, da Quantum Design, no Laboratório Interinstitucional de Medidas Magnéticas e Transporte – CBPF. As medidas de histerese magnética ($M \times H$) e curvas de susceptibilidade magnética foram feitas utilizando o módulo VSM (Magnetometria de amostra vibrante, do inglês Vibrating Sample Magnetometry). As medidas das amostras que estão representadas nas curvas de $M \times H$ foram realizadas a temperatura ambiente e as curvas de susceptibilidade magnética foram obtidas a partir dos dados das curvas de magnetização.

4.1.2.3.

Espectroscopia Mössbauer

As amostras foram caracterizadas por espectroscopia Mössbauer de ^{57}Fe . Os espectros Mössbauer foram coletados em geometria de transmissão, com um movimento senoidal da fonte. Para as medidas a baixa temperatura, o espectro foi obtido colocando a amostra em um criostato de ciclo fechado Montana, com temperatura variável de 3 a 300K. A fonte $^{57}\text{Co}:\text{Rh}$ foi mantida à temperatura ambiente em movimento de modo sinusoidal fora do criostato. Para o *fitting* das medidas foi usado o programa Normos® que ajusta através dos mínimos quadrados o espectro Mössbauer.

5 Resultados e Discussão

5.1. Microestrutura da amostra sintetizada sem combustível

Nesta seção será apresentado os resultados das análises microestruturais da amostra sintetizada sem combustível (AF0). De acordo com difratograma apresentado na Figura 5.1 a amostra AF0 corresponde a óxido de ferro, porém majoritariamente amorfo, com picos de difração de raios X de baixa intensidade. Como neste caso não ocorreu queima durante a reação, a síntese sem combustível não atingiu temperatura suficiente para ocorrer a combustão, deste modo a energia de ativação necessária para formar produtos cristalinos não foi suficiente. O produto desta síntese apresentou coloração marrom, característica da hematita.

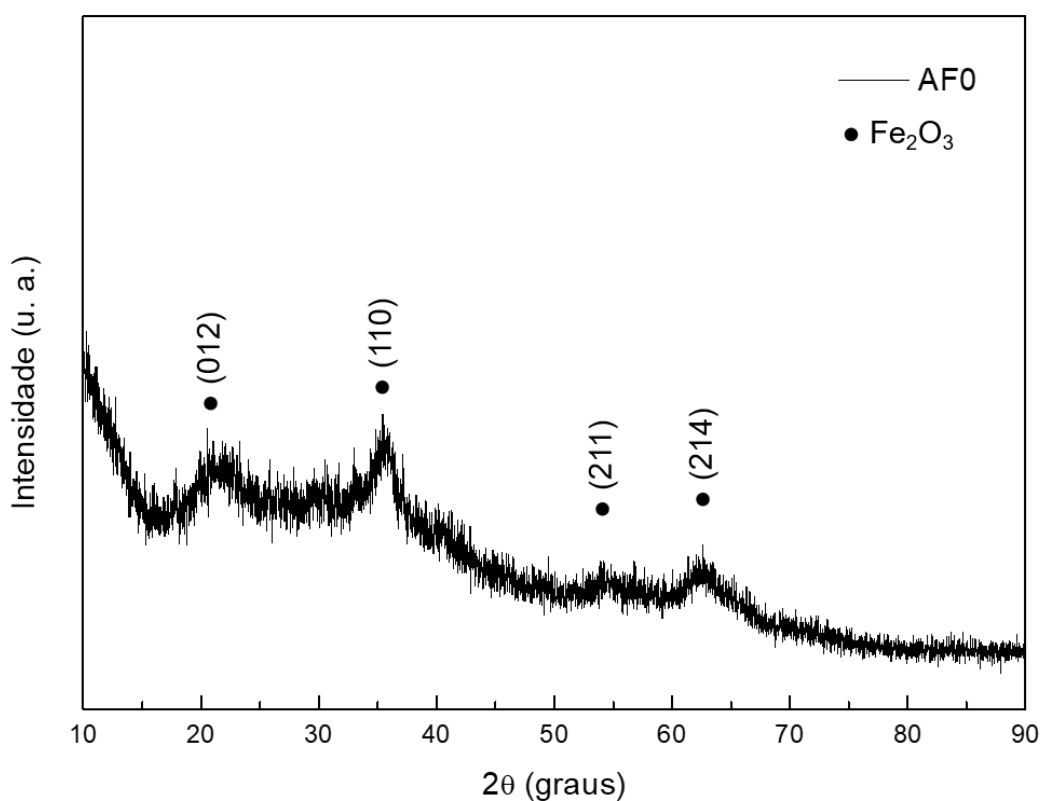


Figura 5.1 - Difratograma de Raio X da amostra AF0.

A morfologia da amostra AF0, obtida por MEV é apresentada na Figura 5.2. A amostra AF0 apresenta morfologia irregular com presença de aglomerados (Figura 5.2a). As Figuras 5.2b e 5.2d são imagens de elétrons secundários (SE, do inglês *secondary electrons*) e 5.2c e 5.2e c de elétrons retroespalhados (BSE, do inglês *backscattered electrons*) das áreas selecionadas em vermelho e azul, respectivamente na Figura 5.2a.

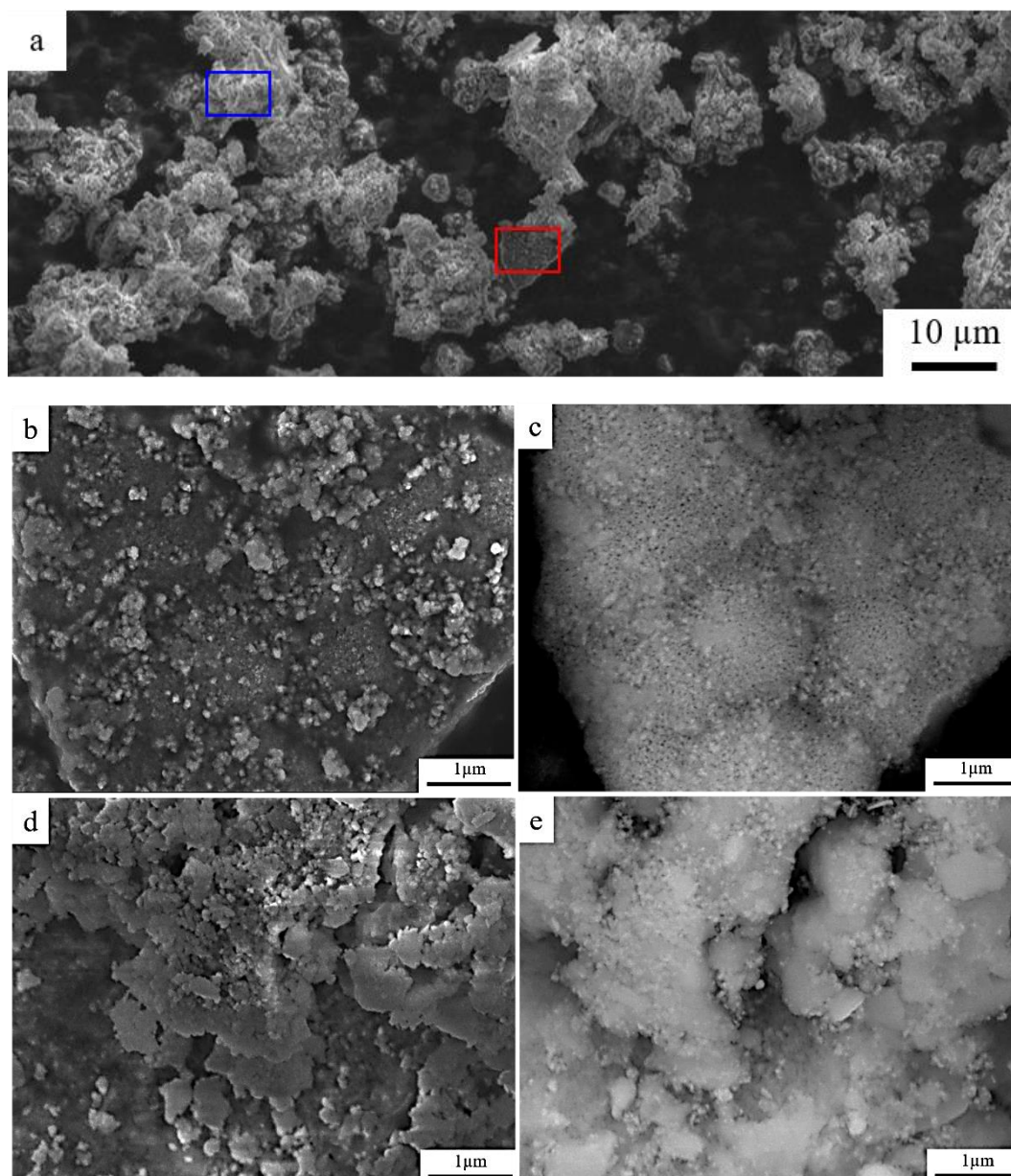


Figura 5.2 - Micrografias de MEV mostrando: a) Morfologia da amostra AF0 em baixo aumento. Micrografias por b) SE e c) BSE da área selecionada em vermelho em (a); e micrografia d) SE e e) BSE de área selecionada em azul em (a).

A amostra AF0 apresenta aglomerado amorfo, com partículas nanométricas de óxido de ferro Fe_2O_3 (identificados pelo difratograma da Figura 5.1 e por difração de elétrons na Figura 5.3). Uma caracterização morfológica mais detalhada da amostra AF0 foi obtida por MET, onde as micrografias nos modos campo claro (BF, do inglês *bright field*) e campo escuro (DF, do inglês *dark field*), respectivamente, são apresentadas na Figura 5.3.

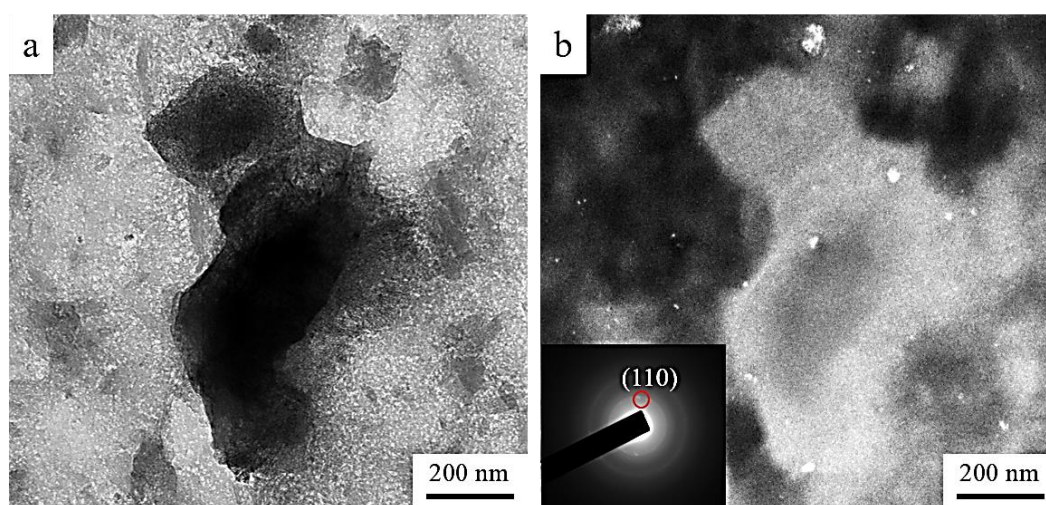


Figura 5.3 - a) Micrografia BF do MET da amostra AF0. b) Micrografia DF do MET e seu respectivo padrão de difração de elétrons da amostra AF0.

O *inset* na Figura 5.3b mostra o padrão de difração de elétrons para esta amostra que apresenta comportamento majoritariamente amorfo, pela quase ausência de *spots* definidos, exceto pelo *spot* destacado em vermelho que após indexado foi identificado o plano (110) da hematita, correspondente ao pico que aparece próximo a 35° no difratograma da Figura 5.1, conforme podem ser vistos em contraste claro na micrografia DF da Figura 5.3b em fração volumétrica muito baixa, associadas ao plano indexado no padrão de difração de elétrons.

Apesar das partículas cristalinas serem compostas apenas por hematita, a análise elementar por mapeamento de Espectroscopia de Dispersão de Energia de raio $-X$ (EDS, do inglês *Energy Dispersive x-ray Spectroscopy*) apresentado na Figura 5.4 mostra que o alumínio está presente na amostra, em uma fase amorfa.

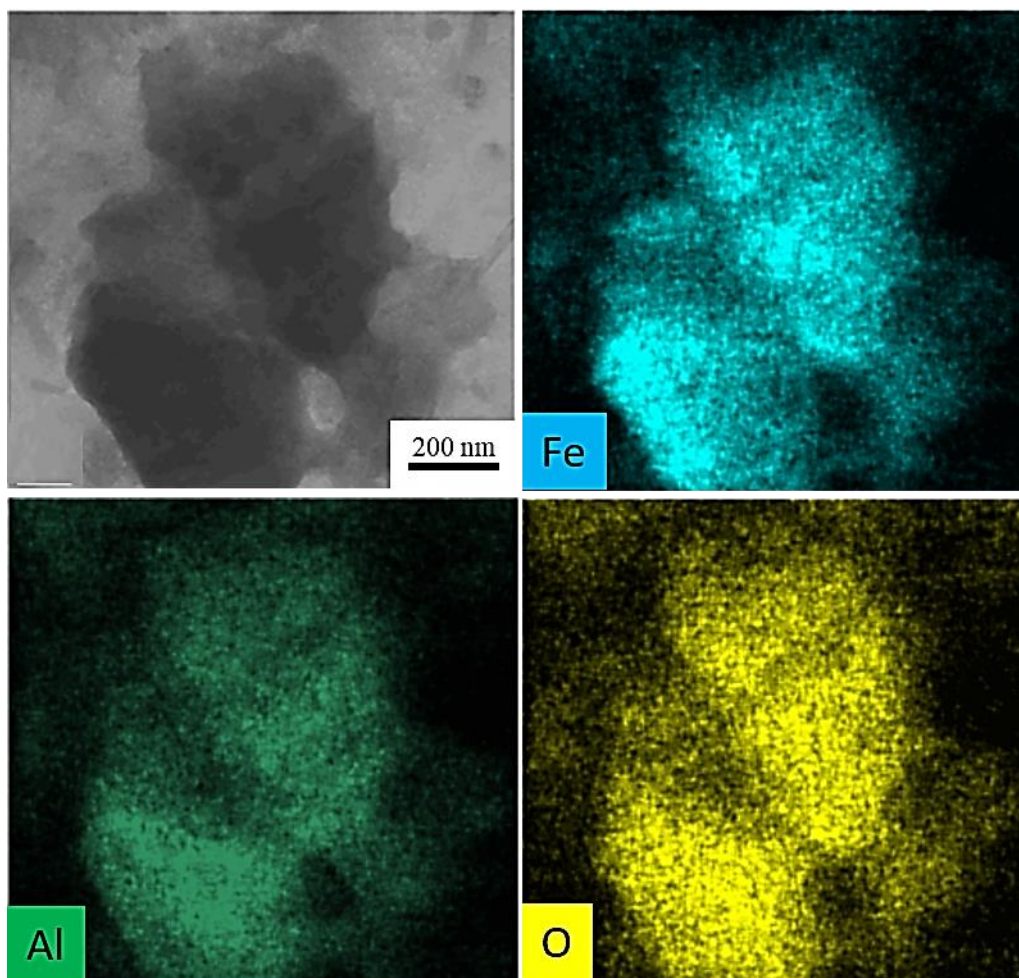


Figura 5.4 - Mapeamento elemental por EDS obtido no MET para a amostra AF0 identificando os elementos Ferro (ciano), Alumínio (verde) e Oxigênio (amarelo).

Pelas análises foi mostrado que a amostra sintetizada sem combustível não forma produto cristalino. Para que isto ocorra a inclusão de combustível na reação se faz necessária, espera-se que quando se usa um combustível em estequiometria adequada o produto da reação seja monofásico e cristalino, como mostrado na próxima seção onde são apresentados resultados da reação com a utilização de ureia e do ácido cítrico como combustível em diferentes quantidades.







5.2.

Influência do tipo e quantidade de combustível na microestrutura

Por se tratar de uma reação de combustão, espera-se que o combustível tenha um papel importante no processo, assim, análises sobre a influência do tipo e da quantidade de combustível na microestrutura dos produtos serão apresentadas nessa

seção. A Tabela 5.1 apresenta algumas características termodinâmicas analisadas durante as reações.

Tabela 5.1 - Características das sínteses medidas durante os processos.

Amostra	Temperatura de início da reação* (ignição)	Temperatura da chama*	Tempo de chama^{..}	Cor do pó resultante
AFU Estequiometria ideal Ureia	384°C	1017 °C	21,02s	
AFU- Deficiência de Ureia	402 °C	973 °C	35,34 s	
AFU+ Excesso de Ureia	353,8 °C	1019,7 °C	29,04s	
AFA Estequiometria ideal Ácido	435,6 °C	898,9 °C	42,37s	
AFA- Deficiência de Ácido	487,3 °C	839,1 °C	50,43s	
AFA+ Excesso de Ácido	447,4 °C	903,8 °C	48,18s	

*Medidas realizadas com um pirômetro óptico;

^{..} Medida realizada com cronômetro digital.

Os dados apresentados na Tabela 5.1 evidenciam a diferença tanto de temperatura quanto de tempo para as reações. Como na síntese da amostra AF0 não houve combustão não foi possível medir os dados correspondentes ao processo. Nas amostras sintetizadas com ureia (AFU, AFU- e AFU+) houve queima completa e os dados obtidos possuem valores semelhantes. Pode-se observar que o maior tempo de chama foi obtido na amostra AFU- enquanto a maior temperatura de chama corresponde a amostra AFU+.

5.2.1. Ureia

Os difratogramas de raio X das amostras referentes a síntese utilizando ureia como combustível são apresentados na Figura 5.5. Para a síntese da amostra AFU foi utilizado a relação combustível-oxidante ideal, conforme valores mostrados na

Tabela 4.2, e mostrou tratar-se de um produto monofásico identificado pela ficha JCPDF 01-089-1685 como o espinélio FeAl_2O_4 . O pó resultante possui cor preta, característica deste material, como mostrado na Tabela 5.1. A amostra apresenta no difratograma, em verde, na Figura 5.5a, picos bem definidos indicando que o material tem cristalinidade acentuada.

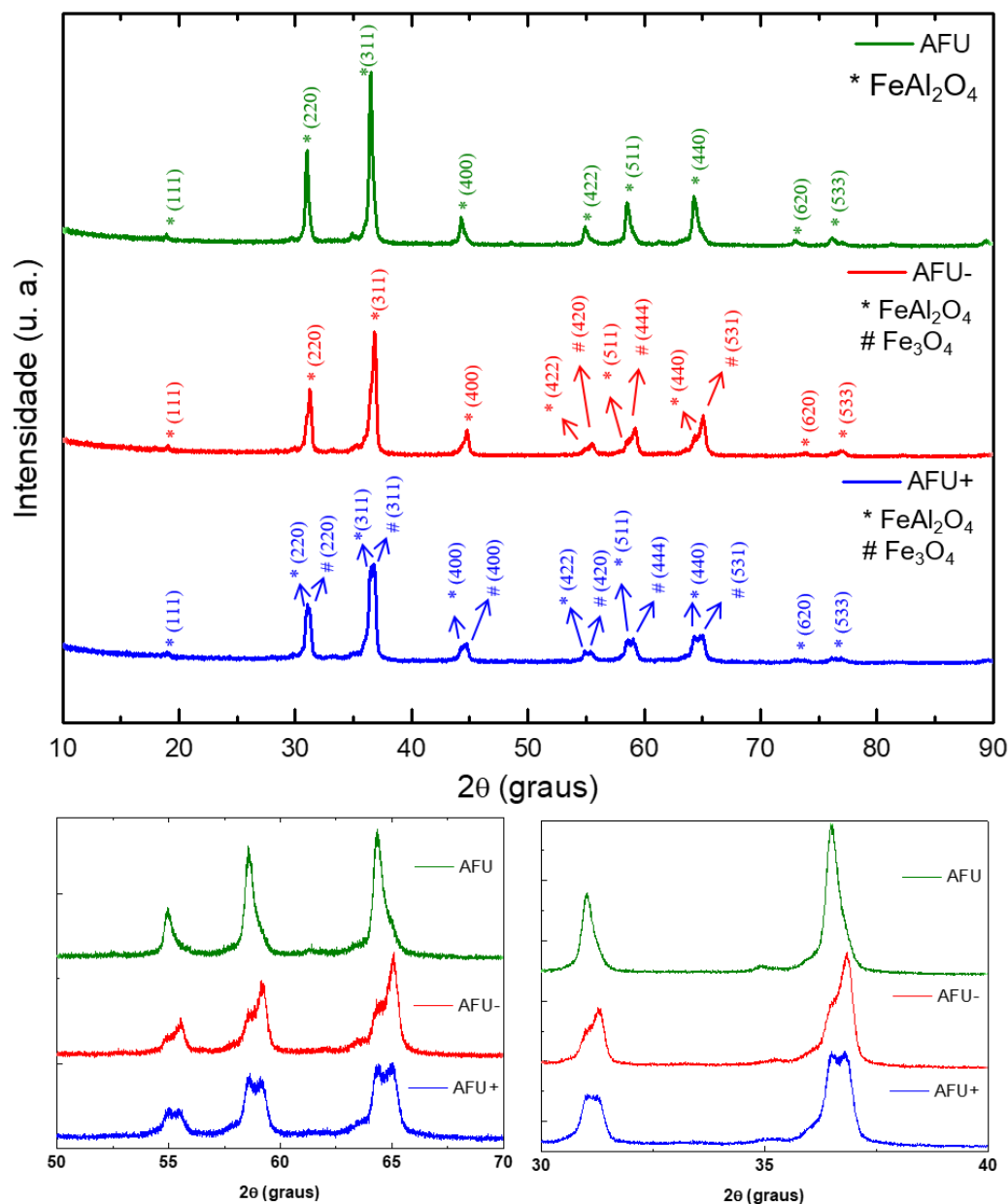


Figura 5.5 – a) Difratogramas de Raio X das amostras AFU (relação estequiométrica ideal, em verde), AFU- (10% de ureia abaixo do ideal, em vermelho) e AFU+ (10% de ureia acima do ideal, em azul); b) Difratograma de Raio-X com destaque para a região de 30° a 40° retirado de (a). c) Difratograma de Raio-X com destaque para a região de 50° a 70° retirado de (a).

Além da estequiometria ideal de ureia, foi analisado como a quantidade do mesmo influencia na formação de produtos da reação. Na amostra sintetizada com quantidade de ureia abaixo do ideal (AFU-) o difratograma correspondente, em vermelho na Figura 5.5a, mostra um sistema bifásico composto por uma estrutura do tipo espinélio de FeAl_2O_4 identificada pela ficha JCPDF 01-089-1685 e, pela duplicidade dos picos, a fase de Fe_3O_4 , magnetita, que também possui estrutura de espinélio e foi identificado pela ficha JCPDF 01-074-1909 com parâmetro de rede $a = 8,3900 \text{ \AA}$. Os planos da fase Fe_3O_4 podem ser melhor evidenciados pelos difratogramas apresentados nas Figuras 5.5b e 5.5c. Nesta reação também houve queima completa, no entanto, em comparação com a amostra AFU, apresenta tempo e temperatura de chama menores conforme mostrado na Tabela 5.1. Esse fator pode tornar o meio reacional propício a formação de fases secundárias.

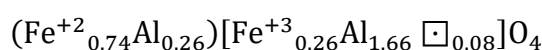
Na reação com quantidade de ureia acima do ideal, analisada nas mesmas condições que as anteriores e apresentado em azul na Figura 5.5a, pode-se observar comportamento de um sistema bifásico, neste caso composto por FeAl_2O_4 e por Fe_3O_4 , identificados pelas fichas JCPDF 01-089-1685 e JCPDF 01-074-1909, respectivamente. Com intuito de melhor visualização dos planos da fase Fe_3O_4 nas Figuras 5.5b e 5.5c é possível enxergar que cada pico do difratograma é duplicado. Para esta reação também foi observada queima completa com temperatura de chama maior em relação as outras como mostra os dados da Tabela 5.1, que pode ser explicado pela maior quantidade de combustível presente na solução.

O refinamento de Rietveld das amostras sintetizadas com ureia foi realizado no software TOPAS e considerou as posições dos átomos de oxigênio totalmente ocupadas e um grupo espacial inicial $\text{Fd}3\text{m}$. O parâmetro posicional para o oxigênio neste sistema é $0,2948\text{\AA}$, abaixo dos valores usuais para estruturas de espinélio de cerca de $0,375\text{\AA}$ [111]. Também foram calculados os parâmetros de inversão dessas amostras, dentre outros parâmetros apresentados na Tabela 5.2. O parâmetro de inversão (i), na fórmula geral do espinélio $(\text{A}_{1-i}\text{B}_i)[\text{A}_i\text{B}_{2-i}]\text{O}_4$, indica um espinélio misto, como já mostrado na tabela 3.1. Este parâmetro indica o grau de ocupação de Fe^{+3} nas posições octaédricas, originalmente ocupadas por Al^{+3} no espinélio normal.

Tabela 5.2 – Dados do refinamento Rietveld das amostras produzidas com ureia.

Amostra	GOF	Fases (massa %)	Parâmetro de rede (nm)	Tamanho do cristalito	Parâmetro de inversão
AFU	1,75	FeAl ₂ O ₄ (100%)	a = 8,1770	96 nm	0,26
		FeAl ₂ O ₄ (91,14 %)	a = 8,1694	80 nm	0,29
AFU-	1,47	Fe ₃ O ₄ (8,86%)	a = 8,3941	87nm	
		FeAl ₂ O ₄ (85,70 %)	a = 8,1793	80 nm	0,10
AFU+	1,71	Fe ₃ O ₄ (14,30%)	a = 8,3941	87nm	

Considerando o surgimento de vacâncias (representadas por □) para equilibrar a carga total na célula unitária [48], a fórmula geral encontrada para a amostra AFU é:



Outro ponto importante a ressaltar, a elevação da temperatura e a presença do oxigênio da atmosfera tende a favorecer facilmente a mudança no estado de oxidação dos íons de ferro de +2 (desejado) para +3. Os íons de Fe⁺² e Fe⁺³, de acordo com a Tabela 3.2, possuem energia preferencial para ocuparem tanto os sítios tetraédricos quanto os octaédricos. Então pode-se inferir que durante a síntese o oxigênio atmosférico necessário para que ocorra a combustão provoca a mudança do Fe⁺² para Fe⁺³, causando um excesso de íons de Fe⁺³ os quais migram para fora da rede cristalina do espinélio, e segregam formando a fase magnetita (Fe₃O₄).

A performance da reação depende principalmente da energia liberada pela combustão e da quantidade de gases liberados na reação. Desta forma a ureia é um combustível eficiente para esta síntese, pois fornece energia necessária para que ocorra a ignição e formação de produtos monofásicos com alto grau de cristalinidade. Relatos na literatura mostram que combustíveis nitrogenados

apresentam uma maior eficiência na síntese para a formação de produtos cristalinos [49] [81] [88].

Para evidenciar essa maior eficiência, foram realizadas caracterizações morfológicas a partir de técnicas de microscopia eletrônica.

A morfologia da amostra AFU é mostrada na Figura 5.6 e apresenta morfologia irregular em forma de placas, com tamanhos de partículas variados como mostra a Figura 5.6a. As Figuras 5.6b e 5.6c são imagens SE e BSE de área selecionada em vermelho na Figura 5.6a obtidas por MEV. Nestas imagens evidencia-se que AFU possui grãos equiaxiais com tamanho médio de 153 nm obtido pelo método do intercepto linear também conhecido como método *Heyn* (seção 4.1.2.1.2.1). As Figuras 5.6c e 5.6d são imagens de SE e BSE de área selecionada em azul na Figura 5. 6a. Ambas as áreas não apresentam diferença em contraste de número atômico nas partículas, Figuras 5.6c e 5.6e, indicando que não há diferença composicional para esta amostra corroborando com o difratograma de raio-X correspondente a AFU, em verde, apresentado na Figura 5. 1a.

A caracterização morfológica mais detalhada de AFU obtida por MET é apresentada na Figura 5.7 com micrografia *multibeam*, mostrando a morfologia da amostra AFU. A micrografia BF, Figura 5.7b, retirada da área selecionada pela área em vermelho da Figura 5.7a exibe os grãos cristalizados. Após a indexação do seu respectivo padrão de difração de elétrons foi possível os planos (311), (400) e (440) corresponde ao FeAl_2O_4 , corroborando com o difratograma correspondente a esta amostra da Figura 5.1a e mostrando para esta região um material cristalino e sem a presença de outras fases. Este material possui estrutura cúbica de face centrada, CFC, com parâmetro de rede $a = 8,1839 \text{ \AA}$, de acordo com a ficha JCPDF 01-089-1685, mesma utilizada na caracterização por DRX. Na micrografia DF (Figura 5.7c), vemos a reflexão dos grãos, em contraste claro, associadas aos *spots* destacados no padrão de difração com o círculo vermelho. Também observa-se alguns pontos com franjas de moiré.

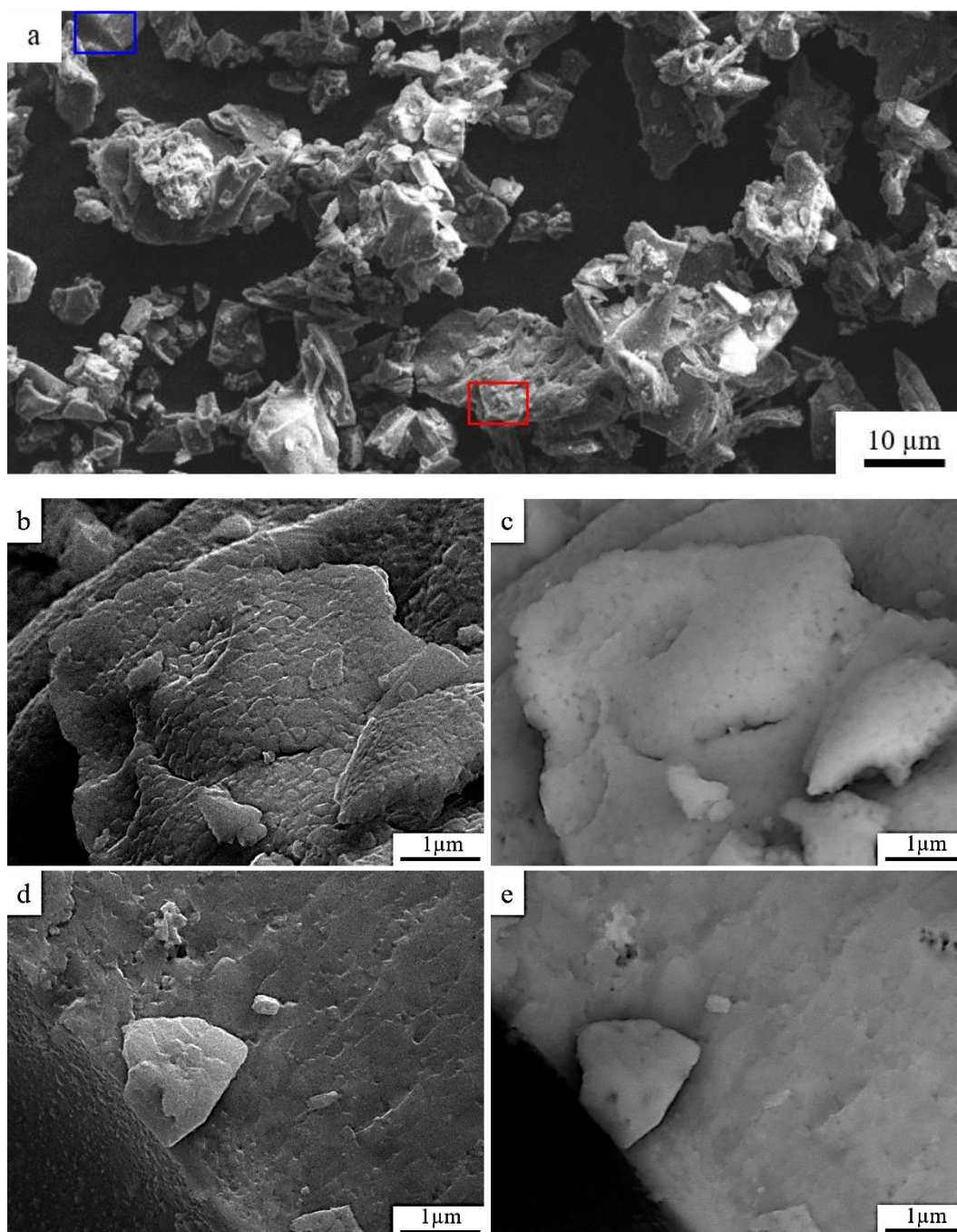


Figura 5.6 - Micrografias de MEV mostrando: a) Morfologia da amostra AFU em baixo aumento. Micrografias por b) SE e c) BSE da área em vermelho em (a); e micrografia d) SE e e) BSE de área selecionada em azul em (a).

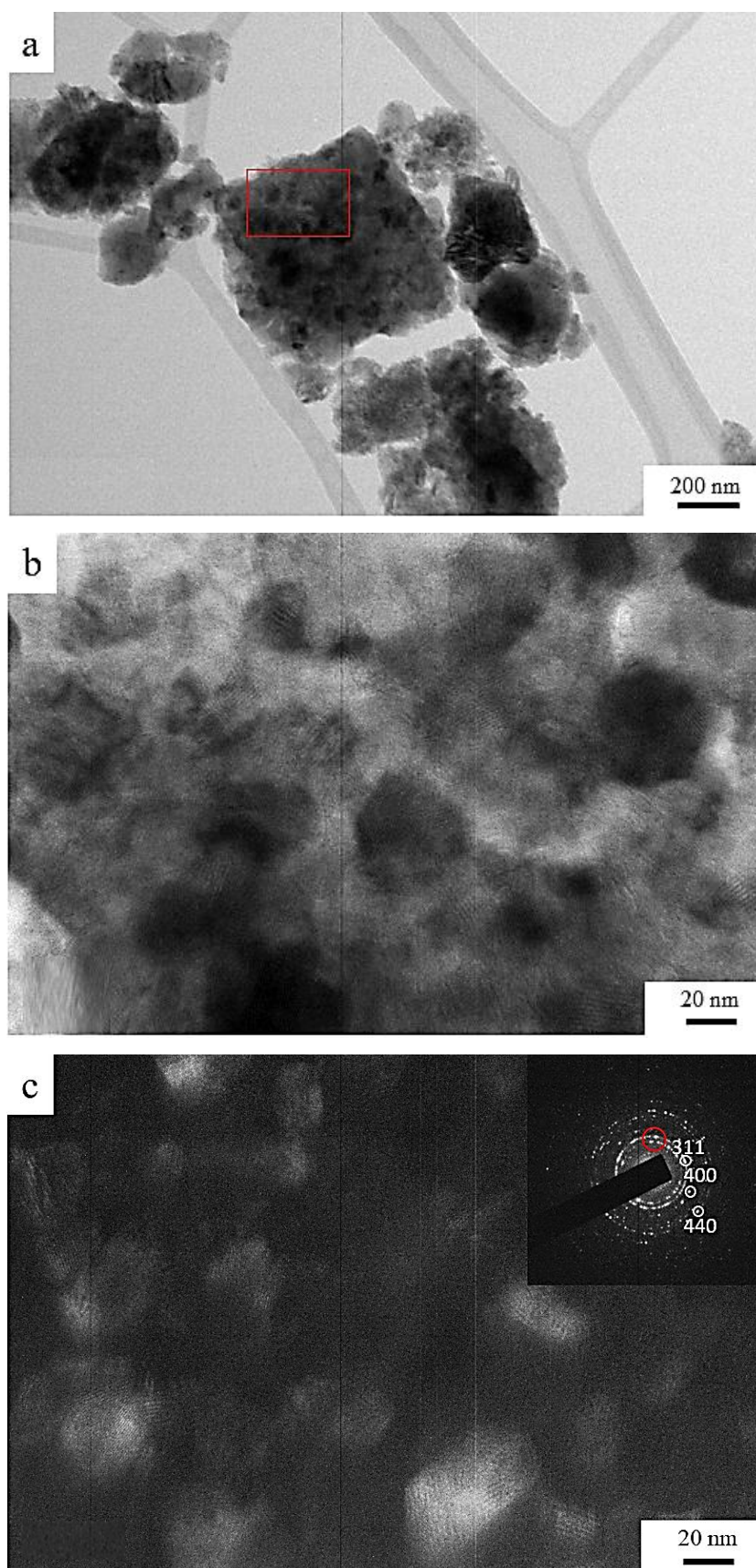


Figura 5.7 - (a) Micrografia de MET multibeam da amostra AFU. (b) Micrografia BF no MET da área em vermelho em (a). (c) Micrografia DF no MET da área em vermelho.

Para melhor investigação desta fase foram obtidas imagens de MET no modo varredura, STEM, e são mostradas na Figura 5.8 e apresenta grãos cristalinos. A micrografia DF (Figura 5.8b) não evidencia diferença de contraste de número atômico indicando fase única.

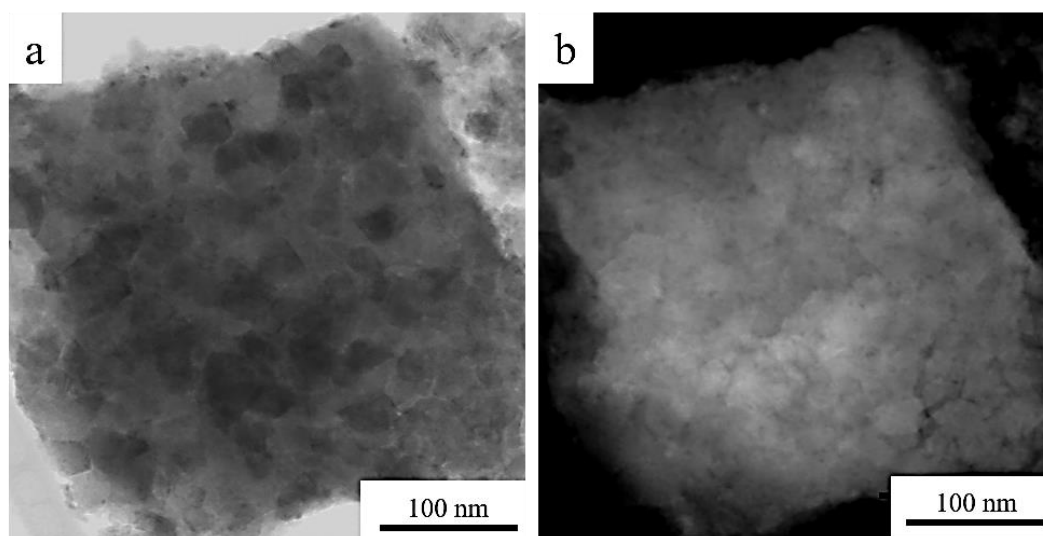


Figura 5.8 -(a) Micrografia BF no modo STEM da amostra AFU. (b) Micrografia DF no modo STEM da amostra AFU.

O mapeamento elementar por EDS apresentado na Figura 5.9 corrobora com os resultados apresentados. A análise elementar de AFU mostra que estão presentes nesta amostra apenas alumínio (em verde), o ferro (em ciano) e o oxigênio (em amarelo).

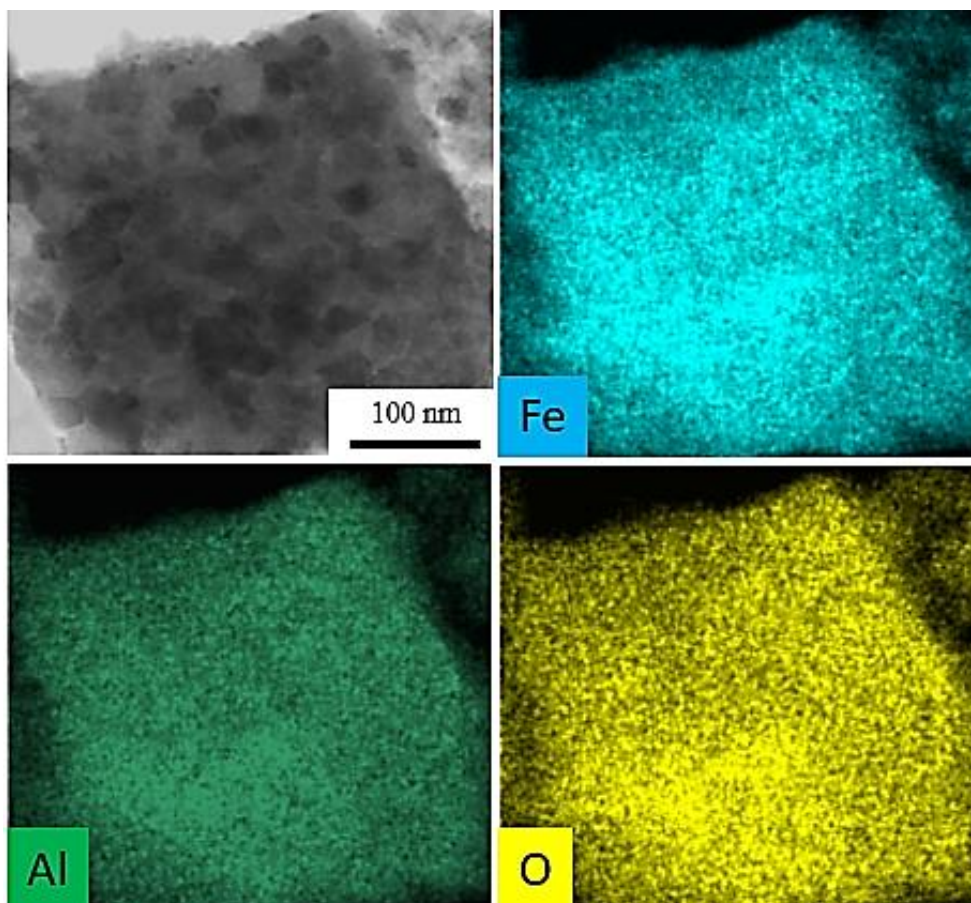


Figura 5.9 - Mapeamento elemental por EDS obtido no modo STEM para a amostra AFU identificando os elementos Ferro (ciano), Alumínio (verde) e Oxigênio (amarelo).

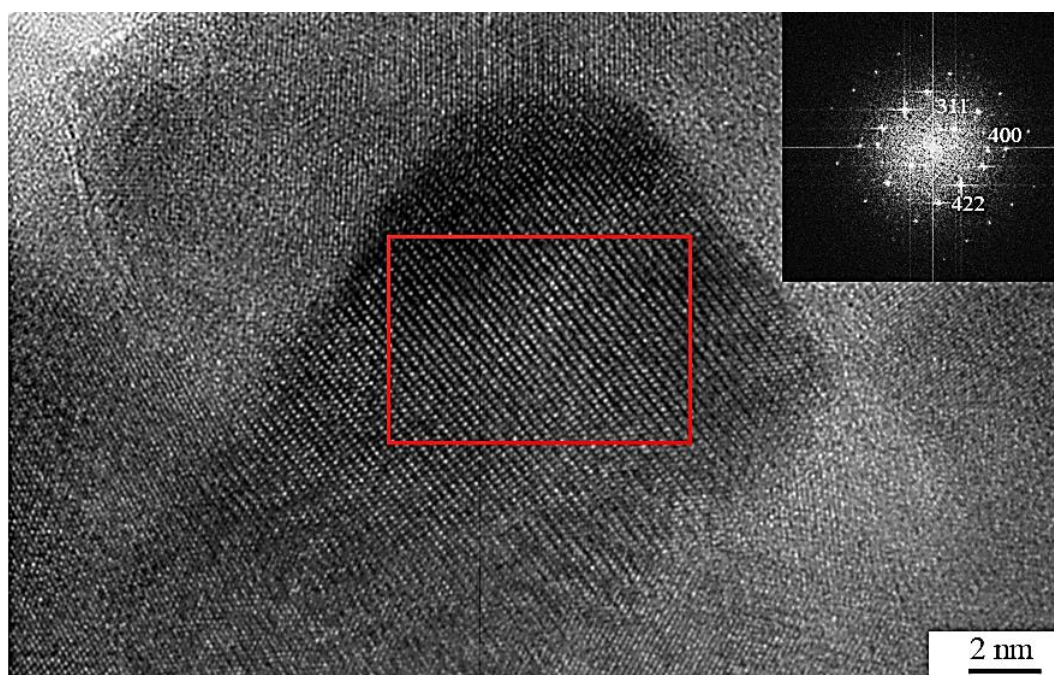


Figura 5.10 - Micrografia HRTEM e sua respectiva imagem FFT da região indicada pelo quadrado vermelho da amostra AFU.

Com o intuito de corroborar com a indexação da figura de difração, foi realizada uma transformada de Fourier (FFT, do inglês *Fast Fourier Transform*) na imagem de HRTEM que é apresentada na Figura 5.10. Na região demarcada pelo quadrado vermelho, foi possível indexar os planos (311), (400) e (422) da fase FeAl_2O_4 com distâncias interplanares de 0.246 nm, 0.204 nm e 0.167 nm respectivamente, de acordo com a ficha, confirmando portanto com o que é apresentado no padrão indexado da Figura 5.7c.

A caracterização morfológica obtida por MEV para AFU- é mostrada na Figura 5.11 e apresenta morfologia irregular também em forma de placas, semelhante a amostra AFU, com tamanhos de partículas variados como mostra a Figura 5.11a. As Figuras 5.11b e 5.11c são imagens SE e BSE de área selecionada em vermelho na Figura 5.11a obtidas por MEV. Nestas imagens vemos que AFU- também apresenta grão equiaxiais com tamanho médio de 134 nm obtido pelo método do intercepto linear. As Figuras 5.11d e 5.10e são imagens de SE e BSE de área selecionada em azul na Figura 5.11a. Pelas Figuras 5.11c e 5.11e evidenciando que ambas as áreas apresentam diferença de contraste de número atômico nas partículas indicando que há diferença composicional para esta amostra, confirmando o que está descrito no difratograma correspondente, em vermelho, apresentado na Figura 5.5a.

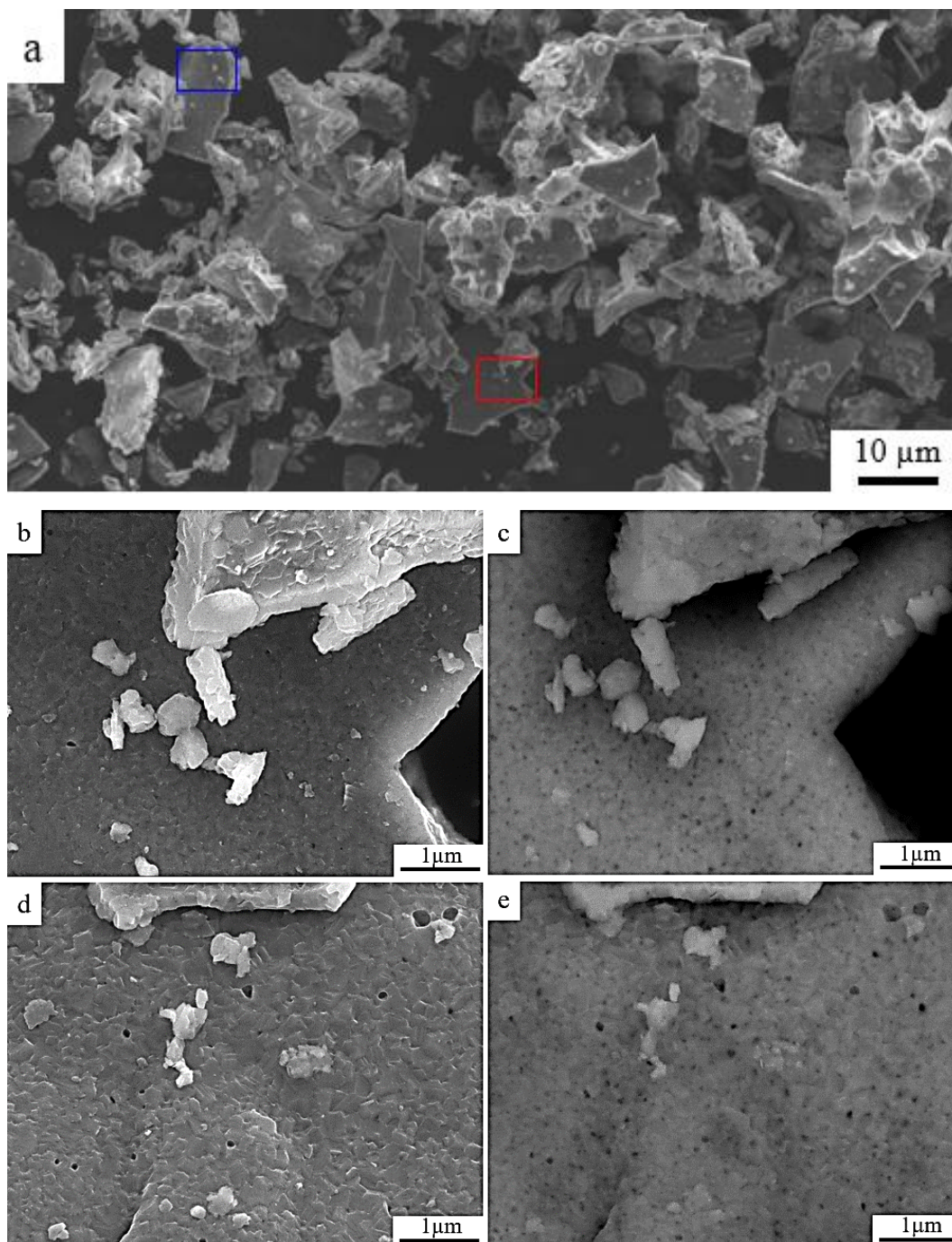


Figura 5.11 - Micrografias de MEV mostrando: a) Morfologia da amostra AFU- em baixo aumento. Micrografias por b) SE e c) BSE da área em vermelho em (a); e micrografia d) SE e e) BSE de área selecionada em azul em (a).

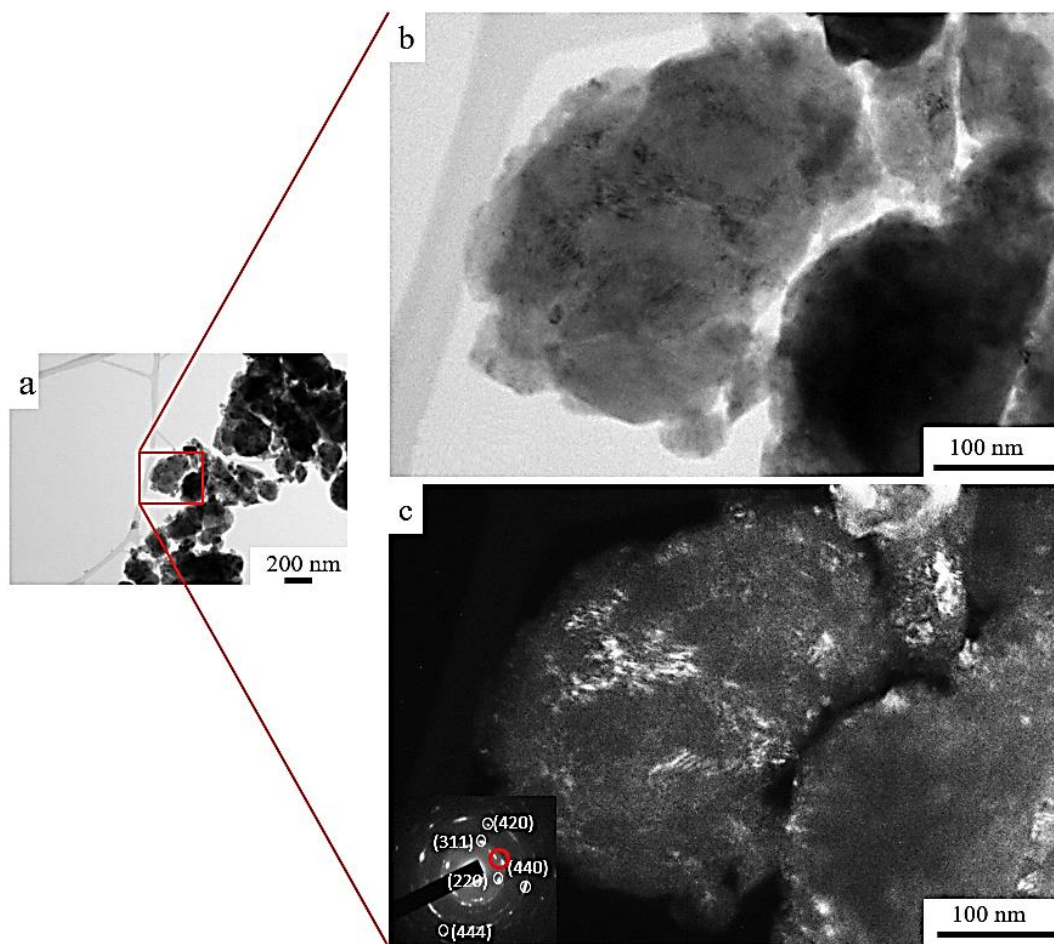


Figura 5.12 - a) Micrografia de MET multibeam da amostra AFU-. b) Micrografia BF no MET da região destacada em vermelho em (a). c) Micrografia DF no MET da região destacada em vermelho em (a) e seu respectivo padrão de difração de elétrons. O círculo vermelho no padrão de difração indica os spots selecionados para obter a respectiva imagem BF.

A caracterização morfológica mais detalhada de AFU- obtida por MET é apresentada na Figura 5.12. A Figura 5.12b mostra uma micrografia BF da área destacada na Figura 5.12a. A micrografia DF (Figura 5.12c) apresenta alguns planos refletidos de AFU- que após a indexação do padrão de difração de elétrons foram identificado os planos (331), (220) e (440) referente ao espinélio FeAl_2O_4 , e os planos (444) e (420) referente ao Fe_3O_4 , corroborando assim com o difratograma correspondente para esta amostra apresentado em vermelho na Figura 5.5a. Para melhor entendimento, imagens no modo STEM foram obtidas e são apresentadas na Figura 5.13

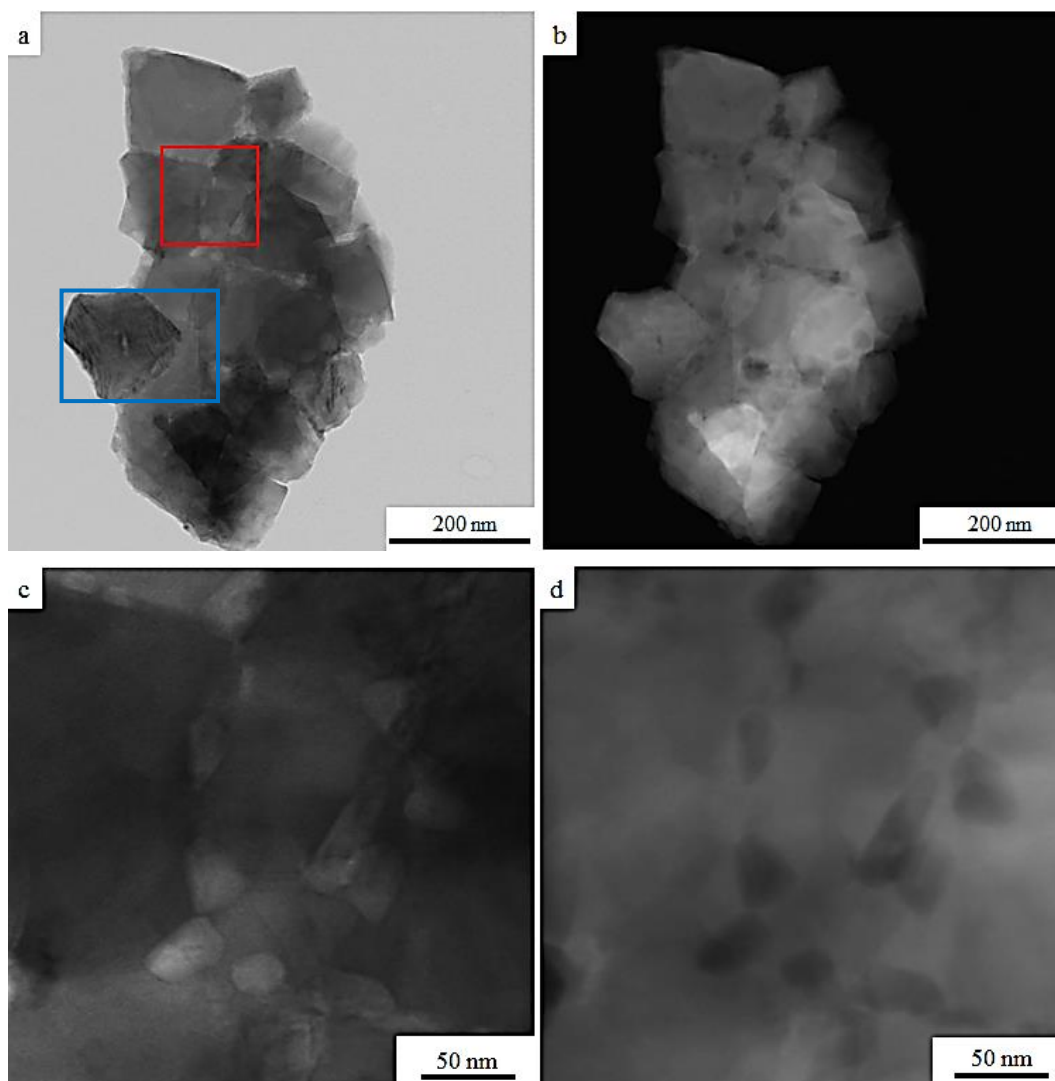


Figura 5.13 - Micrografias no modo STEM da amostra AFU- mostrando: a) BF de uma partícula. b) DF de uma partícula. c) BF da região destacada em vermelho em (a). d) DF da região destacada em (a).

A micrografia BF, Figura 5.13a, obtida pelo modo STEM mostra um aglomerado de grãos cristalinos com tamanhos entre 150nm e 25nm (Figura 5.13c). A micrografia DF, Figura 5.13b, apresenta diferença de contraste indicando que esta amostra é bifásica comprovado pela Figura 5.13d confirmando assim o que é apresentado nas Figuras 5.5a, 5.11c e 5.11e. Micrografias do grão destacado em azul na Figura 5.13c são apresentadas na Figura 5.14.

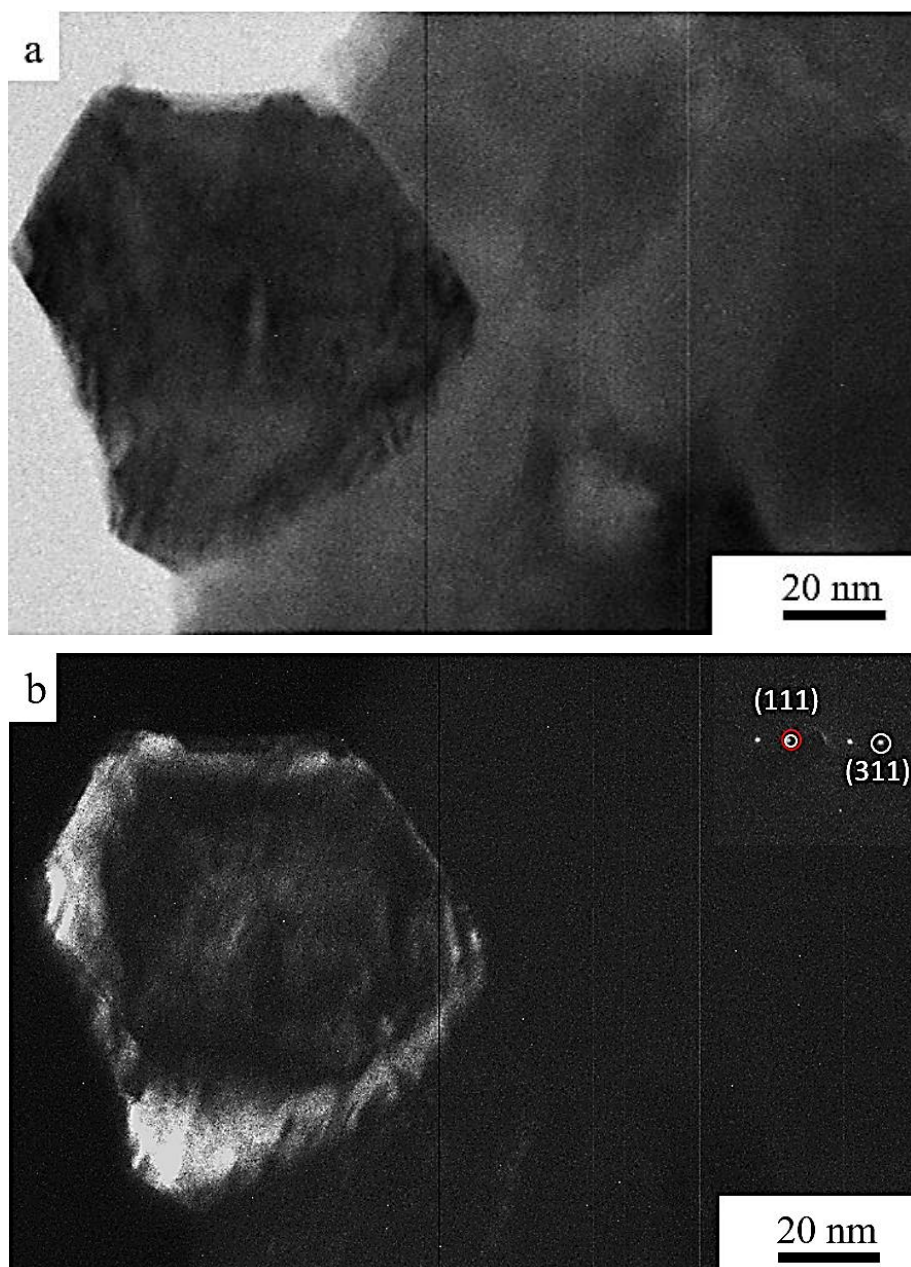


Figura 5.14 - Micrografias de MET mostrando um grão de AFU- em: a) BF. (b) DF e seu respectivo padrão de difração de elétrons. O círculo vermelho no padrão de difração indica o spot selecionado para obter a respectiva imagem DF.

A micrografia DF, Figura 5.14b, apresenta um grão com o plano (111) refletido, destacado em vermelho do padrão de difração de elétrons onde após a indexação foram identificados os planos (111) e (311) referente à fase de FeAl_2O_4 .

O mapeamento elementar por EDS apresentado na Figura 5.15 corrobora com o apresentado até aqui para esta amostra. A análise elementar de AFU- mostra que

estão presentes nesta amostra apenas alumínio (em verde), o ferro (em ciano) e o oxigênio (em amarelo).

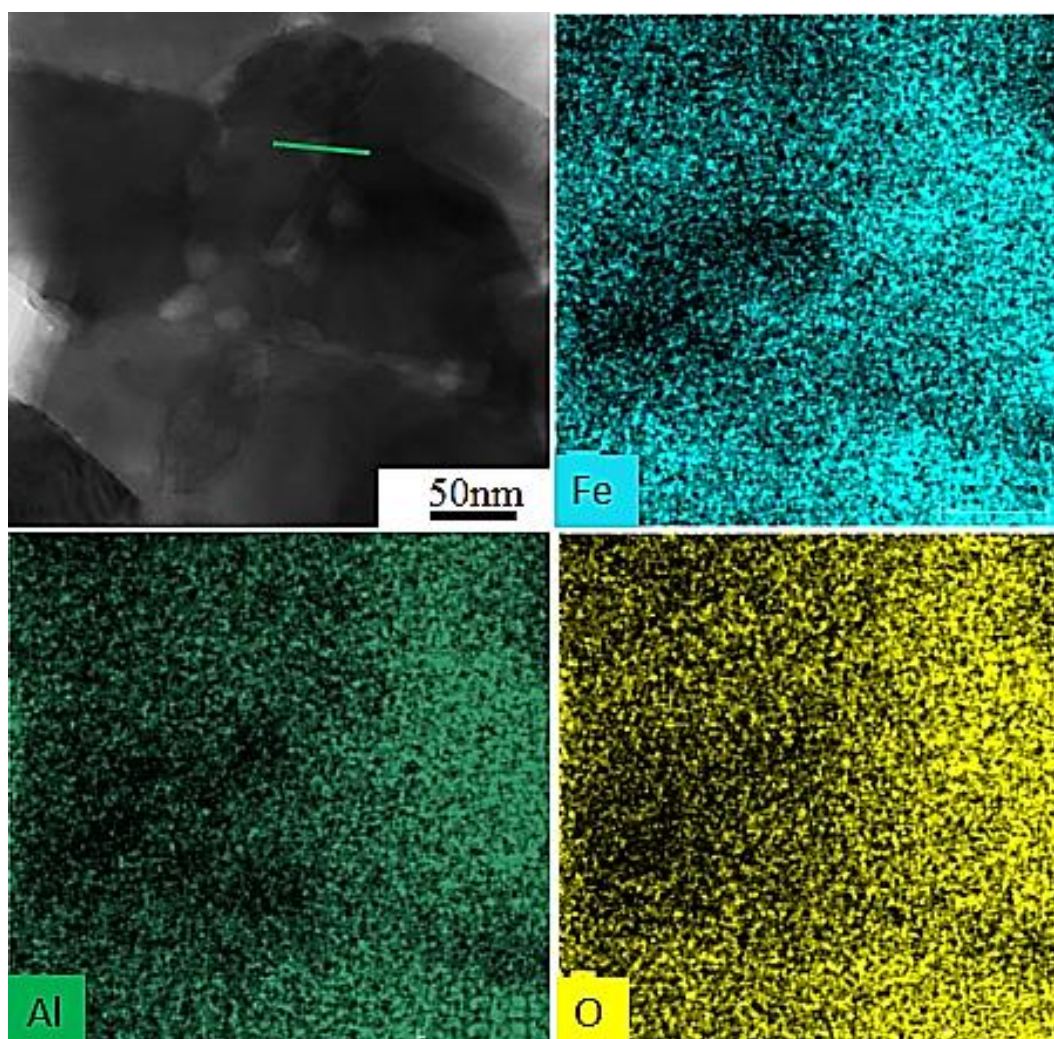


Figura 5.15 - Mapeamento elementar por EDS obtido no modo STEM para a amostra AFU-identificando os elementos Ferro (ciano), Alumínio (verde) e Oxigênio (amarelo).

A varredura em linha apresentado na Figura 5.16 foi feita para descartar a possibilidade de buracos, sendo que, os mesmos poderiam também apresentar diferença de contraste em medidas de BSE, como nas Figuras 5.13b e 5.13d. O perfil composicional é o mesmo apresentado pelo mapeamento elementar e, como indicado pela seta na Figura 5.16, há um aumento na quantidade de ferro (ciano), enquanto há uma leve diminuição na quantidade de alumínio (verde), indicando a presença de um grão de magnetita nesta região.

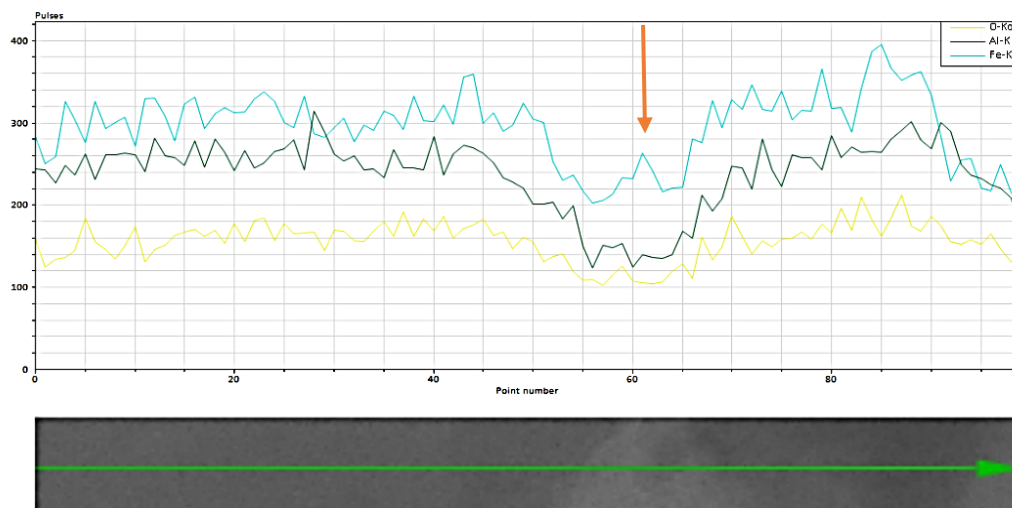


Figura 5.16 - Varredura em linha por EDS obtido no modo MET de linha identificada na Figura 5.14 para a amostra AFU- identificando os elementos Ferro (ciano), Alumínio (verde) e Oxigênio (amarelo).

A imagem de HRTEM da amostra AFU- apresentada na Figura 5.17, feita com o intuito de corroborar com a indexação da figura de difração de elétrons. Após indexar a imagem de FFT foram identificado os planos (220) e (422) da fase FeAl_2O_4 com distâncias interplanares de 0,289 nm e 0.167 nm respectivamente, confirmando portanto com o padrão indexado da Figura 5.12c.

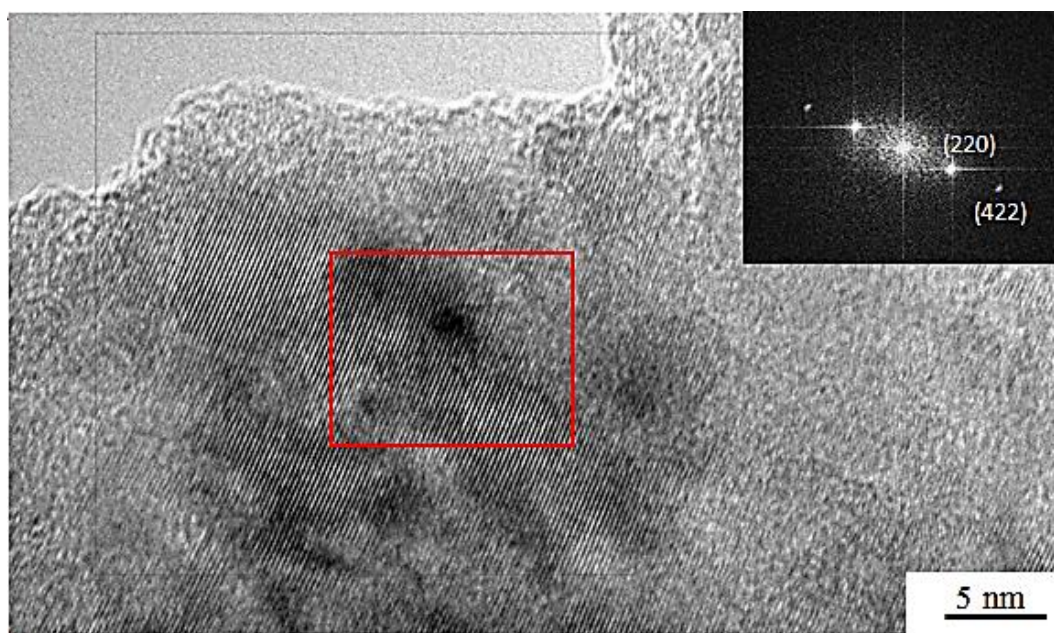


Figura 5.17 - Micrografia HRTEM e sua respectiva imagem FFT da região indicada pelo quadrado vermelho da amostra AFU-.

A amostra AFU+ também apresenta morfologia irregular em forma de placas, como apresentada na Figura 5.18, semelhante as demais amostras discutidas nesta seção, com tamanhos de partículas variados evidenciado na Figura 5.18a. Nas Figuras 5.18b e 5.18c são apresentadas micrografias de SE e BSE de área selecionada em vermelho na Figura 5.18a. AFU+ também apresenta grãos equiaxiais, com tamanho médio de 111 nm obtido pelo método do intercepto linear. As Figuras 5.18d e 5.18e são imagens de SE e BSE de área selecionada em azul na Figura 5.18a. Na amostra AFU+ assim como na amostra AFU- ambas as áreas apresentam diferença de contraste de número atômico nas partículas, Figuras 5.18c e 5.18e, indicando que há diferença composicional como descrito no difratograma correspondente, em azul, na Figura 5.5a.

A caracterização morfológica detalhada para AFU+ obtida por MET é apresentada na Figura 5.19. A micrografia BF de uma partícula da amostra AFU+ mostrando que nos contornos de grãos aparecem fases secundárias, na área destacada em vermelho nesta figura foram obtidas imagens no modo STEM apresentadas na Figura 5.20. A Figura 5.19b exibe grão refletidos, com contraste claro, associadas aos *spots* destacado pelo círculo vermelho no padrão de difração de elétrons que após a sua indexação foram identificados os planos (311), (220) e (400) corresponde ao FeAl_2O_4 , e os planos (444) e (531) corresponde a Fe_3O_4 corroborando com o difratograma apresentado na Figura 5.5a, em verde, correspondente a amostra AFU+.

A micrografia BF, Figura 5.20a, apresenta grãos cristalinos com presença de uma fase secundária de grãos nanométricos nos seus contornos, melhor evidenciado pelo aumento de área selecionada na Figura 5.20a apresentado na Figura 5.20c e confirmando o que é apresentado na Figura 5.5a, difratograma verde, e com o que é exposto nas Figuras 5.18c e 5.18e, micrografias BSE. A Figura 5.21 mostra o mapeamento elementar feito por EDS na área selecionada na Figura 5.20a com o intuito de identificar os elementos presentes.

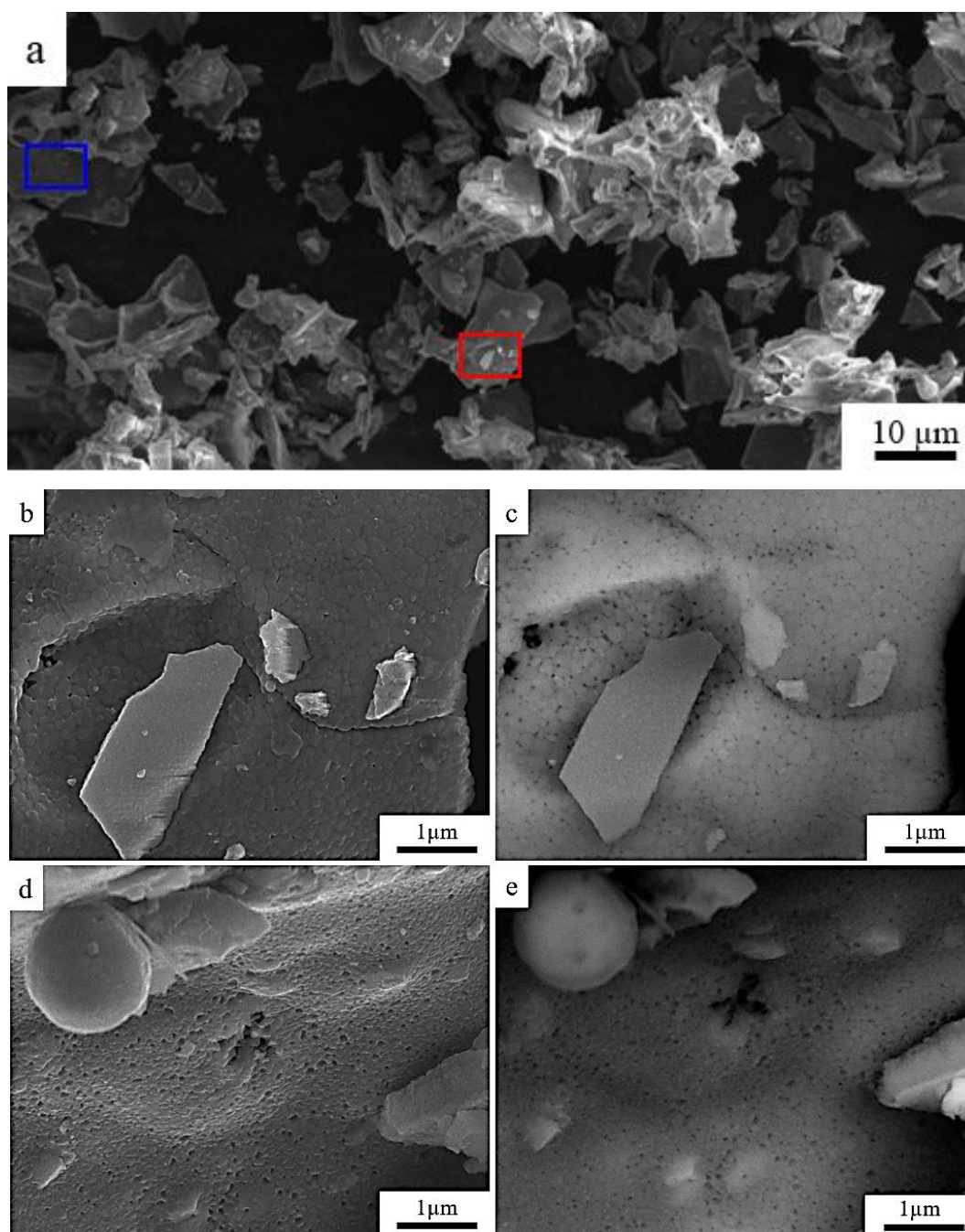


Figura 5.18 - Micrografias de MEV mostrando: a) Morfologia da amostra AFU+ em baixo aumento. b) e c) Micrografias SE e BSE de área selecionada em vermelho em (a). d) e) Micrografia SE e BSE de área selecionada em azul em (a).

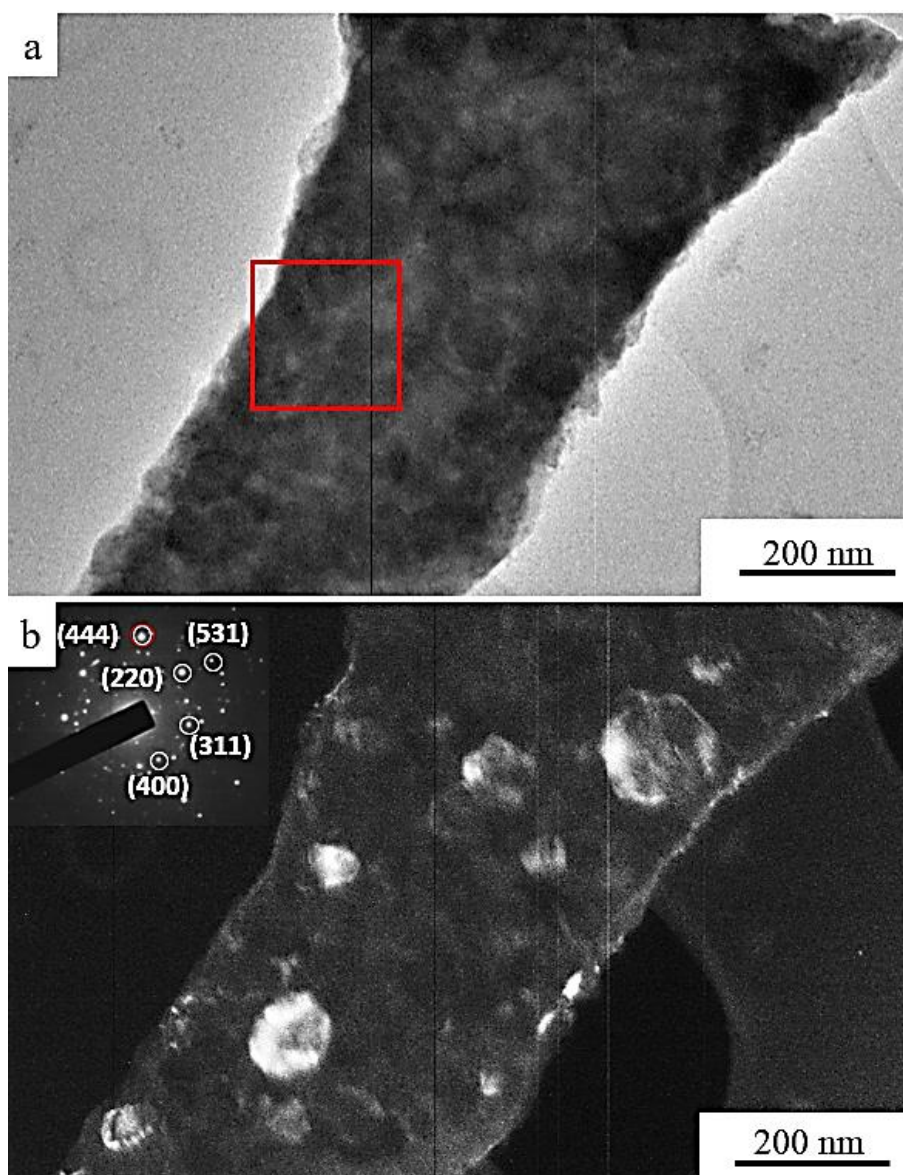


Figura 5.19 - (a) Micrografias de MET da amostra AFU+ mostrando: a) Micrografia BF de uma partícula de AFU+. b) Micrografia DF e seu respectivo padrão de difração de elétrons da mesma partícula. O círculo vermelho no padrão de difração indica os spots selecionados para obter a respectiva DF.

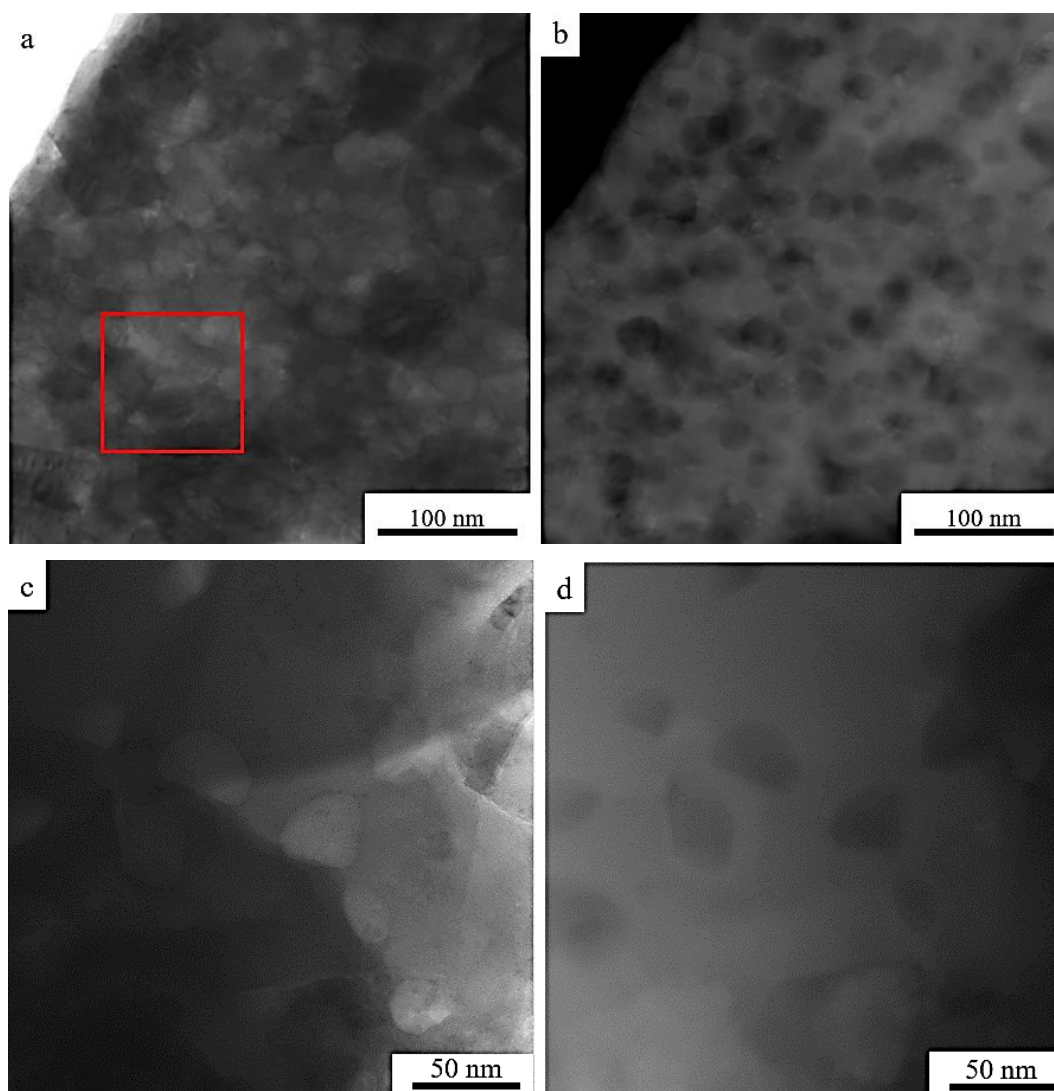


Figura 5.20 - Micrografias no modo STEM da amostra AFU+ de área selecionada na Figura 5.18a mostrando: a) BF. b) DF. c) BF da área destacada em vermelho em (a). d) DF da área destacada em vermelho em (a).

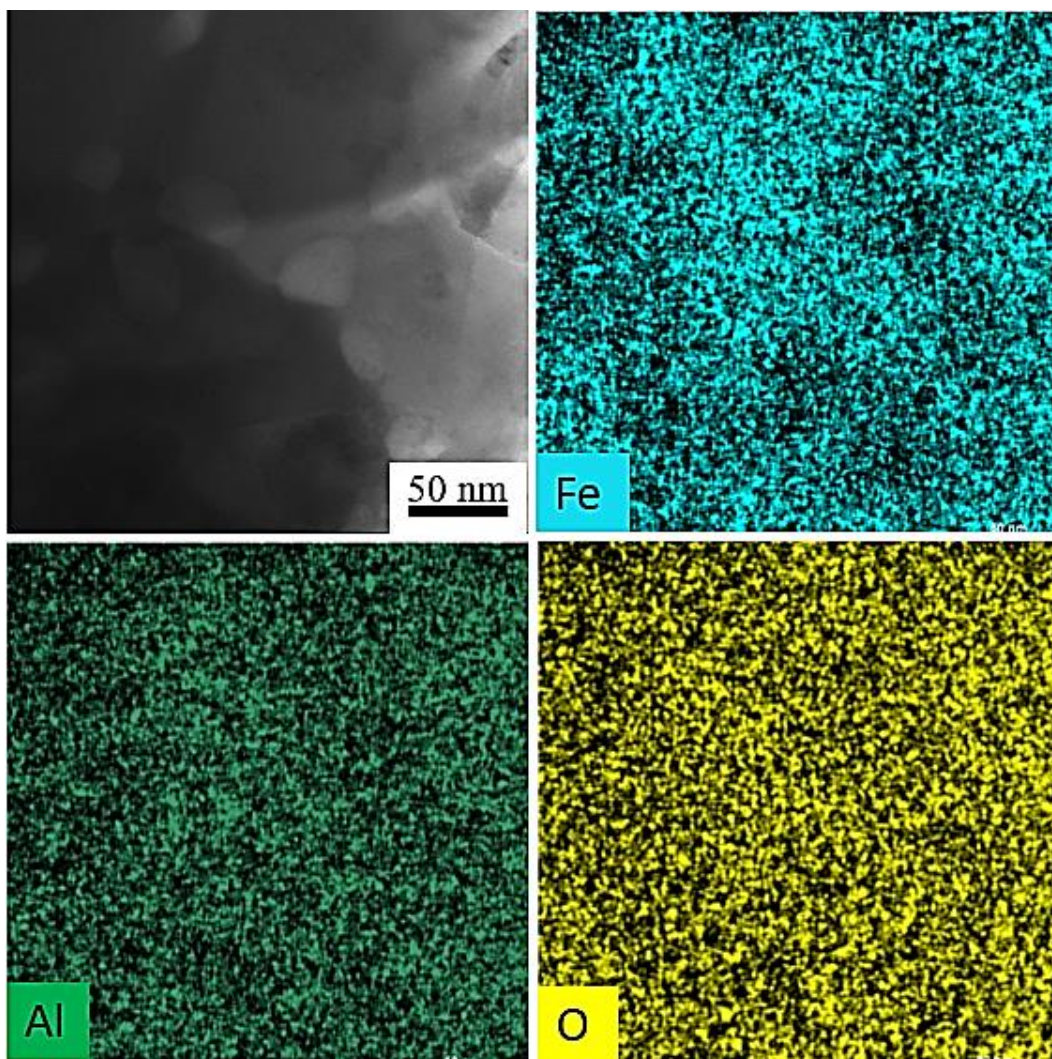


Figura 5.21 - Mapeamento elementar por EDS obtido no modo STEM de área selecionada na Figura 5.19a identificando os elementos Ferro (ciano), Alumínio (verde) e Oxigênio (amarelo).

Com o mapeamento elementar obtido pelo MET, Figura 5.21, foi identificado os elementos alumínio, ferro e oxigênio, presentes nesta área, corroborando com os demais resultados apresentados.

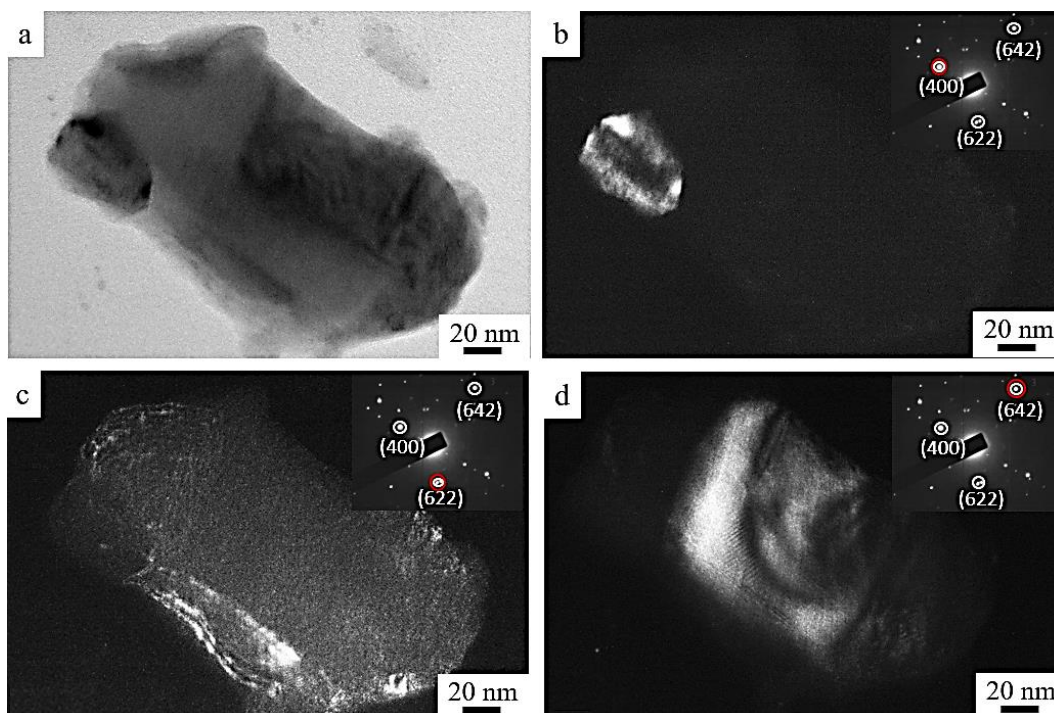


Figura 5.22 - Micrografias de MET mostrando uma partícula de AFU+ em a) BF e b), c) e d) DF e seu respectivo padrão de difração de elétrons. Os círculos vermelhos em cada padrão de difração indica o spot selecionado para obter a respectiva imagem DF.

A Figura 5.22a mostra uma partícula isolada de AFU+. As micrografias DF, Figuras 5.22b, 5.22c e 5.22d, apresentam reflexões de grãos desta partícula referente a cada spot selecionado pelo círculo vermelho. Na Figura 5.22b exibe a reflexão do grão com plano (400) referente ao FeAl_2O_4 . Na Figura 5.22c o grão refletido refere-se ao plano (622) correspondente ao Fe_3O_4 . A Figura 5.22d reflete o plano (642) que corresponde também ao FeAl_2O_4 . Com isso evidencia-se que na amostra AFU+ as duas fases estão coexistindo. Para corroborar com o apresentado para esta partícula a análise elementar por EDS foi feita e é apresentada na Figura 5.23, o perfil composicional desta partícula é igual ao apresentado na Figura 5.21, estão presentes o alumínio (em verde), o ferro (em ciano) e o oxigênio (em amarelo).

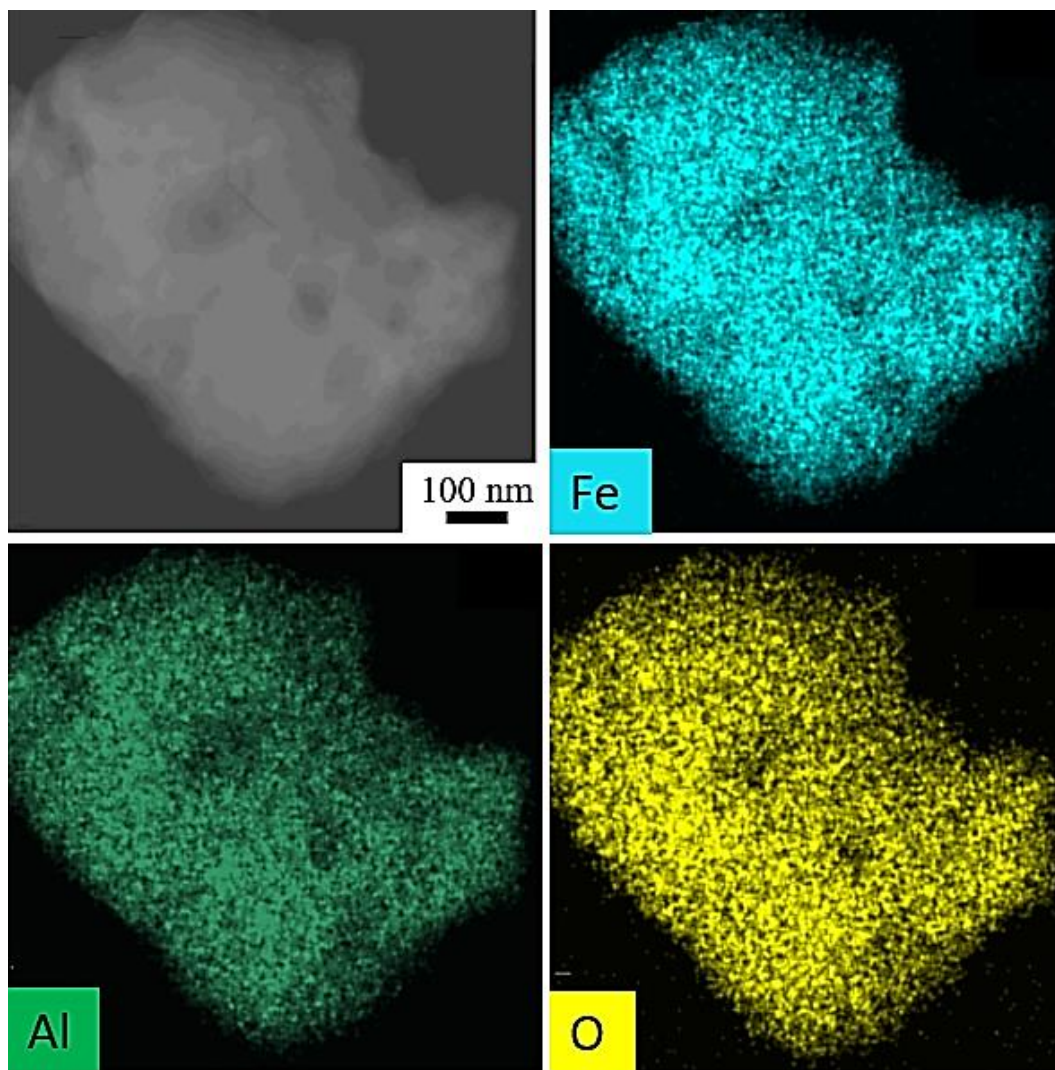


Figura 5.23 - Mapeamento elemental por EDS obtido no modo STEM de uma partícula da amostra AFU+ identificando os elementos Ferro (ciano), Alumínio (verde) e Oxigênio (amarelo).

Assim como as demais amostras foi feita a indexação da FFT obtida da imagem de HRTEM, apresentado na Figura 5.24, onde foi possível identificar os planos (311) e (400) da fase FeAl_2O_4 com distâncias interplanares de 0,246 nm e 0.204 nm respectivamente, ratificando o que é apresentado no padrão de difração de elétrons indexado da Figura 5.19b.

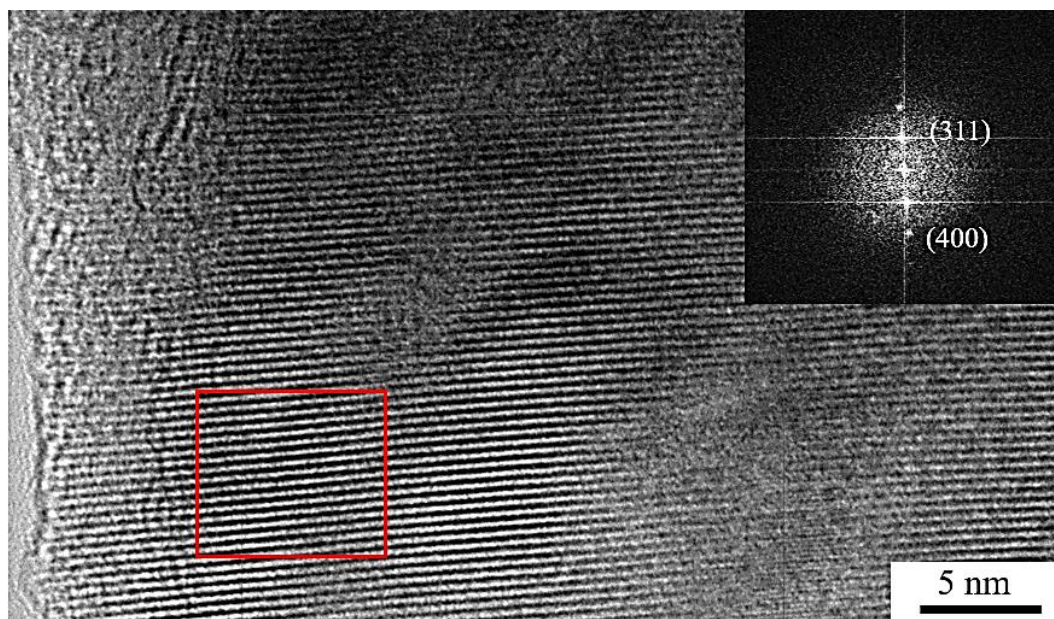


Figura 5.24 - Micrografia HRTEM e sua respectiva imagem FFT da região indicada pelo quadrado vermelho da amostra AFU+.

Um mapeamento de nanodifração da área apresentada na Figura 5.20a foi realizado. São apresentados na Figura 5.24 o mapa do índice de correlação, a micrografia de campo claro virtual, o mapa de fases e o mapa de orientação com sua referência de cores. As fases FeAl_2O_4 e Fe_3O_4 apresentam a mesma simetria cristalina, CFC, apenas com parâmetro de rede diferente, sendo $a = 8,1839 \text{ \AA}$ relacionado a FeAl_2O_4 e $a = 8,3900 \text{ \AA}$ relacionado a Fe_3O_4 , de acordo com as respectivas fichas.

Com parâmetros próximos esta técnica auxilia obter dados onde contraste apropriado no MET é comprometido, ao realizar o mapeamento de orientação cristalográfica apresentado na Figura 5.24d possibilitou uma estimativa da dimensão dos domínios cristalinos que neste caso trata-se de uma amostra policristalina sem orientação preferencial. Também foi possível obter o mapa de fases mostrado na Figura 5.24c. A microestrutura local é observada nas Figuras 5.24a e 5.24b onde evidencia-se claramente os grãos manométricos desta amostra. O mapeamento de nanodifração usado com as demais técnicas de caracterização expande as possibilidades de aquisição de informação sobre os materiais.

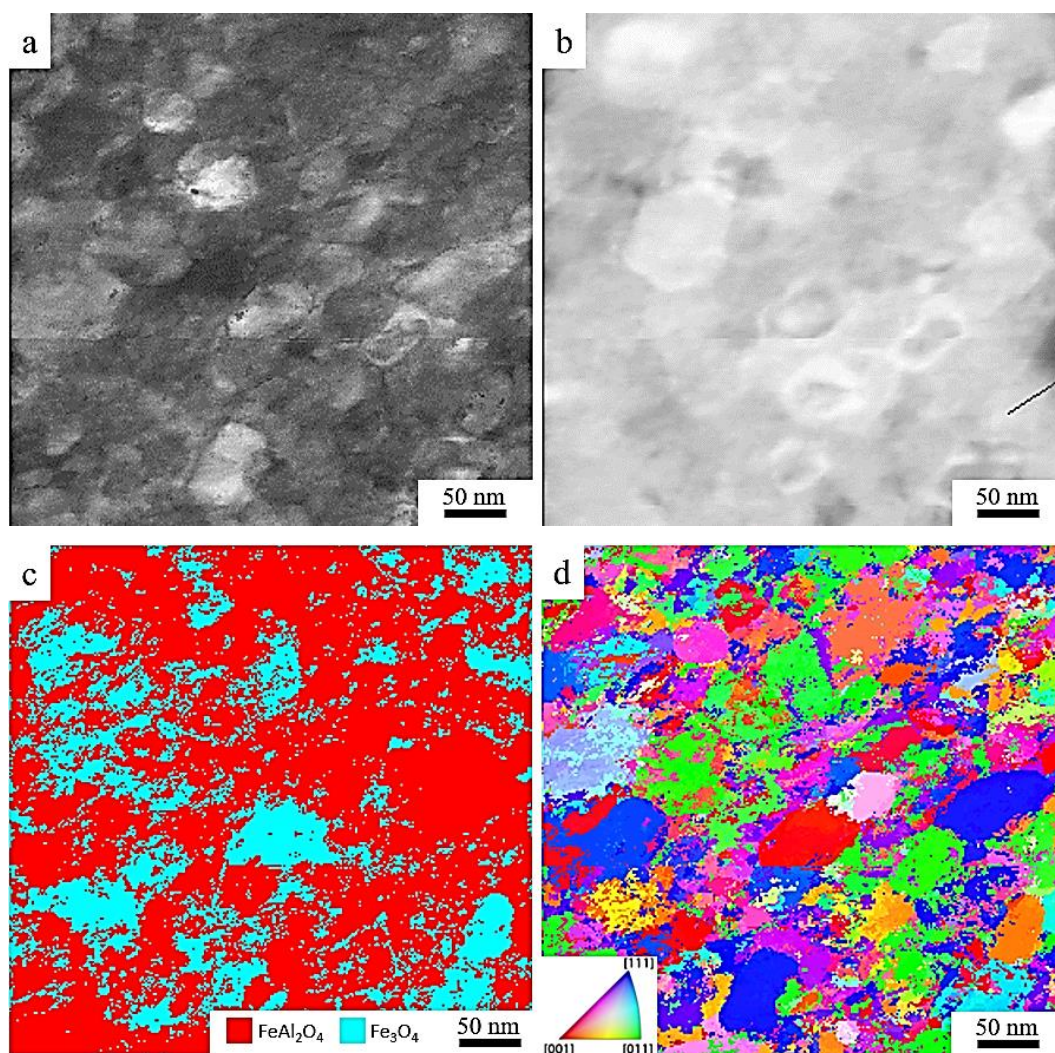


Figura 5.25 - a) Mapa de índice de correlação. b) Micrografia de campo claro virtual. c) Mapa de fases. d) Mapa de orientação cristalina com sua referência de cores da figura de polo inversa.

Fica evidente diante do exposto que a diferença na quantidade de ureia utilizado para síntese influencia tanto no tamanho de grão quanto na formação de fases secundárias, uma vez que para quantidades fora da estequiometria ideal, houve a formação de outras fases. Tanto para a amostra com deficiência de combustível quanto para a amostra com excesso, há uma diminuição no tamanho de grão, que pode ser explicado pela maior quantidade de gases liberados na reação. Um ponto importante a ser destacado é que a morfologia das amostras é similar. A formação de fases secundárias nas amostras AFU- e AFU+ pode ser explicado pelo tempo de chama, que foi maior em ambas, se comparadas a amostra AFU, o que torna o ambiente reacional propício a formação de novas fases.

5.2.2. Ácido Cítrico

O difratograma de raio-X das amostras sintetizadas com ácido cítrico como combustível são apresentados na Figura 5.26. Para a amostra AFA, em ciano, pode-se observar um sistema bifásico composto por uma estrutura do tipo espinélio de FeAl_2O_4 identificado pela ficha JCPDF 01-089-1685, hematita (Fe_2O_3) identificado pela ficha JCPDF 00-013-0534 e magnetita identificada pela ficha JCPDF 01-074-1909. Os picos possuem baixa intensidade, indicando que a amostra é pouco cristalina se comparado com as amostras sintetizadas com ureia. Nesta reação não foi observada a queima completa e, conforme dados expostos na Tabela 5.1, apresenta tempo de chama maior em comparação com as sínteses utilizando ureia, porém com temperatura menor e, como mencionado anteriormente, estas

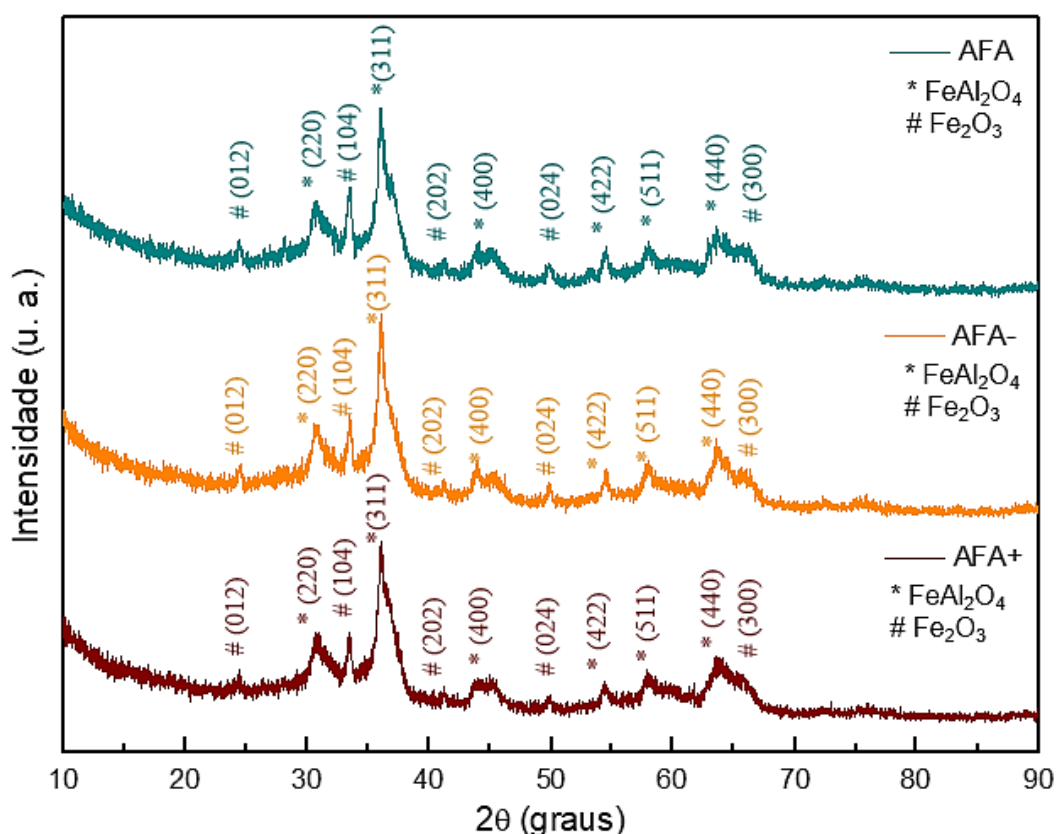


Figura 5.26 - Difratogramas de Raio X das amostras AFA (relação estequiométrica ideal), AFA- (10% de ácido a abaixo do ideal) e AFA+ (10% de ácido acima do ideal).

As três amostras sintetizadas com ácido apresentaram comportamento semelhante, com os mesmos picos identificados pelos difratogramas, sendo da

estrutura de espinélio de FeAl_2O_4 , hematita e magnetita, identificados pelas fichas JCPDF 01-089-1685, JCPDF 00-013-0534 e JCPDF 01-074-1909 respectivamente. Tanto nas amostras AFA, AFA- e AFA+ não houve queima completa como comparado nos valores apresentados na Tabela 5.1.

Os dados do refinamento de Rietveld das amostras com ácido cítrico estão apresentados na Tabela 5.3, indicando a presença das três fases, bem como os parâmetros de rede e os parâmetros de inversão relacionados ao espinélio. Os parâmetros de rede da hematita e magnetita foram mantidos fixos para as análises.

Tabela 5.3 - Dados do refinamento Rietveld das amostras produzidas com ácido cítrico.

Amostra	GOF	Fases (massa %)	Parâmetro de rede (nm)	Tamanho do cristalito	Parâmetro de inversão
AFA	1,88	FeAl_2O_4 (55,27%)	$a = 8,1683$	37 nm	0,11
		Fe_3O_4 (27,51%)	$a = 8,3941$	45 nm	
		Fe_2O_3 (17,21%)	$a = 5,0380$	58 nm	
			$c = 13,7720$		
AFA-	1,88	FeAl_2O_4 (62,24%)	$a = 8,2723$	60 nm	0,33
		Fe_3O_4 (33,044%)	$a = 8,3941$	55 nm	
		Fe_2O_3 (4,713%)	$a = 5,0380$	61 nm	
			$c = 13,7720$		
AFA+	1,62	FeAl_2O_4 (59,22%)	$a = 8,2075$	60 nm	0,55
		Fe_3O_4 (31,74%)	$a = 8,3941$	53 nm	
		Fe_2O_3 (9,033%)	$a = 5,0380$	59 nm	
			$c = 13,7720$		

A análise morfológicas de AFA é mostrado na Figura 5.27 e apresenta morfologia irregular semelhante a blocos, conforme mostrado na Figura 5.27a,

diferente da síntese com ureia, que formou uma estrutura em forma de placas. As partículas aglomeradas possuem tamanho variados.

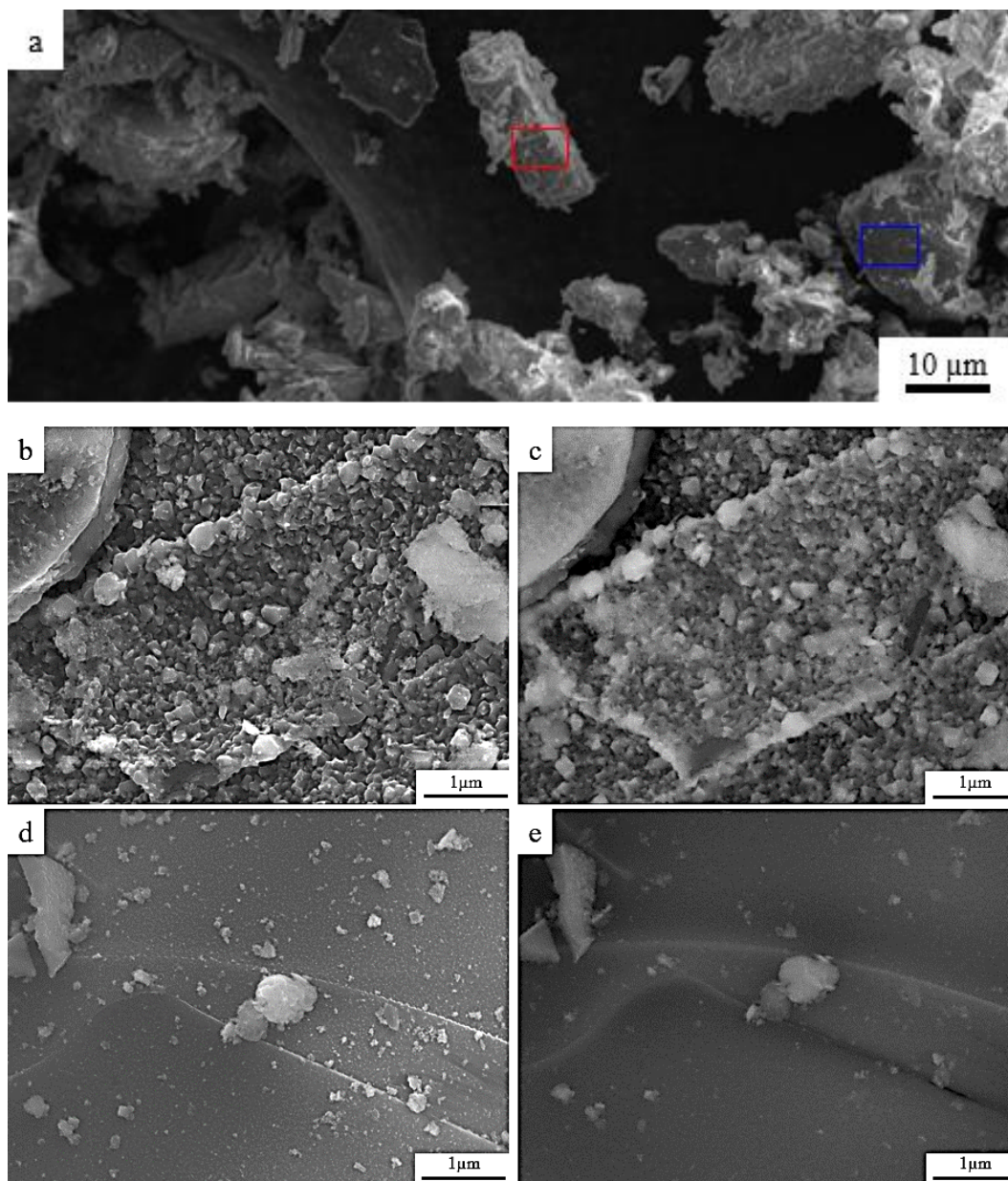


Figura 5.27 - Micrografias de MEV mostrando: a) Morfologia da amostra AFA em baixo aumento. b) e c) Micrografias SE e BSE de área selecionada pela região em vermelho em (a). d) e e) Micrografias SE e BSE de área selecionada pela região em azul em (a).

As Figuras 5.27b e 5.27c são imagens SE e BSE de área selecionada em vermelho na Figura 5.27a. Percebe-se nestas imagens que AFA apresenta grãos equiaxiais, com tamanho médio na ordem de 139 nm. As Figuras 5.27c e 5.27d c

são imagens de SE e BSE de área selecionada em azul na Figura 5.27a, nestas não evidencia a presença dos grãos, esta área tem aparência lisa.

Ambas as áreas apresentam diferença de contraste de número atômico nas partículas, Figuras 5.27c e 5.27e, indicando diferença composicional para esta amostra, corroborando com o difratograma correspondente, em ciano, apresentado na Figura 5.26. Com o objetivo de obter análise mais detalhada a amostra foi caracterizada por MET e os resultados são apresentados na Figura 5.28.

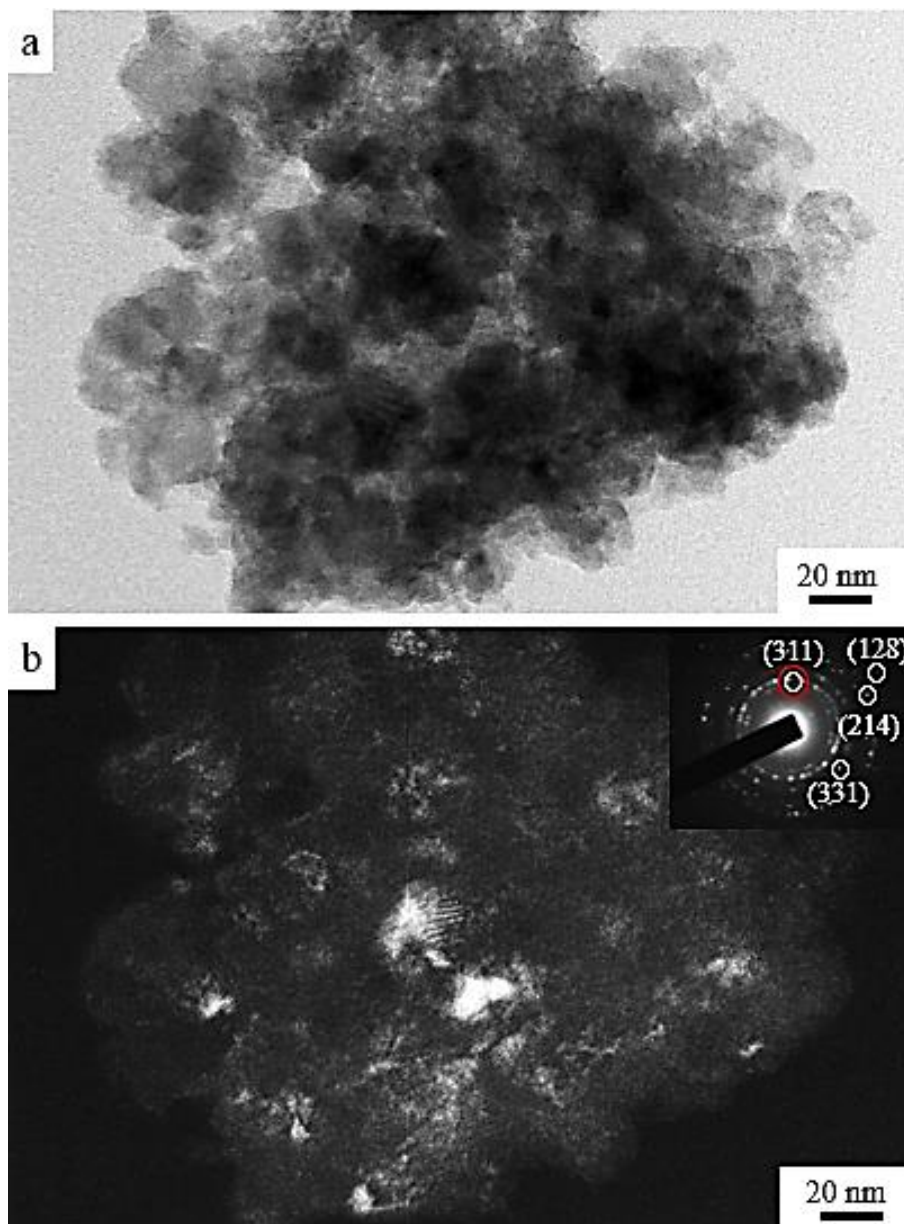


Figura 5.28 - (a) Micrografia de MET no campo claro. (b) Micrografia de MET no campo e seu respectivo padrão de difração de elétrons. O círculo vermelho no padrão de difração indica os spots selecionados para obter a respectiva imagem em campo escuro.

A Micrografia BF apresentada na Figura 5.28a corresponde a uma partícula da amostra AFA, na qual, desta mesma partícula foram obtidas imagens no modo STEM apresentadas na Figura 5.29. A Figura 5.28b exibe grãos refletidos associadas aos *spots* destacado no padrão de difração com o círculo vermelho. Após a indexação padrão de difração de elétrons foram identificados os planos (311) e (331) correspondente ao espinélio FeAl_2O_4 e os planos (214) e (128) correspondente a hematita, estes resultados também corroboram com o difratograma, em ciano, apresentado na Figura 5.26.

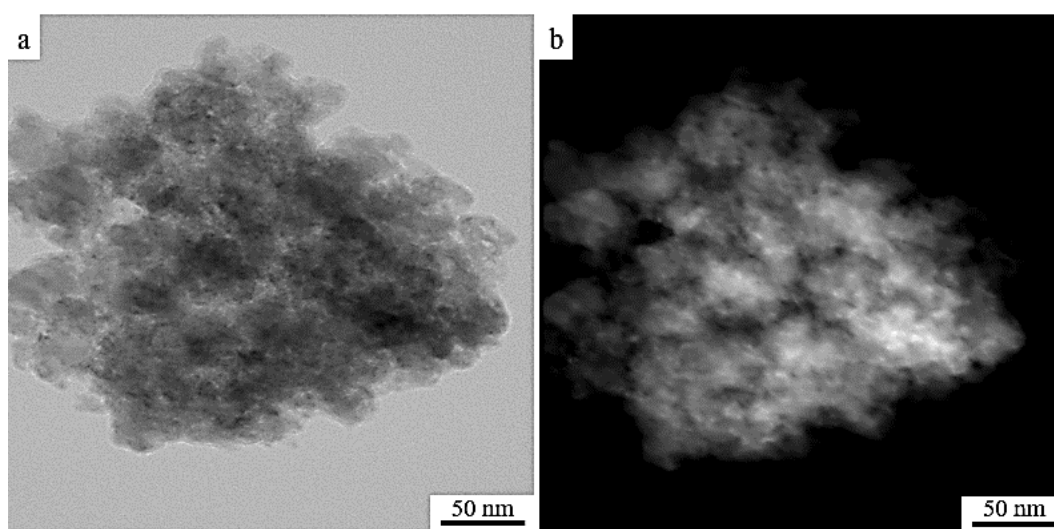


Figura 5.29 - Micrografias de MET no modo STEM da amostra AFA mostrando: a) campo claro. b) Campo escuro.

A Figura 5.29a mostra micrografia BF obtida pelo modo STEM evidenciando grãos cristalinos. A diferença de contraste apresentado na micrografia DF, Figura 5.29b, indica que esta amostra tem fase secundária, confirmando com o que é exposto nas Figuras 5.27c e 5.27e, micrografias BSE. O mapeamento elementar apresentando o perfil composicional desta amostra é exposto na Figura 5.30 evidência que estão presentes em AFA os elementos Fe, Al e O.

A imagem de HRTEM e sua FFT, na Figura 5.30, após indexação foi identificado os planos (134) e (226) da hematita com distâncias interplacares de 0,114 nm e 0,110 nm respectivamente, corroborando com o que apresentado no padrão de difração de elétrons indexado da Figura 5.27b.

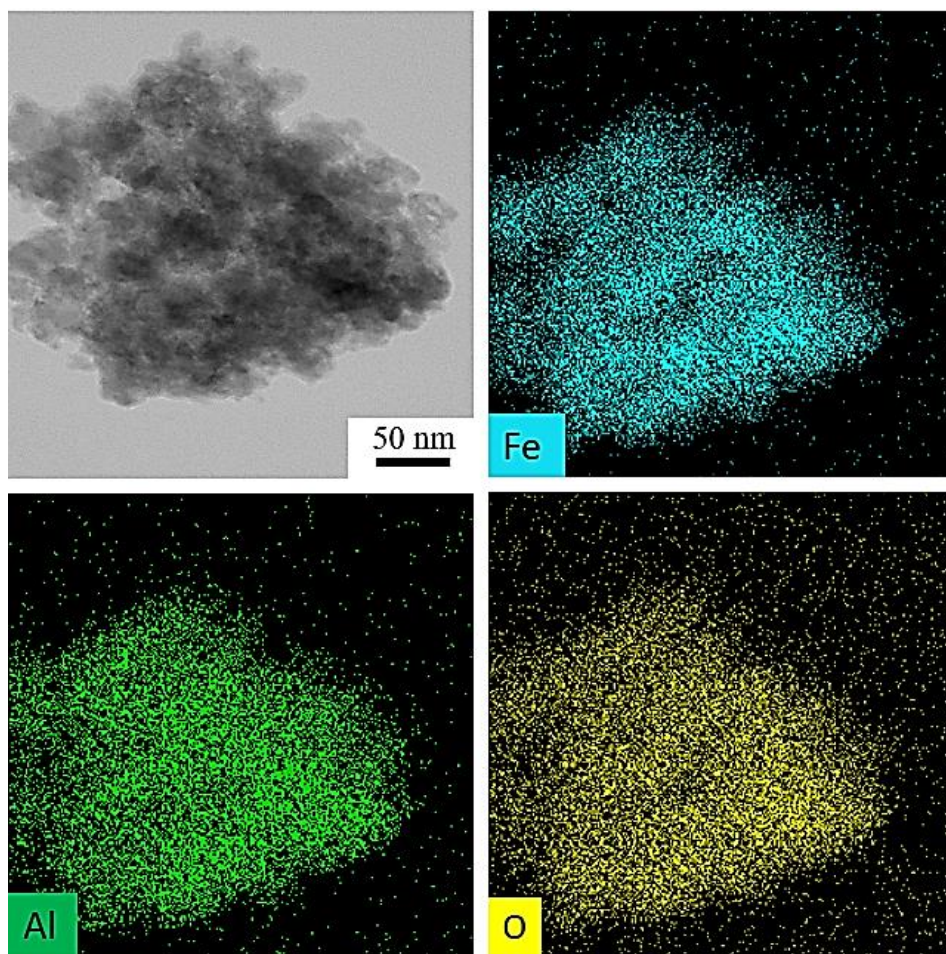


Figura 5.30 - Mapeamento elementar por EDS obtido no modo STEM para a amostra AFA identificando os elementos Ferro (ciano), Alumínio (verde) e Oxigênio (amarelo).

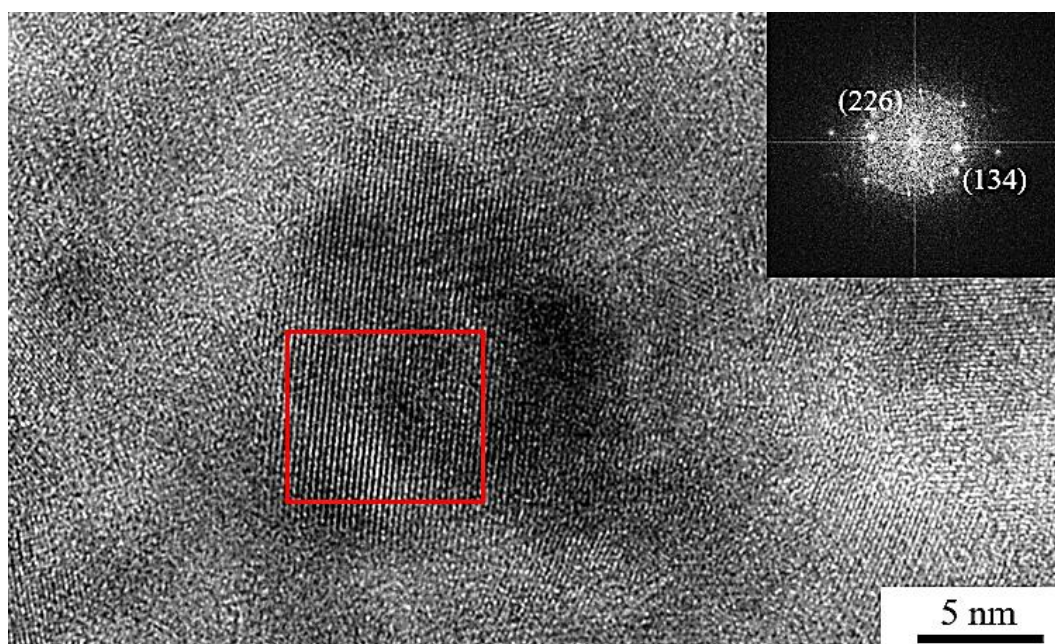


Figura 5.31 - Micrografia HRTEM e sua respectiva imagem FFT da região indicada pelo quadrado vermelho da amostra AFA.

Para a amostra AFA- é apresentada na Figura 5.32 e assim como AFA tem morfologia irregular semelhante a blocos, Figura 5.32a, suas partículas apresentam tamanhos variados. As Figuras 5.32b e 5.32c são imagens SE e BSE de área selecionada em vermelho na Figura 5.32a, nas mesmas nota-se que AFA- não apresenta grãos equiaxiais. Esta amostra tem aparência mais lisa diferentemente de AFA. As Figuras 5.32c e 5.32d são imagens de SE e BSE de área selecionada em azul na Figura 5.32a nestas também não se evidencia a presença de grãos.

As Figuras 5.32c e 5.32e evidencia que ambas as áreas apresentam diferença de contraste de número atômico, indicando diferença composicional para AFA-, corroborando portanto com o difratograma correspondente a esta amostra apresentado em amarelo na Figura 5.26.

A análise morfológica mais detalhada obtida por MET, Figura 5.33, apresenta que amostra AFA- tem morfologia semelhante à amostra AFA. A Figura 5.33a mostra micrografia BF da amostra AFA-. As micrografias de BF, Figuras 5.32b e 5.32c, apresentam grãos refletidos referente a cada spot selecionado pelo círculo vermelho na figura de difração de elétrons. A Figura 5.33b exibe a reflexão dos grãos correspondente ao plano (311) referente ao FeAl_2O_4 . A Figura 5.33c mostra a reflexão dos grãos relacionados ao plano (300) da hematita. Corroborando com o difratograma corresponde apresentado na Figura 5.26 em amarelo. Para esta partícula foram feitas imagens no modo STEM que são apresentadas na Figura 5.34.

A micrografia BF mostrada na Figura 5.33a apresenta grãos cristalinos semelhantes aos da amostra AFA. Esta partícula evidencia diferença de contraste, Figura 5.34b, o que indica e confirma que existe fase secundária nesta amostra, como é exposto nas micrografias BSE mostrada nas Figuras 5.32c e 5.32e. O mapeamento de EDS, Figura 5.35, confirma que os elementos ferro, alumínio e oxigênio presentes em AFA-.

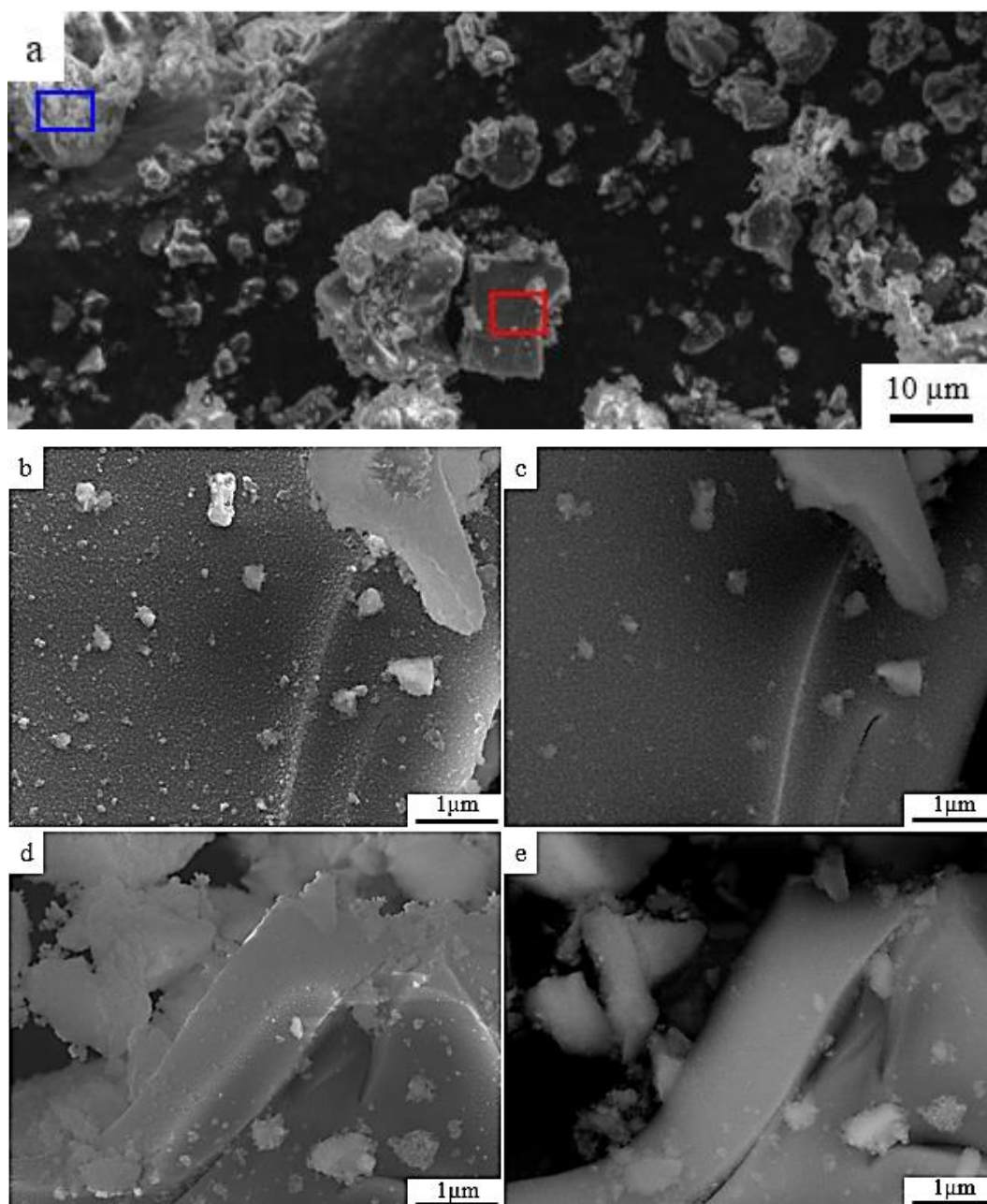


Figura 5.32 - Micrografias de MEV mostrando: a) Morfologia da amostra AFA- em baixo aumento. b) e c) Micrografias SE e BSE de área selecionada pela região em vermelho em (a). d) e e) Micrografias SE e BSE de área selecionada pela região em azul em (a).

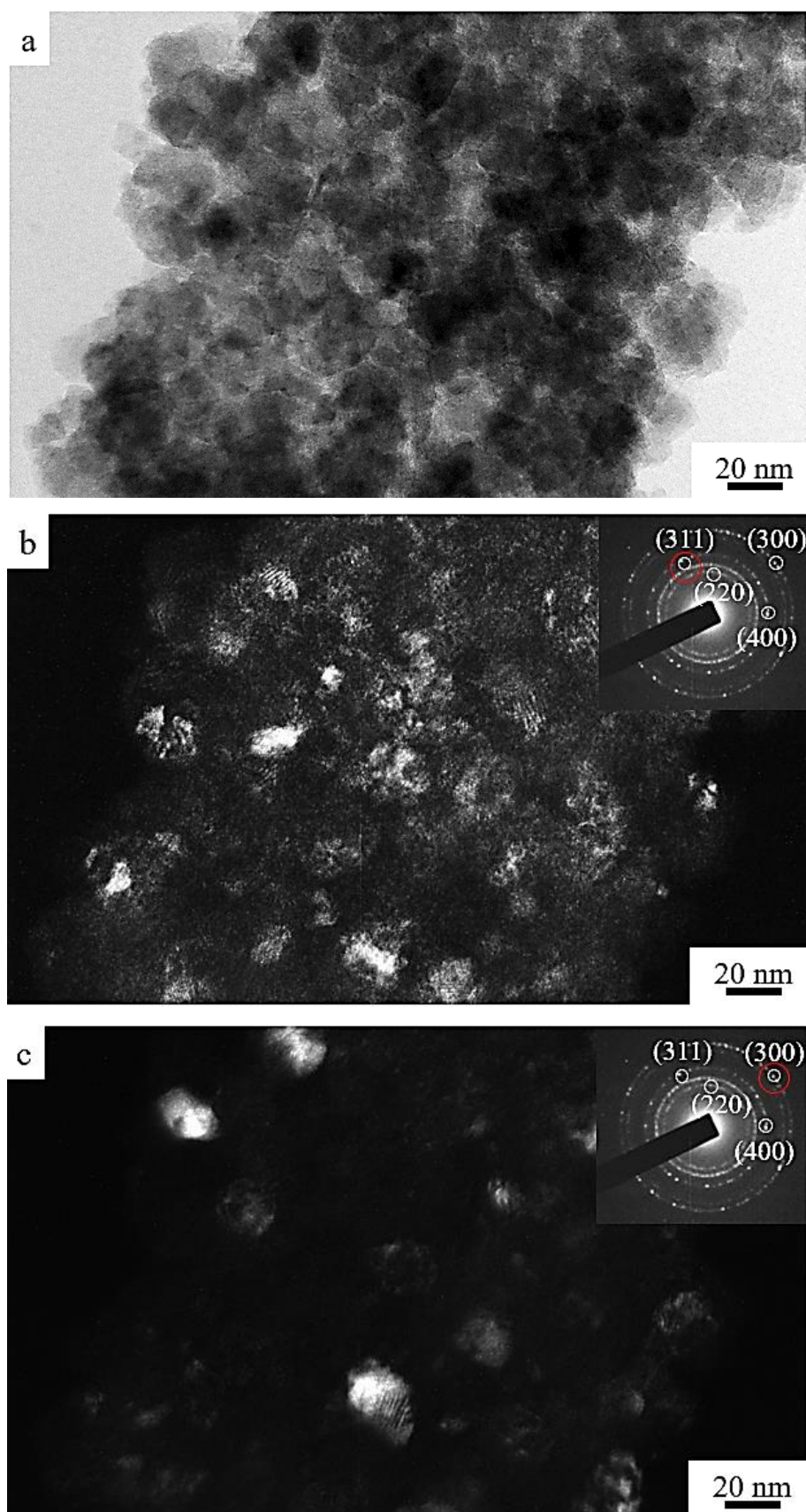


Figura 5.33 – (a) Micrografia BF da amostra AFA-. (b) e (c) Micrografias DF e seu respectivo padrão de difração de elétrons. O círculo vermelho no padrão de difração indica os spots selecionados para obter a respectiva imagem DF.

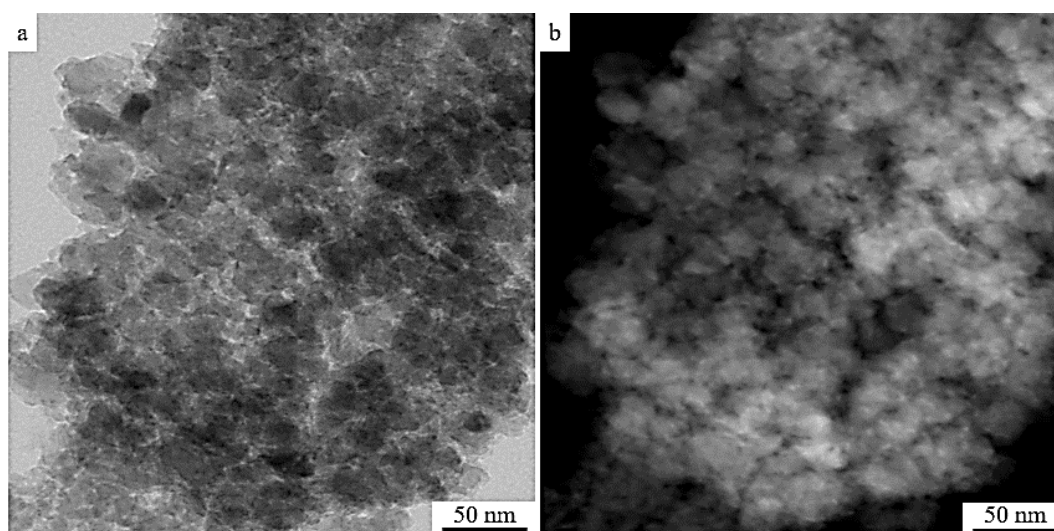


Figura 5.34 - Micrografias no modo STEM da amostra AFA- mostrando: a) BF. b) DF.

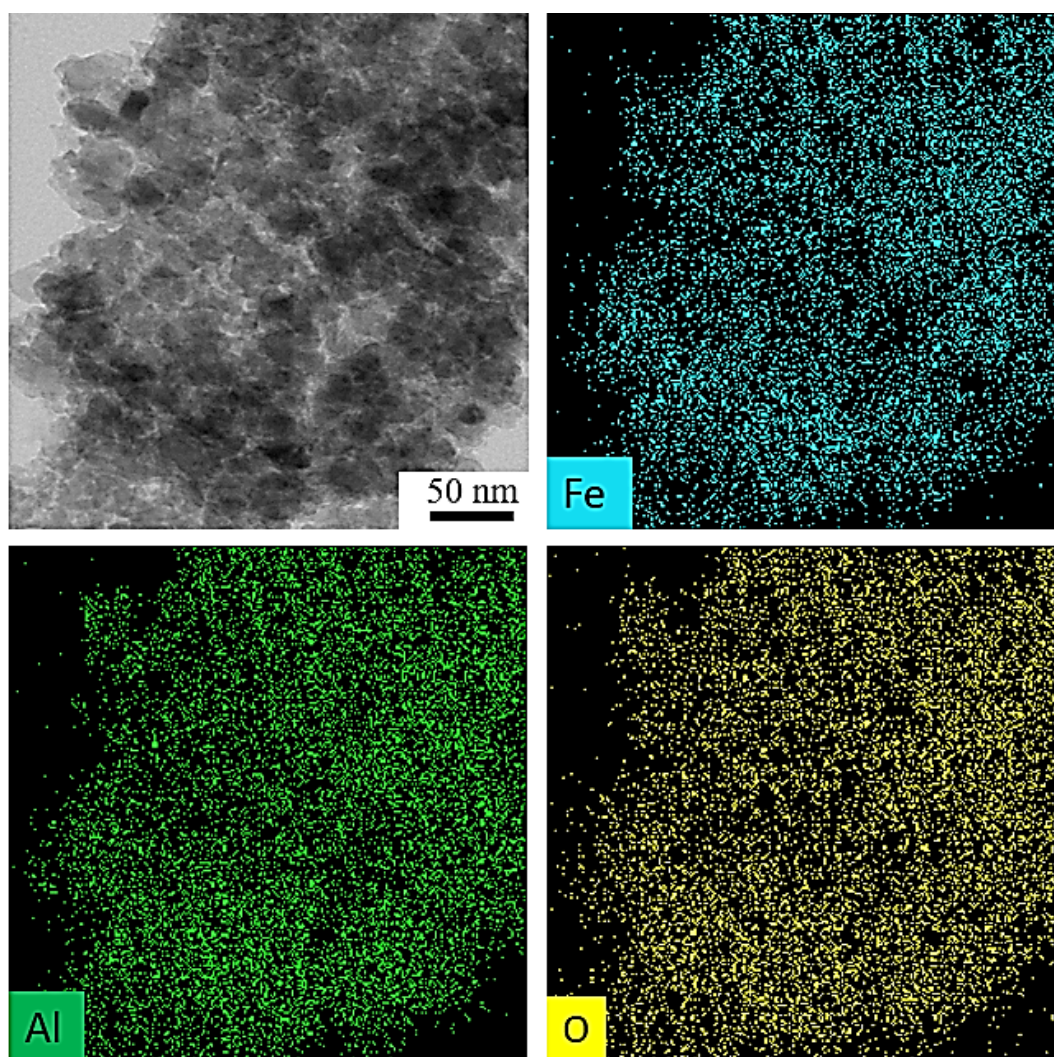


Figura 5.35 - Mapeamento elemental por EDS obtido no modo STEM para a amostra AFA- identificando os elementos Ferro (ciano), Alumínio (verde) e Oxigênio (amarelo).

A FFT na imagem de HRTEM da amostra AFA- foi indexada e mostrada na Figura 5.36, onde foi possível identificar os planos (0210), (2110) e (410) da hematita com distâncias interplanares de 0,116 nm e 0,105 nm e 0,905 nm, respectivamente, comprovando o que apresentado tanto no difratograma desta amostra quanto no padrão de difração de elétrons indexado da Figura 5.33b.

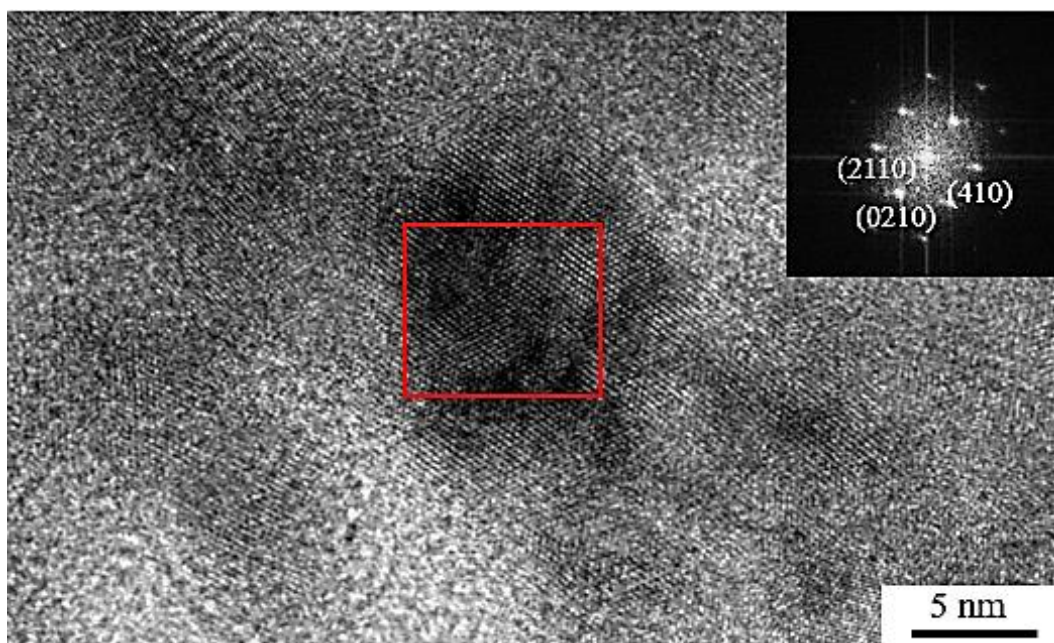


Figura 5.36 - Micrografia HRTEM e sua respectiva imagem FFT da região indicada pelo quadrado vermelho da amostra AFA-.

A morfologia de AFA+ é apresentada na Figura 5.37 e tem morfologia irregular semelhante as demais amostras sintetizadas com ácido como mostrado na Figura 5.37a.

As Figuras 5.37b e 5.37c são imagens SE e BSE da área selecionada pela região em vermelho na Figura 5.37a nas quais evidenciam a presença de grãos equiaxiais com tamanho na ordem de 156 nm semelhante a amostra AFA. As Figuras 5.37c e 5.37d são micrografias de SE e BSE de área selecionada pela região em azul na Figura 5.37a, nestas micrografias não se evidencia a presença de grãos.

Como apresentado nas Figuras 5.37c e 5.37e ambas as áreas indicam diferença composicional, pois apresentam diferença de contraste de número atômico, corroborando com o difratograma correspondente, em bordô, apresentado

na Figura 5.26 comprovando a presença de duas fases. A morfologia detalhada de AFA+ realizada no MET é apresentada na Figura 5.38.

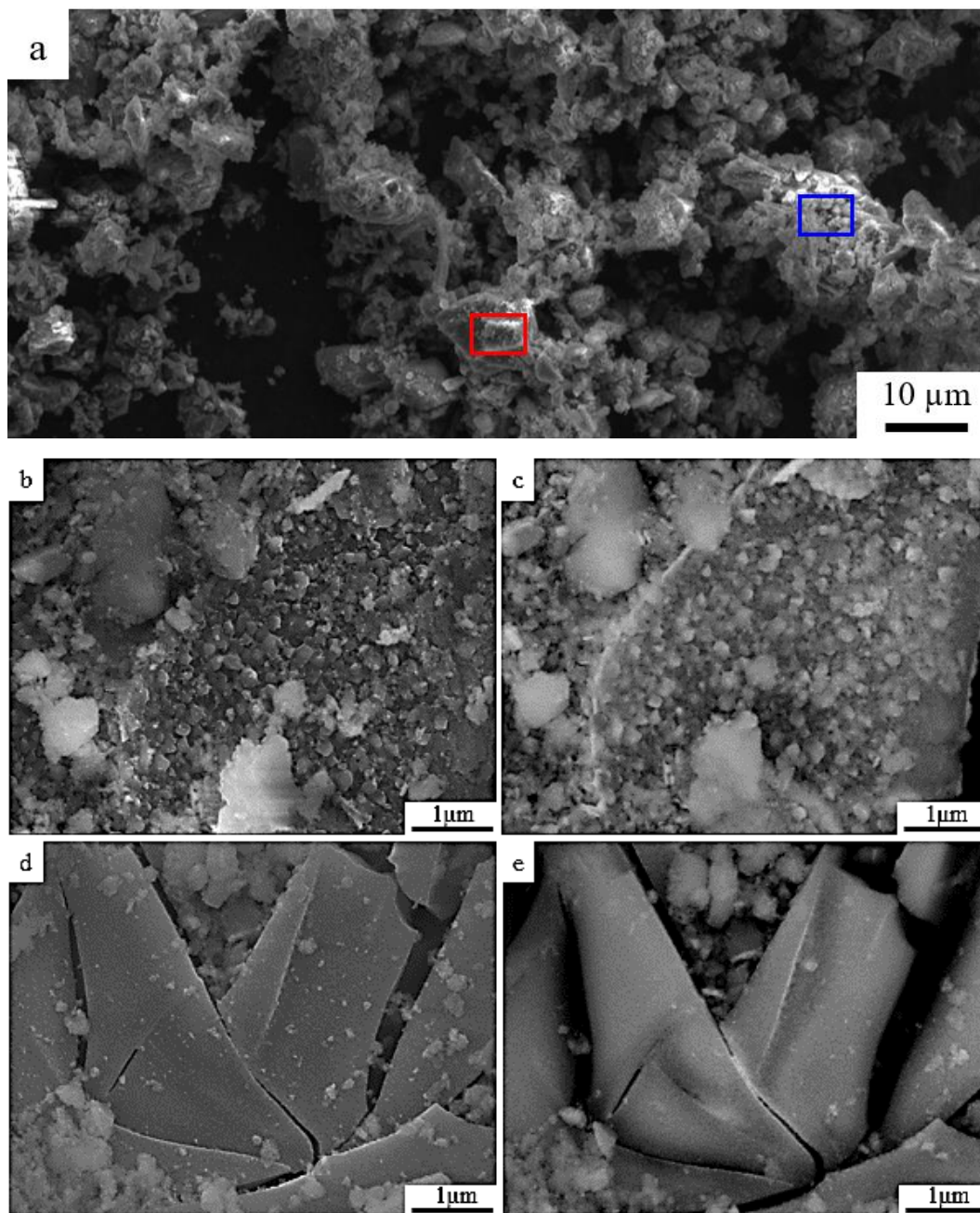


Figura 5.37 - Micrografias de MEV mostrando: a) Morfologia da amostra AFA+ em baixo aumento. b) e c) Micrografias SE e BSE de área selecionada pela região em vermelho em (a). d) e e) Micrografias SE e BSE de área selecionada pela região em azul em (a).

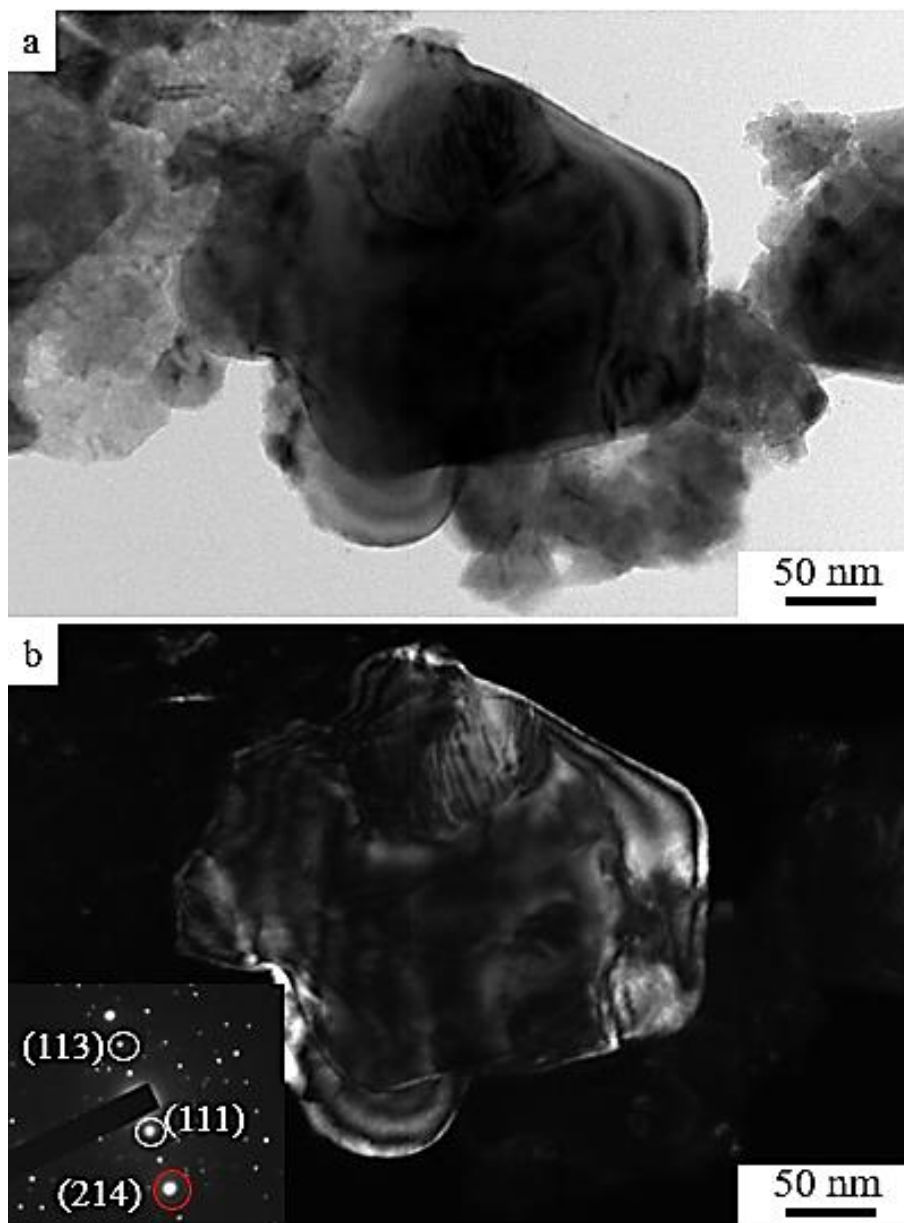


Figura 5.38 - (a) Micrografia BF da amostra AFA+. (b) Micrografia DF e seu respectivo padrão de difração de elétrons. O círculo vermelho no padrão de difração indica os spots selecionados para obter a respectiva imagem DF.

A Figura 5.38 mostra uma análise morfológica da amostra AFA+ obtida por MET. As Figuras 5.38a e 5.38b mostram micrografias BF e DF, respectivamente da amostra AFA+. A micrografia BF, Figura 5.32b, apresenta grãos refletidos referente ao spot selecionado pelo círculo vermelho na figura de difração de elétrons, essa reflexão correspondente ao plano (214) referente ao Fe_2O_3 . Após a indexação do padrão de difração de elétrons foi identificado os planos (214) e (113) correspondentes a hematita e o plano (111) correspondente ao FeAl_2O_4 ,

corroborando assim com o difratograma corresponde apresentado na Figura 5.26 em bordô. Para esta partícula foram feitas imagens no modo STEM que são apresentadas na Figura 5.39.

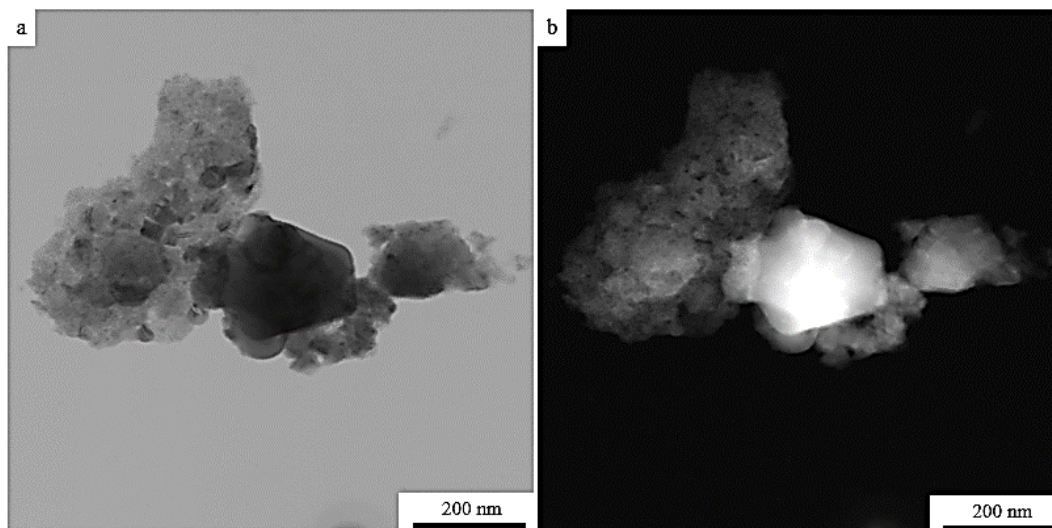


Figura 5.39 - Micrografias no modo STEM da amostra AFA+ mostrando: a) BF. b) DF.

A micrografia BF mostrada na Figura 5.39a apresenta grãos cristalinos semelhantes aos da amostra AFA, com um grande grão semelhante aos da amostra AFU+. Esta partícula evidencia diferença de contraste de, Figura 5.9b, o que indica e confirma que existe fase secundária nesta amostra, corroborando com o que é exposto nas micrografias BSE mostrada nas Figuras 5.37c e 5.37e. O mapeamento de EDS, Figura 5.40, confirma que estão presentes os elementos ferro, alumínio e oxigênio nesta amostra.

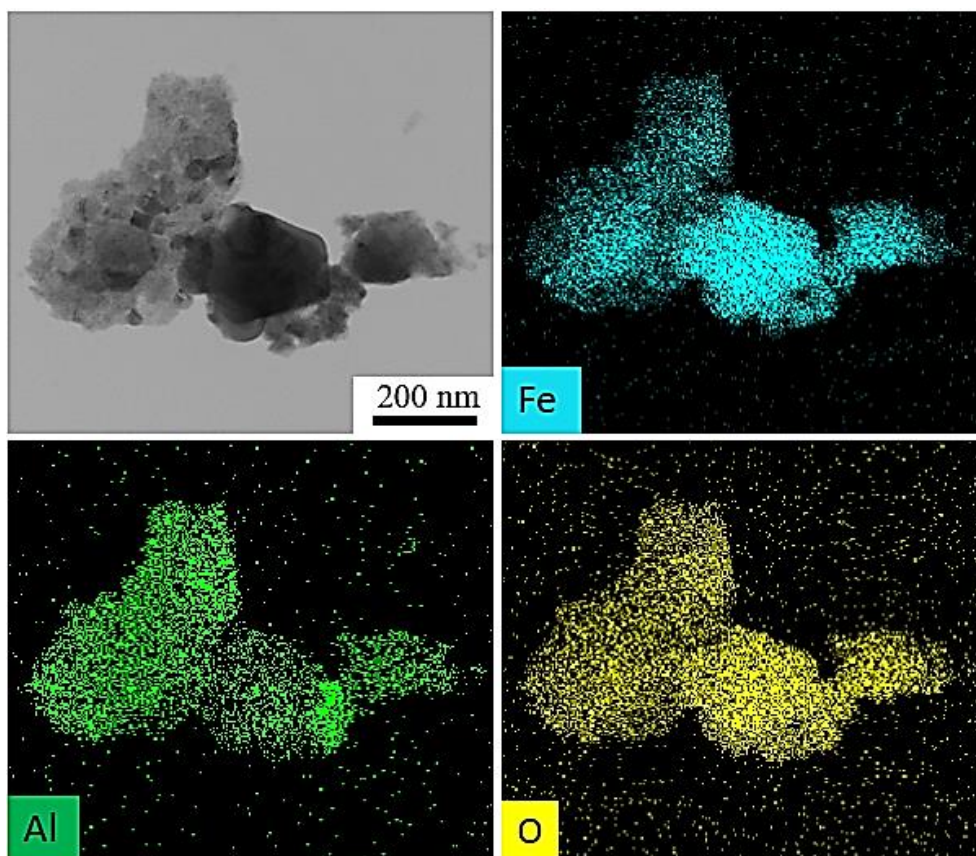


Figura 5.40 - Mapeamento elemental por EDS obtido no modo STEM para a amostra AFA+ identificando os elementos Ferro (ciano), Alumínio (verde) e Oxigênio (amarelo).

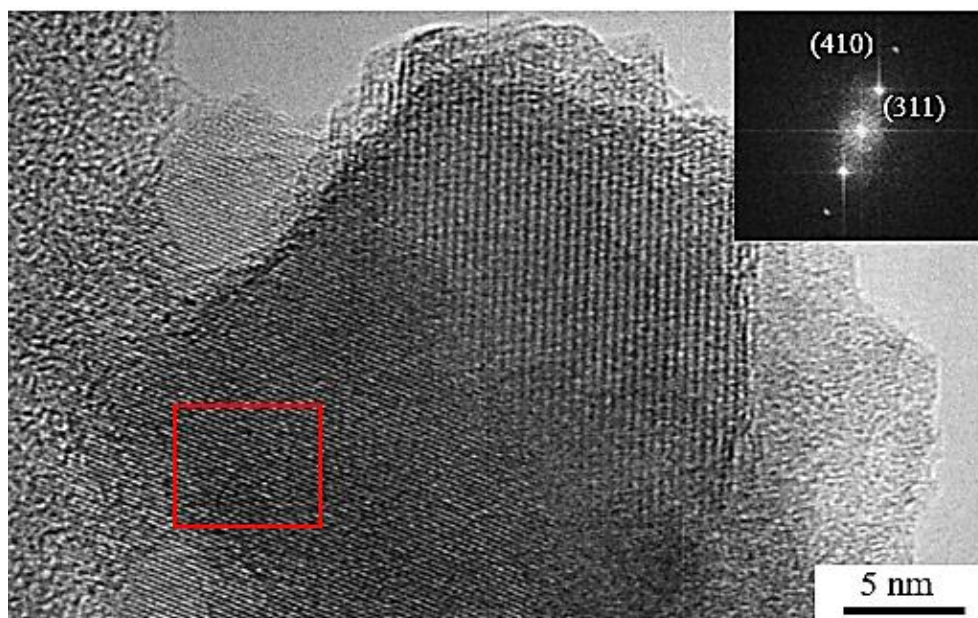


Figura 5.41 - Micrografia HRTEM e sua respectiva imagem da transformada de Fourier da região indicada pelo quadrado vermelho da amostra AFA.

A imagem de FFT obtida da HRTEM referente a amostra AFA+ é apresentada na Figura 5.41 e após sua indexação foi possível identificar os planos (410) da hematita com distância interplanar de 0,905 nm e o plano (311) do espinélio de alumínio e ferro com distância interplanar 0,246 nm, comprovando o que apresentado tanto no difratograma desta amostra quanto no padrão de difração de elétrons indexado da Figura 5.38b.

Após analisar o exposto para as reações com ácido cítrico fica notório que a diferença de quantidade de ácido utilizado na síntese não influencia muito na microestrutura do produto, pois as amostras apresentam comportamento similares. Sendo que as amostras tanto com estequiometria ideal quanto com deficiência e excesso de ácido apresentam sistemas bifásicos compostos pelas mesmas fases de espinélio misto, hematita e magnetita.

5.3. Propriedades Magnéticas

As curvas de histerese magnética ($M \times H$) da amostra AF0 é apresentadas na Figura 5.42 e das amostras AFU, AFU- e AFU+ são apresentadas na Figura 5.44 todas foram obtidas por magnetometria de amostra vibrante. As amostras sintetizadas com combustível apresentam um comportamento típico de um material ferromagnético, pois possuem uma remanência e uma coercividade. Já a amostra AF0 possui um comportamento típico de um material paramagnético, sem remanência e coercividade, além disso para baixos campos magnéticos aplicados nesta amostra possui também uma magnetização linear.

Os efeitos ferromagnéticos das amostras AFU, AFU- e AFU+ assim como os da amostra AF0 que possui um comportamento típico de material paramagnético, ocorrem em materiais cujos átomos possuem um momento magnético resultante de um dipolo. O que diferencia estes materiais AFU, AFU- e AFU+ do AF0 é que nos primeiros casos existe uma forte interação entre seus momentos de dipolo atômicos vizinhos que os mantêm alinhados, mesmo quando o campo magnético externo é removido, como ocorre nos gráficos das amostras AFU, AFU- e AFU+.

Os valores de magnetização de saturação (M_s), de magnetização remanente (M_r) e campo coercivo ou coercividade (H_c) das amostras AFU, AFU- e AFU+ são mostrados na Tabela 5.4.

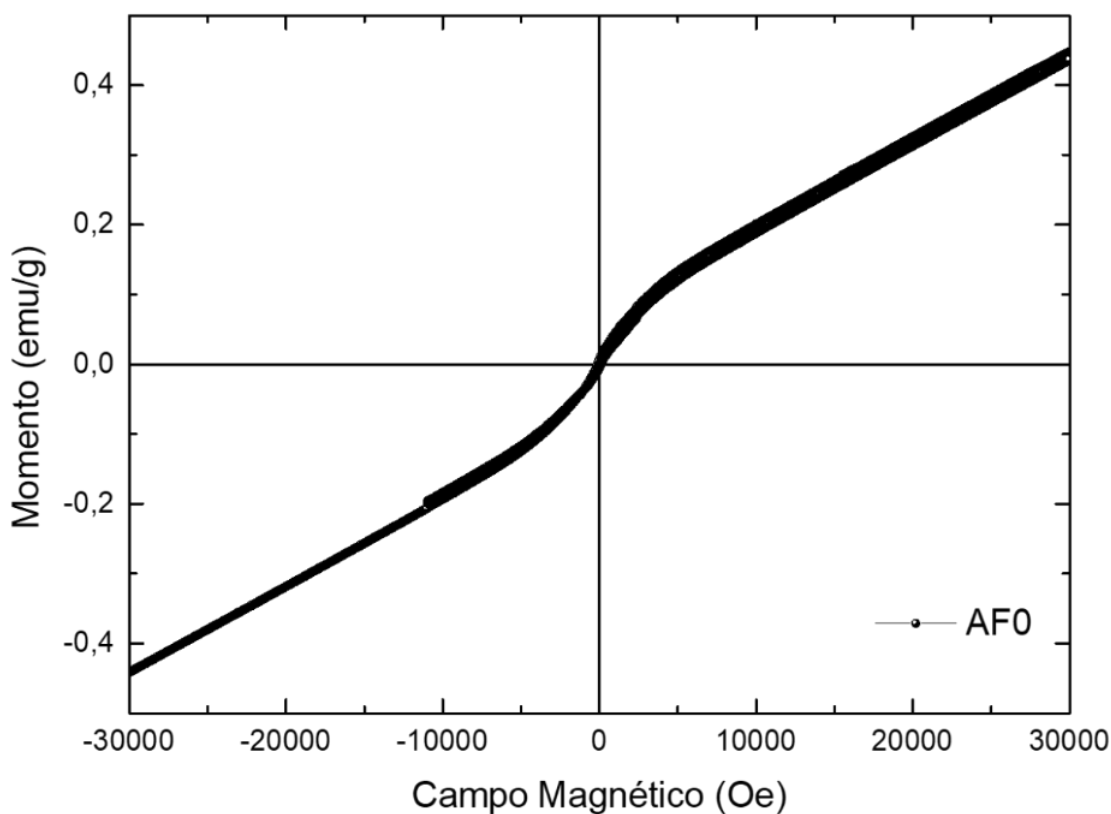


Figura 5.42 - Curva de histerese magnética da amostra AF0.

Na Figura 5.43 apresentamos uma curva de susceptibilidade magnética (adimensional) para a amostra AF0, podemos verificar que os valores de susceptibilidade estão abaixo de 10^{-4} mesmo na presença de 30.000 Oe ou 3.0 T no S.I. o que está de acordo com o gráfico da figura 5.42. Além disso podemos notar que este é um comportamento típico de um material paramagnético.

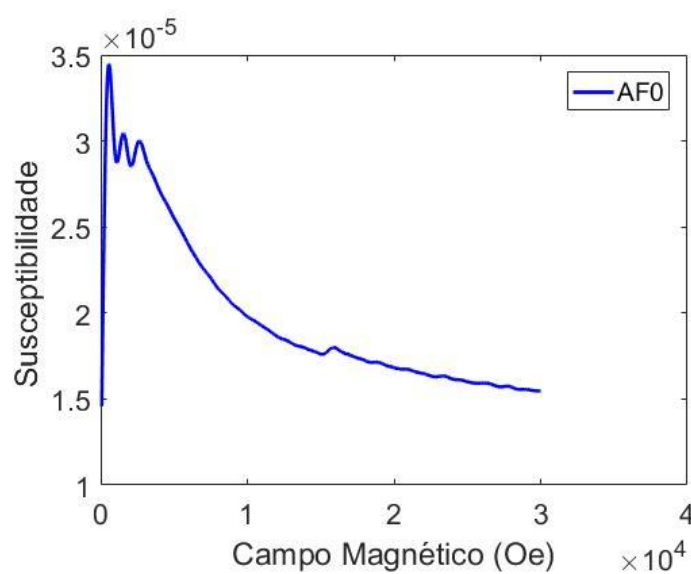


Figura 5.43 - Curva de susceptibilidade magnética da amostra AF0.

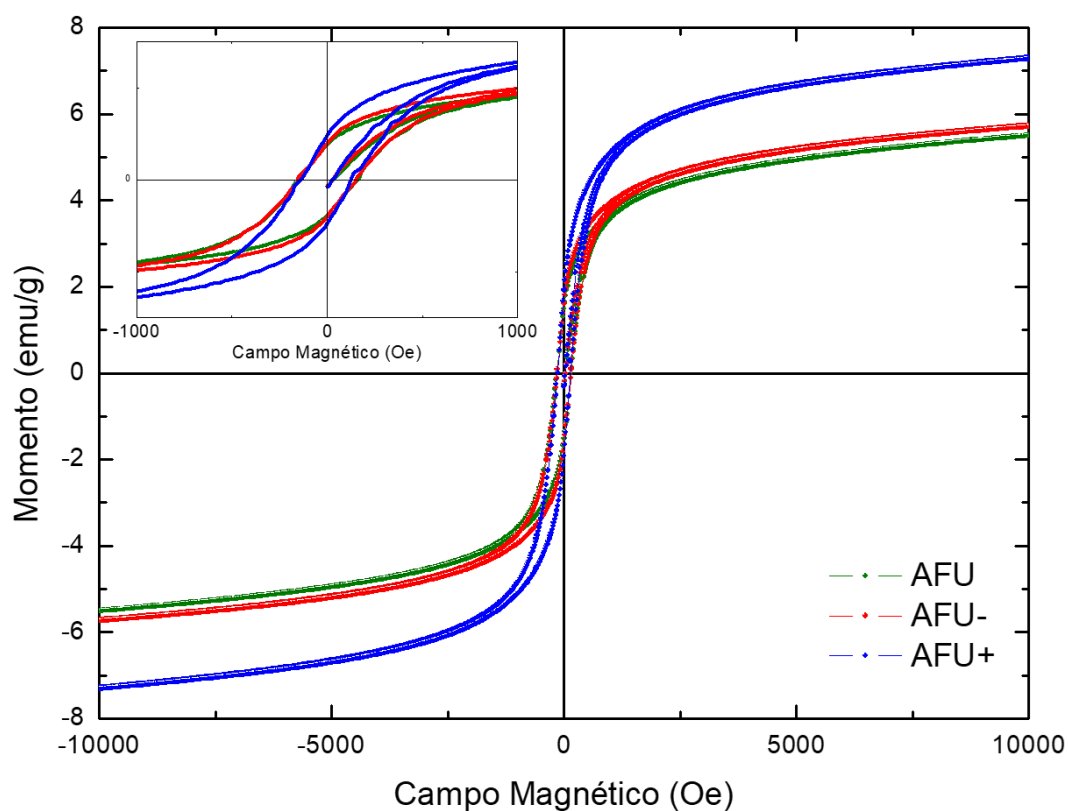


Figura 5.44 - Curvas de histerese magnética das amostras AFU, AFU- e AFU+.

Tabela 5.4 - Dados magnéticos das amostras AF0, AFU, AFU- e AFU+.

Amostra	Ms (emu/g)	Mr (emu/g)	Hc (Oe)
AF0	-	-	-
AFU	6,7	1,51	157
AFU-	9,8	1,58	157
AFU+	11	1,91	156

A Figura 5.44 exibe as curvas de histereses magnética obtidas em temperatura ambiente das amostras sintetizadas com ureia, observa-se que estas amostras apresentaram curvas de histerese com razoáveis valores de campo coercivo e magnetização remanescente. Um comportamento similar de um material ferromagnético duro, aplicados em magnetos permanentes, estes resultados são importantes pois este comportamento difere do comportamento da amostra AF0 sintetizadas sem combustível e mostram que após a inclusão do combustível houve uma mudança de comportamento do ponto de vista do magnetismo.

Os valores de campo coercivo e remanência não apresentam grandes variações de uma amostra para outra, conforme mostrado pelos dados da Tabela 5.4, mas os valores estimados da magnetização de saturação obtidos dos valores utilizados para construir as curvas de magnetização evidenciam uma tendência na saturação. Sendo o maior valor da amostra AFU+ e em seguida as amostras AFU- e AFU. Os valores de saturação da Tabela 5.4 foram estimadas através da extrapolação da curva de magnetização em função do inverso do campo aplicado ($1/H$) e para $1/H=0$.

Na Figura 5.45 podemos verificar as curvas de suscetibilidade das amostras AFU, AFU- e AFU+. Através destas curvas observamos que os valores de suscetibilidades estão uma ordem de grandeza maior do que da amostra AF0, em torno de 10^{-3} . Para este tipo de suscetibilidade notasse um comportamento típico de um material ferromagnético.

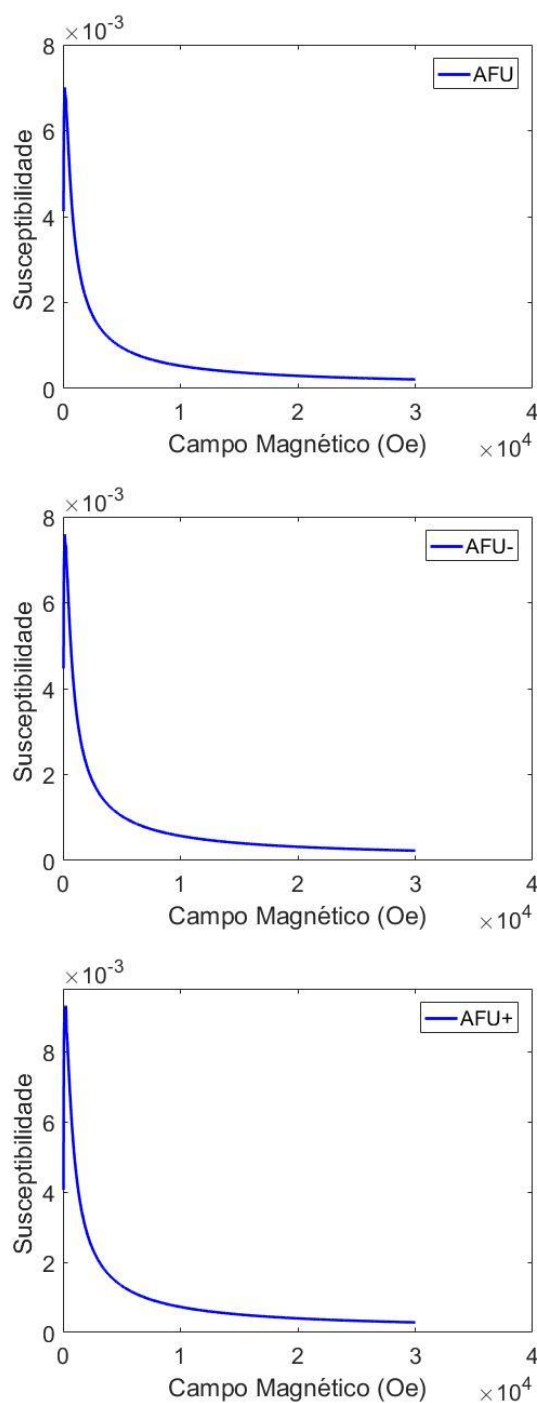


Figura 5.45 - Curvas de susceptibilidade magnética das amostras AFU, AFU- e AFU+.

As curvas de histerese magnética das amostras AFA, AFA- e AFA+ são apresentadas na Figura 5.46. Pode-se observar de modo geral, que as amostras apresentaram curvas de histerese bastante estreitas com baixos valores de M_r e de H_c . Esse comportamento é característico de um material ferromagnético mole, ou seja, magnetos não permanentes, que se magnetizam e desmagnetizam com grande

facilidade. Os valores de magnetização de saturação, de magnetização remanente e campo coercivo obtidos nas histereses são mostrados na Tabela 5.5.

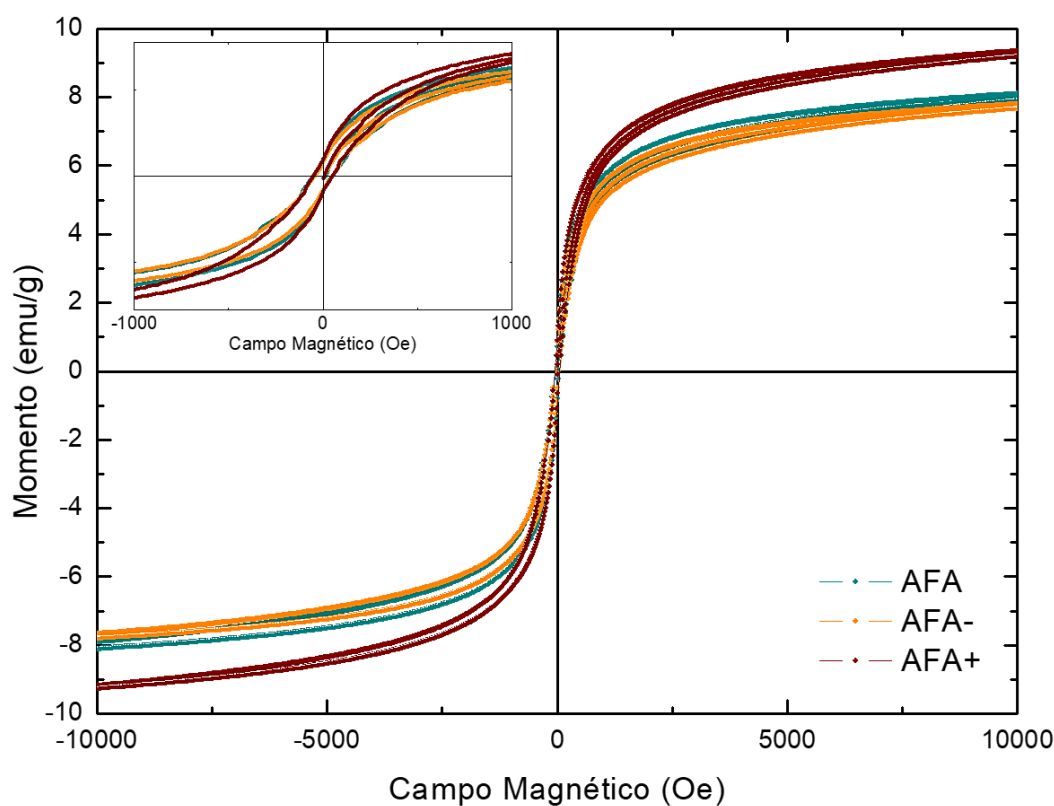


Figura 5.46 - Curvas de histerese magnética das amostras AFA, AFA- e AFA+.

Tabela 5.5 - Dados magnéticos das amostras AFA, AFA- e AFA+.

Amostra	Ms (meu/g)	Mr (meu/g)	Hc (Oe)
AFA	12	0,72	47,16
AFA-	13	0,64	46,63
AFA+	14	0,85	50,27

De acordo com os dados mostrados na Tabela 5.5 notamos que as amostras sintetizadas com ácido possuem valores de campo coercivo sem grandes variações, porém apresentam valores abaixo em comparação com as amostras sintetizadas com ureia. A amostra AFA+ apresenta maior Ms.

Também foram feitas nestas amostras curvas de suscetibilidade magnéticas e são apresentadas na Figura 5.47, e da mesma forma que foi observada nas curvas de suscetibilidades anteriores (Figura 5.45), nestas amostras de AFA, AFA- e AFA+ as curvas mostram um comportamento tipo de amostras ferromagnéticas.

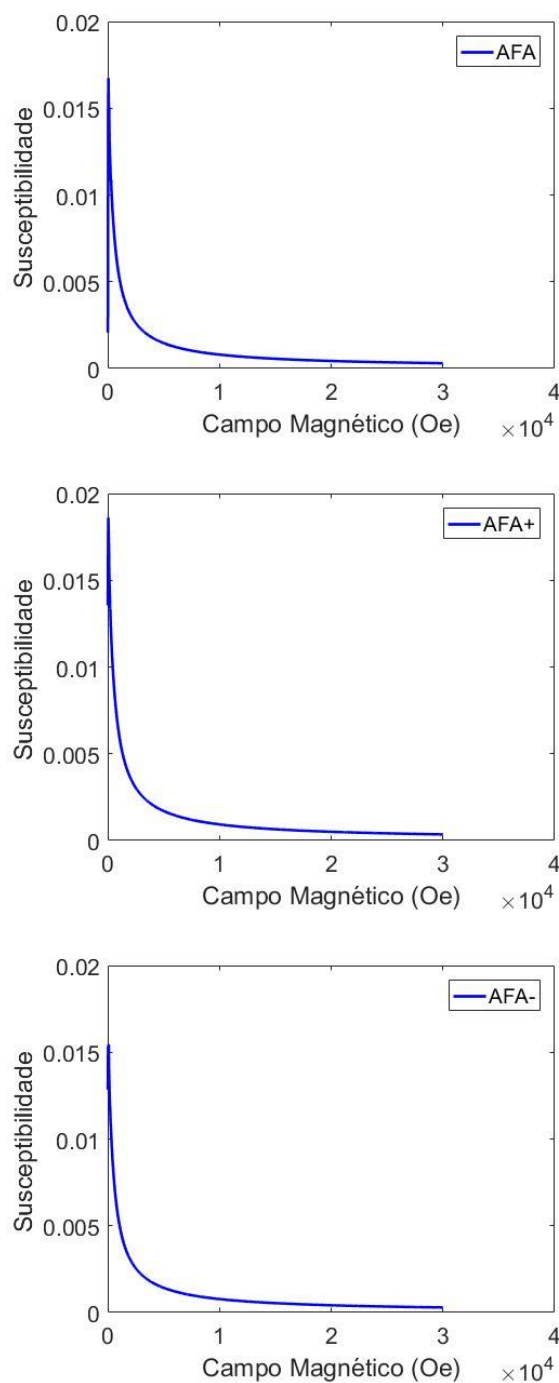


Figura 5.47 – Curvas de suscetibilidade magnética das amostras AFA, AFA- e AFA+.

5.4. Espectroscopia Mössbauer

Os espectros Mössbauer das amostras AF0, AFU, AFU- e AFU+ investigadas são apresentados na Figura 5.48. Os ajustes foram feitos considerando a sistemática de mudança dos espectros, e os resultados dos parâmetros hiperfinos dos subespectros destas amostra são apresentados na Tabela 5.6.

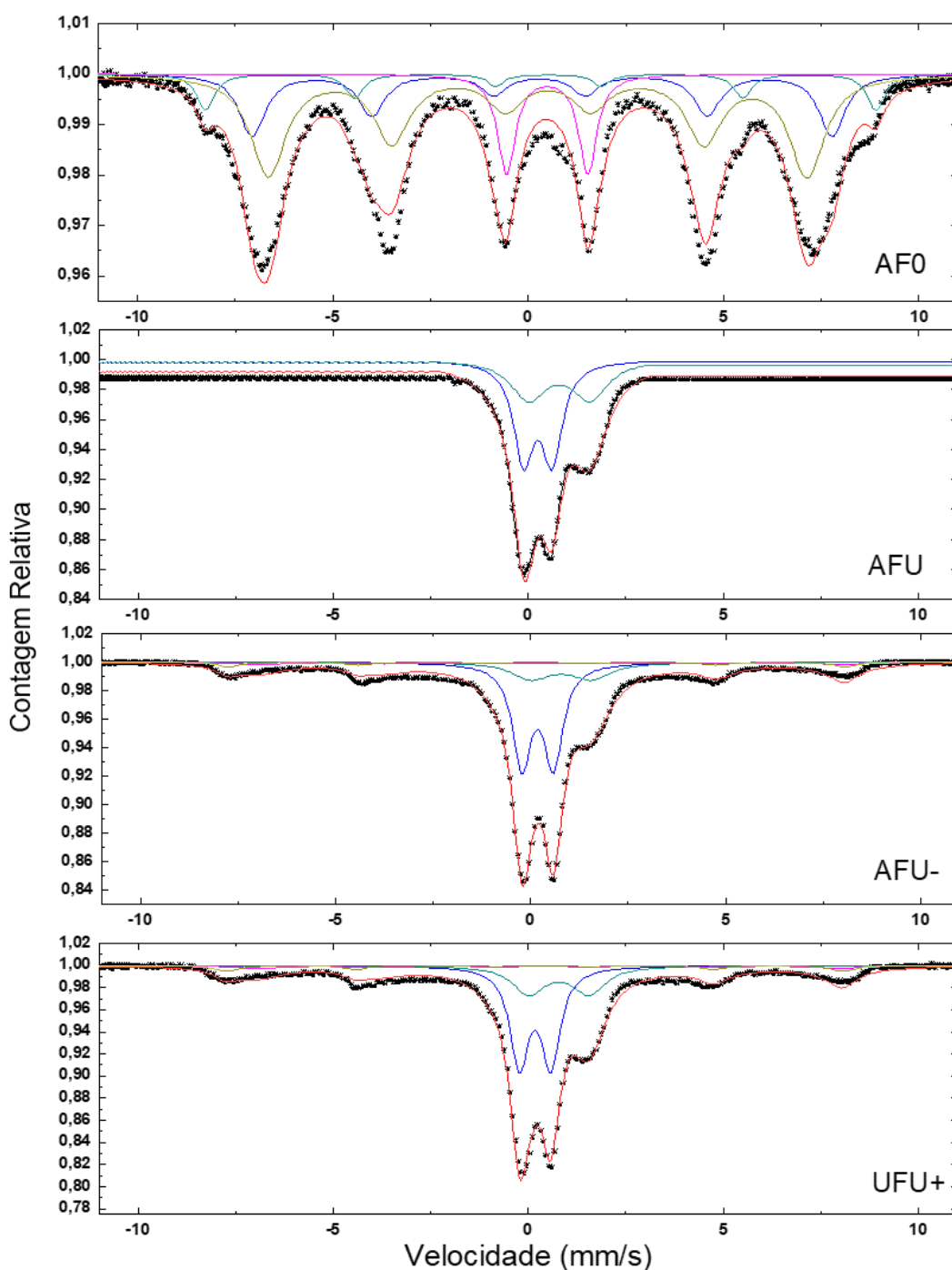


Figura 5.48 - Espectros de Mössbauer das amostras AF0, AFU, AFU- e AFU+.

Tabela 5.6 - Parâmetros hiperfinos dos subespectros das amostra AF0, AFU, AFU- e AFU+.

Amostra	Parâmetros hiperfinos	Subspectros			
		S1	S2	S3	S4
AF0	ARE	0.027	0.072	0.019	0.22
	WID	0.55	0.8	0.55	1.08
	ISO	0.59	0.43	0.53	0.48
	QUA	2.08	0.07	-0.2	-0.26
	BHF	-	46	53.2	42.8
	%	8	22	6	64
AFU		S1	S2	S3	S4
	ARE	0.15	0.19	-	-
	WID	0.62	1.1	-	-
	ISO	0.36	0.91	-	-
	QUA	0.73	1.57	-	-
	BHF	-	-	-	-
	%	47	53	-	-
AFU-		S1	S2	S3	S4
	ARE	0.192	0.14	0.061	0.033
	WID	0.57	1.21	1.5	0.8
	ISO	0.30	0.90	0.65	0.27
	QUA	0.81	1.54	0	0
	BHF	-	-	46	49
	%	45	32	15	8
AFU+		S1	S2	S3	S4
	ARE	0.21	0.19	0.11	0.046
	WID	0.57	1	2	0.8
	ISO	0.29	0.90	0.65	0.27
	QUA	0.81	1.54	0	0
	BHF	-	-	46	49
	%	39	35	16	9

Abreviações: ARE – área relativa; WID – largura da linha; ISO – deslocamento isomérico; QUA – quadrupolo elétrico; BHF – campo hiperfino magnético.

Considerando os parâmetros hiperfinos presentes na Ref [48] e de óxidos conhecidos como magnetita e hematita, os subspectros podem ser correlacionados, esta análise corrobora com outras caracterizações apresentadas. O ajuste da amostra AF0 foi feito com um dubleto (subspectro S1) e 3 sextetos (os subspectros S2, S3 e S4). Todos os subspectros correspondem a parâmetros da hematita de contribuições core e shell respectivamente, corroborando com o difratograma apresentado na Figura 5.1. A origem do subspectro S4 não é identificada e poderia corresponder a mais de um sexteto.

O ajuste da amostra AFU foi feito com dois dubletos (S1 e S2) sendo o subspectro S1 corresponde ao Fe^{+3} no sítio octaédrico (O_h) e o subspectro S2 correspondem ao Fe^{+2} no sítio tetraédrico (T_d), ambos relacionados ao espinélio FeAl_2O_4 . Os ajustes das amostras AFU- e AFU+ foi feito com dois dubletos, S1 e S2, e dois sextetos, S3 e S4. Os subspectros S1 e S2 correspondem ao Fe^{+3} no sítio octaédrico (O_h) e ao Fe^{+2} no sítio tetraédrico (T_d), respectivamente, ambos pertencentes ao espinélio. Já os S3 e S4 correspondem aos subspectros da magnetita. Podemos observar que a porcentagem de todos os subspectros nas amostras mudam de acordo com a síntese realizada, sendo a amostra AFU+ a que possui maior quantidade de magnetita, 25%, o que pode explicar o fato de esta amostra apresentar maior Ms como mostrado na Figura 5.44.

Os espectros de Mössbauer das amostras AFA, AFA- e AFA+ são apresentados na Figura 5.49 e seus respectivos parâmetros hiperfinos dos subspectros são apresentados na Tabela 5.7.

Nas amostras AFA, AFA- e AFA+ os subspectros S1 e S2, dubletos, tem parâmetros hiperfinos muito semelhantes aos presentes na amostra AFU, o S1 correspondente ao Fe^{+3} em sítio octaédrico (O_h) no espinélio, S3 e S4 (sextetos) correspondem aos subspectros da magnetita e o S5 (sexteto) corresponde a hematita. A fase magnetita não foi identificada pelo DRX, porém os ajustes dos parâmetros hiperfinos nos espectros Mössbauer destas amostras apresentaram presença desta fase. A porcentagem dos subspectros nestas três amostras são muito semelhantes, no entanto a amostra AFA+ apresenta maior quantidade de magnetita, 27%, o que pode justificar a maior Ms apresentado na Figura 5.46. Os Parâmetros hiperfinos de todas as amostras relacionam-se ao $\alpha\text{-Fe}$.

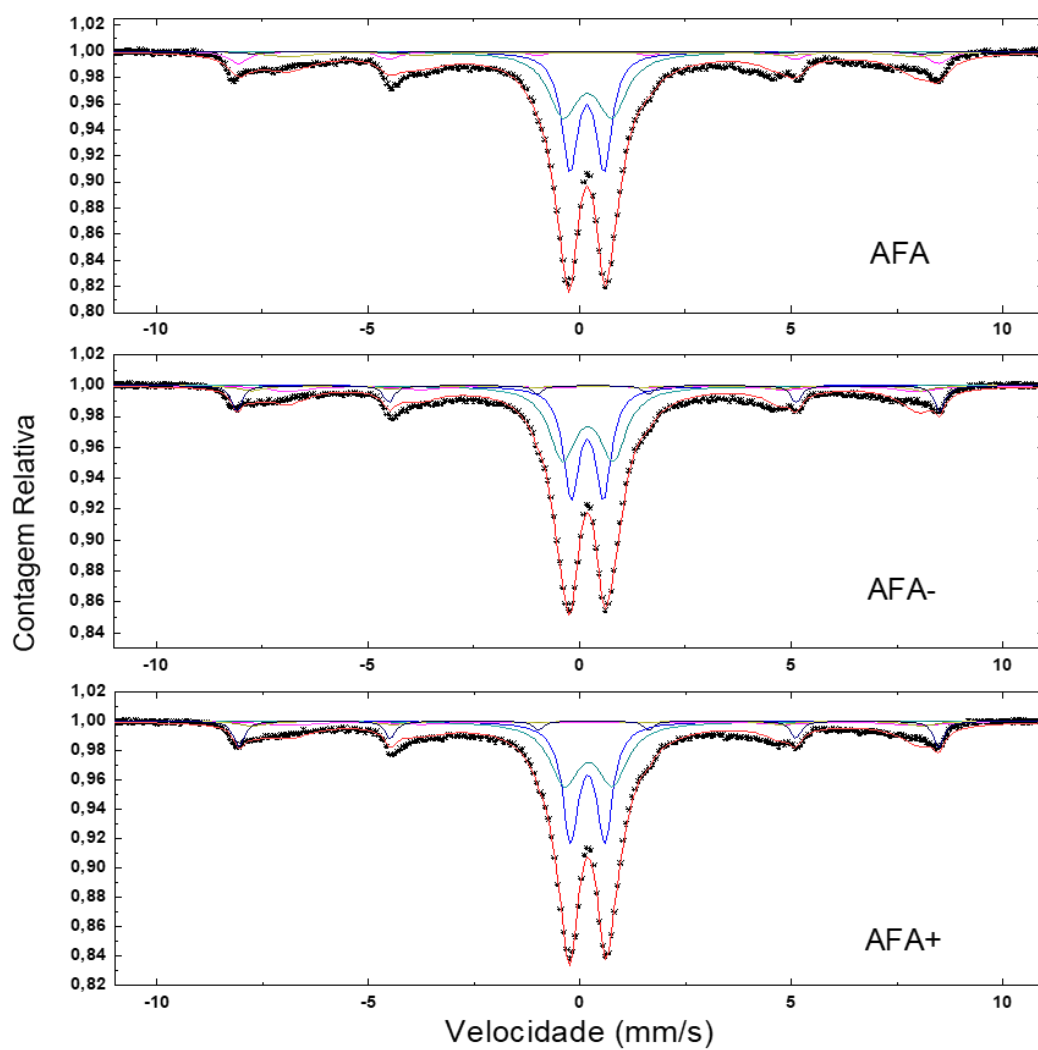


Figura 5.49 - Espectros de Mössbauer das amostras AFA, AFA- e AFA+.

Tabela 5.7 - Parâmetros hiperfinos dos subespectros das amostra AFA, AFA- e AFA+.

Amostra	Parâmetros hiperfinos	Subspectros				
		S1	S2	S3	S4	S5
AFA	ARE	0.12	0.22	0.12	0.02	0.045
	WID	0.45	0.84	1.5	1	0.6
	ISO	0.29	0.31	0.65	0.27	0.37
	QUA	0.81	1.14	0	0	-0.1
	BHF	-	-	46	49	51.3
	%	22	42	22	4	9
AFA-		S1	S2	S3	S4	S5
	ARE	0.094	0.18	0.077	0.029	0.021
	WID	0.44	0.76	1.2	0.8	0.3
	ISO	0.30	0.31	0.65	0.27	0.37
	QUA	0.76	1.18	0	0	-0.1
	BHF	-	-	46	49	51.5
	%	23	45	19	7	5
AFA+		S1	S2	S3	S4	S5
	ARE	0.12	0.22	0.12	0.02	0.045
	WID	0.45	0.84	1.5	1	0.6
	ISO	0.29	0.31	0.65	0.27	0.37
	QUA	0.81	1.14	0	0	-0.1
	BHF	-	-	46	49	51.3
	%	25	44	20	7	5

Abreviações: ARE – área relativa; WID – largura da linha; ISO – deslocamento isomérico; QUA – quadrupolo elétrico; BHF – campo hiperfino magnético.

6 Conclusões

Foi estudada, por difração de Raio X, microscopia eletrônica de varredura e microscopia eletrônica de transmissão, a influência do tipo e da quantidade de combustível na microestrutura dos produtos obtidos pelo método de síntese reação por combustão em sete condições distintas: amostra sintetizada sem combustível, com ureia e com ácido cítrico e ainda variando a quantidade dos mesmos em relação estequiométrica, com excesso e com deficiência de combustível em relação a quantidade ideal. As amostras foram analisadas nas condições como sintetizadas. Também foram estudadas as propriedades magnéticas, por curvas de magnetização em função do campo e espectroscopia Mössbauer, do produto de cada síntese. A partir dos resultados deste estudo podemos fazer as seguintes considerações:

1. O processo de síntese por reação de combustão produz de forma eficiente o espinélio FeAl_2O_4 cristalino e monofásico utilizando ureia como combustível em quantidade estequiometricamente definida. As amostras sintetizadas com excesso e deficiência de ureia apresentaram a formação de magnetita, como fase secundária, identificada por difração de raio X e corroborado por difração de elétrons no MET e pela espectroscopia Mössbauer. As propriedades magnéticas destas amostras, nas três condições, indicam um comportamento similar a um material ferromagnético duro, evidenciado pelo alargamento nas histereses com campo coercivo em torno de 157 Oe. A amostra sintetizada com excesso de ureia apresenta maior magnetização de saturação, o que pode ser explicado pela maior quantidade de magnetita no material.
2. A espectroscopia Mössbauer da amostra sintetizada com quantidade ideal de ureia indica que a quantidade total de Fe^{+3} detectada ocupa juntamente com Al^{+3} posições octaédricas na estrutura do cristal de FeAl_2O_4 , causando uma desordem catiônica, já que teoricamente espera-se que todo o ferro do FeAl_2O_4 seja Fe^{+2} e esteja em posições tetraédricas, espinélio normal, neste caso temos

um espinélio misto. Os espectros Mössbauer das amostras sintetizadas com excesso e deficiência de ureia revelam que existe uma porcentagem variante de ferro pertencente a magnetita, sendo a amostra com excesso de ureia a que apresenta maior porcentagem de magnetita.

3. A síntese sem combustível (AF0) não formou o FeAl_2O_4 , mostrando portanto que, para sucesso no processo de obtenção de pós cerâmicos pelo método proposto o combustível é fundamental. Esta reação formou hematita cristalina com picos de difração de raios x de baixa intensidade, que após a indexação do seu padrão de difração de elétrons no MET, sugere a formação de Fe_2O_3 em fração volumétrica muito baixa. A análise elementar por mapeamento de EDS apresentou a presença de alumínio na amostra, sugerindo portanto, que há óxido de alumínio em fase amorfa, além disso o mesmo sugere que existe óxido de ferro também amorfo. As medidas magnéticas desta amostra indicam que a mesma apresenta comportamento típico de um material paramagnético. Os resultados do espectro Mössbauer da amostra AF0 indica que todo o ferro presente na mesma corresponde a hematita, esse resultado só ficou evidente após análises a baixas temperaturas.
4. As amostras sintetizadas com ácido cítrico, em todas as condições, apresentaram formação de espinélio, hematita e magnetita, identificadas por difração de raio X e espectroscopia Mössbauer. As análises magnéticas dessas amostras indicaram um comportamento similar a um material ferromagnético mole, evidenciado pela fina histerese com campo coercivo variando entre 47 e 50 Oe. A amostra sintetizada com excesso de ácido cítrico apresenta maior magnetização de saturação, e todas as três com valores maiores se comparadas com as amostras sintetizadas com ureia, sugerindo maior quantidade de magnetita, conforme também mostrado pelos espectros Mössbauer. Os espectros Mössbauer para estas amostras apresentam formação de FeAl_2O_4 , hematita e magnetita. A amostra sintetizada com excesso de ácido cítrico possui maior quantidade de magnetita, o que fica evidenciado seu maior valor de M_s .

7

Sugestões para Trabalhos Futuros

Tendo como base os resultados obtidos neste estudo indicam-se os seguintes estudos complementares:

1. Variar a fonte de calor e atmosfera do ambiente no processo com o intuito de verificar sua eficiência e comparar com os resultados obtidos neste estudo.
2. Tratar termicamente o produto da reação sem combustível com atmosfera de hidrogênio a fim de promover a redução do ferro e a possível formação do espinélio FeAl_2O_4 desejado.
3. Estudar o efeito de tratamentos térmicos em várias temperaturas, com o intuito de compreender o comportamento do material e verificar a influência desse tratamento tanto na microestrutura quanto nas propriedades magnéticas.
4. Estudar os parâmetros termodinâmicos do processo com o intuito de entender a dinâmica do mesmo na obtenção de pós de FeAl_2O_4 .
5. Utilizar outros combustíveis como sacarose e glicina.

8

Referências Bibliográficas

- [1] BIRAJDAR, D. S.; DEVATWAL, U. N.; JADHAV, K. M. X-ray, IR and bulk magnetic properties of $\text{Cu}_{1+x}\text{Mn}_x\text{Fe}_{2-2x}\text{O}_4$ ferrite system. **Journal of materials science**, v. 37, n. 7, p. 1443-1448, 2002.
- [2] LIU, Yi; SELLMYER, David J.; SHINDO, Daisuke (Ed.). **Handbook of Advanced Magnetic Materials: Vol 1**. p. 544-554, 2008.
- [3] CULLITY, Bernard Dennis; GRAHAM, Chad D. **Introduction to magnetic materials**. John Wiley & Sons, 2011.
- [4] SUGIMOTO, M. The Past, Present and Future of Ferrites. **J. Am. Ceram. Soc.** V. 82, p.269-280, 2004.
- [5] SANTOSH, S. Jadhav et al. Effect of cation proportion on the structural and magnetic properties of Ni-Zn ferrites nano-size particles prepared by co-precipitation technique. **Chinese journal of chemical physics**, v. 21, n. 4, p. 381, 2013.
- [6] BRAGG, William Henry. XXX. The structure of the spinel group of crystals. **The London, Edinburgh, and Dublin Philosophical Magazine and Journal of Science**, v. 30, n. 176, p. 305-315, 1915.
- [7] DATTA, R. K.; ROY, Rustum. Equilibrium Order-Disorder in Spinel. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 50, n. 11, p. 578-583, 1967.
- [8] SCHMALZRIED, Hermann. Radiographic investigation of the cation distribution in spinel phases. **Z. phys. Chem**, v. 28, p. 203, 1961.
- [9] CARTER, C. Barry et al. **Ceramic materials: science and engineering**. New York: springer, 2007.

- [10] MEIDANCHI, Alireza; AKHAVAN, Omid. Superparamagnetic zinc ferrite spinel–graphene nanostructures for fast wastewater purification. **Carbon**, v. 69, p. 230-238, 2014.
- [11] KAVAS, Hüseyin et al. Cation distribution and magnetic properties of Zn doped NiFe₂O₄ nanoparticles synthesized by PEG-assisted hydrothermal route. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 479, n. 1-2, p. 49-55, 2009. [12] P. M. Botta et al. Scripta materialia. V. 48, n. 8, p. 1093-1098, 2003.
- [13] YAO, Chuangye et al. Au nanoparticles introduced to spinel Co₃O₄ thin films: Switching enhancement and magnetization modulation. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v. 493, p. 165702, 2020.
- [14] VARSHNEY, Dinesh; VERMA, Kavita; KUMAR, Ashwini. Structural and vibrational properties of Zn_xMn_{1-x}Fe₂O₄ (x= 0.0, 0.25, 0.50, 0.75, 1.0) mixed ferrites. **Materials Chemistry and Physics**, v. 131, n. 1-2, p. 413-419, 2011.
- [15] HU, Jiyu et al. Characterization of Texture and Magnetic Properties of Ni_{0.5}Zn_{0.5}Ti_xFe_{2-x}O₄ Spinel Ferrites. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, p. 165411, 2019.
- [16] SNOEK, J. J.. New Development in Ferrimagnetic Material. **Elsevier**. New York, 1974.
- [17] C.A. Schach. **Marcel Dekker**, New York. 2004.
- [18] FUKUSHIMA, J.; HAYASHI, Y.; TAKIZAWA, H. **Journal of Asian Ceramic Societies**. V.1:1, p. 41-45, 2013.
- [19] ZHAO, Qing et al. Spinels: Controlled preparation, oxygen reduction/evolution reaction application, and beyond. **Chemical reviews**, v. 117, n. 15, p. 10121-10211, 2017.
- [20] DAGHETTA, Matteo AA et al. Synthesis of Hercynite at very Mild Condition. **CHEMICAL ENGINEERING**, v. 43, 2015.

[21] ZHANG, J. B.; ZHANG, Gang; XIAO, G. Q. **Preparation of hercynite**. Bull Chin Ceram Soc, v. 5, p. 1003-6, 2007

[22] GUIN, Debanjan; BARUWATI, Babita; MANORAMA, Sunkara V. A simple chemical synthesis of nanocrystalline AFe_2O_4 (A= Fe, Ni, Al): An efficient catalyst for selective oxidation of styrene. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 242, n. 1-2, p. 26-31, 2005..

[23] HILL, Roderick J. X-ray powder diffraction profile refinement of synthetic hercynite. **American Mineralogist**, v. 69, n. 9-10, p. 937-942, 1984.

[24] DUTTA, Dimple P.; SHARMA, Garima. Synthesis and magnetic behavior of spinel FeAl_2O_4 nanoparticles. **Materials Science and Engineering: B**, v. 176, n. 2, p. 177-180, 2011.

[25] CHEN, Junhong et al. Synthesis of hercynite by reaction sintering. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 31, n. 3, p. 259-263, 2011.

[26] AZAM, M. et al. FeAl_2O_4 thin films prepared by sol-gel–structural and magnetic properties. **Materials Today: Proceedings**, v. 2, n. 10, p. 5150-5154, 2015.

[27] LIU, Guanghua; CHEN, Kexin; LI, Jiangtao. Combustion synthesis: An effective tool for preparing inorganic materials. **Scripta Materialia**, v. 157, p. 167-173, 2018.

[28] CUNHA, F. A. P. Ferritas de Níquel como Catalisadores para Reação de Combustão do Metano na Modelagem para Aplicação em Combustores de Gás Natural. Tese (Doutorado em Química) – **Universidade Federal da Paraíba. João Pessoa-PB**, 2009.

[29] CASTRO, W. S. et al. Synthesis of chromium-doped strontium hexaferrite nanopowders by combustion reaction. **Cerâmica**, v. 60, p. 254-258, 2014.

[30] LIU, Chao et al. Chemical control of superparamagnetic properties of magnesium and cobalt spinel ferrite nanoparticles through atomic level magnetic

couplings. **Journal of the American Chemical Society**, v. 122, n. 26, p. 6263-6267, 2000.

[31] SILVA, F. T.; NUNES, M. A. M.; OLIVEIRA, R. M. V.; SILVA, G. G.; SOUZA, C. P.; GOMES, U. U. Análise do tamanho do cristalito e microdeformação da rede cristalina do carbeto de tungstênio moído em moinho de alta energia. **19º Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais – CBECiMat**. 2010. Campos do Jordão - SP.

[32] ANDRADE, Jefferson Maul de et al. Ferritas de cobre e zinco do tipo espinélio sintetizadas pelos métodos: hidrotermal assistido por micro-ondas, precursores poliméricos, reação no estado sólido e decomposição térmica. 2012.

[33] JOB, A. E. Utilization of Composites and Nanocomposites Based on Natural Rubber and Ceramic Nanoparticles as Control Agents for Leishmania braziliensis. In: (Ed.). **Leishmaniasis - Trends in Epidemiology, Diagnosis and Treatment**, 2014. cap. 18,

[34] SICKAFUS, Kurt E.; WILLS, John M.; GRIMES, Norman W. Structure of spinel. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 82, n. 12, p. 3279-3292, 1999.

[35] BRAGG, W. H. The structure of magnetite and the spinels. **Nature**, v. 95, n. 2386, p. 561, 1915.

[36] LIMA, U. R. Otimização da síntese de nanoFerritas de NiZn dopada com cobre e cobalto. 2011. Tese (Doutorado em Química) – Universidade Federal do Rio Grande do Norte. **Centro de Ciências Exatas e da Terra**. Natal - RN, 2011.

[37] REZLESCU, E.; SACHELARIE, L.; POPA, P.D.; REZLESCU, N. Effect of Substitution of Divalent Ion on the Electrical Magnetic Properties of Ni-Zn-Me Ferrites. **IEEE Transaction on Magnetics**, 36 (6): 3962, 2000.

- [38] MØRUP, Steen; BROK, Erik; FRANDSEN, Cathrine. Spin structures in magnetic nanoparticles. **Journal of Nanomaterials**, v. 2013, 2013.
- [39] BOGERS, P. F.; STUYTS, A.; GROENOU, A. B. V. Magnetism, Microstructure and Crystal Chemistry of Spinel Ferrites. **Materials Science and Engineering**, v.3, p. 319-331, 1968.
- [40] AMIN, A.; NEWNHAM, R. E. Thermistors, Key. **Engineering Materials**, v. 66/67, p.339-374, 1992.
- [41] NEJATI, K.; ZABIHI, R. Preparation and magnetic properties of nano sized nickel ferrite particles using hydrothermal method. **Chemistry Central Journal**, 2012.
- [42] BRITO, V. L. O. Ferritas Ni-Zn: breve revisão sobre o processo convencional de fabricação e as propriedades permeabilidade magnética e constante dielétrica. **Cerâmica** **52**, pág. 221-231. 2006.
- [43] FONTANIVE, V. C. P.; KHALIL, N. M.; COTICA L. F.; MAINARDES R. M. Aspectos físicos e biológicos de nanopartículas de Ferritas magnéticas. **Revista de Ciências Farmacêuticas Básica e Aplicada**. 2014. ISSN: 1808-4532.
- [44] GELBMANN, Gerald; KRISCHANITZ, Roland; JÖRG, Susanne. Hybrid spinel technology provides performance advances for basic cement rotary kiln bricks. **Young**, v. 400, n. 300, p. 200, 2013.
- [45] ZHAO, Qing et al. Spinels: controlled preparation, oxygen reduction/evolution reaction application, and beyond. **Chemical reviews**, v. 117, n. 15, p. 10121-10211, 2017.
- [46] RUSSO U, et al. Mössbauer spectroscopy applied to magnetism and materials science, vol 2. **Plenum**. New York. 1996. p.207.

[47] BOTTA, P. M. et al. Synthesis of Fe–FeAl₂O₄–Al₂O₃ by high-energy ball milling of Al–Fe₃O₄ mixtures. **Scripta materialia**, v. 48, n. 8, p. 1093-1098, 2003.

[48] JASTRZEBSKA, Ilona; JACEK, Szczurba; PAWEŁ, Stoch. Structural and Microstructural Study on the Arc-Plasma Synthesized (APS) FeAl₂O₄–MgAl₂O₄ Transitional Refractory Compound. **High Temperature Materials and Processes**, v. 36, n. 3, p. 299-303, 2017.

[49] REDDY, D. Harikishore Kumar; YUN, Yeoung-Sang. Spinel ferrite magnetic adsorbents: alternative future materials for water purification? **Coordination Chemistry Reviews**, v. 315, p. 90-111, 2016.

[50] LIU, Chao; ZHANG, Z. John. Size-dependent superparamagnetic properties of Mn spinel ferrite nanoparticles synthesized from reverse micelles. **Chemistry of Materials**, v. 13, n. 6, p. 2092-2096, 2001.

[51] KARIMI, Z.; KARIMI, L.; SHOKROLLAHI, H. Nano-magnetic particles used in biomedicine: core and coating materials. **Materials Science and Engineering: C**, v. 33, n. 5, p. 2465-2475, 2013.

[52] C.A. Schach, Refractories Handbook, **Marcel Dekker**, New York. (2004).

[53] CHEN, Junhong et al. Synthesis of hercynite by reaction sintering. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 31, n. 3, p. 259-263, 2011.

[54] MIRZAEI, O. et al. Influence of MoO₃ and V₂O₅ co-doping on the magnetic properties and microstructure of a Ni–Zn ferrite. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 461, n. 1-2, p. 312-315, 2008.

[55] DE PAULA, LUCAS F. et al. Diretrizes para a construção de um moinho de bolas para a moagem de sólidos em laboratórios. **Quím. Nova**, v. 37, n. 4.

- [56] RUBIO, Noelia et al. Ball-Milling Modification of Single-Walled Carbon Nanotubes: Purification, Cutting, and Functionalization. **Small**, v. 7, n. 5, p. 665-674, 2011.
- [57] AZAM, M. et al. FeAl₂O₄ thin films prepared by sol-gel—structural and magnetic properties. **Materials Today: Proceedings**, v. 2, n. 10, p. 5150-5154, 2015.
- [58] ALBARICI, V.C. et al. Influence of the synthesis method to obtain Na₂ TiSiO₅ powders; **Cerâmica**, v. 51; p. 289-295; 2005.
- [59] He, J.H. et al. Magnetic properties in Fe-doped NiO Synthesized by co-precipitation; **Journal of Magnetism and Magnetic Materials** 320 (2008) 3293–3296.
- [60] MÜLLER, Marcelo et al. Thermal decomposition (TG-DTA) of iron salts [FeCl₃.6H₂O] and [Fe(NO₃)₃.9H₂O] with morphologic and chemical analysis of final product. **Semin Cienc**, v. 35, p. 9-14, 2014.
- [61] Sediri, F.; N. Gharbi; Controlled hydrothermal synthesis of VO₂(B) nanobelts; **Materials Letters** 63 (2009) 15–18.
- [62] ROGACHEV, Alexander S.; MUKASYAN, Alexander S. Combustion for material synthesis. **CRC Press**, 2014.
- [63] EBELMEN, J. J. Prepn from abs alcohol and silicon tetrachloride. **Ann**, v. 57, p. 319-355, 1846.
- [64] DISLICH, Helmut. Sol-gel: science, processes and products. **Journal of non-crystalline solids**, v. 80, n. 1-3, p. 115-121, 1986.
- [65] HIRATSUKA, Renato Satoshi; SANTILLI, Celso Valentim; PULCINELLI, Sandra Helena. O processo sol-gel: uma visão físico-química. **Química nova**, p. 171-180, 1995.

[66] DE KONINCK, M. et al. $\text{Cu}_x\text{Co}_{3-x}\text{O}_4$ Used as Bifunctional Electrocatalyst II. Electrochemical Characterization for the Oxygen Reduction Reaction. **Journal of The Electrochemical Society**, v. 154, n. 4, p. A381-A388, 2007.

[67] WU, Ye Qin et al. Sol-gel approach for controllable synthesis and electrochemical properties of NiCo_2O_4 crystals as electrode materials for application in supercapacitors. **Electrochimica Acta**, v. 56, n. 22, p. 7517-7522, 2011.

[68] GARDNER, Graeme P. et al. Structural requirements in lithium cobalt oxides for the catalytic oxidation of water. **Angewandte Chemie International Edition**, v. 51, n. 7, p. 1616-1619, 2012.

[69] YADAV, Ritu; YADAV, M. K.; SINGH, N. K. Electrocatalytic Properties of Sol-Gel Derived Spinel $\text{Co}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$ ($0 \leq x \leq 1.5$) Electrodes for Oxygen Evolution in Alkaline Solution. **Int. J. Electrochem. Sci**, v. 8, p. 6321-6331, 2013.

[70] ALFAYA, Antonio AS et al. A utilização de materiais obtidos pelo processo de sol-gel na construção de biossensores. **Química Nova**, 2002.

[71] LAKSHMI, Brinda B.; DORHOUT, Peter K.; MARTIN, Charles R. Sol-gel template synthesis of semiconductor nanostructures. **Chemistry of materials**, v. 9, n. 3, p. 857-862, 1997.

[72] COSTA, A. C. F. M. et al. Synthesis and characterization of TiO_2 nanoparticles. **Cerâmica**, v. 52, n. 324, p. 255-259, 2006.

[73] Pechini MP. Patent US 3 330 697 (1967).

[74] DIMESSO, Lucangelo. Pechini Processes: An Alternate Approach of the Sol-Gel Method, Preparation, Properties, and Applications. **Handbook of Sol-Gel Science and Technology: Processing, Characterization and Applications**, p. 1067-1088, 2018.

[75] LEE, Hyunsuk et al. A novel approach to preparing nano-size Co_3O_4 -coated Ni powder by the Pechini method for MCFC cathodes. **Journal of Materials Chemistry**, v. 13, n. 10, p. 2626-2632, 2003.

[76] RIBEIRO, M. A. et al. Avaliação da estrutura e morfologia de pó nanométrico de ZnO dopado com Mn^{+2} preparado pelo método Pechini. In: **18º Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais**. 2008.

[77] SALES, L. L. M. et al. Influence of Oxidizing Atmosphere on Crystalline Phase Formation and Microstructural Properties of Mixed Cerium-Zinc Oxides Obtained by Polymeric Precursor Method. In: **Materials Science Forum**. Trans Tech Publications, 2014. p. 75-78.

[78] RODRÍGUEZ-PÁEZ, JE Síntese de pós cerâmicos pelo método de precipitação. **Boletim da Sociedade Espanhola de Cerâmica e Vidro**, v. 40, n. 3, p. 173-184, 2001.

[79] CREPALDI, Eduardo Luis; VALIM, João Barros. Hidróxidos duplos lamelares: síntese, estrutura, propriedades e aplicações. **Química Nova**, v. 21, n. 3, p. 300-311, 1998.

[80] VIEIRA, E. G. et al. Synthesis by the coprecipitation method and structural characterization of calcium tungstate with scheelite type structure. **Cerâmica**, v. 59, n. 351, p. 417-425, 2013.

[81] RIBEIRO, Thatiana Gonçalves Diegues. Síntese e caracterização de nanopartículas magnéticas de óxidos mistos de MnFe_2O_4 recobertas com quitosana. Estudos da influência da dopagem com Gd^{3+} nas propriedades estruturais e magnéticas. **Universidade de São Paulo**. 2008.

[82] JEPPSON, P. et al. Cobalt ferrite nanoparticles: Achieving the superparamagnetic limit by chemical reduction. **Journal of applied physics**, v. 100, n. 11, p. 114324, 2006.

[83] CHENG, Jie et al. Sulfur-Resistant NO Decomposition Catalysts Derived from Co– Ca/Ti– Al Hydrotalcite-like Compounds. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 115, n. 14, p. 6651-6660, 2011.

[84] NORDHEI, Camilla et al. Decomposition of carbon dioxide over the putative Cubic spinel nanophase cobalt, nickel, and zinc ferrites. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 112, n. 16, p. 6531-6537, 2008.

[85] CHEN, Laiyuan; HORIUCHI, Tatsuro; MORI, Toshiaki. Catalytic reduction of NO over a mechanical mixture of NiGa₂O₄ spinel with manganese oxide: influence of catalyst preparation method. **Applied Catalysis A: General**, v. 209, n. 1-2, p. 97-105, 2001.

[86] WANG, Dengdeng et al. Well-dispersed Co₃O₄/Co₂MnO₄ nanocomposites as a synergistic bifunctional catalyst for oxygen reduction and oxygen evolution reactions. **Nanoscale**, v. 5, n. 12, p. 5312-5315, 2013.

[87] OLIVEIRA, Alcineia C.; MARCHETTI, G. S.; RANGEL, M. Carmo. The effect of the starting material on the thermal decomposition of iron oxyhydroxides. **Journal of thermal analysis and calorimetry**, v. 73, n. 1, p. 233-240, 2003.

[88] WILLIAM, W. Yu et al. Synthesis of monodisperse iron oxide nanocrystals by thermal decomposition of iron carboxylate salts. **Chemical Communications**, n. 20, p. 2306-2307, 2004.

[89] E. A. Brocchi, F. J. Moura and D. W. de Macedo. Synthesis and characterisation of nanostructured Ni – Co alloy Part 3: NiO and Co₃O₄ coformed reduction kinetics. **Trans. Inst. Min. Metall. C**, v. 118, n.1, 2009.

[90] BROCCHI, E. A. et al. Chemical Route Processing and Structural Characterization of Cu-Al₂O₃ and Ni-Al₂O₃ Nano-Composites. In: **Journal of**

Metastable and Nanocrystalline Materials. Trans Tech Publications, 2004. p. 77-82.

[91] MIKHAILIK, V. B. et al. Structure, luminescence and scintillation properties of the $\text{MgWO}_4\text{--MgMoO}_4$ system. **J. Phys.: Condens. Matter**, vol. 20. 2008.

[92] MOURÃO, Henrique AJL et al. Nanoestruturas em fotocatalise: uma revisão sobre estratégias de síntese de fotocatalisadores em escala nanométrica. **Embrapa Instrumentação-Artigo em periódico indexado (Alice)**, 2009.

[93] [93] CREPALDI, Eduardo Luis; VALIM, João Barros. Hidróxidos duplos lamelares: síntese, estrutura, propriedades e aplicações. **Química Nova**, v. 21, n. 3, p. 300-311, 1998.

[94] BYRAPPA, K.; ADSCHIRI, T. Hydrothermal technology for nanotechnology. **Progress in crystal growth and characterization of materials**, v. 53, n. 2, p. 117-166, 2007.

[95] MERZHANOV, Aleksandr Grigor'evich. **40 Years of Shs a Lucky Star of a Scientific Discovery.** Bentham Science Publishers, 2012.

[96] MERZHANOV, A. G. Solid flames: discoveries, concepts, and horizons of cognition. **Combustion Science and Technology**, v. 98, n. 4-6, p. 307-336, 1994.

[97] CRIDER, Joey F. Self-propagating high temperature synthesis- A Soviet method for producing ceramic materials. In: **Ceramic Engineering and Science Proceedings**. p. 519-528. 1982.

[98] GANESH I, et al. Effect of fuel type on morphology and reactivity of syntesized MgAl_2O_4 powders. **Bristish Ceramic Transactions**. V 101, nº6. 2002.

[99] VITOR, P. A. M.; TOPOLSKI, D. K.; LIMA, A. N. C.; BRAGANÇA, S. R.; BERGMANN, C. P. Preparação e caracterização de espinélio MgAl_2O_4

nanoestruturado através de síntese por combustão em solução. **Cerâmica** **62**, p. 230-236, 2016.

[100] SILVA, M. C.; Coutinho, J. P.; Costa, A. C. F. M.; Kiminami, R. H. G. A.; Freitas, N. L. Síntese Por Reação De Combustão E Caracterização De Nanoferritas Ni-Zn: Estudo Dos Combustíveis Anilina, Ácido Cítrico E Sua Mistura. **56°CBC**. Curitiba/PR, 2012

[101] ANURADHA, T.V., S. RANGANATHAN, Tanu Mimani, K.C. Patil; **Combustion Synthesis of Nanostructured Barium Titanate**; V.44, p.2237–2241, 2001.

[102] TAHMASEBI, K.; PAYDAR, M. H. The effect of starch addition on solution combustion synthesis of Al₂O₃–ZrO₂ nanocomposite powder using urea as fuel. **Materials Chemistry and Physics**, v. 109, n. 1, p. 156-163, 2008.

[103] RUSSO, N. et al. N₂O decomposition over perovskite catalysts. **Industrial & engineering chemistry research**, v. 46, n. 12, p. 4226-4231, 2007.

[104] RIBEIRO, Nielson FP; SOUZA, Mariana MVM; SCHMAL, Martin. Combustion synthesis of copper catalysts for selective CO oxidation. **Journal of Power Sources**, v. 179, n. 1, p. 329-334, 2008.

[105] AARTHI, T.; MADRAS, Giridhar. Photocatalytic reduction of metals in presence of combustion synthesized nano-TiO₂. **Catalysis Communications**, v. 9, n. 5, p. 630-634, 2008.

[106] NAIK, Mallari A.; MISHRA, Braja Gopal; DUBEY, Amit. Combustion synthesized WO₃–ZrO₂ nanocomposites as catalyst for the solvent-free synthesis of coumarins. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 317, n. 1-3, p. 234-238, 2008.

[107] NAGAPPA, B.; CHANDRAPPA, G. T. Mesoporous nanocrystalline magnesium oxide for environmental remediation. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 106, n. 1-3, p. 212-218, 2007.

[108] JAIN, S. R.; ADIGA, K. C.; VERNEKER, VR Pai. A new approach to thermochemical calculations of condensed fuel-oxidizer mixtures. **Combustion and flame**, v. 40, p. 71-79, 1981.

[109] SEKAR, M. M. A.; PATIL, K. C. Synthesis and properties of tialite, beta-AL₂TiO₅. **British ceramic transactions**, v. 93, n. 4, p. 146-149, 1994.

[110] ASTM INTERNATIONAL. ASTM E112-96 - Standard test methods for determining average grain size. Metals Park, OH, 2004

[111] BIRAJDAR, A. A. et al. Rietveld Structure Refinement and Cation Distribution of Cr₃. **ISRN Ceramics**, v. 2012, 2012.