

## DESENVOLVIMENTO DE MULITAS INOVADORAS $\text{Bi}_2(\text{Fe}_x\text{M}_{1-x})_4\text{O}_9$ , $\text{M} = \text{Al}/\text{Ga}/\text{Cr}$ COM REDISTRIBUIÇÃO CATIÔNICA PARA APLICAÇÕES EM CÉLULAS COMBUSTÍVEL E PORCELANAS

Beatriz Shiraishi Chiella (PIBIC/CNPq/FA/Uem), Klebson Lucenildo da Silva (Orientador), e-mail: biachiella@hotmail.com.

Universidade Estadual de Maringá / Centro de Ciências Exatas e da Terra / Maringá, PR.

### Ciências Exatas e da Terra - Física

**Palavras-chave:** Mulitas, método de Rietveld, substituição catiônica.

### Resumo

Óxidos cristalinos do tipo  $\text{Bi}_2(\text{Fe}_x\text{M}_{1-x})_4\text{O}_9$ ,  $\text{M} = \text{Al}$ , com  $0,0 \leq x \leq 1,0$ , mais conhecidos como Mulitas, foram sintetizadas por moagem de alta energia, seguida de tratamento térmico em atmosfera livre. As amostras obtidas foram investigadas por difração de raios X e analisadas pelo método de refinamento de Rietveld, o qual revelou que a estrutura cristalina das mulitas estudada é ortorrômbica (grupo espacial *Pbam*) para todas as concentrações  $x$ . Como os sistemas do tipo mulita do tipo  $\text{Bi}_2(\text{Fe}_x\text{M}_{1-x})_4\text{O}_9$  já são conhecidas, induziu-se então uma nova configuração de cátions com as substituições sistemáticas dos íons de  $\text{Fe}^{3+}$  por íons de  $\text{Al}^{3+}$ . Assim, essa nova configuração poderá propiciar características elétricas, magnéticas e estruturais diferentes, projetando tais materiais para possíveis aplicações.

### Introdução

Os materiais cerâmicos são cada vez mais utilizados como opção na engenharia mundial, uma vez que possuem alta resistência mecânica. Assim, são aplicadas em diversas áreas como por exemplo, a de mancais, a automotiva, a de refratários e a eletrônica (AGUIAR et al., 2008). Desse modo, uma das formas de ampliar essas aplicações é modificar as características do material, no que diz respeito às propriedades estruturais, induzindo-se uma nova configuração dos cátions através de substituições sistemáticas dos íons de  $\text{Fe}^{3+}$  por íons  $\text{Al}^{3+}$ .

As propriedades dos materiais podem ser modificadas com pequenas mudanças na composição química, na simetria espacial ou na natureza da ocupação dos sítios cristalográficos pelos diferentes cátions presentes no material. Os materiais de estudo, isto é, mulita do tipo  $\text{Bi}_2\text{M}_4\text{O}_9$ , onde  $\text{M} = \text{Al}^{3+}$ , são ortorrômbicos e cristalizam no grupo espacial *Pbam* (DÜVEL et al., 2011).

A técnica de difração de raios X foi explicada por W. L. Bragg em 1913. A radiação incide no cristal e é refletida por cada um dos planos de átomos

paralelos. Os feixes difratados se formam quando as reflexões produzem interferências construtivas (BLEICHER et al., 2000).

Seguido da técnica de difração, o método de refinamento de estrutura denominado Rietveld é utilizado mundialmente na caracterização de materiais cristalinos na forma de pó. Os padrões de difração de raios X são constituídos por reflexões (picos de difração) que se encontram em posições angulares  $2\theta$ . A altura, largura e posições dessas reflexões podem ser usadas para determinar de forma precisa a estrutura do material. O método de Rietveld utiliza o método matemático de mínimos quadrados para refinar os perfis teóricos dos picos de difração até que esses perfis apresentem muito próximos dos perfis medidos (SANTOS, 2009).

Assim, os principais objetivos foram: sintetizar e analisar estruturas cristalinas das mulitas do tipo  $\text{Bi}_2(\text{Fe}_x\text{M}_{1-x})_4\text{O}_9$ ,  $\text{M}=\text{Al}$ , com substituições de cátions já conhecidas, utilizando-se as técnicas de difração de raios X e o métodos de Rietveld para as análises das amostras preparadas.

## Materiais e métodos

As amostras analisadas foram preparadas a partir dos precursores  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  e  $\text{Al}_2\text{O}_3$  em pó nas devidas razões estequiométricas. Em seguida, foram moídas por 6 horas com velocidade de rotação de 300 rpm em um vaso de aço endurecido com esferas também de aço endurecido em um moinho do tipo planetário (FRITSCH – Pulverisette 6). A razão (massa das esferas) / (massa do pó) é de 20:1. Posteriormente, realizou-se um tratamento térmico por 24 horas na temperatura de 800°C.

### Técnicas de caracterização

As amostras foram caracterizadas por difração de raios X e acompanhadas por análise de Rietveld, que permitiu identificar as fases existentes e sua quantidade relativa nas amostras, fornecendo parâmetros de rede, posições atômicas, fração de ocupação e tamanho cristalito. O difratômetro de raios X utilizado foi da COMCAP/UEM.

## Resultados e Discussão

Para a obtenção da amostra preparada com  $x = 0,5$ , ou seja,  $\text{Bi}_2\text{Fe}_2\text{Al}_2\text{O}_9$ , realizou-se a seguinte reação química com auxílio do moinho tipo planetário e, em seguida, tratamento térmico.



Após obter a amostra  $\text{Bi}_2\text{Fe}_2\text{Al}_2\text{O}_9$ , utilizou-se o programa FullProf para observar os picos correspondentes à essa mulita. Sendo assim, verificou-se que os picos encontrados são condizentes com os picos das mulitas, não havendo formação de fases secundárias, isto é, picos indesejados. A partir da Figura 1, tem-se um perfil de difratograma que foi obtido baseado nos parâmetros da amostra, o que permitiu determinar suas características,

como a dimensão da célula unitária, posições atômicas dos átomos na estrutura e uma média das ocupações catiônicas encontradas para cada um dos sítios tetraédricos e octaédricos. O gráfico obtido mediante ao programa FullProf é mostrado na Figura 1.

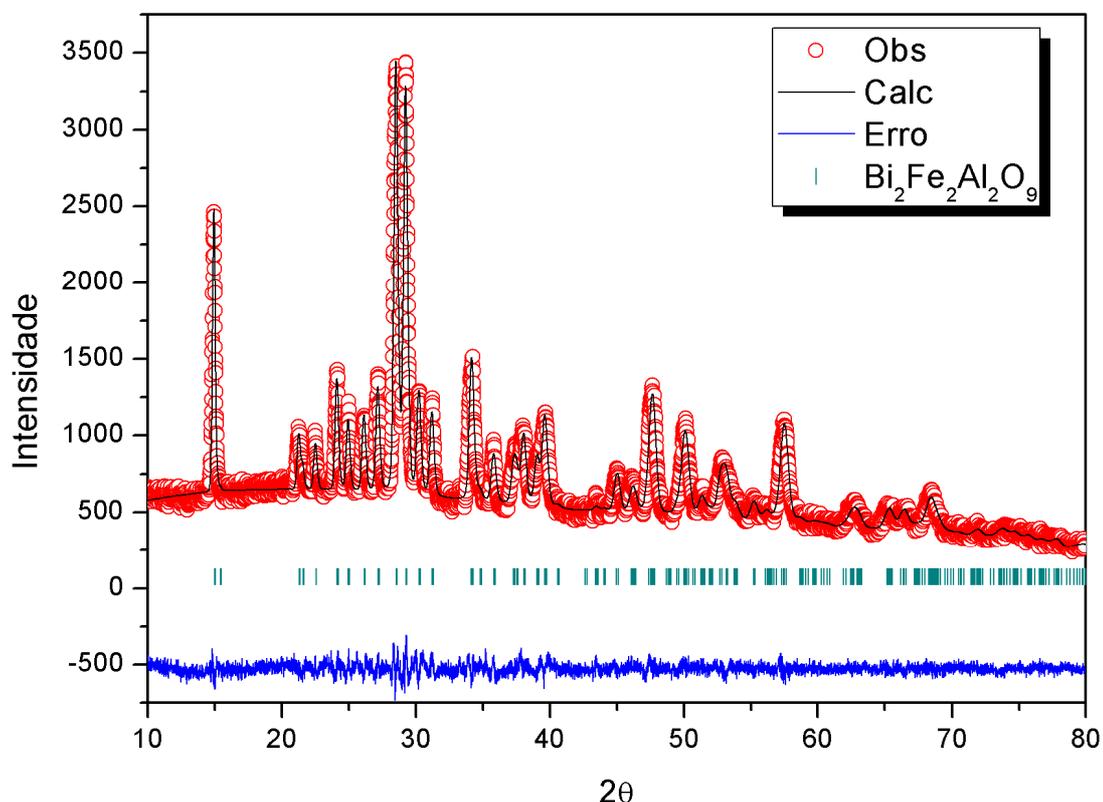


Figura 1 - Difratograma após o refinamento Rietveld da Mulita  $\text{Bi}_2\text{Fe}_2\text{Al}_2\text{O}_9$

Os parâmetros cristalográficos obtidos para a amostra  $\text{Bi}_2\text{Fe}_2\text{Al}_2\text{O}_9$ , são apresentados na tabela a seguir.

Tabela 1: Parâmetros cristalográficos para a mulita do tipo  $\text{Bi}_2\text{Fe}_2\text{Al}_2\text{O}_9$ .

Sistema cristalino		Ortorrômbico		
Grupo espacial		<i>Pbam</i>		
Volume, Å <sup>3</sup>		387,05		
a, Å <sup>3</sup>		7,875091		
b, Å <sup>3</sup>		8,328322		
c, Å <sup>3</sup>		5,901304		
Posições atômicas	x	y	z	Occ
Bi-4g	0,17380	0,17260	0,00000	0,50000
Al <sub>1</sub> -4f	0,50000	0,00000	0,26407	0,19510
Al <sub>2</sub> -4h	0,35192	0,33952	0,50000	0,22023
Fe <sub>1</sub> -4f	0,50000	0,00000	0,26407	0,30490
Fe <sub>2</sub> -4h	0,35192	0,33952	0,50000	0,27977
O <sub>1</sub> -2b	0,00000	0,00000	0,50000	0,25000
O <sub>2</sub> -8i	0,38507	0,23725	0,24960	1,0000

O <sub>3</sub> -4g	0,13337	0,42818	0,5000	0,50000
O <sub>4</sub> -4h	0,16168	0,45050	0,0000	0,50000

De acordo com a Lei de Bragg,

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

Como o ângulo de incidência ( $\theta$ ) é inversamente proporcional à distância ( $d$ ) entre os planos atômicos, então quanto menor a distância entre os planos, maior será o ângulo. Dessa forma, substituindo-se íons de ferro por íons de alumínio, no qual o alumínio possui raio iônico menor que do ferro<sup>2</sup>, então a distância entre os planos diminui e, portanto, o ângulo de incidência aumenta. Sendo assim, quanto maior a quantidade de alumínio na amostra, maior será o ângulo de incidência. Além disso, menor será o volume da célula unitária.

De maneira análoga, foram analisadas as amostras de  $\text{Bi}_2(\text{Fe}_x\text{Al}_{1-x})_4\text{O}_9$  para  $0,0 \leq x \leq 1,0$ , utilizando-se o programa FullProf.

## Conclusões

Através dos resultados obtidos, conclui-se que as técnicas utilizadas para sintetizar as mulitas monofásicas do tipo  $\text{Bi}_2(\text{Fe}_x\text{Al}_{1-x})_4\text{O}_9$  com  $0,0 \leq x \leq 1,0$ , ou seja, moagem e tratamento térmico são eficazes para a preparação destas. Além disso, as mulitas preparadas apresentam a mesma estrutura ortorrômbica e grupo espacial *Pbam*, independente da concentração de ferro. Ademais, foi possível concluir que conforme aumenta-se a concentração de alumínio na amostra, menor o volume da célula unitária e maior o ângulo de incidência, uma vez que o raio atômico dos íons de alumínio é menor que dos íons de ferro.

## Agradecimentos

Ao meu orientador, Klebson Lucenildo da Silva, pela oportunidade de fazer parte do Projeto de Iniciação Científica. Também, ao PIBIC/CNPq/UEM pelo apoio financeiro

## Referências

- AGUIAR, P. R. BIANCHI, E. C. SCHULLER, D. Influência de defeitos e diferentes processos de fabricação nas propriedades mecânicas finais de cerâmicas. **Cerâmica**, vol.54, n.332, São Paulo, Oct./Dec. 2008.
- BLEICHER, L. SASAKI, J. **Introdução à Difração em Raio-X em cristais**. Universidade Estadual do Ceará, 2000.
- DÜVEL, A. BECKER, K. D. SILVA, K. L. HAHN, H. HEITJANS, P. LITTERST, F. J. PAESANO, A. ŠEPELÁK. P. V. **Journal of Solid State Chemistry**, vol 184, 2011.
- SANTOS, C. **Aplicação do Método de Rietveld e Potencialidade do Método de Scarlett-Madsen**. Universidade Estadual Paulista, 2009.