

## PREPARAÇÃO E ANÁLISE ESTRUTURAL DE MULITAS DO TIPO $\text{Bi}_2(\text{Fe}_x\text{M}_{1-x})_4\text{O}_9$ , (M = METAIS DE TRANSIÇÃO) PARA APLICAÇÕES TECNOLÓGICAS

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 /Maringá, PR.

### Ciências Exatas e da Terra - Física

**Palavras-chave:** Mulitas, difração de raios X, método de Rietveld.

### Resumo

As mulitas do tipo  $\text{Bi}_2(\text{Fe}_x\text{M}_{1-x})_4\text{O}_9$ , utilizando-se M = Al e Ga com  $0,0 \leq x \leq 1,0$ , foram sintetizadas por meio de moagem de alta energia e posterior tratamento térmico. Após obtidas as amostras, investigou-as a partir da difração de raios X e em seguida, foram analisadas pelo método de Rietveld que consiste comparar os perfis experimentais em relação aos teóricos calculados. Dessa forma, observou-se que as mulitas apresentam estruturas cristalinas *Pbam* para todas as concentrações x. Além disso, analisando-se os parâmetros cristalinos foi possível observar as alterações ocorridas tais como o volume da célula unitária e também, realizar um comparativo entre utilizar o metal de transição Alumínio ou Gálio na mulita, sendo que esta escolha reflete na distribuição de cátions nos sítios tetraédricos e octaédricos de forma aleatória ou determinado.

### Introdução

Os materiais cerâmicos possuem uma grande importância na história da humanidade e ainda hoje, há uma necessidade contínua de estudos para obtenção de materiais com propriedades cada vez mais específicas, tanto para o uso científico como tecnológico. Portanto, torna-se fundamental a caracterização física de materiais com grande potencial para aplicações tecnológicas. (SCHNEIDER, 2005).

As propriedades de muitos materiais dependem frequentemente dos detalhes da sua estrutura cristalina, podendo ser modificadas profundamente através de pequenas alterações na composição química, na simetria espacial ou na distribuição de cátions dentro dos sítios cristalográficos.

O grande interesse por esses materiais nos últimos anos se deve às características que os materiais multícticos apresentam, tais como: baixa densidade, baixa condutividade térmica, baixa constante dielétrica, boa

estabilidade química, alta refratariedade e boas propriedades a altas temperaturas (BARTSCH et al., 1999).

A mulita estudada neste projeto é do tipo  $\text{Bi}_2(\text{Fe}_x\text{M}_{1-x})_4\text{O}_9$ , a qual pertence à família  $\text{Bi}_2\text{M}_4\text{O}_9$  (Fe, Al, Ga). Esses compostos possuem estrutura ortorrômbica e cristalizam no grupo espacial *Pbam*. Além disso, possuem dois sítios de coordenação: um tetraédrico e outro octaédrico. (SILVA et al., 2010).

## Materiais e métodos

As amostras analisadas foram preparadas a partir dos precursores  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ ,  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  ou  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  em pó com alta pureza. Esses compostos foram pesados nas devidas proporções estequiométricas e em seguida, misturados em um vaso de aço endurecido com esferas também de aço, cuja razão foi de 22:1 (massa de esferas para massa de amostra). Após isso, o vaso de aço endurecido juntamente com as esferas foram moídos por 6 horas com velocidade de rotação de 300 rpm em um moinho do tipo planetário (FRITSCH – Pulverisette 6). Por fim, realizou-se um tratamento térmico por 24 horas na temperatura de 800°C.

### *Técnicas de caracterização*

Os difratogramas de raios X (DRX) foram coletados em um difratômetro PW 1820 (Philips, Netherlands) com varreduras angulares começando com 10° e com passo de 0,02° indo até 80° com um tempo de 5 segundos por passo. Para as análises das mulitas, a partir das informações quantitativas da difração de raios X, utilizou-se o refinamento Rietveld a partir do software Fullprof.

## Resultados e Discussão

Para a obtenção das amostras estudadas, foram sintetizadas as mulitas do tipo  $\text{Bi}_2(\text{Fe}_x\text{M}_{1-x})_4\text{O}_9$  com metais de transição gálio e alumínio. Sendo assim, partindo-se da concentração igual  $x = 0,5$  para os dois casos, tem-se que:



Utilizou-se o Software FullProf para obter o perfil de difratograma refinado e para verificar os parâmetros cristalográficos de ambas as mulitas como é apresentado a seguir:

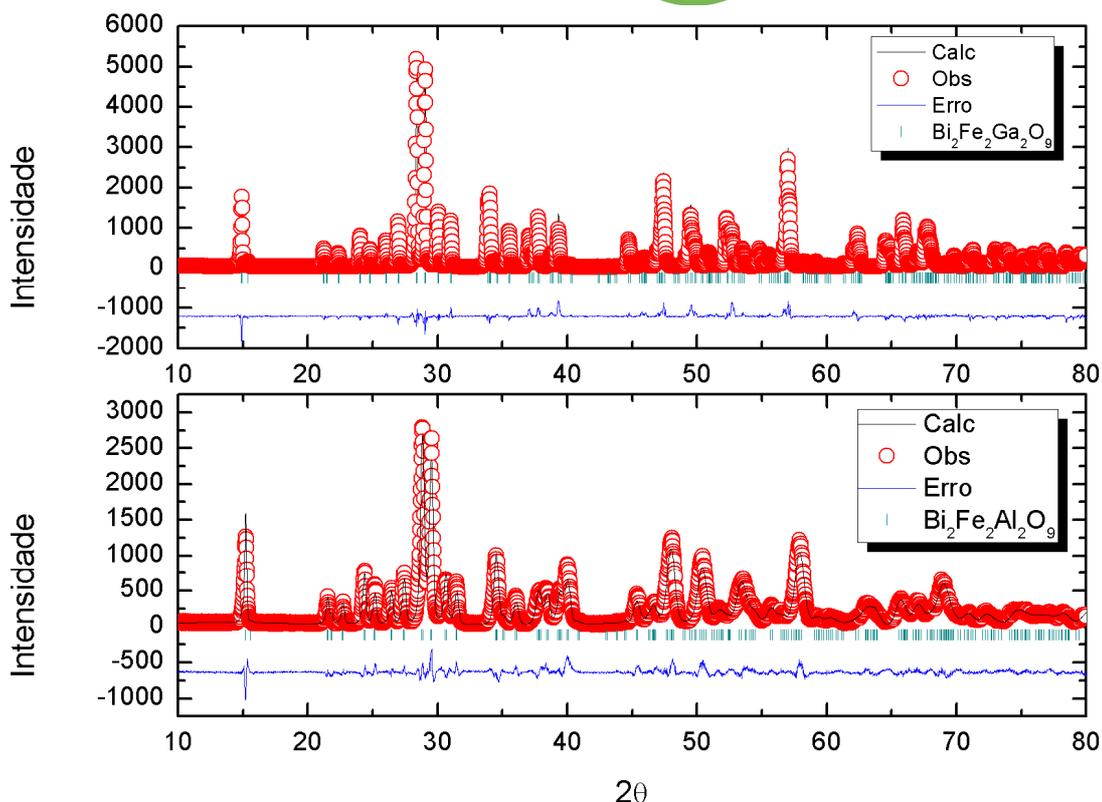


Figura 1: Difratograma refinado para as soluções sólidas de  $\text{Bi}_2\text{Fe}_2\text{Ga}_2\text{O}_9$  e  $\text{Bi}_2\text{Fe}_2\text{Al}_2\text{O}_9$ .

Tabela 1 Parâmetros cristalográficos de  $\text{Bi}_2\text{Fe}_2\text{Ga}_2\text{O}_9$  e  $\text{Bi}_2\text{Fe}_2\text{Al}_2\text{O}_9$ .

	a (Å)	b (Å)	c (Å)	Volume (Å <sup>3</sup> )
$\text{Bi}_2\text{Fe}_2\text{Ga}_2\text{O}_9$	7,953990	8,373373	5,949614	396,25
$\text{Bi}_2\text{Fe}_2\text{Al}_2\text{O}_9$	7,875091	8,328322	5,901304	387,05
Fator de ocupação (Occ)				
Posições atômicas	$\text{Bi}_2\text{Fe}_2\text{Ga}_2\text{O}_9$	Posições atômicas	$\text{Bi}_2\text{Fe}_2\text{Al}_2\text{O}_9$	
<b>Bi</b>	0,50000	<b>Bi</b>	0,50000	
<b>Ga<sub>1</sub>-Tetra</b>	0,27858	<b>Al<sub>1</sub>-Tetra</b>	0,24712	
<b>Ga<sub>2</sub>-Octa</b>	0,22142	<b>Al<sub>2</sub>-Octa</b>	0,25288	
<b>Fe<sub>2</sub>-Octa</b>	0,27858	<b>Fe<sub>1</sub>-Tetra</b>	0,25288	
<b>Fe<sub>1</sub>-Tetra</b>	0,22142	<b>Fe<sub>2</sub>-Octa</b>	0,24712	
<b>O<sub>1</sub></b>	0,25000	<b>O<sub>1</sub></b>	0,25000	
<b>O<sub>2</sub></b>	1,00000	<b>O<sub>2</sub></b>	1,00000	
<b>O<sub>3</sub></b>	0,50000	<b>O<sub>3</sub></b>	0,50000	
<b>O<sub>4</sub></b>	0,00000	<b>O<sub>4</sub></b>	0,00000	

Realizando-se um comparativo entre os dois sistemas muitas, primeiramente, observou-se o aumento no volume da célula unitária na amostra contendo gálio, devido ao fato de que o raio iônico do gálio é maior do que os íons de alumínio para ambas as coordenações.

Além disso, verificou-se que para a amostra  $\text{Bi}_2\text{Fe}_2\text{Al}_2\text{O}_9$  a distribuição de cátions nos sítios tetraédricos e octaédricos ocorrem de forma aleatória, ou seja, não há uma preferência por um dos sítios. Já para a amostra  $\text{Bi}_2\text{Fe}_2\text{Ga}_2\text{O}_9$ , observou-se que a distribuição de cátions nos sítios ocorre de forma determinada, isto é, há uma preferência. Assim, cerca de 56% dos íons de gálio possuem preferência pelos sítios tetraédricos e 44% para o sítios octaédricos. Essa preferência também é observada em outras técnicas experimentais, tais como: espectroscopia Mossbauer, ressonância magnética nuclear e infravermelho.

## Conclusões

A partir dos resultados obtidos durante a execução do projeto, conclui-se que a escolha do metal de transição para preparar a mulita do tipo  $\text{Bi}_2(\text{Fe}_x\text{M}_{1-x})_4\text{O}_9$  modifica as características do material, bem como os parâmetros cristalográficos e possivelmente propriedades físicas que pode ser direcionada a aplicação tecnológica. Isso pode ser observado pela preferência que existe dos íons gálio pelos sítios tetraédricos enquanto que os íons de alumínio possuem distribuição aleatória. Sobre os parâmetros de rede, conforme aumenta-se as concentrações  $x$ , aumentando-se as concentrações de ferro, verifica-se um aumento linear no volume da célula unitária. Uma vez que os íons de ferro possuem raio iônico maior que do alumínio e gálio. Contudo, o raio iônico do gálio é maior que do alumínio, por isso verificou-se que a amostra contendo gálio apresenta volume da célula unitária maior que com alumínio para todas as concentrações.

## 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

BARTSCH, M.; SARUHAN, B.; SCHMUCKER, M.; SCHNEIDER, H. **Novel lowtemperature processing route of dense mullite ceramics by reaction sintering of amorphous  $\text{SiO}_2$ -coated  $\gamma$ -alumina particle nanocomposites**. J. Am. Ceram. Soc, v.74, p. 2448-2452, 1999.

S. K. H. Schneider, **Mullite**. Wiley-VCH, Weinheim, Germany, 2005.

SILVA, K, L; ŠEPELAK, V; **Structural studies of  $\text{Bi}_2(\text{Fe}_x\text{Al}_{1-x})_4\text{O}_9$  solid solutions ( $0.1 \leq x \leq 1.0$ ) prepared by a combined mechanochemical/thermal synthesis**. Journal of Inorganic and General Chemistry, vol. 636, p. 1018–1025, 2010