

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE PONTA GROSSA
SETOR DE CÊNCIAS AGRÁRIAS E DE TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA E CIÊNCIA DE
MATERIAIS

OBTENÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DO SISTEMA $\text{Co}_x\text{Fe}_{2-x}\text{O}_4$

Kátia Zielasko

Ponta Grossa

2007

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE PONTA GROSSA
SETOR DE CIÊNCIAS AGRÁRIAS E DE TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA E CIÊNCIA DE
MATERIAIS

OBTENÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DO SISTEMA $\text{Co}_x\text{Fe}_{2-x}\text{O}_4$

Kátia Zielasko

Dissertação apresentada ao
Programa de Pós-Graduação em
Engenharia e Ciência de Materiais como
requisito parcial à obtenção do título de
MESTRE EM ENGENHARIA E CIÊNCIA
DE MATERIAIS

Orientador: Dr. Augusto Celso Antunes

Agência Financiadora: CAPES

Ponta Grossa

2007

Ficha Catalográfica Elaborada pelo Setor de Processos Técnicos BICEN/UEPG

Z66o Zielasko, Kátia
Obtenção e caracterização do sistema $\text{Co}_x\text{Fe}_{2-x}\text{O}_4$. / Kátia Zielasko. Ponta a Grossa, 2007.
92f.
Dissertação (Mestrado em Engenharia e Ciência de Materiais), Universidade Estadual de Ponta Grossa.
Orientador: Prof. Dr. Augusto Celso Antunes.

1. Pechini. 2. Rietveld. 3. Maghemita. I. Antunes, Augusto Celso. II. T.

CDD : 621.381.52

DEDICATÓRIA

*Ao meu filinho Pedro, pela ausência nos seus
primeiros passos... no seu primeiro dente...
nas suas primeiras palavras...*

A Deus, por sempre, ser sempre!

*A meus pais Walter Zielasko e Ermida
Zielasko pelo incentivo e exemplo de
luta.*

VITAE DO CANDIDATO

Física Bacharel pela UEPG - Pr - 2003

Eletricista da Companhia Paranaense de Energia Elétrica (COPEL) - 2005

TERMO DE APROVAÇÃO

KÁTIA ZIELASKO

OBTENÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DO SISTEMA $\text{Co}_x\text{Fe}_{2-x}\text{O}_4$

Dissertação aprovada como requisito parcial para obtenção do grau de Mestre no Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência de Materiais, Setor de Ciências Agrárias e de Tecnologia da Universidade Estadual de Ponta Grossa, pela seguinte banca examinadora:

Orientador: Prof. Dr. Augusto Celso Antunes
Departamento de Química, UEPG/PR

Prof^a. Dr^a. Tania Toyomi Tominaga
Departamento de Física, UNICENTRO/PR

Prof. Dr. Sergio Tebecherani
Departamento de Engenharia e Ciência de Materiais, UEPG/PR

Ponta Grossa, 01 de Outubro de 2007

AGRADECIMENTOS

Ao meu orientador Prof. Dr. Augusto Celso Antunes pela amizade, dedicação, paciência e compreensão.

Ao professor Dr. André Maurício Brinatti pela amizade e colaboração neste trabalho nas análises de Rietveld.

Ao professor Dr. André Vitor Chaves de Andrade pelo apoio e colaboração direta neste trabalho na determinação dos refinamentos de Rietveld.

Ao técnico e amigo Douglas Migliorini por estar sempre a disposição no laboratório nos momentos solicitados.

Aos meus colegas de mestrado Nilton, Karine, Valéria e Ricardo pelos momentos de discussões, apoio e pela amizade.

A Rainer Zielasko e Fabiana Zielasko pela imensa generosidade e por acreditar.

Ao velho grupo de “Boêmios” do LIMAC pelas inesquecíveis Boemias...

RESUMO

Neste trabalho investigou-se a influência do dopante Co nas propriedades microestruturais do sistema $\text{Co}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$. As concentrações de Co utilizadas variaram em 0%, 8%, 16%, 24% e 32% molar à fase hematita. As amostras foram preparadas a partir de rota orgânica de solução de citratos “Pechini”, tratadas termicamente a 580 e 750°C por uma hora e trinta minutos e sinterizadas a 1000°C por duas horas. As amostras dopadas com cobalto apresentaram, além da hematita trigonal, a fase maghemita espinélio. Observou-se que o aumento da adição de dopante provoca o aumento da quantidade da fase maghemita. Além disso, o volume da cela unitária desta fase aumenta com a adição do dopante, o que não ocorre na fase hematita, caracterizando que o íon cobalto provavelmente está entrando somente no retículo cristalino da fase maghemita, uma vez que não há formação de fase adicional contendo este íon. Esta análise foi realizada utilizando dados de difração de raios X pelo método do pó e o Método de Rietveld. A caracterização por Microscopia eletrônica de varredura (MEV), confirmou a obtenção de amostras homogêneas, comprovando a viabilidade do Método “Pechini” para este fim. A caracterização elétrica foi possível somente para a amostra pura, a qual apresentou comportamento NTC (coeficiente negativo de Temperatura), as demais amostras dopadas não apresentaram curvas NTC, nas condições estudadas.

ABSTRACT

This work investigated the influence of Co dopant on the $\text{Co}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ system micro structural properties. The Co concentrations used varied in 0%, 8%, 16%, 24% and 32% mol at the hematite phase. Samples were prepared from the Pechini citrate solution organic route, thermally treated at 580 and 750°C for an hour and thirty minutes and sintered at 1000°C for two hours. The Co doped samples presented, besides the trigonal hematite, the maghemite spinel phase. Besides, the unitary cell volume in this phase increases with the addition of dopant, which does not occur in the hematite phase, characterizing that the Co ion is probably only entering the crystalline reticulum of the maghemite phase, once there is no additional phase containing this ion. This analysis was carried out using Xray diffraction data through the powder and Rietveld Methods. The characterization by scanning electronic microscopy confirmed that homogeneous samples were obtained, proving the suitability of the Pechini Method for this purpose. Electrical characterization was possible only for the pure sample, which presented NTC behaviour (negative temperature coefficient), NTC curves were not observed for the doped samples in the conditions analyzed.

PUBLICAÇÕES

1. ANDRADE, A. V. C.; MONTEIRO, J. F. H. L.; ZIELASKO, K.; ANTUNES, A. C.; ANTUNES, S. R. M.; ZURITA DA SILVA, J. C.; BRINATTI, A. M.; TENÓRIO, A. M., Maghemite phase formation in cobalt doped hematite ceramic system analyzed by the Rietveld Method. In: 5th Brazilian Meeting 2006 -SBPMat, 2006.
2. MONTEIRO, J. F. H. L.; ZIELASKO, K.; ANTUNES, A. C.; BRINATTI, A. M.; ANTUNES, S. R. M.; TENÓRIO, A. M.; ANDRADE, A. V. C., Análise quantitativa de fases em cerâmicas baseadas em α -Fe₂O₃ dopadas com cobalto utilizando o método de Rietveld, In: XIV-EAIC - Encontro Anual de Iniciação Científica, 2006, Ponta Grossa. XIV EAIC. PONTA GROSSA: UEPG, 2006.
3. ANTUNES, A. C. ; CASTILHOS, J. G. R. ; MARTINS, G. E. ; ZIELASKO, K. ; SATI, W. J. ; ANTUNES, S. R. M. . Obtenção e Caracterização de um Termistor do Tipo NTC a Base de Fe₂O₃. In: XIV-EAIC - Encontro Anual de Iniciação Científica, 2005, Guarapuava. XIV EAIC. GUARAPUAVA : UNICENTRO, 2005.

ÍNDICE DE ASSUNTOS

TERMO DE APROVAÇÃO	i
AGRADECIMENTOS.....	ii
RESUMO.....	iii
ABSTRACT.....	iv
PUBLICAÇÕES	v
SUMÁRIO.....	vi
ÍNDICES DE TABELAS	viii
ÍNDICE DE FIGURAS.....	ix
1 INTRODUÇÃO.....	xiv
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	1
2.1 Difração de raios X	1
2.1.1 Difratorômetro de raios X	3
2.2 Método de Rietveld.....	4
2.2.1 Cálculo da Intensidade	5
2.2.2 Matemática e Procedimentos Essências do Refinamento	8
2.2.2.1 Rugosidade Superficial ϕ_{rs}	8
2.2.2.2 Fator Multiplicidade J_h	9
2.2.2.3 Fator Lorentz-Polarização Lp_h	9
2.2.2.4 Perfil G_h	10
2.2.2.5 Assimetria a_h	11
2.2.2.6 Orientação Preferencial P_h	11
2.2.2.7 Intensidade da Radiação de Fundo y_{bi}	12
2.2.3 Indicadores Estatísticos.....	13
2.3 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	14
2.3.1 Princípio de Operação.....	16
2.4 Estrutura Cristalina do $Co_xFe_{2-x}O_4$	17
2.4.1 A Estrutura Espinélio	17
2.5 Óxidos de Ferro	20
2.6 Obtenção de Óxidos	22
2.6.1 Método dos precursores poliméricos “Pechini”	22

3 MATERIAIS E MÉTODOS.....	24
3.1 Obtenção das amostras.....	24
3.1.1 Preparação da resina polimérica (“Método Pechini”)	24
3.1.2 Obtenção dos pós cerâmicos	25
3.1.3 Conformação das amostras	25
3.1.4 Processo de sinterização	26
3.2 Análise por Difractometria de Raios X (DRX)	27
3.3 Método de Rietveld.....	27
3.4 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	29
3.4.1 Preparação das superfícies das amostras	29
3.4.2 Metalização das Amostras	31
3.5 Caracterização Elétrica.....	31
3.5.1 Deposição dos eletrodos.....	31
3.5.2 Medida Elétrica de CC em Função da Temperatura.....	32
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO	35
4.1 Caracterizações de DRX e Método de Rietveld	35
4.2 Caracterização Microestrutural.....	52
4.3 Caracterização Elétrica.....	68
5 CONCLUSÕES.....	70
6 SUGESTÕES PARA FUTUROS TRABALHOS.....	71
7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRAFICAS	72

ÍNDICES DE TABELAS

Tabela 2.1 Indicadores estatísticos analisados no método de Rietveld.....	14
Tabela 2.2 Energia preferencial pelos sítios octaédricos (OSPE) para cátions nas ferritas de espinélio [21]......	19
Tabela 2.3 Propriedades estruturais de óxidos de ferro.	21
Tabela 3.1 Dados cristalográficos da Hematita de acordo com a ficha ICSD # 64599.....	29
Tabela 3.2 Dados cristalográficos da Maghemita de acordo com a ficha ICSD # 87119.....	29
Tabela 4.1 Indicadores dos refinamentos de Rietveld para a amostra pura calcinada a 580 e 750°C por 1h e 30 min e sinterizada a 1000° por 2h.....	37
Tabela 4.2 Indicadores dos refinamentos de Rietveld para a amostra de óxido de ferro III (α -Fe ₂ O ₃) dopado com 8% em mol de Cobalto, calcinado a 580 e 750°C por 1h e 30 min e sinterizada a 1000° por 2h.	40
Tabela 4.3 Indicadores dos refinamentos de Rietveld para a amostra de óxido de ferro III (α -Fe ₂ O ₃) dopado com 16% em mol de Cobalto, calcinado a 580 e 750°C por 1h e 30 min e sinterizada a 1000° por 2h.....	42
Tabela 4.4 Indicadores dos refinamentos de Rietveld para a amostra de óxido de ferro III (α -Fe ₂ O ₃) dopado com 24% em mol de Cobalto, calcinado a 580 e 750°C por 1h e 30 min e sinterizada a 1000° por 2h.....	44
Tabela 4.5 Indicadores dos refinamentos de Rietveld para a amostra de óxido de ferro III (α -Fe ₂ O ₃) dopado com 24% em mol de Cobalto, calcinado a 580 e 750°C por 1h e 30 min e sinterizada a 1000° por 2h.....	46
Tabela 4.6 Percentagem em mol da composição elementar das amostras de ferro puro e dopadas com cobalto obtida por MEV- raio X.	66

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 2.1	Difração de Raio X e equação Bragg.	1
Figura 2.2	Exemplo de um difratograma do Quartzo	2
Figura 2.3	Esquema de um difratômetro de raios X [6].	4
Figura 2.4	Gráfico de Rietveld. A ampliação mostra a representação gráfica de superposições de fases.	7
Figura 2.5	Princípio de obtenção de imagens por microscopia eletrônica de varredura (MEV)	15
Figura 2.6	Céla unitária da estrutura espinélio com oito AB_2O_4 , apresentando a alternância entre os sítios tetraédricos e os sítios octaédricos [21].	18
Figura 2.7	Céla unitária da Magnetita.....	20
Figura 2.8	Estrutura Corindom do Al_2O_3 . a) lateral e b) superior [28]	21
Figura 2.9	Reação química envolvida no processo Pechini [35]	23
Figura 3.1	Diagrama de fases do Fe_3O_4 em relação à dopagem em gramas de CoO	27
Figura 3.2	Fluxograma do procedimento experimental proposto de acordo com o método dos precursores poliméricos “Pechini”	34
Figura 4.1	Gráfico de Rietveld para o óxido de ferro III ($\alpha-Fe_2O_3$) não dopado e calcinado a 580° por 1h e 30 min.....	35
Figura 4.2	Gráfico de Rietveld para o óxido de ferro III ($\alpha-Fe_2O_3$) não dopado e calcinado a 750° por 1h e 30 min.	36
Figura 4.3	Gráfico de Rietveld para o óxido de ferro III ($\alpha-Fe_2O_3$) não dopado e sinterizado a 1000° por 2 horas.....	36
Figura 4.4	Gráfico de Rietveld para o óxido de ferro III ($\alpha-Fe_2O_3$) dopado com 8% em mol de Co e calcinado a 580° por 1h e 30 min.....	38
Figura 4.5	Gráfico de Rietveld para o óxido de ferro III ($\alpha-Fe_2O_3$) dopado com 8% em mol de Co e calcinado a 750° por 1h e 30 min.....	39
Figura 4.6	Gráfico de Rietveld para o óxido de ferro III ($\alpha-Fe_2O_3$) dopado com 8% em mol de Cobalto e sinterizado a 1000° por 2 horas.....	39

Figura 4.7 Gráfico de Rietveld para o óxido de ferro III (α -Fe ₂ O ₃) dopado com 16% em mol de Co e calcinado a 580° por 1h e 30 min.....	40
Figura 4.8 Gráfico de Rietveld para o óxido de ferro III (α -Fe ₂ O ₃) dopado com 16% em mol de Co e calcinado a 750° por 1h e 30 min.....	41
Figura 4.9 Gráfico de Rietveld para o óxido de ferro III (α -Fe ₂ O ₃) dopado com 16% em mol de Cobalto e sinterizado a 1000° por 2 horas.....	41
Figura 4.10 Gráfico de Rietveld para o óxido de ferro III (α -Fe ₂ O ₃) dopado com 24% em mol de Co e calcinado a 580° por 1h e 30 min.....	42
Figura 4.11 Gráfico de Rietveld para o óxido de ferro III (α -Fe ₂ O ₃) dopado com 24% em mol de Co e calcinado a 750° por 1h e 30 min.....	43
Figura 4.12 Gráfico de Rietveld para o óxido de ferro III (α -Fe ₂ O ₃) dopado com 24% em mol de Cobalto e sinterizado a 1000° por 2 horas.....	43
Figura 4.13 Gráfico de Rietveld para o óxido de ferro III (α -Fe ₂ O ₃) dopado com 32% em mol de Co e calcinado a 580° por 1h e 30 min.....	44
Figura 4.14 Gráfico de Rietveld para o óxido de ferro III (α -Fe ₂ O ₃) dopado com 32% em mol de Co e calcinado a 750° por 1h e 30 min.....	45
Figura 4.15 Gráfico de Rietveld para o óxido de ferro III (α -Fe ₂ O ₃) dopado com 32% em mol de Cobalto e sinterizado a 1000° por 2 horas.....	45
Figura 4.16 Variação da quantidade de fase em relação a quantidade de dopante para as amostras calcinadas a 580°C por 1h e 30 min. ..	47
Figura 4.17 Variação da quantidade de fase em relação a quantidade de dopante para as amostras calcinadas a 750°C por 1h e 30 min. ..	47
Figura 4.18 Variação da quantidade de fase em relação a quantidade de dopante para as amostras sinterizadas a 1000°C por 2h.....	48
Figura 4.19 Variação do volume da hematita em relação ao aumento da quantidade de dopante cobalto para as amostras calcinadas a 580°C por 1h e 30 min.....	49
Figura 4.20 Variação do volume da maghemita em relação ao aumento da quantidade do dopante cobalto para as amostras calcinadas a 580°C por 1h e 30 min.....	49

Figura 4.21 Variação do volume da hematita em relação ao aumento da quantidade de dopante cobalto para as amostras calcinadas a 750°C por 1h e 30 min.....	50
Figura 4.22 Variação do volume da maghemita em relação ao aumento da quantidade do dopante cobalto para as amostras calcinadas a 750°C por 1h e 30 min.....	50
Figura 4.23 Variação do volume da hematita em relação ao aumento da quantidade de dopante cobalto para as amostras sinterizadas a 1000°C por 2h	51
Figura 4.24 Variação do volume da maghemita em relação ao aumento da quantidade do dopante cobalto para as amostras sinterizadas a 1000°C por 2h.	51
Figura 4.25 Micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura do compacto cerâmico da amostra de óxido de ferro puro (α -Fe ₂ O ₃) sinterizado a 1000°C por 2 horas: a1) 5.000x, a2) 10.000x.....	52
Figura 4.26 Micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura do compacto cerâmico de óxido de ferro puro (α -Fe ₂ O ₃) sinterizado a 1000°C por 2 horas: a3) 2.400x, a2) 2.400x contraste (BSE).....	53
Figura 4.27 Micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura do compacto cerâmico de óxido de ferro III (α -Fe ₂ O ₃) dopado com 8% de Co e sinterizado a 1000°C por 2 horas: a5) 20.000x, a6) 20.000x contraste (BSE).	53
Figura 4.28 Micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura do compacto cerâmico de óxido de ferro III (α -Fe ₂ O ₃) dopado com 8% de Co e sinterizado a 1000°C por 2 horas: a7) 2.400x, a8) 2.400x contraste (BSE).	54
Figura 4.29 Micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura do compacto cerâmico de óxido de ferro III (α -Fe ₂ O ₃) dopado com 16% de Co e sinterizado a 1000°C por 2 horas: a9) 1.000x, a10) 5.000x.....	54

Figura 4.30 Micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura do compacto cerâmico de óxido de ferro III ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) dopado com 16% de Co e sinterizado a 1000°C por 2 horas: a10) 2.400x, a12) 2.400x contraste (BSE).....	55
Figura 4.31 Micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura do compacto cerâmico de óxido de ferro III ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) dopado com 24% de Co e sinterizado a 1000°C por 2 horas: a10) 12.000x, a12) 12.000x contraste (BSE).....	55
Figura 4.32 Micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura do compacto cerâmico de óxido de ferro III ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) dopado com 24% de Co e sinterizado a 1000°C por 2 horas: a10) 2.400x, a12) 2.400x contraste (BSE).....	56
Figura 4.33 Micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura do compacto cerâmico de óxido de ferro III ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) dopado com 32% de Co e sinterizado a 1000°C por 2 horas: a10) 27.000x, a12) 27.000x contraste (BSE).....	56
Figura 4.34 Micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura do compacto cerâmico de óxido de ferro III ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) dopado com 32% de Co e sinterizado a 1000°C por 2 horas: a10) 2.400x, a12) 2.400x contraste (BSE).....	57
Figura 4.35 Micrografia de MEV, da $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ obtida pelo tratamento mecânico-químico (Planetary Ball Mill) em atmosfera de ar por 4h.	57
Figura 4.36 Raio X obtido por MEV do compacto cerâmico da amostra de óxido de ferro puro ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) sinterizado a 1000°C por 2 horas.....	58
Figura 4.37 Mapeamento obtido por MEV do compacto cerâmico da amostra de óxido de ferro puro ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) sinterizado a 1000°C por 2 horas: b1) região de mapeamento, b2) mapeamento do Fe.....	59
Figura 4.38 Raio X obtido por MEV do compacto cerâmico da amostra de óxido de ferro III ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) dopado com 8% de Co e sinterizado a 1000°C por 2 horas.	60

- Figura 4.39 Mapeamento obtido por MEV do compacto cerâmico de óxido de ferro III ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) dopado com 8% de Co e sinterizado a 1000°C por 2 horas: b4) região de mapeamento, b5) mapeamento do Fe, b6) mapeamento do Co. 61
- Figura 4.40 Raio X obtido por MEV do compacto cerâmico da amostra de óxido de ferro III ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) dopado com 16% de Co e sinterizado a 1000°C por 2 horas. 62
- Figura 4.41 Mapeamento obtido por MEV do compacto cerâmico de óxido de ferro III ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) dopado com 16% de Co e sinterizado a 1000°C por 2 horas: b7) região de mapeamento, b8) mapeamento do Fe, b9) mapeamento do Co. 63
- Figura 4.42 Raio X obtido por MEV do compacto cerâmico da amostra de óxido de ferro III ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) dopado com 24% de Co e sinterizado a 1000°C por 2 horas. 64
- Figura 4.43 Mapeamento obtido por MEV do compacto cerâmico de óxido de ferro III ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) dopado com 24% de Co e sinterizado a 1000°C por 2 horas: b10) região de mapeamento, b11) mapeamento do Fe, b12) mapeamento do Co. 65
- Figura 4.44 Raio X obtido por MEV do compacto cerâmico da amostra de óxido de ferro III ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) dopado com 32% de Co e sinterizado a 1000°C por 2 horas. 66
- Figura 4.45 Mapeamento obtido por MEV do compacto cerâmico de óxido de ferro III ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) dopado com 32% de Co e sinterizado a 1000°C por 2 horas: b13) região de mapeamento, b14) mapeamento do Fe, b15) mapeamento do Co. 67
- Figura 4.46 Gráfico da resistividade elétrica em função da temperatura obtido pela caracterização elétrica do compacto cerâmico da amostra de óxido de ferro puro ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) sinterizado a 1000°C por 2 horas. ... 68

1 INTRODUÇÃO

Óxidos de ferro, tais como, α -Fe₂O₃ (hematita), Fe₃O₄ (magnetita), γ -Fe₂O₃ (maghemita) e FeO (Wustita) são materiais bastante conhecidos por apresentar importantes propriedades elétricas e magnéticas. Estes materiais apresentam grande interesse tecnológico devido à sua aplicação como pigmento industrial, precursores para fluidos magnéticos, em medicina, metalurgia, geologia, etc.

Investigações a respeito da cristalinidade e da influência da adição de dopantes nessas estruturas são consideradas muito importantes, pois alterações nas propriedades cristalográficas irão definir o uso tecnológico dos óxidos de ferro. Esta é uma forte razão para se preparar óxidos de ferro utilizando diferentes métodos.

Neste trabalho foi utilizada a rota dos precursores poliméricos para preparar amostras de hematita dopadas com 8, 16, 24, 32 mol% de cobalto com o objetivo de investigar a influência deste dopante na estrutura cristalina e formação de fases desses sistemas cerâmicos. Para isto foi utilizada a técnica de difração de raios X pelo método do pó aliado ao Método de Rietveld de refinamento de estruturas, e a técnica de microscopia eletrônica de varredura.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Difração de raios X

A difração de raios X permite verificar as fases presentes nos materiais, sendo bastante utilizado na caracterização de materiais cerâmicos e metálicos.

Nessa técnica, os feixes de raios X são selecionados para alcançar um comprimento de onda menor que o espaçamento interplanar dos cristais do material a ser analisado. Esses feixes são difratados ao atingir a amostra, sendo que os ângulos de difração obtidos permitem descrever a estrutura dos cristais [1, 2].

Considerando dois ou mais planos de uma estrutura cristalina, as condições para que ocorra a difração de raio X (interferência construtiva ou numa mesma fase) vão depender da diferença de caminho percorrida pelos raios X e o comprimento de onda da radiação incidente. Esta condição é expressa pela lei de Bragg, ou seja $n \lambda = 2 d \sin \theta$ apresentada na figura 2.1, onde λ corresponde ao comprimento de onda da radiação incidente, “n” a um numero inteiro (ordem de difração), “d” à distancia interplanar para o conjunto de planos hkl (índices de Miller) da estrutura cristalina e θ ao ângulo de incidência dos raios X (medido entre o feixe incidente e os planos cristalinos) [1- 3].

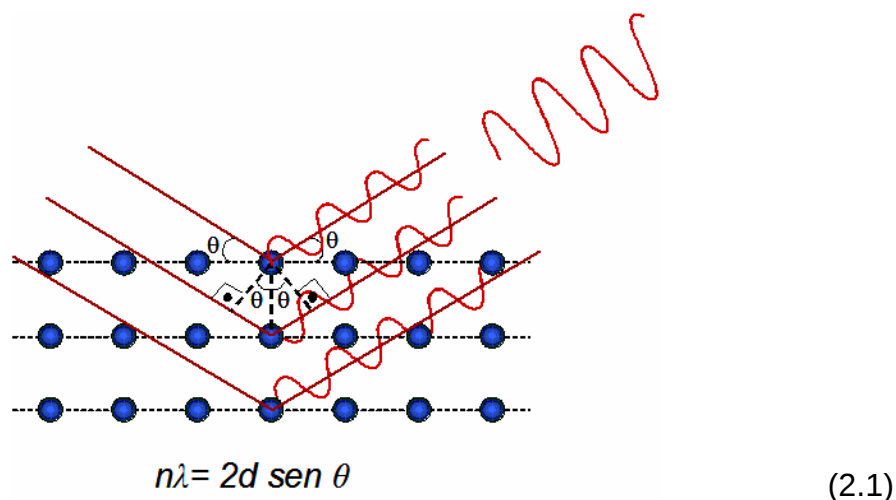


Figura 2.1 Difração de Raio X e equação Bragg.

A intensidade difratada é dependente do número de elétrons no átomo; adicionalmente, os átomos são distribuídos no espaço, de tal forma que os vários planos de uma estrutura cristalina possuem diferentes densidades de átomos ou elétrons, fazendo com que as intensidades difratadas sejam, por consequência distintas para os diversos planos cristalinos.

O feixe difratado pode ser expresso através de picos registrados num difratograma, conforme apresenta a figura 2.2 de intensidade versus ângulo 2θ (ou d).

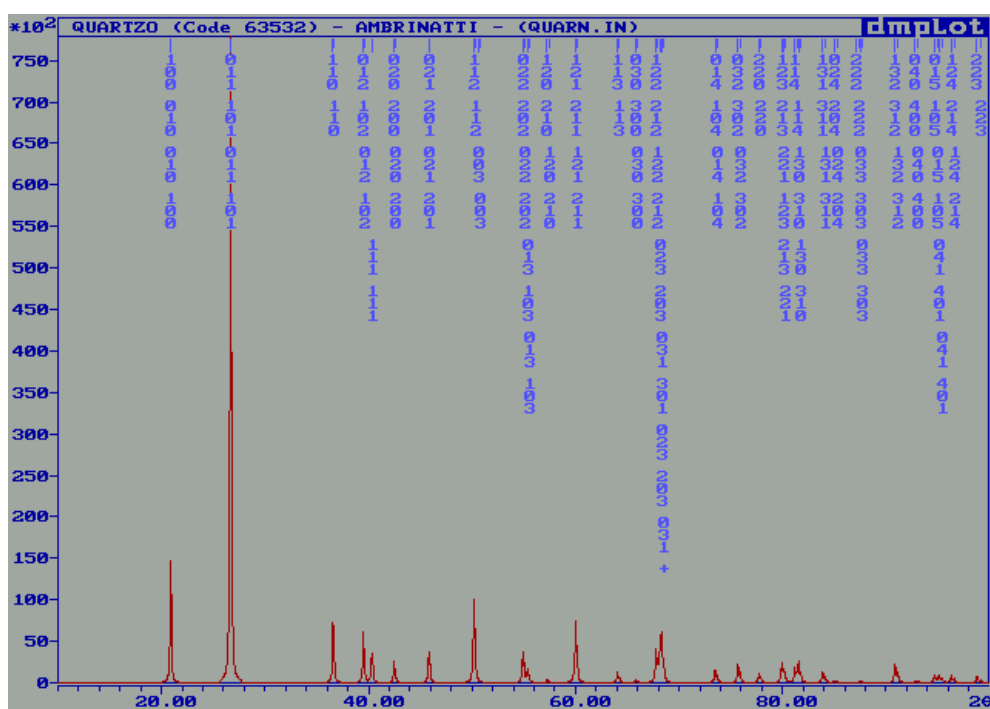


Figura 2.2 Exemplo de um difratograma do Quartzo

O padrão difratométrico pode ser observado como uma coleção de perfis de reflexões (difrações) individuais (ou picos difratados), cada qual com sua altura de pico, área integrada, posição angular, largura e caudas que decaem gradualmente à medida que se distanciam da posição de altura máxima do pico. A intensidade integrada é proporcional a intensidade de Bragg, I_{hkl} . Estes

perfis não estão todos bem individualizados (*resolved*), sobrepondo-se parcialmente uns aos outros em graus significativos [4,5].

As informações obtidas de cada pico são a intensidade, a posição angular (2θ) ou a distância interplanar (d) e o perfil. Cada composto cristalino apresenta um padrão difratométrico característico, (figura 2.2), que permite a sua identificação através das posições angulares e intensidades relativas dos picos difratados.

Nesse trabalho essa técnica foi essencial para a verificação das fases presentes, bem como para a coleta dos dados utilizados no Método de Rietveld.

2.1.1 Difratorômetro de raios X

Um difratômetro de raios X tem como elementos fundamentais: uma fonte de raios X, um porta-amostra e um detector (figura 2.3). O feixe de raios X atinge a superfície plana da amostra e é difratado, sendo coletado por um detector que se move a uma velocidade constante em um arco de círculo, cujo centro é o próprio porta-amostra. O detector registra graficamente, em posição e intensidades, os ângulos θ e as difrações correspondentes [6].

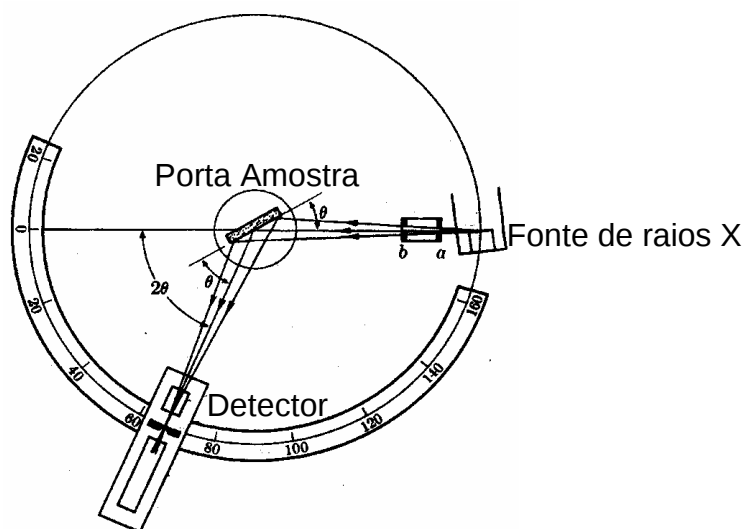


Figura 2.3 Esquema de um difratômetro de raios X [6].

2.2 Método de Rietveld

O método de Rietveld (MR) é um método de refinamento de estruturas cristalinas, fazendo uso de dados de difração de raios X ou nêutrons, por pó. A estrutura cristalina é refinada, de forma a fazer com que o difratograma calculado com base na estrutura cristalina, descreva o difratograma observado [7].

O difratograma experimental deve ser obtido num processo de varredura passo-a-passo com incremento $\Delta 2\theta$ constante, e o difratograma teórico é calculado a partir dos dados de estrutura cristalina (ou dados cristalográficos) das fases de interesse. Embora não seja necessária a identificação de todas as fases presentes na amostra para o refinamento, para uma análise quantitativa em termos absolutos, todas fases devem ser conhecidas [7-9].

Além do ajuste entre os difratogramas experimental e teórico, através do método dos mínimos-quadrados, fornecer informações quantitativas, a vantagem desse método é possibilidade de extrair de um padrão de difração de

raios X informações mais detalhadas e precisas [8-9]. Segundo Young [8,9], o ponto chave foi o reconhecimento de que em padrões difratométricos coletados por passos, havia informações sobre as intensidades em cada passo.

Tipicamente, os tamanhos de passos estão na faixa de $0,01$ a $0,05^\circ 2\theta$ para dados de raios X com comprimento de onda fixo. As intensidades são coletadas com passo e tempo de medida constantes, obtendo-se um valor numérico da intensidade y_i a cada um dos de incrementos iguais (passos), i , no padrão.

O melhor ajuste dos mínimos-quadrados para todas as milhares de intensidades em cada ponto (passo), fornece o melhor ajuste do padrão. O resíduo S_y é a quantidade minimizada no refinamento dos mínimos-quadrados, com a somatória de todos os pontos:

$$S_y = \sum w_i (y_i - y_{ci})^2 \quad (2.2)$$

onde,

$$w_i = 1/y_i;$$

y_i = intensidade observada no passo i ;

y_{ci} = intensidade calculada no passo i .

2.2.1 Cálculo da Intensidade

Várias reflexões de Bragg podem contribuir com a intensidade y_i observada em qualquer ponto i do padrão. Sendo que a intensidade calculada y_{ci} para esse mesmo ponto é dada pela equação (2.3):

$$y_{ci} = \phi_{rsi} S J_h L p_h \square F_h \square^2 G_{hi} a_{hi} P_h + y_{bi} \quad (2.3)$$

essa, é a equação que envolve todos os parâmetros a serem refinados, onde φ é a correção da rugosidade superficial no ponto i , S é o fator de escala, J_h é a multiplicidade da reflexão h , Lp_h é o fator de Lorentz e de polarização, F_h é o fator de estrutura, G_{hi} e a_{hi} são respectivamente os valores da função de perfil e da função assimetria no i° ponto, P_h é a função para corrigir a orientação preferencial, e y_{bi} é a intensidade da radiação de fundo no ponto i . Nessa equação estamos considerando que apenas um pico de Bragg está contribuindo para a intensidade nesse ponto. Entretanto, a superposição de picos é muito comum e para considerar os pontos nessas regiões [7], uma maneira mais geral de calcular y_{ci} é:

$$y_{ci} = \varphi_{rsi} S \sum_h J_h Lp_h |F_h|^2 G_{hi} a_{hi} P_h + y_{bi} \quad (2.4)$$

A somatória agora envolve a soma sobre todas as reflexões que contribuem para a intensidade do ponto. Também é comum a presença de mais de uma fase e possibilitando que a intensidade de um ponto tenha a contribuição de picos superpostos pertencentes a todas elas. Nesse caso, mais uma somatória deve ser incluída à equação, para se levar em conta a superposição envolvida por todas as fases cristalinas presentes na amostra [7]. A figura 2.4 apresenta a ampliação de um gráfico de Rietveld. Na ampliação pode-se observar uma região de superposição de picos de três fases.

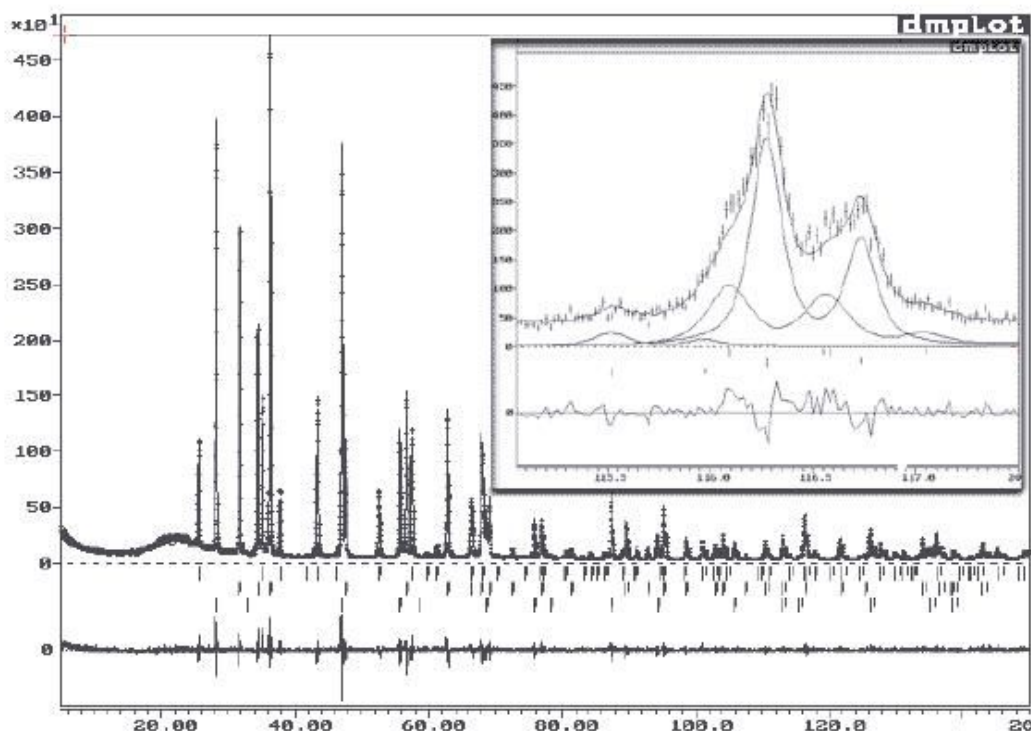


Figura 2.4 Gráfico de Rietveld. A ampliação mostra a representação gráfica de superposições de fases.

A equação atualmente usada no método de Rietveld é:

$$y_{ci} = \varphi_{rsi} \sum_{\varphi} S_{\varphi} \sum_{h\varphi} J_{h\varphi} L_{p_{h\varphi}} |F_{h\varphi}|^2 G_{h\varphi i} a_{h\varphi i} P_{h\varphi} + y_{bi} \quad (2.5)$$

Considerando que as partículas de todas as fases estão aleatoriamente distribuídas pela amostra, então a rugosidade superficial deve ser tratada como uma característica da amostra, e não da fase. Assim, ela deve ficar fora de todas as somatórias na equação [7].

A equação (2.5) pode ser considerada a base de aplicação do método de Rietveld, a qual engloba vários termos que podem ser refinados ou não para melhor representação da estrutura cristalina. Sendo que cada termo contribui

com o desenvolvimento teórico e matemático necessário para o refinamento daquele parâmetro específico.

2.2.2 Matemática e Procedimentos Essências do Refinamento

Os desenvolvimentos teóricos e matemáticos pertinentes a equação (2.5) será a seguir apresentado de forma simplificada com base no texto das referencias bibliográficas 7, 11, 12.

Destaca-se que cristalitos e partículas não são sinônimos. Cristalitos são domínios individuais, formados por um agrupamento sistemático de celas unitárias que difratam os raios X de modo coerente. Partículas ou grãos individuais podem ser formados por vários cristalitos, sejam estes de uma única espécie ou de varias.

2.2.2.1 Rugosidade Superficial ϕ_{rs}

A superfície da amostra deve ser plana e lisa, sem “depressões” e “saliências” de modo a garantir um perfil ótimo de difração, o que pode ser obtido quando a granulação das partículas é inferior a 25 μ m. Especialmente em ângulos baixos, uma “saliência” pode mascarar completamente uma “depressão”, afetando as intensidades difratadas. Quanto mais alta a rugosidade superficial, mais baixo são as intensidades a baixo ângulo, e vice-versa.

A rugosidade da superfície da amostra pode ser solucionada analiticamente pelos modelos [13-15], desde que não seja muito elevada. Essas duas funções [13-15] estão implementadas nos programas de

refinamento DBWS e GSAS [7]. Neste trabalho foi utilizado o modelo de pilsche [14,15].

2.2.2.2 Fator Multiplicidade J_h

Feixes que são “refletidos” por diversos planos reticulares de uma mesma forma se superpõem numa única linha de difração, mostrando-se mais intensa do que se a mesma resultasse de um único plano. Esse aumento na intensidade é levado em conta pelo fator de multiplicidade da reflexão, indicado por J_h , na fórmula da intensidade [4-5].

2.2.2.3 Fator Lorentz-Polarização Lp_h

O fator Lorentz-Polarização é um fator geométrico que diminui as intensidades integradas ($=Lp \cdot |F_h|^2$) dos picos difratados em ângulos intermediários (na faixa de 2θ entre 40 e 60°), quando comparados com os valores de ângulos menores e maiores.

A radiação característica do tubo de raio X é considerada não-polarizada, mas torna-se polarizada (vibração em duas direções preferenciais) após ser espalhada (difratada). A quantidade de polarização depende do ângulo através do qual a radiação é espalhada. O fator Lorentz relaciona-se com o fato do feixe de raios X não ser estritamente monocromático e paralelo, mas sim divergente, o que pode favorecer a difração de determinados planos em relação a outros. A combinação matemática entre estes dois fatores é dada por:

$$Lp_{(hkl)} = (1 + \cos^2 2\theta) / (\sin^2 \theta \cos \theta) \quad (2.6)$$

2.2.2.4 Perfil G_h

Várias funções foram propostas para ajustar os perfis de picos de difração em toda faixa angular para as quais os dados foram coletados. Em todas as funções é necessário modelar a variação angular da largura a meia altura e a assimetria [7].

A função pseudo-voigt utilizada neste trabalho (equação 2.7), contém um componente Gaussiano e um Lorentziano para modelar, respectivamente, o alargamento devido ao tamanho de cristalitos e o alargamento instrumental (assimetria), que é o alargamento dos picos para a direita à medida que 2θ aumenta.

$$G_h = \eta L + (1 - \eta)g \quad \text{onde } \eta = NA + NB(2\theta) \quad (2.7)$$

$$g = \frac{\sqrt{C_0}}{H_h \sqrt{\pi}} \exp \left[-\frac{C_0 (2\theta_i - 2\theta_h)^2}{H_h^2} \right], \quad C_0 = 4 \ln 2 \quad (2.8)$$

$$L = \frac{\sqrt{C_1}}{\pi H_h} \frac{1}{\left[1 + \frac{C_1 (2\theta_i - 2\theta_h)^2}{H_h^2} \right]}, \quad C_1 = 4 \quad (2.9)$$

onde g é a função gaussiana e L é a função lorenziana. η é a proporção da quantidade em que as duas funções g e L são misturadas. NA e NB são

parâmetros refináveis [4,5]. H_k nas equações 2.8 e 2.9 é a função que modela a dependência da largura a meia altura com o ângulo de difração e é dada por:

$$H^2 = U \tan^2\theta + V \tan\theta + W \quad (2.10)$$

Onde, H é a largura a meia altura e U, V e W são parâmetros refináveis.

2.2.2.5 Assimetria a_h

A função que ajusta a assimetria dos picos devido a aberrações instrumentais (já vistas anteriormente) e características físicas da amostra é dada por:

$$a = 1 - \frac{P[\sin\alpha(2\theta_i - 2\theta_k)](2\theta_i - 2\theta_k)^2}{\tan\theta_k} \quad (2.11)$$

Onde P é o parâmetro de assimetria que também é ajustado.

2.2.2.6 Orientação Preferencial P_h

A função orientação preferencial P_h ajusta a orientação preferencial das partículas/cristalitos no parta amostra. Por se tratar de um material na forma de pó, o ideal seria uma distribuição aleatória dos cristais, no entanto, pode

ocorrer uma sobreposição de um determinado hábito, acarretando o aumento na intensidade do pico correspondente aquele mineral. E a função de orientação preferencial dada pela equação 2.12 proporciona esta correção, desde que o grau de orientação não seja muito grande.

$$P_h = \left[G_1^2 \cos^2 \alpha_h + \left(\frac{1}{G_1} \right) \sin^2 \alpha_h \right]^{-3/2} \quad (2.12)$$

2.2.2.7 Intensidade da Radiação de Fundo y_{bi}

A função que modula (ou ajusta) a radiação de fundo é um polinômio de quinta ordem, dado pela equação 2.13. Esta é decorrente da presença de materiais amorfos, de aberrações da rede cristalina e outros.

$$y_{bi} = \sum_0^5 (B)_m \left[\left(\frac{2\theta_i}{BKPOS} \right) - 1 \right]^m \quad (2.13)$$

onde,

y_{bi} = intensidade do background;

B_m = parâmetro calculado;

BKPOS = posição angular inicial, para o cálculo.

A radiação de fundo (ou *background*) deve ser refinada para melhor separar as intensidades de Bragg e as contribuições do *background* (como caracterização e quantificação de amorfos).

2.2.3 Indicadores Estatísticos

Os indicadores estatísticos ou indicadores de qualidade do refinamento são utilizados durante e após o processo iterativo sendo realizado para verificar se o refinamento está procedendo de modo satisfatório. A partir desta avaliação o usuário define os parâmetros a serem refinados no próximo procedimento iterativo.

Os indicadores de qualidade de refinamento estão resumidos na tabela 2.1.

Os indicadores RF e RB baseiam-se nas intensidades observadas e nas intensidades calculadas a partir do modelo. São indicadores úteis, uma vez que são insensíveis a desajustes no padrão que não estejam relacionados com as intensidades de Bragg das fases modeladoras. Do ponto de vista matemático, RWP é um dos índices que melhor reflete o progresso do refinamento, pois o numerador é o resíduo o qual é minimizado. O *goodnes-of-fit* (GOF) é um critério numérico considerado bom quando o valor estiver em torno de 1,3 [7-10].

Outro critério importante refere-se à observação do ajustes gráficos dos difratogramas observado e calculado, onde erros grosseiros são visíveis. Através da ampliação de partes dos difratogramas e do diagrama de diferença, pode-se obter informações mais detalhadas.

Tabela 2.1 Indicadores estatísticos analisados no método de Rietveld.

Equação	Indicador
$R_F = \sum (I_K ("obs"))^{1/2} - (I_K (calc))^{1/2} / \sum (I_K ("obs"))^{1/2}$	R-fator estrutura
$R_B = \sum I_K ("obs") - I_K (calc) / \sum I_K ("obs")$	R-Bragg
$R_P = \sum y_i (obs) - y_i (calc) / \sum y_i (obs)$	R-perfil
$R_{wp} = \{ \sum w_i (y_i (obs) - y_i (calc))^2 / \sum w_i (y_i (obs))^2 \}^{1/2}$	R-perfil ponderado
$S = [S_y / (N-P)]^{1/2} = R_{wp} / R_e$	<i>Goodness of Fit = GOF = S</i>
$R_e = [(N-P) / \sum w_i y_{io}^2]^{1/2}$	R-esperado
(1) I_K é a intensidade da reflexão de Bragg K no final de cada ciclo de refinamento. Nas expressões para R_f e R_b, o "obs", de observado, é colocado entre aspas pois a I_K é calculado conforme Rietveld (1969); (2) N = número de parâmetros sendo refinados; P = número de observações.	

Uma análise de refinamento de estrutura pelo método de Rietveld pode ser considerada terminada quando os resultados obtidos consegue explicar fisicamente e quimicamente o que ocorre, e quando os indicadores estatísticos, e o ajuste gráfico indicam isto.

2.3 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

O Microscópio Eletrônico de Varredura, MEV (Scanning Electron Microscope, SEM) permite a obtenção de informações estruturais e químicas de diversas amostras. Um feixe fino de elétrons de alta energia incide na superfície da amostra onde, ocorrendo uma interação, parte do feixe é refletida e coletada por um detector que converte este sinal em imagem de ERE (imagem de elétrons retroespalhados), ou nesta interação a amostra emite elétrons produzindo a chamada imagem de ES (elétrons secundários).

Imagens por elétrons secundários, provém de interações inelásticas entre elétrons e amostra. E imagens por elétrons retroespalhados, provém de interações elásticas entre elétrons e amostra.

Ocorre também a emissão de raios X que fornece a composição química elementar de um ponto ou região da superfície, possibilitando a identificação de praticamente qualquer elemento presente [16]. A figura 2.5 abaixo apresenta um esquema do princípio de funcionamento do MEV descrito acima.

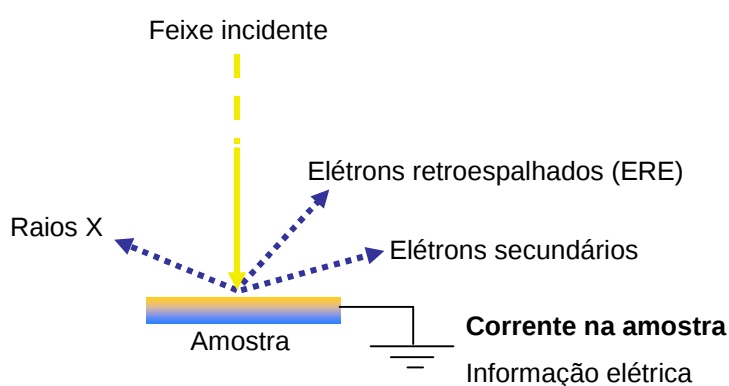


Figura 2.5 Princípio de obtenção de imagens por microscopia eletrônica de varredura (MEV)

A razão principal de sua utilização está associada à alta resolução que pode ser atingida, da ordem de 3nm, e à grande profundidade de foco, da ordem de 300 vezes melhor que a do microscópio ótico (MO), resultando em imagens com aparência tridimensional [17].

Enquanto no microscópio ótico a profundidade de foco decresce sensivelmente para aumentos crescentes, com o MEV qualquer superfície com boa condutibilidade elétrica e estável em vácuo pode ser analisada em maior profundidade de foco. Materiais isolantes devem ser recobertos com uma fina camada de material condutor [18].

A técnica de MEV, juntamente com o uso de Microsonda Eletrônica (EDS), permite avaliar a morfologia, textura, distribuição de fases que

compõem os materiais bem como determinar possíveis transformações da microestrutura durante o processamento.

Esta técnica também possibilita mapear a difusão de elementos estranhos à microestrutura, os quais podem ser responsáveis pela formação de defeitos em materiais durante o uso. Torna possível, assim, identificar defeitos dentro da microestrutura e os elementos que possibilitam esse comportamento deletério do material.

2.3.1 Princípio de Operação

O MEV consiste basicamente de uma coluna óptico-eletrônica, câmara para a amostra, sistema de vácuo e sistema de imagem. Tensões de 1 a 40kV, geradas por um filamento de tungstênio, aceleram os elétrons na coluna através de um ânodo e em seguida através de duas outras lentes eletromagnéticas (lentes condensadoras), que têm a função de colimar o feixe (50 a 200Å de diâmetro) [18]. Quanto maior a tensão, maior a quantidade de elétrons emitidos, até uma quantidade de saturação, no ponto em que os elétrons estão uniformemente distribuídos pelo filamento. A partir desse ponto, o aumento na tensão apenas diminui a vida útil do filamento [19,20].

Bobinas de varredura obrigam o feixe a varrer a superfície da amostra na forma de uma varredura quadrada, com tempo e velocidade variáveis, sendo que quanto maior o tempo de varredura melhor a resolução da imagem. O feixe de elétrons passa ainda por uma lente objetiva, que tem a função de permitir a focalização da amostra através da variação da distância de trabalho [18].

As imagens de MEV são construídas ponto a ponto, de modo similar à formação de uma imagem de televisão. Um feixe de elétrons de alta energia é focalizado num ponto da amostra, o que causa a emissão de elétrons com grande espalhamento de energia. Os elétrons são coletados e amplificados

para fornecer um sinal elétrico. Esse sinal é utilizado para modular a intensidade de um feixe de elétrons num tubo de raios catódicos [17].

2.4 Estrutura Cristalina do $\text{Co}_x\text{Fe}_{2-x}\text{O}_4$

O sistema $\text{Co}_x\text{Fe}_{2-x}\text{O}_4$, pertencente à classe das cerâmicas magnéticas também conhecidas como ferritas de espinélio.

2.4.1 A Estrutura Espinélio

As ferritas de espinélio são uma classe de compostos com fórmula geral representada por AB_2O_4 . O sistema cristalino desta estrutura é cúbico com arranjo compacto, e composto de oito AB_2O_4 [21,22], podendo este ser visualizado na figura 2.6.

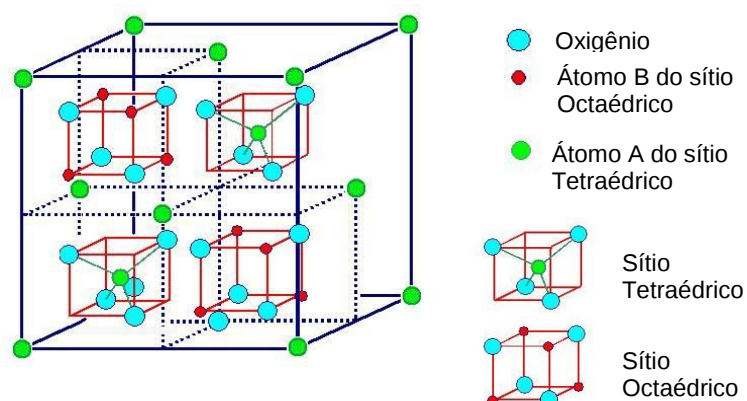


Figura 2.6 Célula unitária da estrutura espinélio com oito AB_2O_4 , apresentando a alternância entre os sítios tetraédricos e os sítios octaédricos [21].

Ainda considerando a fórmula geral AB_2O_4 , fica especificado aqui que A representa o íon metálico divalente, B representa o íon metálico trivalente, e os íons de oxigênio.

Os átomos são dispostos nos seguintes sítios cristalográficos:

Sítios tetraédricos com 8 íons metálicos A e/ou B;

Sítios octaédricos com 16 íons metálicos A e/ou B;

E 32 íons de oxigênio que constituem os vértices dos tetraedros e octaedros .

Dependendo da distribuição dos íons metálicos, ou distribuição dos cátions (A e/ou B) pelos sítios tetraédricos e octaédricos, podem ser definidos três tipos de espinélio [21-25].

O **espinélio normal** tem oito A no sítio tetraédrico e dezesseis B no sítio octaédrico, podendo ser representado por $A[B_2]O_4$. Como é o caso do espinélio $Mg^{2+}Al_2^{3+}O_4^{-2}$ representado na figura 2.6, onde os íons divalentes (Mg) ocupam os sítios tetraédricos e os íons trivalentes (Al) ocupam os sítios octaédricos.

O **espinélio inverso** tem um A e um B no sítio octaédrico e um B no sítio tetraédrico, podendo ser representado por $B[AB]O_4$.

O **espinélio parcialmente inverso ou intermediário** é representado por $B_{1-a}A_a[A_{1-a}B_{1+a}]O_4$, onde quantidade de A que ocupa o sítio octaédrico fornece o grau de inversão do espinélio em estudo.

Por convenção o sítio octaédrico é representado nas notações entre colchetes [].

A distribuição dos cátions nos sítios intersticiais é determinada pela “energia preferencial pelos sítios octaédricos” (OSPE). que são estimadas a partir de dados termodinâmicos [21]. A tabela 2.3 apresenta tais valores de energia para cátions nas ferritas de espinélio.

Tabela 2.2 Energia preferencial pelos sítios octaédricos (OSPE) para cátions nas ferritas de espinélio [21].

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+}	-4,0	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

Quanto mais negativa o valor de OSPE, mais fortemente será a preferência pelos sítios octaédricos. Convencionalmente, a preferência pelos sítios tetraédricos é indicada por valores positivos [21].

Como visto, a estrutura AB_2O_4 oferece muitas possibilidades de combinação para os cátions, os quais podem ser balanceados com as oito cargas negativas dos íons de oxigênio. Nos ferroespinélios, onde Fe_2O_3 é o principal componente, os íons de ferro (Fe^{3+}) podem ocupar ou os sítios tetraédricos ou os octaédricos, então, dependendo de que outros cátions estão presentes, isto pode resultar em espinélio normal, inverso ou intermediário [21, 22, 25].

O óxido ferro-cobalto, CoFe_2O_4 , é um espinélio inverso [21,26], conforme a notação: $\text{Fe}^{3+}[\text{Co}^{2+} \text{Fe}^{3+}]\text{O}_4$, Isto se deve ao fato do íon divalente ter

preferência pelo sítio octaédrico, os sítios tetraédricos conseqüentemente são ocupados pelos íons trivalentes.

2.5 Óxidos de Ferro

São apresentadas as principais características dos óxidos de ferro de interesse para esse trabalho.

A *Magnetita* (Fe_3O_4) tem a estrutura espinélio inverso. A formulação deste mineral de óxido de ferro de valência dupla, $\text{Fe}^{3+} [\text{Fe}^{2+} \text{Fe}^{3+}] \text{O}_4$, em termos de ferro trivalente (Fe^{3+}) e do ferro bivalente (Fe^{2+}), é considerada pura e rara. O que freqüentemente ocorre é a presença de impurezas na magnetita. Estas impurezas são íons bivalentes de Cobalto (Co^{2+}), níquel (Ni^{2+}), zinco (Zn^{2+}), cobre (Cu^{2+}), manganês (Mn^{2+}) e íons trivalentes dos elementos alumínio (Al^{3+}), vanádio (V^{3+}) e cromo (Cr^{3+}) [4].

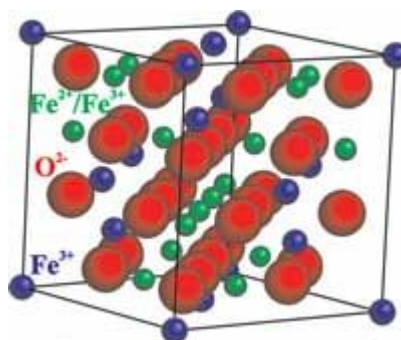


Figura 2.7 Cella unitária da Magnetita

A *Maghemita* ($\square\text{-Fe}_2\text{O}_3$) possui estrutura cúbica e sistema cristalino espinélio parecida com a da Magnetita. A diferença é devida a um defeito na estrutura espinélio (espinélio não estequiométrico), dado pela deficiência de Fe^{2+} ($\square$) [27]. Ela também é instável a altas temperaturas, Convertendo-se em Hematita.

A *Hematita* ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) é um dos mais importantes minérios de Fe, é responsável pela pigmentação vermelha dos solos. Possui a mesma estrutura do Corindom (Al_2O_3), e sistema cristalino trigonal ou hexagonal, com o Fe^{3+} ocupando os sítios de coordenação octaédrica. Esta estrutura pode ser visualizada na figura 2.8(a e b).

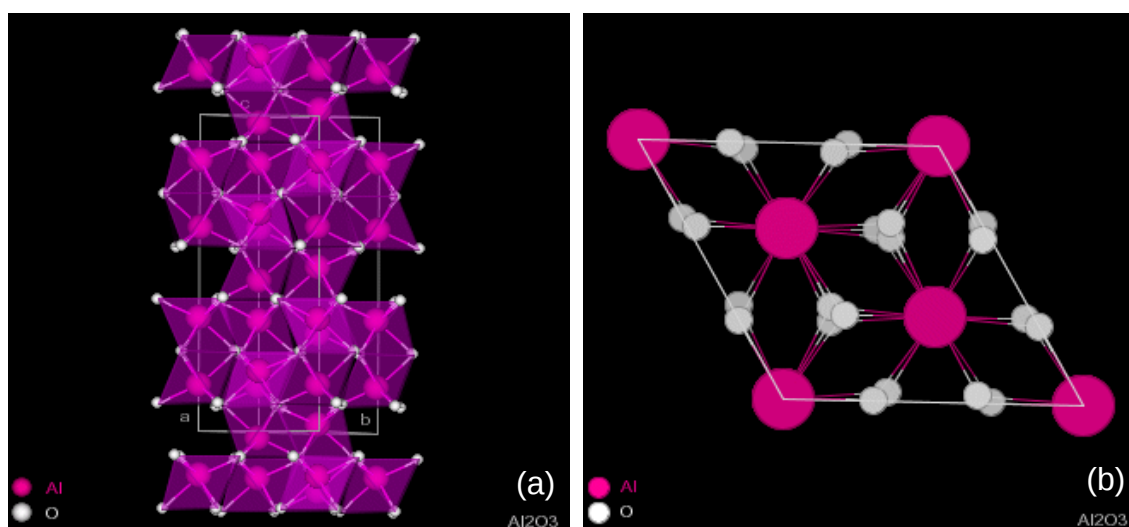


Figura 2.8 Estrutura Corindom do Al_2O_3 . a) lateral e b) superior [28]

A Tabela 2.3 lista as propriedades estruturais dos minerais de interesse para o este estudo.

Tabela 2.3 propriedades estruturais de óxidos de ferro.

Mineral	Sistema Cristalino	Tipo de Estrutura
<i>Magnetita</i> (Fe_3O_4)	Cúbico	Espinélio Inverso
<i>Maghemita</i> ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$)	Cúbico ou Tetragonal	Espinélio com Defeito
<i>Hematita</i> ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$)	Trigonal ou Hexagonal	Corindom

2.6 Obtenção de Óxidos

No presente trabalho os óxidos foram preparados pelo método dos precursores poliméricos “Pechini” [29], Este método foi escolhido em função da eficiência em se obter amostras quimicamente homogêneas de óxidos mistos, com temperaturas de sinterização relativamente baixas, quando comparadas ao método tradicional. Além disso tinha-se o interesse em se avaliar a viabilidade da aplicação do método para obtenção do sistema $\text{Co}_x\text{Fe}_{2-x}\text{O}_4$.

2.6.1 Método dos precursores poliméricos “Pechini”

O método dos precursores poliméricos é um método de síntese química que se baseia na formação de uma resina tipo poliéster utilizando-se uma solução de etileno glicol, ácido cítrico e íons metálicos, a qual é polimerizada. Este método merece atenção considerável por sua simplicidade. Os íons metálicos são imobilizados em uma rígida rede poliéster reduzindo a segregação durante o processamento. Assim esse método possui uma vantagem distinta sobre os outros métodos, onde, pós cerâmicos podem ser preparados com alto controle estequiométrico em nível molecular [30-33].

Este método foi originalmente desenvolvido por Pechini [29], Há duas reações básicas envolvidas no processo Pechini para a síntese dos precursores;

- A quelação entre os cátions metálicos e o ácido cítrico e;
- A polimerização do excesso do ácido hidroxicarboxílico com o etileno glicol em uma solução ligeiramente ácida.

Os íons metálicos são quelados pelos grupos e permanecem homogeneamente distribuídos na rede polimérica. A solução é então tratada termicamente para formar o óxido desejado.

O processo Pechini oferece várias vantagens sobre outras técnicas [26,27,34], para o processamento de pós cerâmicos, incluindo boa homogeneidade composicional, alta pureza e relativamente baixa temperatura .

A reação química envolvida no processo Pechini é ilustrada na figura 2.9.

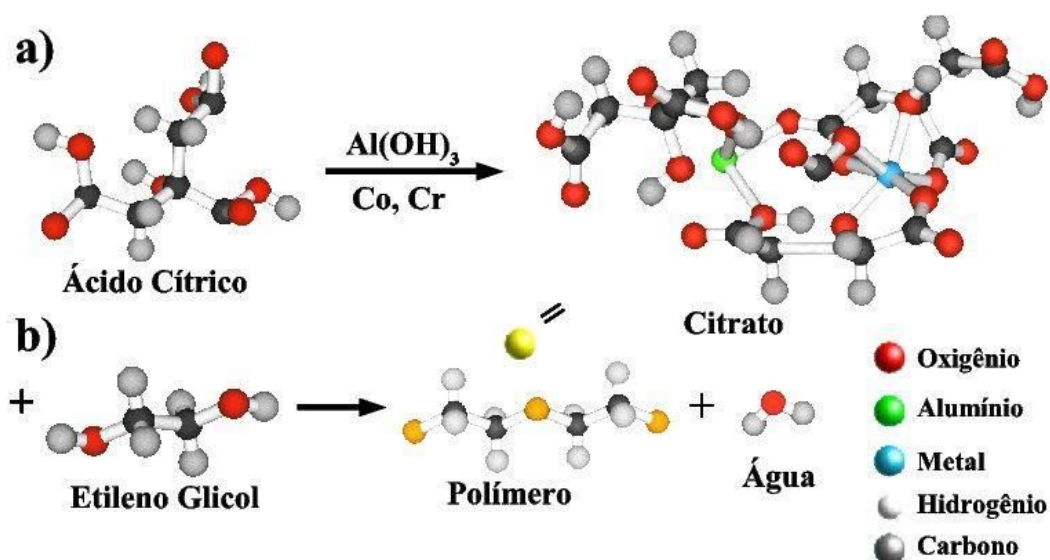


Figura 2.9 Reação química envolvida no processo Pechini [35]

3 MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 Obtenção das amostras

As amostras de $\text{Co}_x\text{Fe}_{2-x}\text{O}_4$ foram preparadas de acordo com o método dos precursores poliméricos “Pechini” [29], descrita no item 2.6.1.

Primeiramente, foi preparada uma resina polimérica do sistema Fe_2O_3 com suas devidas dopagens e em seguida foram realizadas as etapas de obtenção dos pós cerâmicos e pastilhas.

3.1.1 Preparação da resina polimérica (“Método Pechini”)

Para a obtenção das resinas de óxido de ferro e cobalto foram utilizados os seguintes materiais: bureta, béquers, pipeta volumétrica e termômetro, e os reagentes: Nitrato de Ferro III [$\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$], Nitrato de Cobalto [$\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$], Etilenoglicol [$\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$] e Ácido Cítrico [$\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$].

Inicialmente foram efetuados cálculos estequiométricos em percentagem em mol dos sais para obtenção das concentrações de Cobalto de 8%, 16%, 24% e 32% em Óxido de Ferro III e para a resina pura (0%). Em seguida os sais, o Ácido Cítrico e o Etilenoglicol foram pesados em balança analítica (OHAUS EXPLORER), de acordo com os cálculos estequiométricos.

O etilenoglicol e uma quantidade igual de água foram aquecidos em béquer apropriado sob agitação magnética até 60°C. A essa temperatura, adicionou-se lentamente o ácido cítrico, Nitrato de ferro III nanohidratado e Nitrato de Cobalto II, uma de cada vez e até a dissolução completa. Destaca-se que para cada amostra dopada, o Nitrato de Cobalto II foi adicionado em várias concentrações, (8, 16, 24, 32% em mol).

Completada essa etapa, cada solução foi submetida a um lento aumento de temperatura, até atingir cerca de 100°C. Quando foi suspensa o aquecimento as misturas atingiram a ebulição, entretanto a agitação magnética foi mantida para que ocorresse a poliesterificação, e a liberação de água e dos gases NO e NO₂.

3.1.2 Obtenção dos pós cerâmicos

As resinas resultantes foram calcinadas em um forno tipo mufla a temperatura de 580°C por 1h e 30min, obtendo-se desse modo os pós cerâmicos não-dopado e dopados. Estas amostras foram peneiradas em peneira Tyler malha 200 mesh, e novamente calcinadas a temperatura de 750°C por 1h e 30min, para eliminação de resíduos de material orgânico. Em seguida as amostras foram moídas por dezoito horas via álcool isopropílico, e secas em estufa por 12 horas a 100°C, e novamente peneiradas.

3.1.3 Conformação das amostras

Os pós foram prensados uniaxialmente em forma de discos em um molde metálico, com pressão de 59 MPa, em uma prensa hidráulica a temperatura ambiente.

Após a prensagem, as amostras obtidas tiveram suas massas (em gramas) e dimensões geométricas medidas com o micrômetro (diâmetro e espessura em mm), possibilitando assim, o cálculo da densidade geométrica a verde das amostras utilizando-se a equação 3.1.

$$\rho = \frac{m}{V} \quad (3.1)$$

onde:

m = massa (gramas)

V = volume geométrico da amostra (g/mm³)

$$V = \pi \times r^2 \times l \quad (3.2)$$

Onde:

r = raio da amostra em mm

l = espessura da amostra em mm

3.1.4 Processo de sinterização

A sinterização é uma etapa importante que promove alterações significativas ao produto cerâmico, tais como: redução da área específica total, redução no volume total, aumento da densidade e aumento na resistência mecânica. Em algumas etapas de sinterização é possível que ocorra mudanças de fases [36].

Para as composições em estudo foi empregado o tratamento térmico constante. As amostras foram sinterizadas em forno tubular, com temperatura de sinterização de 1000^o C por 2 horas em atmosfera ambiente. A taxa de aquecimento partindo-se da temperatura ambiente até a temperatura de patamar foi de 3^oC por minuto e, a taxa de resfriamento foi de 5^oC por minuto, até a temperatura de 700^o C ser atingida.

No diagrama de fases a seguir (figura 3.1), pode-se verificar as possíveis fases a serem encontradas a essa temperatura de sinterização e dopagens utilizadas. No entanto, se trata do diagrama da Magnetita dopada com percentagem em gramas de CoO, devendo ser analisado em forma de comparação, uma vez que no presente trabalho dopou-se a hematita com CoO em percentagem em mol.

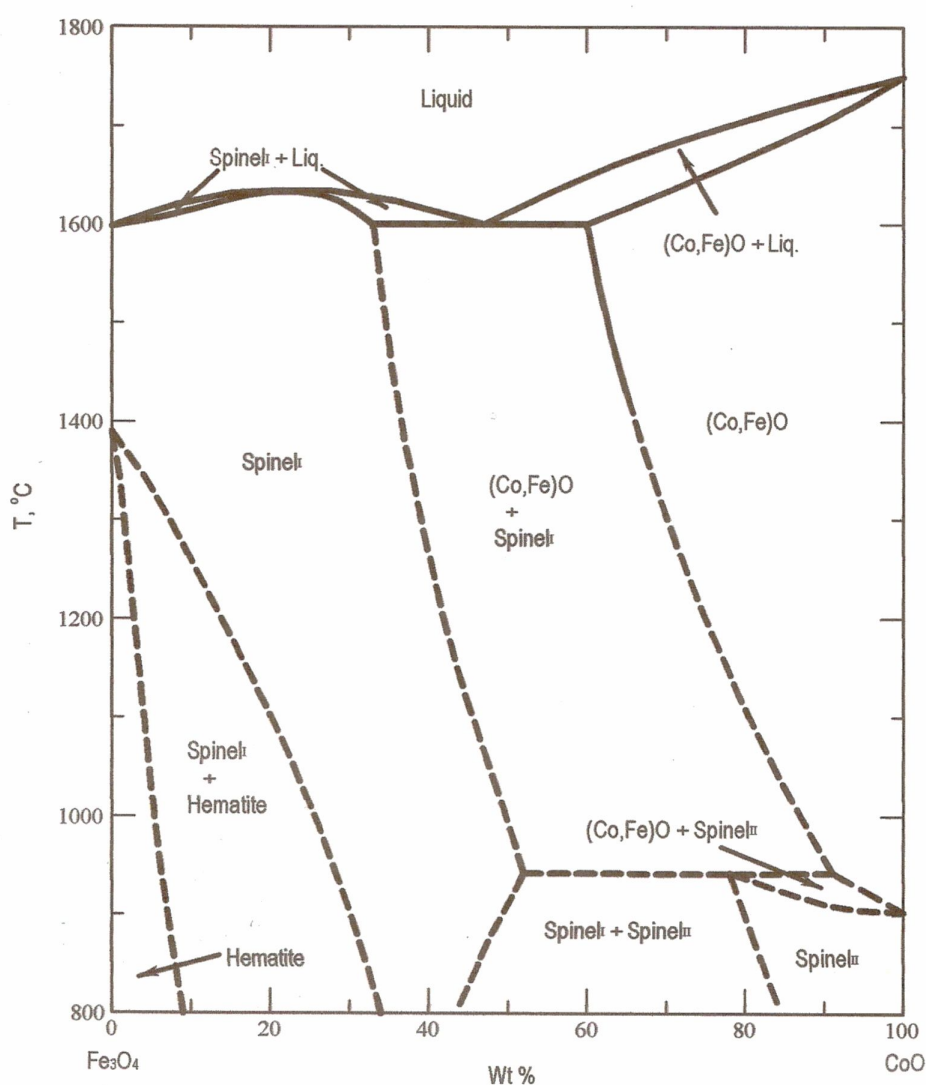


Figura 3.1 Diagrama de fases do Fe₃O₄ em relação à dopagem em gramas de CoO [33].

3.2 Análise por Difratometria de Raios X (DRX)

A técnica de Difratometria de Raios X foi empregada para identificar as fases cristalinas, e para coleta de dados utilizados no Método de Rietveld. Os dados de raios X foram obtidos através do difratômetro Shimadzu XRD 6000 com tubo de cobre de comprimento de onda $\lambda=1,5406 \text{ \AA}$, operando-se a 40 kV e 30 mA, no alcance de 10° a 130° , com passos de $0,02^\circ$ e tempo por passo igual a 3s.

3.3 Método de Rietveld

Após a identificação das fases, foi utilizado o programa DBWS-9807a [10] para realizar a análise de Rietveld, bem como a análise quantitativa de fases pelo método de Howard & Hill. O programa DBWS-9807a foi executado sob sistema operacional Windows® ME, em computador Pentium III de 1,1 GHz. Para a análise dos resultados foi utilizado o programa Grace, sob licença GPL, executado no sistema operacional GNU/Linux, distribuição Kcristal [34].

A aplicação dos refinamentos necessita de modelos estruturais adequados a cada composição. Os principais dados cristalográficos adotados neste estudo para a Hematita ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) e para a Maghemita ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) estão representados nas tabelas 3.1 e 3.2 respectivamente.

Tabela 3.1 Dados cristalográficos da Hematita de acordo com a ficha ICSD # 64599.

Sistema Cristalino	<i>Trigonal</i>
Grupo Espacial	<i>R-3c H</i>
Parâmetros de Rede	$a = b = 5,0317\text{\AA}; c = 13,737\text{\AA}$
Volume	$V = 301,20\text{\AA}^3$
Número de Fórmulas	$Z = 6$
Picos Diagnósticos na DRX	$d = 2,69\text{\AA}; d = 1,69\text{\AA}; d = 2,51\text{\AA}$

Tabela 3.2 Dados cristalográficos da Maghemita de acordo com a ficha ICSD # 87119.

Sistema Cristalino	<i>Spinélio</i>
Grupo Espacial	<i>P 43 3 2</i>
Parâmetros de Rede	$a = b = c = 8.3841\text{\AA}$
Volume	$V = 589.3447\text{\AA}^3$
Número de Fórmulas	$Z = 8$
Picos Diagnósticos na DRX	$d = 1,61\text{\AA}; d = 2,52\text{\AA}; d = 2,95\text{\AA}$

No refinamento pelo método de Rietveld, um conjunto de parâmetros variáveis foi calculado e refinado em relação aos dados fornecidos pelo difratograma. Tais parâmetros podem ser enquadrados nos seguintes itens: a) fator de escala; b) linha de base (background); c) perfil de pico; d) parâmetros de cela; e) fator de estrutura; f) deslocamento; g) orientação preferencial, anteriormente citados nesse trabalho na revisão bibliográfica.

3.4 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

As análises microestruturais foram realizadas utilizando-se um microscópio eletrônico de varredura (Shimadzu – modelo SS 550), com o objetivo de se caracterizar homogeneidade química, além de se observar possíveis fases precipitadas nos contornos dos grãos cerâmicos da matriz de $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$. Bem como, utilizar estes resultados para comparação com resultados de outras técnicas utilizadas neste trabalho.

3.4.1 Preparação das superfícies das amostras

Após o processo de sinterização as amostras obtidas para caracterização microestrutural por microscopia eletrônica de varredura, foram inseridas em resina acrílica e submetidas a desgaste superficial, buscando-se superfícies paralelas e lisas. Foram utilizadas lixas de carbeto de silício cujas granulometrias variaram de 600, 1000 e 1200 μm . Após o desgaste superficial, as amostras foram polidas em politriz automática (AROTEC APL-4) utilizando-se pano para polimento e suspensão de alumina com granulometria 0,3 μm e 0,1 μm (AROTEC – SUSPENSÃO nº 3 e nº 4). O objetivo desta etapa no processo de polimento foi o de eliminar os riscos deixados na superfície das amostras provocados pelos desgastes superficiais das lixas, deixando-as, altamente polidas.

3.4.2 Metalização das Amostras

Após o polimento, as amostras foram fixadas em suportes de alumínio apropriados através de fita adesiva e receberam uma fina camada de ouro por 3 minutos através de uma evaporadora, “sputtering”, com o objetivo, de tornar a superfície condutora. Foram realizados MEV da superfície das amostras com obtenção de imagens ERE (imagem de elétrons retroespalhados), e imagens ES (elétrons secundários). Foram também identificados e mapeados os elementos presentes em região da superfície através da emissão de raios X.

3.5 Caracterização Elétrica

3.5.1 Deposição dos eletrodos

As amostras obtidas para a caracterização elétrica foram submetidas a desgaste superficial, para que as mesmas atingissem a espessura de 1 mm. Para isso, foram utilizadas lixas de carbeto de silício cujas granulometrias variaram de 240, 320, 400 μm . Com o objetivo de delimitar a área para a colocação dos eletrodos, foram utilizadas máscaras de papel adesivo na superfície das amostras. Os eletrodos utilizados foram à base de tinta de prata, o qual foi depositado na superfície da amostra com o auxílio de um pincel, delimitado anteriormente na área pela máscara de papel adesivo. Para a eliminação do solvente em excesso, as amostras foram colocadas em estufas a 100° C por 30 minutos. nas amostras, As amostras foram colocadas em um forno programável tipo mufla (EDGCON 3P) a 700° C por 40 minutos para a fixação dos eletrodos.

3.5.2 Medida Elétrica de CC em Função da Temperatura

As medidas de corrente elétrica CC, foram realizadas em função da variação da temperatura, sendo utilizado uma fonte de tensão estabilizada (TECTRON – MODELO TCH 3000-2), com tensão constante de 50 V. A leitura da corrente foi obtida através de multímetro digital (FLUKE 8050 A). Para a realização das medidas elétricas foi utilizado um porta-amstras o qual foi acoplado a um forno elétrico tipo mufla (EDGCON 3P). O termopar utilizado foi do tipo K (Ni-Cr / Ni-Al). As temperaturas variaram de 30 °C a 300°C, com intervalos de temperatura de 5°C.

A partir das medidas de $I \times V$ em diferentes temperaturas, foram determinadas as resistências de acordo com a lei de ohm (equação 3.1), e conseqüentemente as resistividades (equação 3.2).

$$R = V/I \quad (3.3)$$

Onde;

R = Resistência (Ω)

I = Corrente (A)

V = Tensão (V)

$$\rho = R \cdot L/A \quad (3.4)$$

Onde;

ρ = Resistividade ($\Omega \cdot \text{cm}$)

L = comprimento ou espessura da amostra (cm)

A = Área da superfície (m^2)

Na figura 3.2 está apresentado um fluxograma do procedimento experimental utilizado neste trabalho, para uma melhor visualização das etapas realizadas na obtenção e caracterização das amostras.

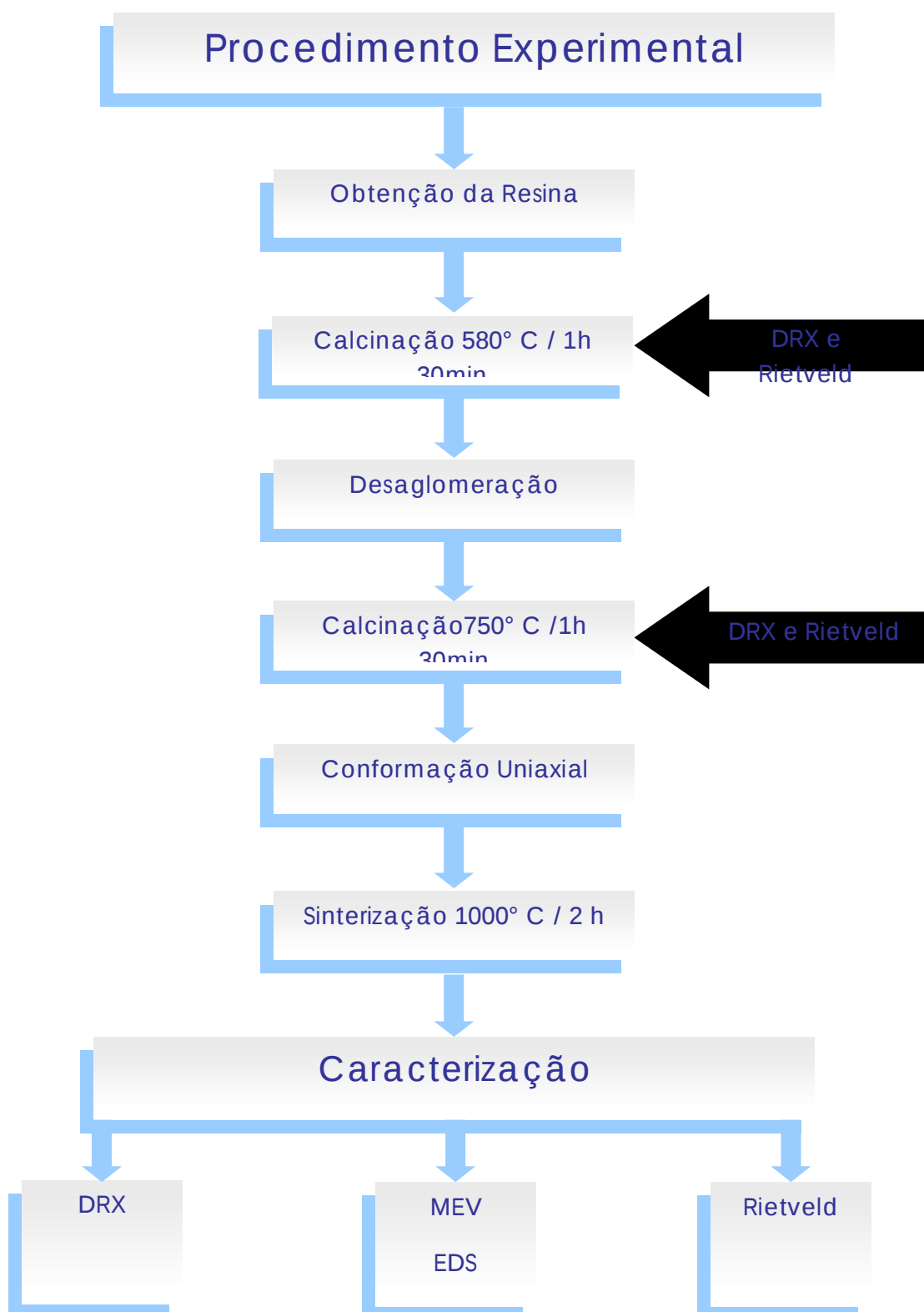


Figura 3.2 Fluxograma do procedimento experimental proposto de acordo com o método dos precursores poliméricos “Pechini”.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Caracterizações de DRX e Método de Rietveld

Os refinamentos mostraram-se de boa qualidade, visto que, a variação do índice “goodness of fit” (S), índice este que auxilia no julgamento da qualidade do refinamento e que significa a diferença entre o erro estatisticamente esperado e o erro obtido no refinamento variou apenas entre $S = 1,11$ a $S = 1,27$. Os gráficos de Rietveld dispostos nas figuras 4.1 a 4.3, apresentam os ajustes dos difratogramas obtidos por DRX (cor preta) e calculados pelo MR (cor vermelha), para a amostra de óxido de ferro puro, em diferentes temperaturas; 580, 750 e 1000°C. E a tabela 4.1 apresenta os respectivos indicadores de refinamento. Lembrando que o indicador de refinamento S é considerado bom quando em torno de 1,3.

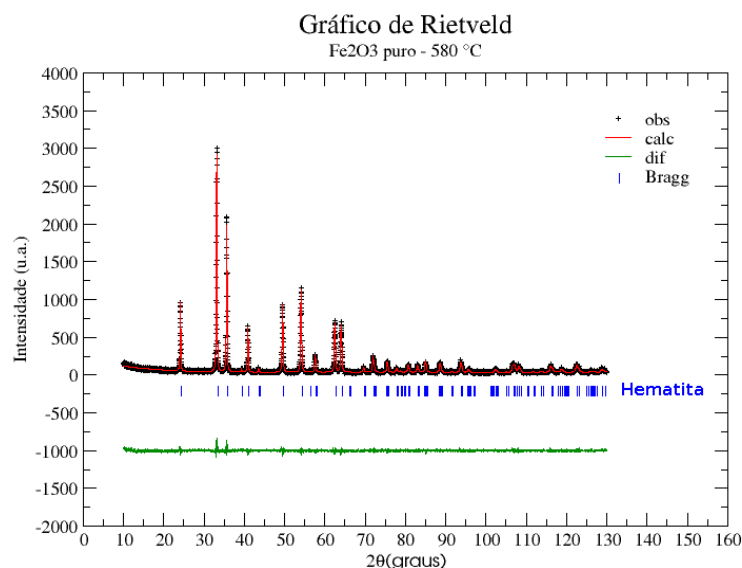


Figura 4.1 Gráfico de Rietveld para o óxido de ferro III (α -Fe₂O₃) não dopado e calcinado a 580° por 1h e 30 min.

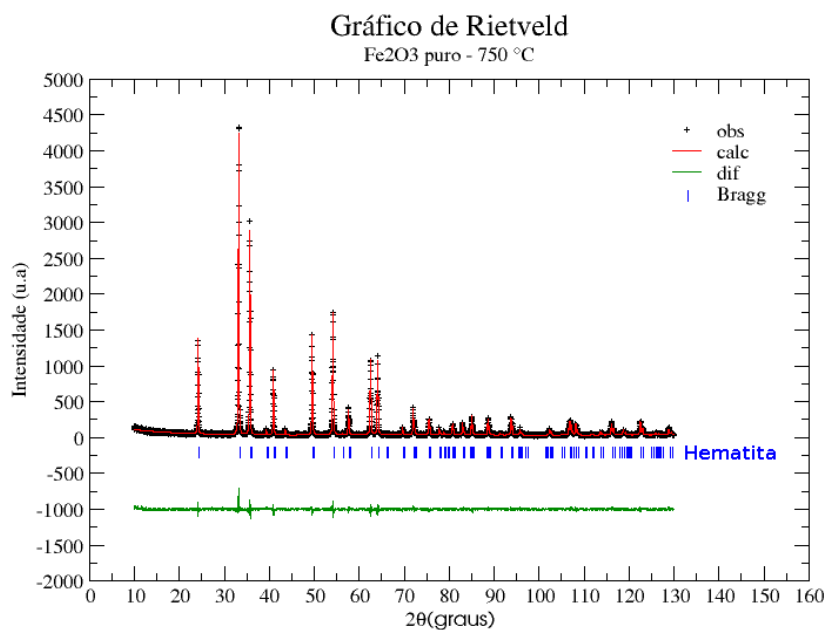


Figura 4.2 Gráfico de Rietveld para o óxido de ferro III (α -Fe₂O₃) não dopado e calcinado a 750° por 1h e 30 min.

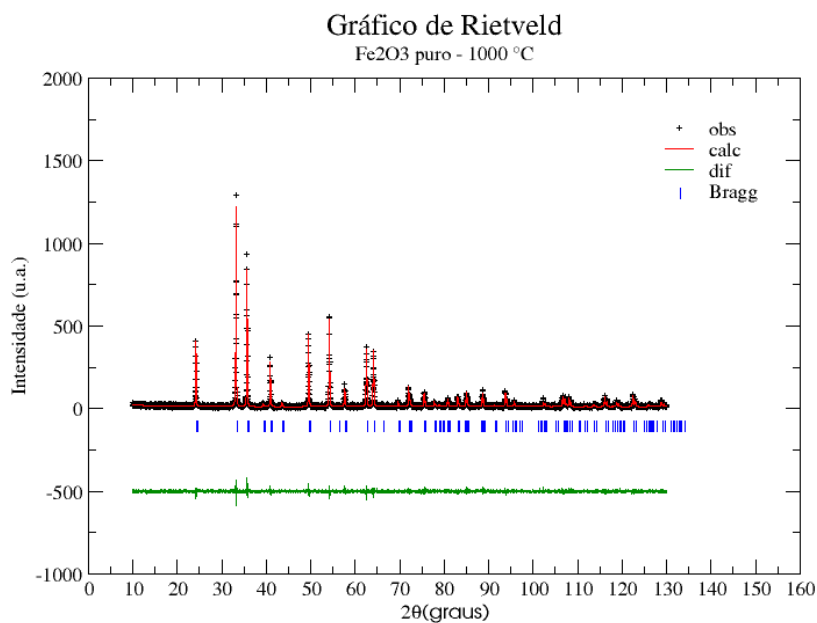


Figura 4.3 Gráfico de Rietveld para o óxido de ferro III (α -Fe₂O₃) não dopado e sinterizado a 1000° por 2 horas.

Os gráficos de Rietveld revelaram que para a amostra pura nas tres temperaturas investigadas ocorre a formação somente da fase hematita trigonal. Isso mostra que o método “Pechini” é bastante eficiente na obtenção da estequiometria desejada a baixas temperaturas, comparado a métodos tradicionais de mistura de óxidos, que além de altas temperaturas de sinterizações, requerem alto controle estequiométricos dos pós de partida.

LEE, D. H. e seus colaboradores [22], obtiveram espinélio de $\text{Co}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$ por mistura dos óxidos Fe_2O_3 (99.99%) e Co_3O_4 (99,995%), com temperatura de sinterização relativamente baixa, porém, com tempo de sinterização elevado; 1100°C por 24h. Neste trabalho foram efetuadas as seguintes dopagens; $x=0,6$, $x=0,9$, $x=1,0$, $x=1,2$, e estudadas as propriedades magnéticas e mecanismos de transporte.

Tabela 4.1 Indicadores dos refinamentos de Rietveld para a amostra pura calcinada a 580 e 750°C por 1h e 30 min e sinterizada a 1000°C por 2h.

Amostra de Óxido de Ferro Puro			
	580°C/1h e 30 min	750°C/1h e 30 min	1000°C/2h
<i>Rp</i>	9,44%	9,53%	16,19%
<i>Rwp</i>	12,75%	12,71%	22,05%
<i>Re</i>	11,12%	10,95%	19,58%
<i>S</i>	1,15	1,16	1,13

Inicialmente no processo do refinamento de Rietveld das amostras dopadas não foram encontrados bons valores de refinamento, devido a utilização da Magnetita como um dos elementos de partida do difratograma calculado. O refinamento com bons indicadores estatísticos e com bom ajuste gráfico apenas foi possível quando substituiu-se o elemento magnetita pelo elemento Maghemita, o que implica na ausência de formação da fase Magnetita e presença da fase Maghemita nas amostras dopadas com cobalto. Os picos da Magnetita e da Maghemita no difratograma de raios X são muito próximos o que pode acarretar falsas interpretações destes elementos.

Os gráficos de Rietveld dispostos nas figuras 4.4 a 4.15 apresentam os ajustes dos difratogramas obtidos e calculados para as amostras dopadas com cobalto, em diferentes temperaturas; 580, 750 e 1000°C. E as tabelas 4.2 a 4.5 apresentam seus respectivos indicadores de refinamento.

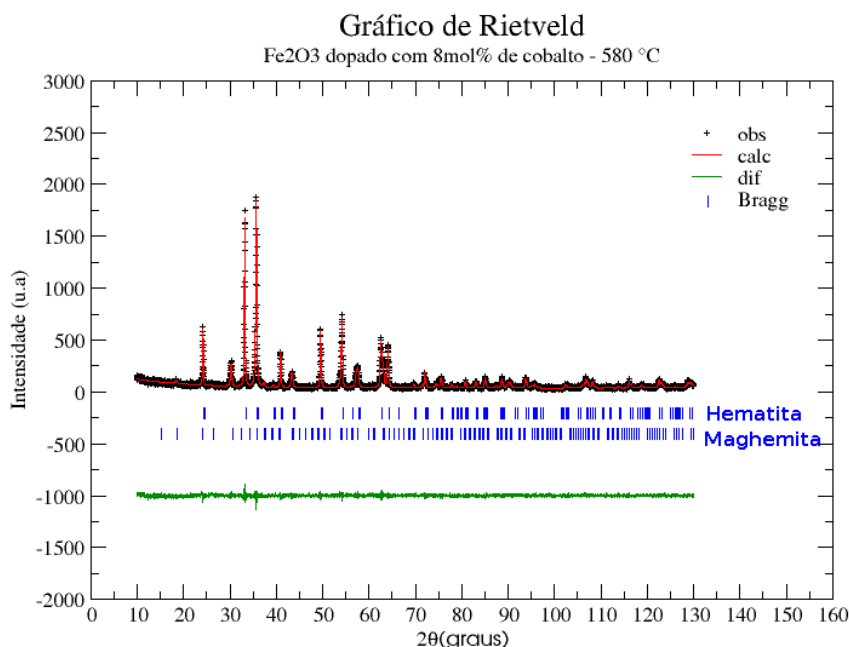


Figura 4.4 Gráfico de Rietveld para o óxido de ferro III (α -Fe₂O₃) dopado com 8% em mol de Co e calcinado a 580° por 1h e 30 min.

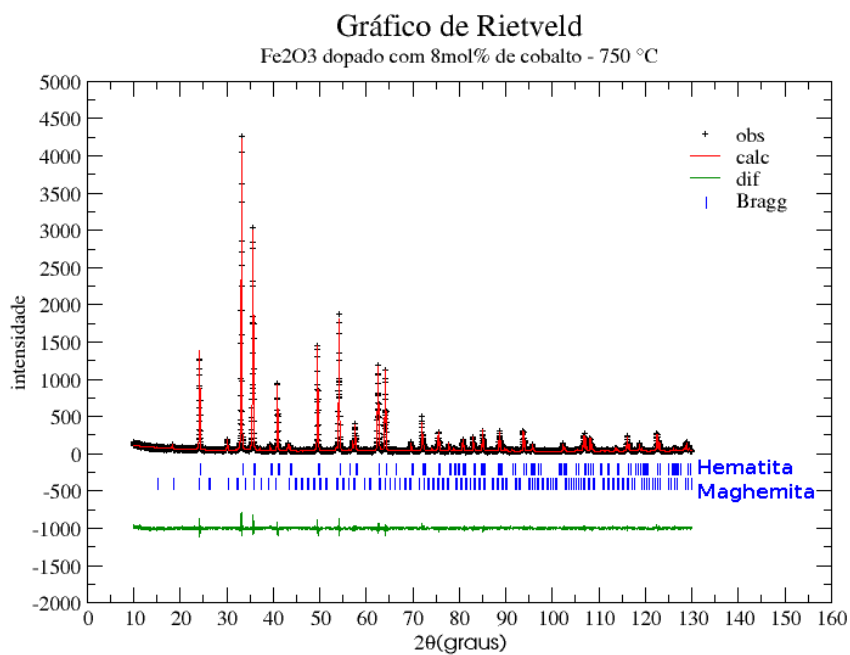
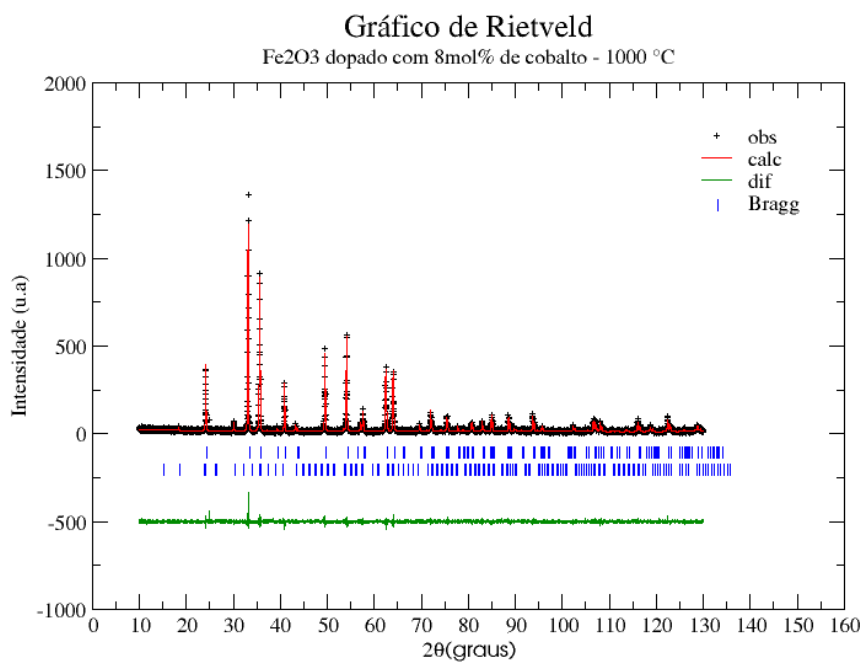


Figura 4.5 Gráfico de Rietveld para o óxido de ferro III (α -Fe₂O₃) dopado com 8% em mol de Co e calcinado a 750° por 1h e 30 min.

Figura 4.6 Gráfico de Rietveld para o óxido de ferro III (α -Fe₂O₃) dopado com



8% em mol de Cobalto e sinterizado a 1000° por 2 horas.

Tabela 4.2 Indicadores dos refinamentos de Rietveld para a amostra de óxido de ferro III (α -Fe₂O₃) dopado com 8% em mol de Cobalto, calcinado a 580 e 750°C por 1h e 30 min e sinterizada a 1000° por 2h.

Amostra de α-Fe₂O₃ dopada com 8% Cobalto			
	580°C/1h e 30 min	750°C/1h e 30 min	1000°C/2h
<i>R_p</i>	10,69%	9,67%	15,69%
<i>R_{wp}</i>	13,93%	12,95%	21,65%
<i>R_e</i>	11,32%	11,07%	18,98%
<i>S</i>	1,23	1,17	1,13

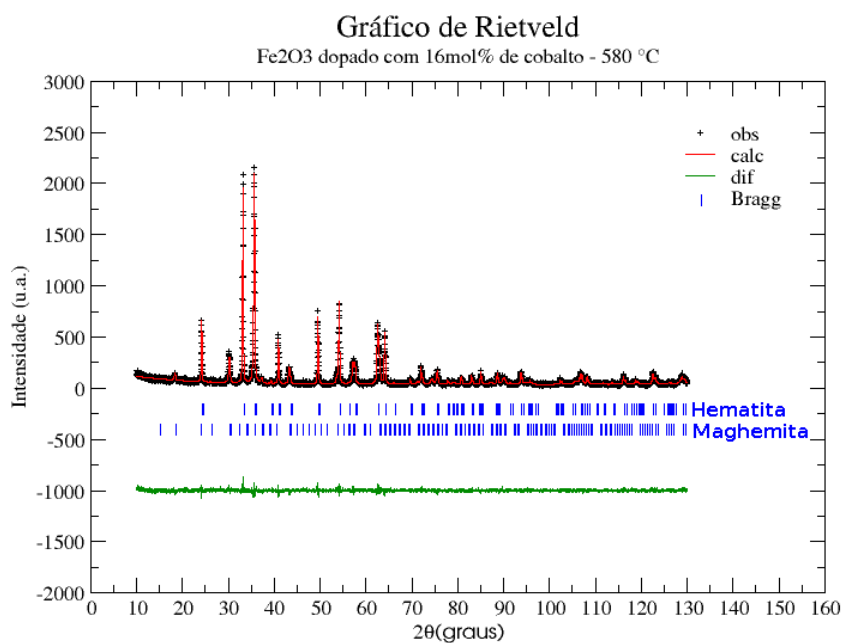


Figura 4.7 Gráfico de Rietveld para o óxido de ferro III (α -Fe₂O₃) dopado com 16% em mol de Co e calcinado a 580° por 1h e 30 min.

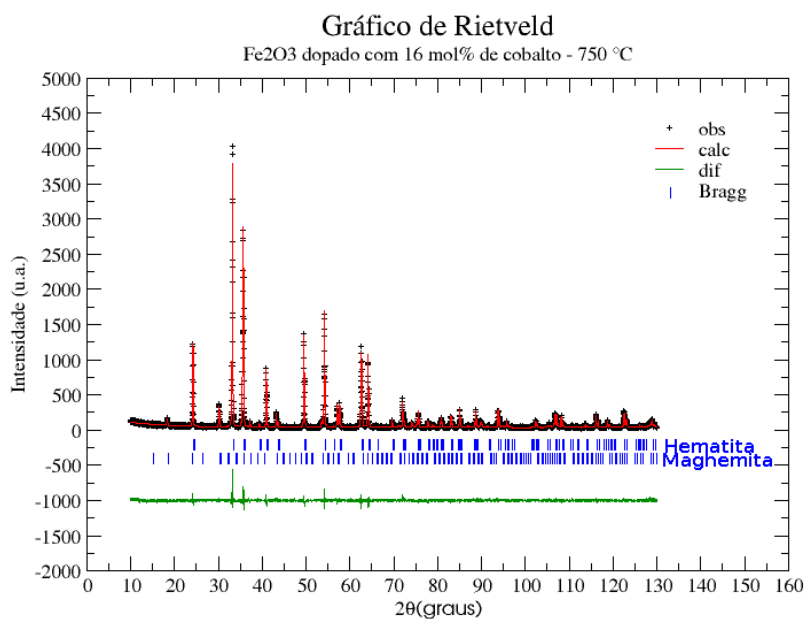


Figura 4.8 Gráfico de Rietveld para o óxido de ferro III (α -Fe₂O₃) dopado com 16% em mol de Co e calcinado a 750° por 1h e 30 min.

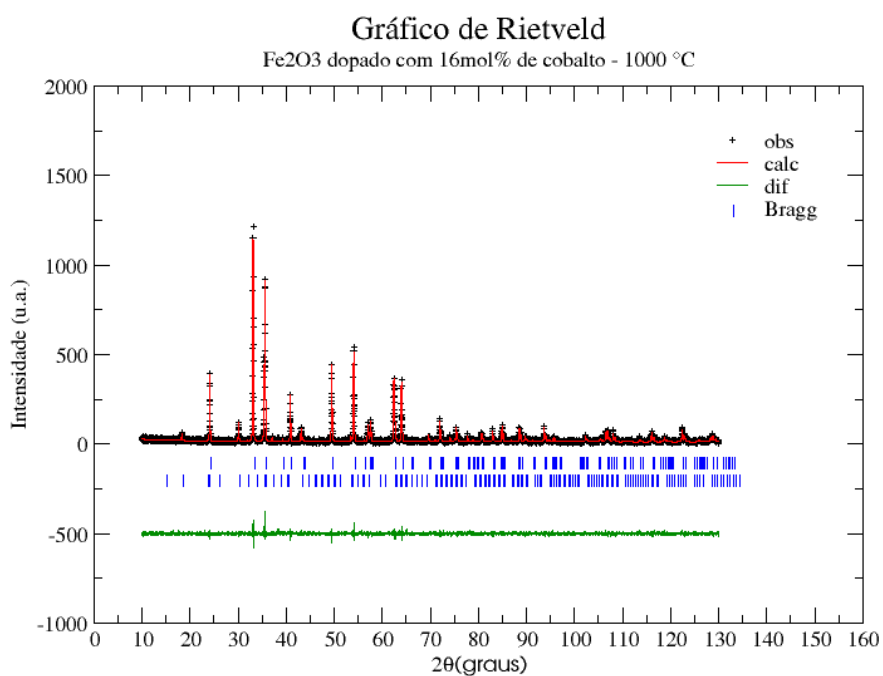


Figura 4.9 Gráfico de Rietveld para o óxido de ferro III (α -Fe₂O₃) dopado com 16% em mol de Cobalto e sinterizado a 1000° por 2 horas.

Tabela 4.3 Indicadores dos refinamentos de Rietveld para a amostra de óxido de ferro III (α -Fe₂O₃) dopado com 16% em mol de Cobalto, calcinado a 580 e 750°C por 1h e 30 min e sinterizada a 1000° por 2h.

Amostra de α -Fe ₂ O ₃ dopada com 16% Cobalto			
	580°C/1h e 30 min	750°C/1h e 30 min	1000°C/2h
<i>R_p</i>	9,43%	9,65%	16,64%
<i>R_{wp}</i>	12,81%	12,81 %	21,46%
<i>R_e</i>	11,04%	10,92%	18,97%
<i>S</i>	1,12	1,17	1,13

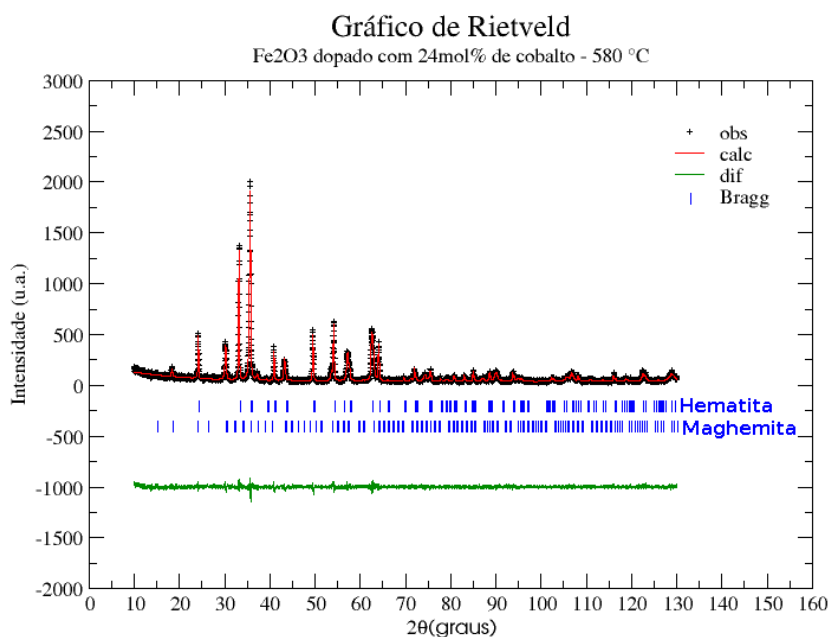


Figura 4.10 Gráfico de Rietveld para o óxido de ferro III (α -Fe₂O₃) dopado com 24% em mol de Co e calcinado a 580° por 1h e 30 min.

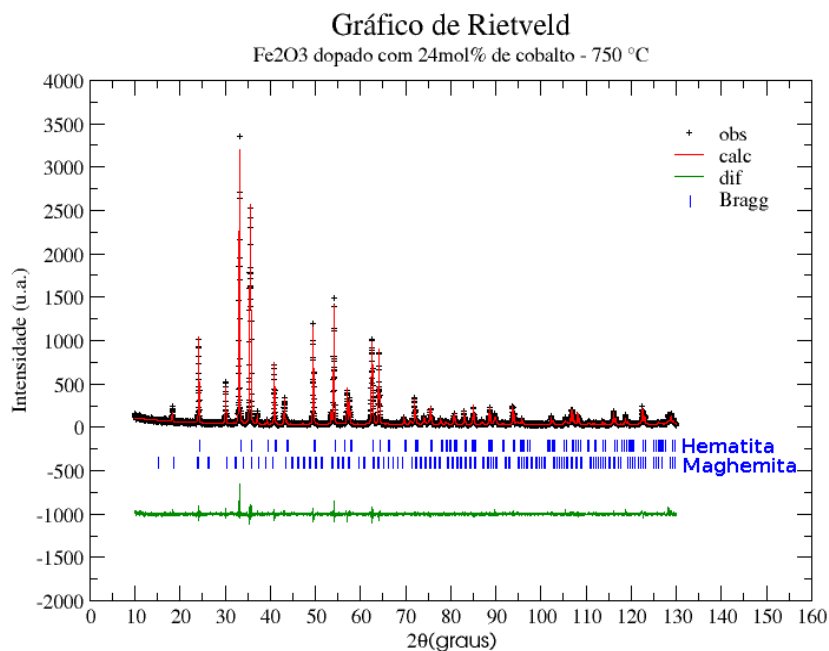


Figura 4.11 Gráfico de Rietveld para o óxido de ferro III (α -Fe₂O₃) dopado com 24% em mol de Co e calcinado a 750° por 1h e 30 min.

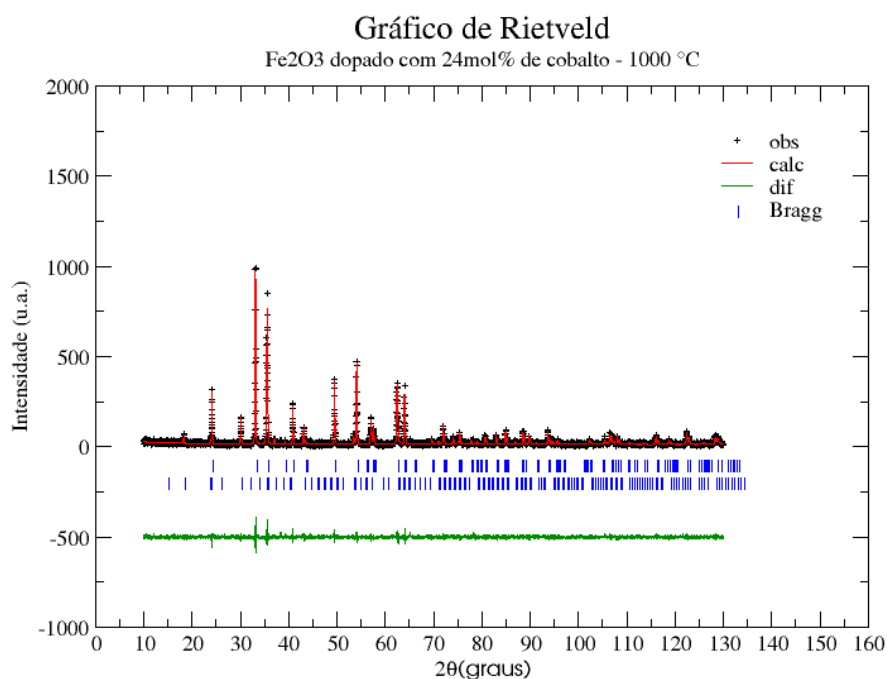


Figura 4.12 Gráfico de Rietveld para o óxido de ferro III (α -Fe₂O₃) dopado com 24% em mol de Cobalto e sinterizado a 1000° por 2 horas.

Tabela 4.4 Indicadores dos refinamentos de Rietveld para a amostra de óxido de ferro III (α -Fe₂O₃) dopado com 24% em mol de Cobalto, calcinado a 580 e 750°C por 1h e 30 min e sinterizada a 1000° por 2h.

Amostra de α -Fe ₂ O ₃ dopada com 24% Cobalto			
	580°C/1h e 30 min	750°C/1h e 30 min	1000°C/2h
<i>R_p</i>	9,77%	10,16%	16,34%
<i>R_{wp}</i>	12,70%	13,47%	22,17%
<i>R_e</i>	11,05%	11,27%	19,13%
<i>S</i>	1,15	1,19	1,16

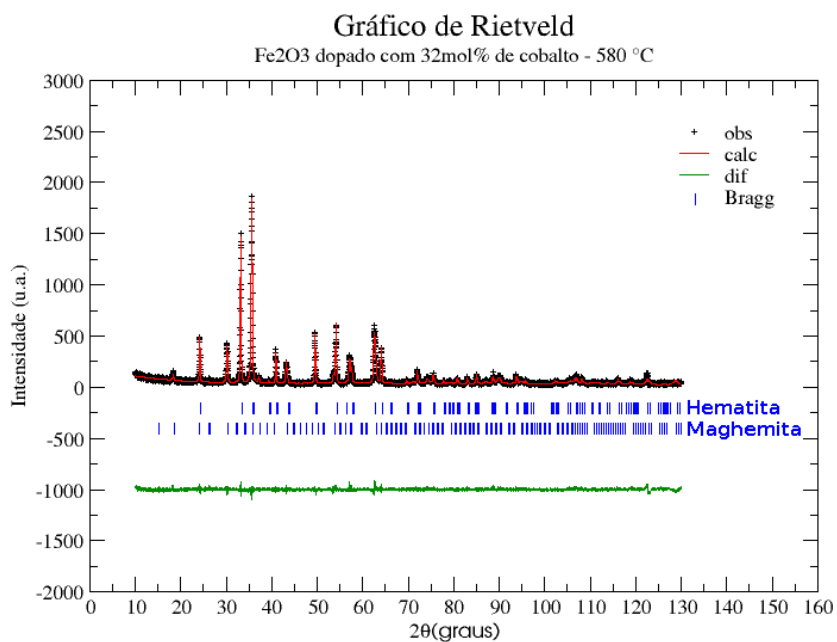


Figura 4.13 Gráfico de Rietveld para o óxido de ferro III (α -Fe₂O₃) dopado com 32% em mol de Co e calcinado a 580° por 1h e 30 min.

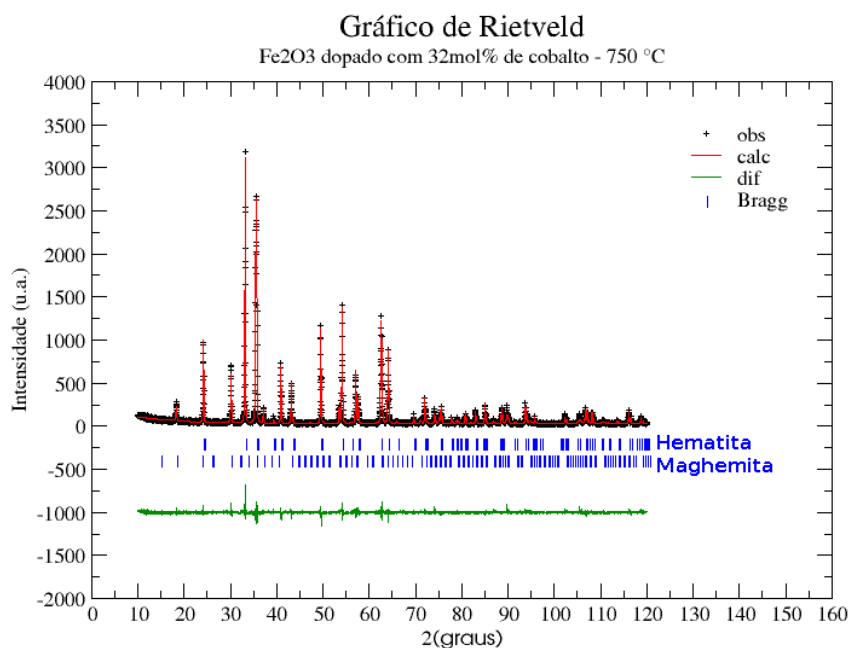


Figura 4.14 Gráfico de Rietveld para o óxido de ferro III (α -Fe₂O₃) dopado com 32% em mol de Co e calcinado a 750° por 1h e 30 min.

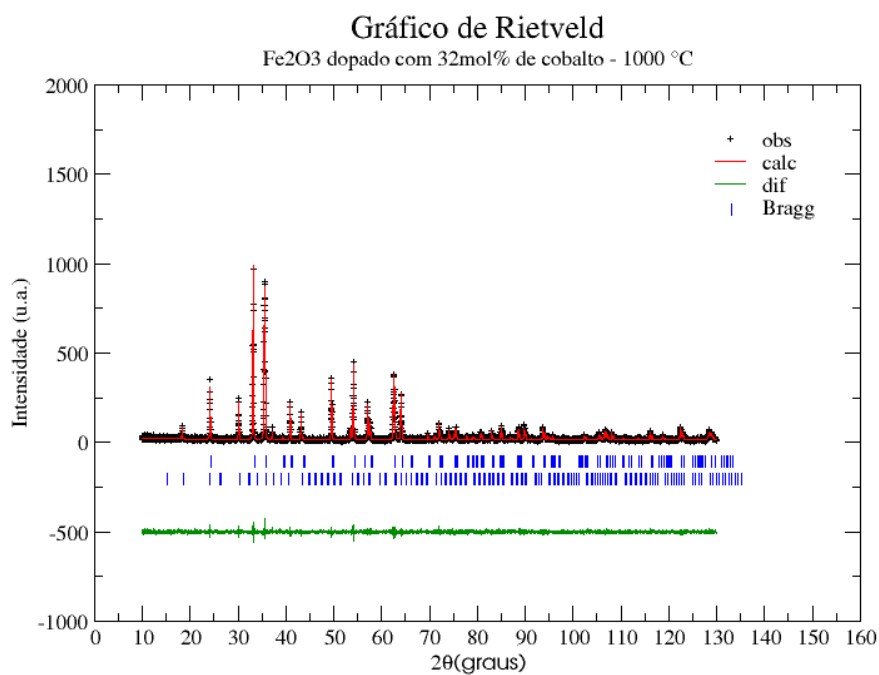


Figura 4.15 Gráfico de Rietveld para o óxido de ferro III (α -Fe₂O₃) dopado com 32% em mol de Cobalto e sinterizado a 1000° por 2 horas.

Tabela 4.5 Indicadores dos refinamentos de Rietveld para a amostra de óxido de ferro III (α -Fe₂O₃) dopado com 24% em mol de Cobalto, calcinado a 580 e 750°C por 1h e 30 min e sinterizada a 1000° por 2h.

Amostra de α -Fe ₂ O ₃ dopada com 32% Cobalto			
	580°C/1h e 30 min	750°C/1h e 30 min	1000°C/2h
<i>Rp</i>	10,98%	10,28%	15,38%
<i>Rwp</i>	15,15%	13,67%	20,73%
<i>Re</i>	11,95%	11,20%	18,63%
<i>S</i>	1,27	1,22	1,11

A análise qualitativa por difração de raios X mostra que somente a fase α -Fe₂O₃ (hematita) é formada quando nenhum dopante é adicionado. A adição de cobalto provoca a formação de uma segunda fase, a fase γ -Fe₂O₃ (maghemita). Observa-se nos difratogramas o pico da maghemita ($\theta = \pm 30^\circ$), somente nas amostras dopadas, e que a intensidade deste aumenta, com o aumento do dopante.

Nas figuras 4.16, 4.17 e 4.18 estão representadas as variações das quantidades das fases hematita e maghemita na medida em que ocorre o aumento da adição do dopante cobalto, observa-se que este aumento favorece a formação da fase maghemita.

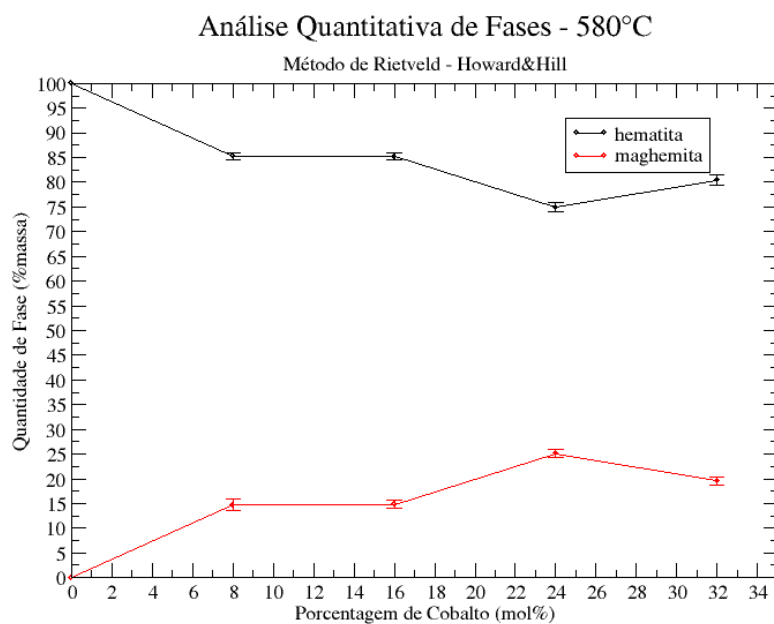


Figura 4.16 Variação da quantidade de fase em relação a quantidade de dopante para as amostras calcinadas a 580°C por 1h e 30 min.

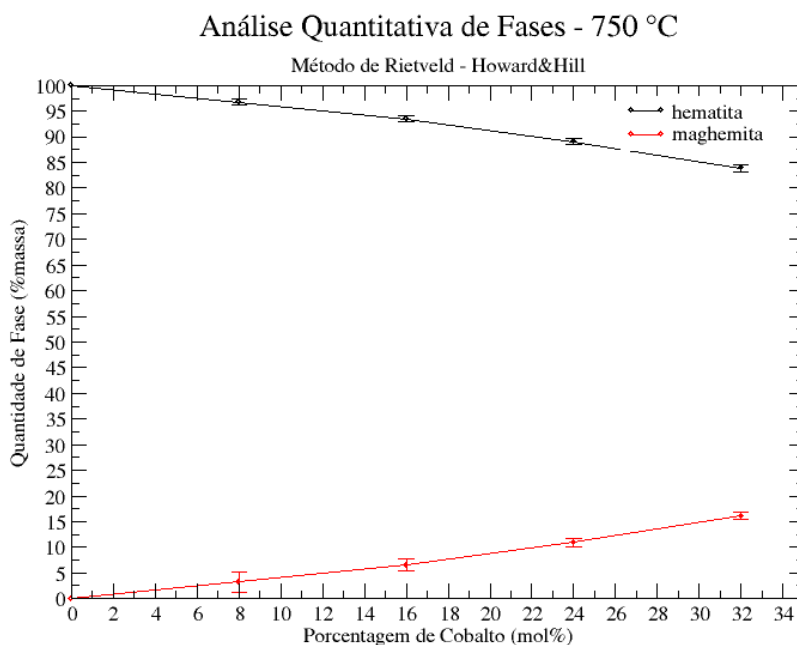


Figura 4.17 Variação da quantidade de fase em relação a quantidade de dopante para as amostras calcinadas a 750°C por 1h e 30 min.

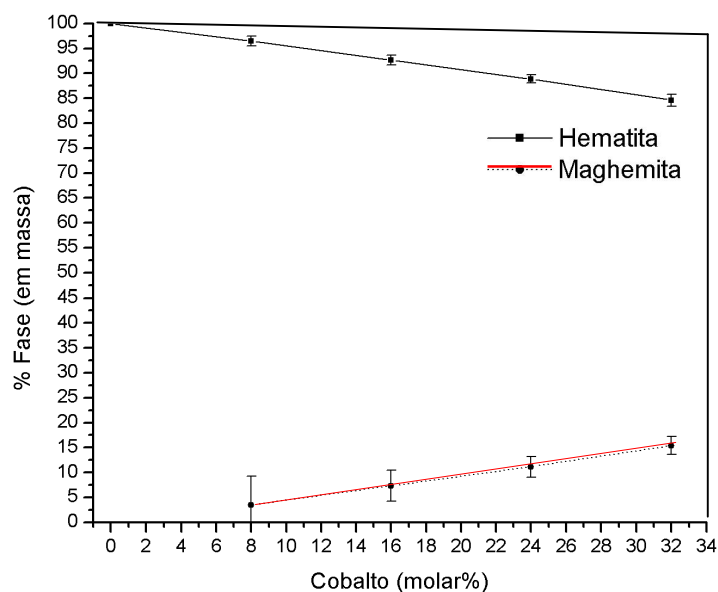


Figura 4.18 Variação da quantidade de fase em relação a quantidade de dopante para as amostras sinterizadas a 1000°C por 2h.

O desvio observado na amostra calcinada a 580°C quando 32 % molar de cobalto é adicionado, é devido a dificuldades no ajuste dos perfis da fase maghemita, o que acarreta na imprecisão da obtenção do fator escala, fundamental para a análise quantitativa de fases.

A análise do volume da cela unitária das fases hematita e maghemita revela que o volume da fase hematita sofre apenas pequenas alterações (figuras 4.19, 4.21, 4.23), provavelmente devido à flutuações da quantidade de ferro no interior dessa estrutura. Enquanto que a maior variação de volume da cela unitária é observada na fase maghemita, sugerindo que a quantidade crescente de cobalto no interior dessa estrutura é que provoca esta variação (figuras 4.20, 4.22, 4.24). Isto ocorre porque, em óxidos, o raio iônico efetivo do íon cobalto II (0,53 Å) é sempre maior que o raio iônico efetivo dos íons ferro III em sítio tetraédrico (0,36 Å) ou em sítio octaédrico (0,47 Å) [35].

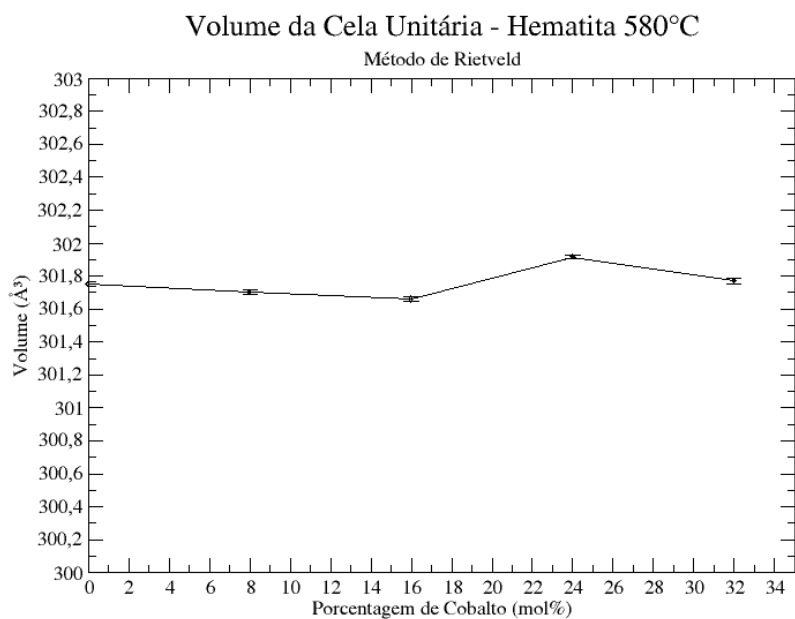


Figura 4.19 Variação do volume da hematita em relação ao aumento da quantidade de dopante cobalto para as amostras calcinadas a 580°C por 1h e 30 min.

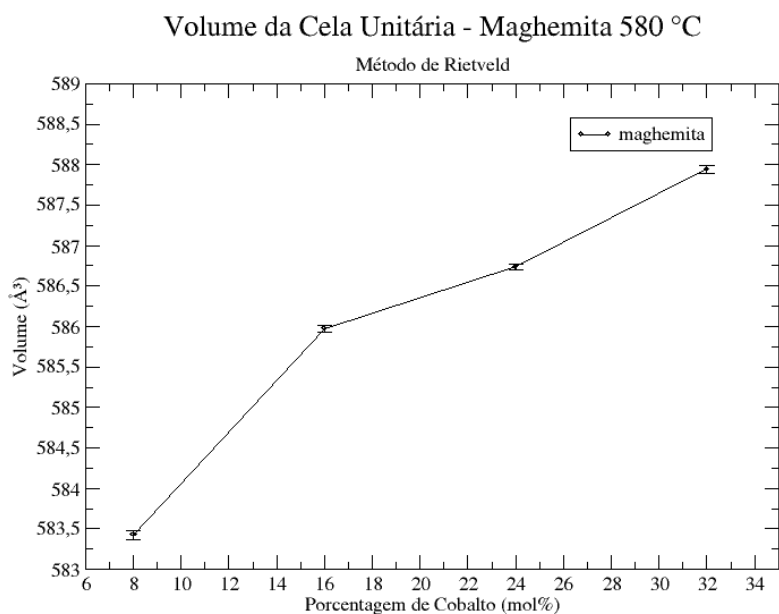


Figura 4.20 Variação do volume da maghemita em relação ao aumento da quantidade do dopante cobalto para as amostras calcinadas a 580°C por 1h e 30 min.

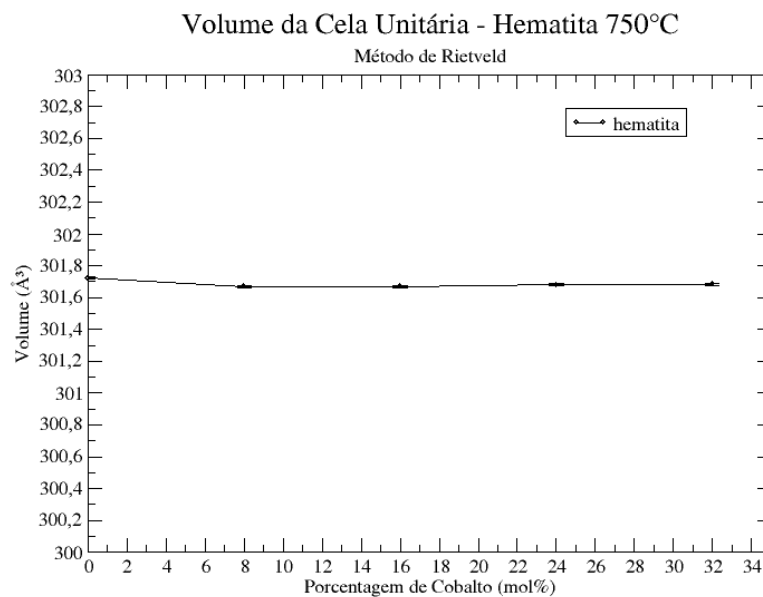


Figura 4.21 Variação do volume da hematita em relação ao aumento da quantidade de dopante cobalto para as amostras calcinadas a 750°C por 1h e 30 min.

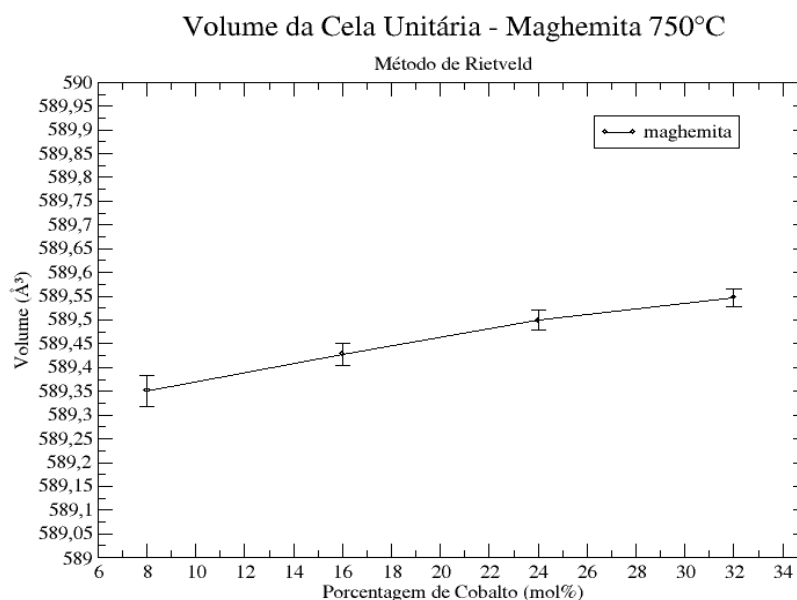


Figura 4.22 Variação do volume da maghemita em relação ao aumento da quantidade do dopante cobalto para as amostras calcinadas a 750°C por 1h e 30 min.

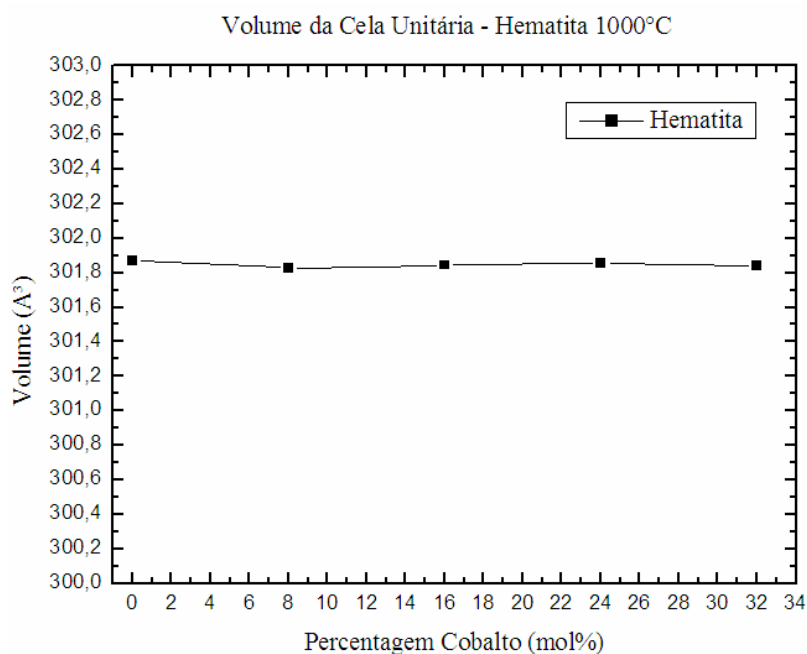


Figura 4.23 Variação do volume da hematita em relação ao aumento da quantidade de dopante cobalto para as amostras sinterizadas a 1000°C por 2h

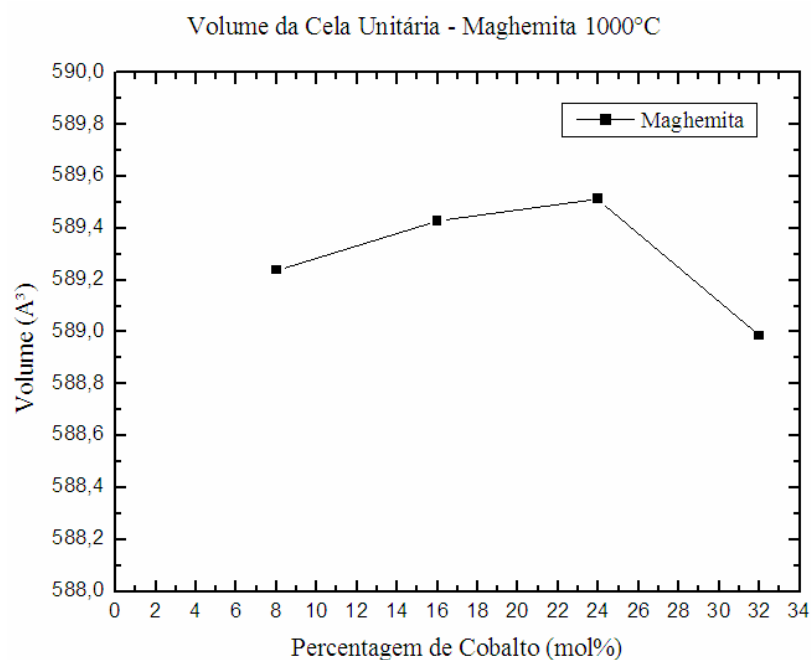


Figura 4.24 Variação do volume da maghemita em relação ao aumento da quantidade do dopante cobalto para as amostras sinterizadas a 1000°C por 2h.

4.2 Caracterização Microestrutural

Foram feitas imagens de elétrons secundários (ES) de todas as amostras, proporcionando uma visualização tridimensional, e imagens de elétrons retroespalhados (BSE), proporcionando uma visualização por contraste de composição. Nas figuras 4.25 a 4.34 são apresentadas às micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura dos compactos cerâmicos de óxido de ferro puro e de óxido de ferro com diferentes concentrações de Co, sinterizados a 1000°C por duas horas.

As micrografias ES apresentaram um crescimento anormal de grãos e amostras porosas. Esta porosidade afeta a condutividade, aumentando à resistência a passagem da corrente elétrica. E nas micrografias BSE não foi possível observar contraste de composição relevante, devido à localização muito próxima do ferro e do cobalto na tabela periódica (“elementos vizinhos”). A barra de aumento das micrografias tem o valor de 7,5mm, logo, o aumento de 10.000x, por exemplo, corresponde a um aumento real de 7.500X.

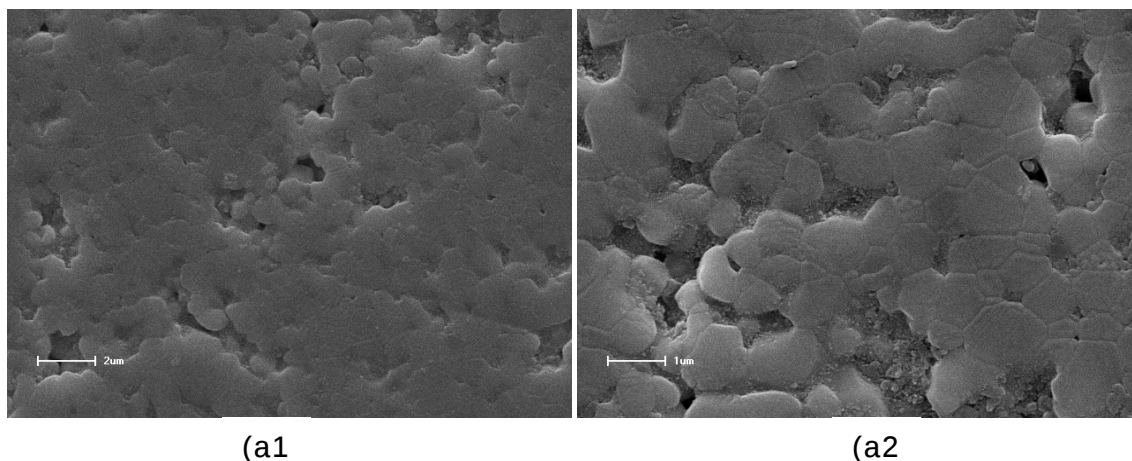


Figura 4.25 Micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura do compacto cerâmico da amostra de óxido de ferro puro ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) sinterizado a 1000°C por 2 horas: a1) 5.000x, a2) 10.000x.

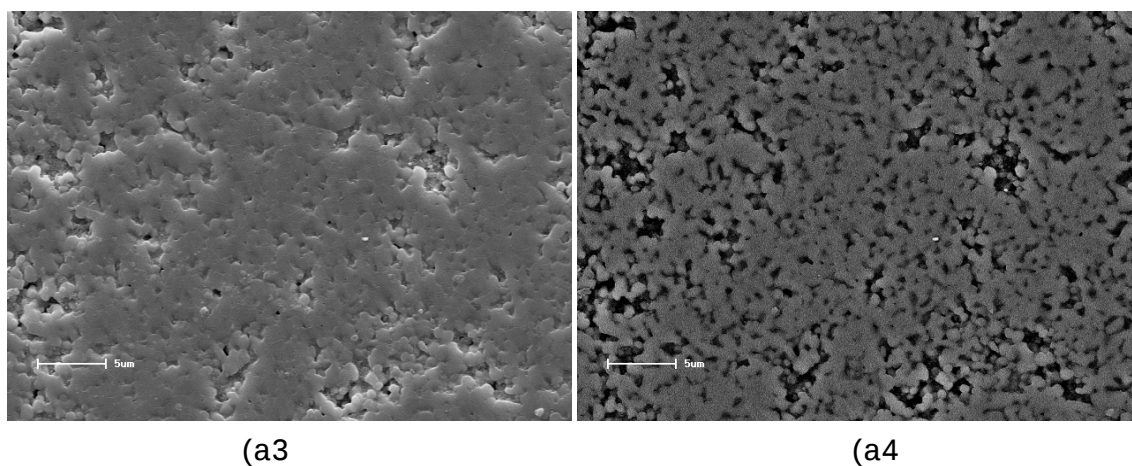


Figura 4.26 Micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura do compacto cerâmico de óxido de ferro puro (α -Fe₂O₃) sinterizado a 1000°C por 2 horas: a3) 2.400x, a2) 2.400x contraste (BSE).

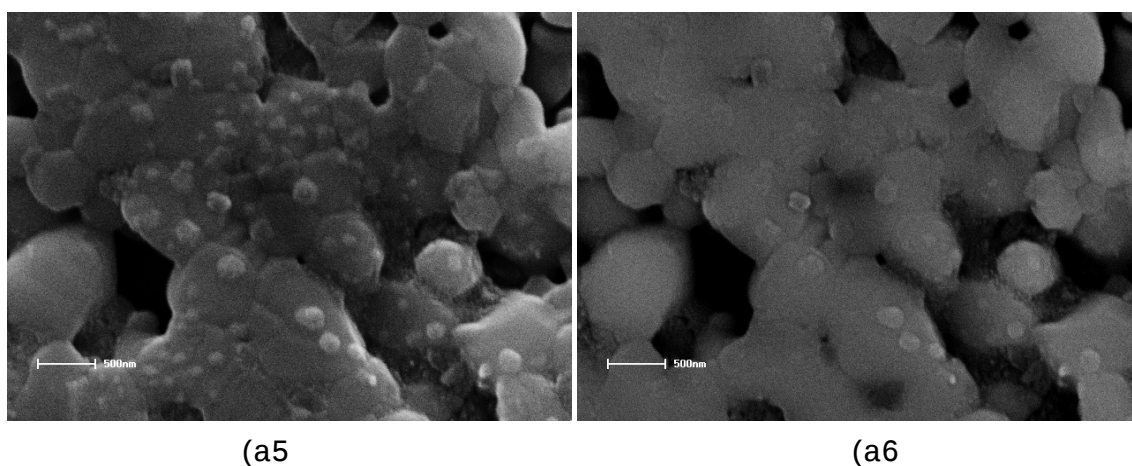
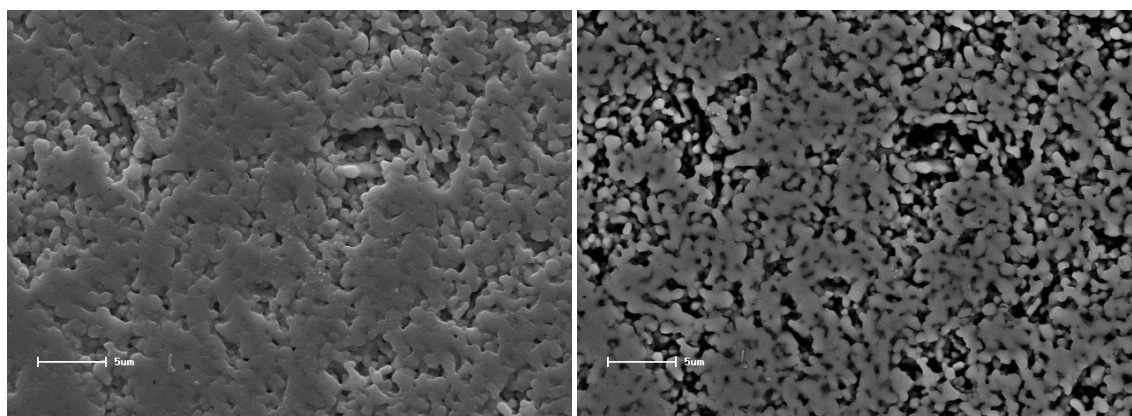


Figura 4.27 Micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura do compacto cerâmico de óxido de ferro III (α -Fe₂O₃) dopado com 8% de Co e sinterizado a 1000°C por 2 horas: a5) 20.000x, a6) 20.000x contraste (BSE).

Na micrografia mostrada na figura 4.27 (a5), observa-se alguns grãos menores sobre os maiores. Realizou-se, portanto, imagens por contraste de composição (BSE), para analisar se estes possuíam, ou não, composição diferente da composição dos grãos maiores. No entanto, a micrografia (a6),

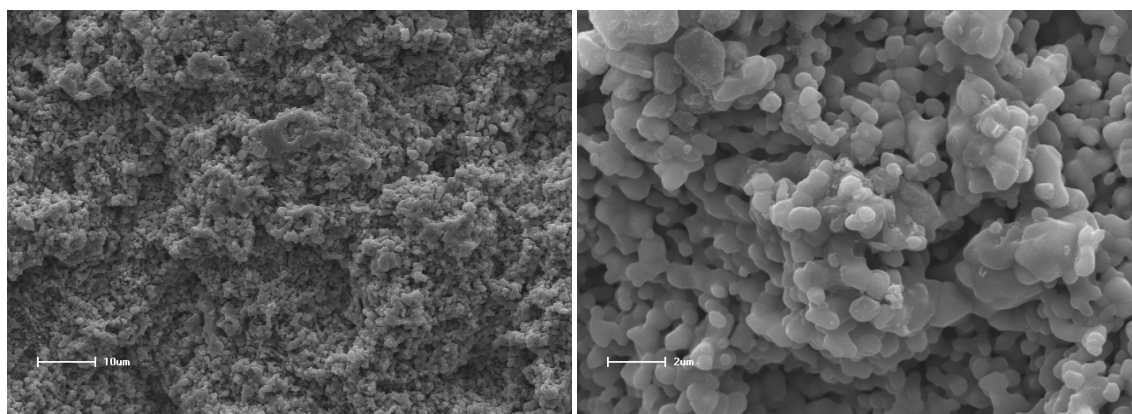
não apresentou um contraste indicando a presença de uma composição secundária precipitada, e sim, uma maior probabilidade para a ocorrência de mesma composição química para todos os diversos grãos.



(a7)

(a8)

Figura 4.28 Micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura do compacto cerâmico de óxido de ferro III (α -Fe₂O₃) dopado com 8% de Co e sinterizado a 1000°C por 2 horas: a7) 2.400x, a8) 2.400x contraste (BSE).



(a9)

(a10)

Figura 4.29 Micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura do compacto cerâmico de óxido de ferro III (α -Fe₂O₃) dopado com 16% de Co e sinterizado a 1000°C por 2 horas: a9) 1.000x, a10) 5.000x.

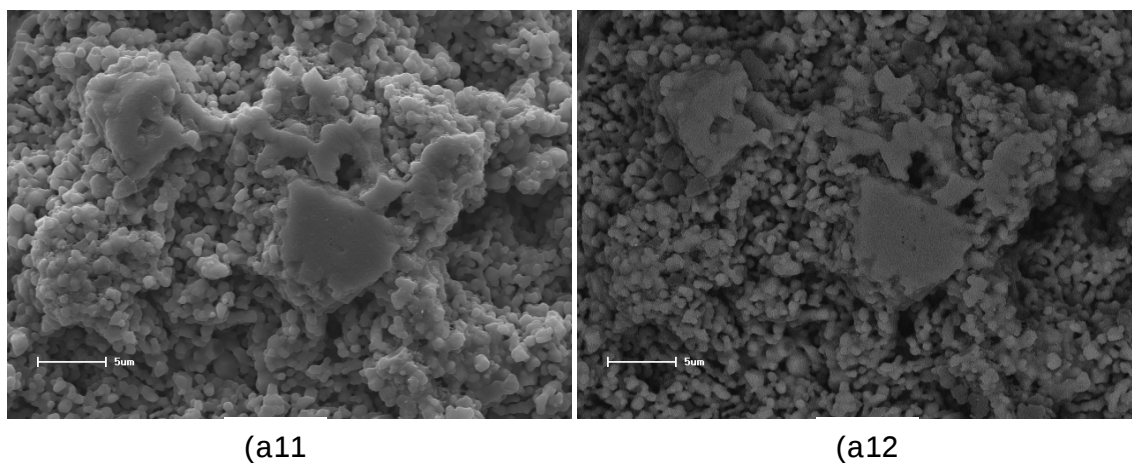


Figura 4.30 Micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura do compacto cerâmico de óxido de ferro III ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) dopado com 16% de Co e sinterizado a 1000°C por 2 horas: a10) 2.400x, a12) 2.400x contraste (BSE).

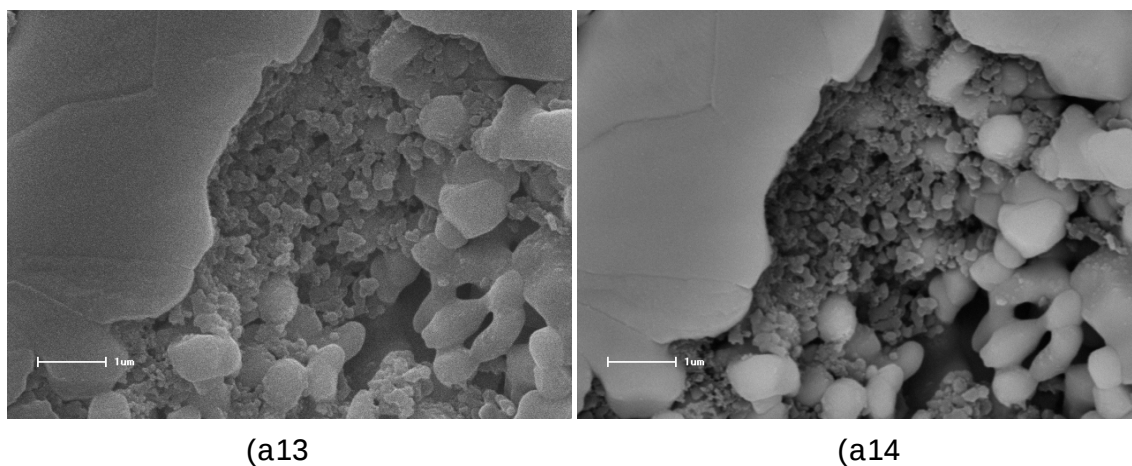


Figura 4.31 Micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura do compacto cerâmico de óxido de ferro III ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) dopado com 24% de Co e sinterizado a 1000°C por 2 horas: a10) 12.000x, a12) 12.000x contraste (BSE).

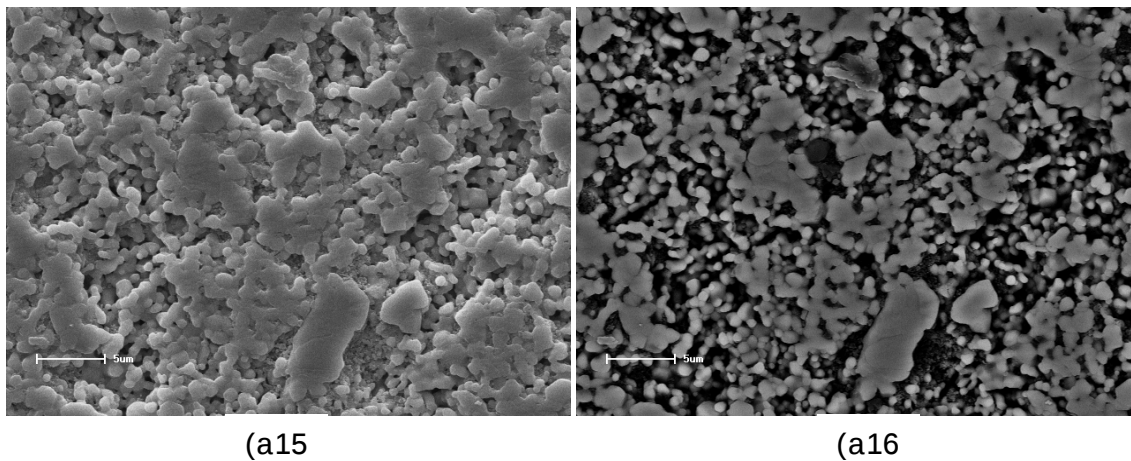


Figura 4.32 Micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura do compacto cerâmico de óxido de ferro III ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) dopado com 24% de Co e sinterizado a 1000°C por 2 horas: a10) 2.400x, a12) 2.400x contraste (BSE).

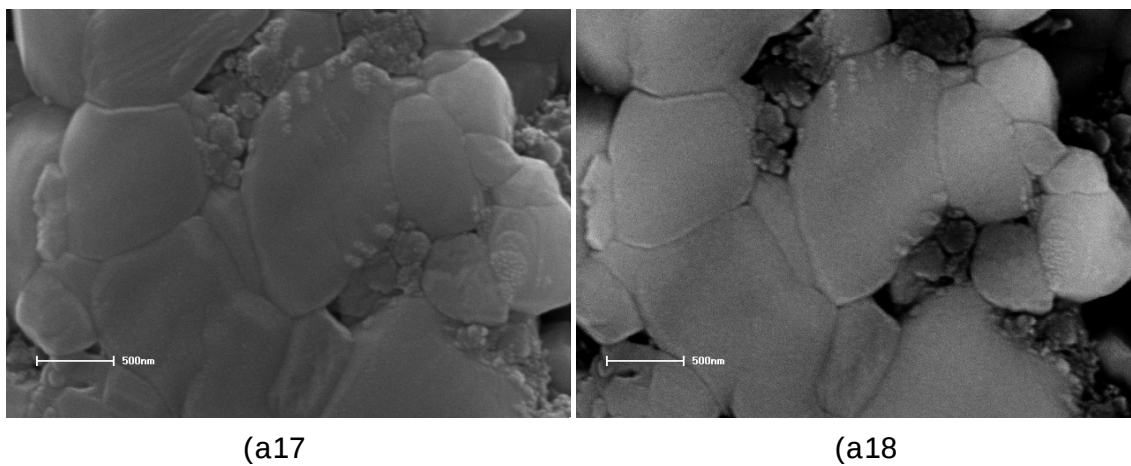


Figura 4.33 Micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura do compacto cerâmico de óxido de ferro III ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) dopado com 32% de Co e sinterizado a 1000°C por 2 horas: a10) 27.000x, a12) 27.000x contraste (BSE).

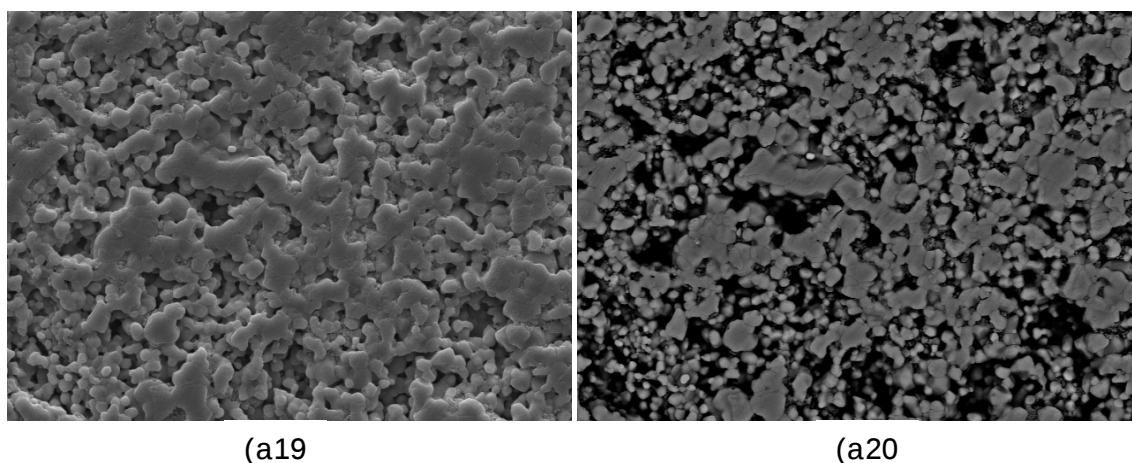


Figura 4.34 Micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura do compacto cerâmico de óxido de ferro III ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) dopado com 32% de Co e sinterizado a 1000°C por 2 horas: a10) 2.400x, a12) 2.400x contraste (BSE).

SAHU, P., e seus colaboradores [23] caracterizaram microestruturalmente a evolução das fases da $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (hematita) pelo tratamento mecânico-químico em atmosfera de ar e oxigênio. A figura 3.35 apresenta uma das micrografias de MEV desta literatura. Pode-se observar similaridade no perfil das partículas quando comparada as micrografias de MEV apresentadas neste trabalho.

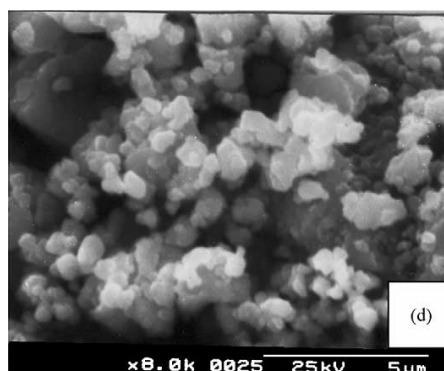


Figura 4.35 Micrografia de MEV, da $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ obtida pelo tratamento mecânico-químico (Planetary Ball Mill) em atmosfera de ar por 4h.

Como não foi possível obter muitas informações através das imagens por contraste de composição (BSE), pelo fato do cobalto e do ferro serem elementos vizinhos na tabela periódica, as amostras então, foram submetidas à análise de EDS. Esta análise permite identificar os elementos pelo raio X emitido, através da interação inelástica entre o feixe eletrônico com a amostra.

Foram determinadas qualitativamente e quantitativamente a composição química elementar de uma região das amostras. As caracterizações por MEV-raios X são apresentadas nas figuras 4.36, 4.38, 4.40, 4.42 e 4.44, e o mapeamento dos elementos respectivos aos padrões de raios X podem ser visualizados nas figuras 4.37, 4.39, 4.41, 4.43 e 4.45.

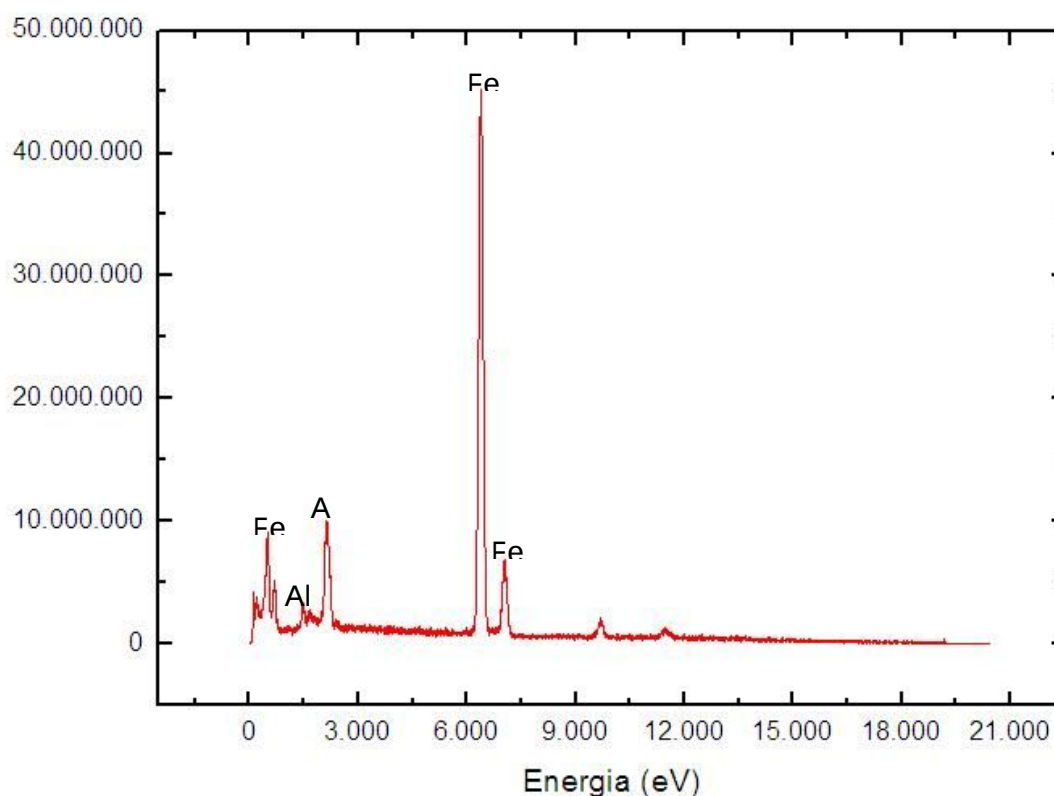


Figura 4.36 Raio X obtido por MEV do compacto cerâmico da amostra de óxido de ferro puro (α -Fe₂O₃) sinterizado a 1000°C por 2 horas.

A presença do pico de ouro é devida á metalização das amostras com ouro na técnica de caracterização por MEV. Já a presença de alumínio é decorrente da utilização de alumina para polimento dos compactos cerâmicos.

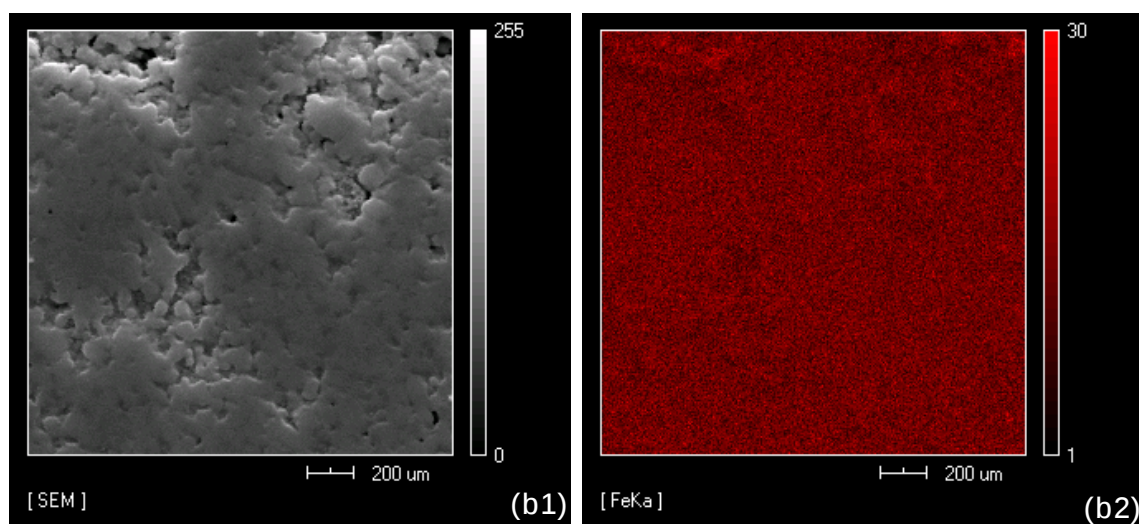


Figura 4.37 Mapeamento obtido por MEV do compacto cerâmico da amostra de óxido de ferro puro ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) sinterizado a 1000°C por 2 horas: b1) região de mapeamento, b2) mapeamento do Fe.

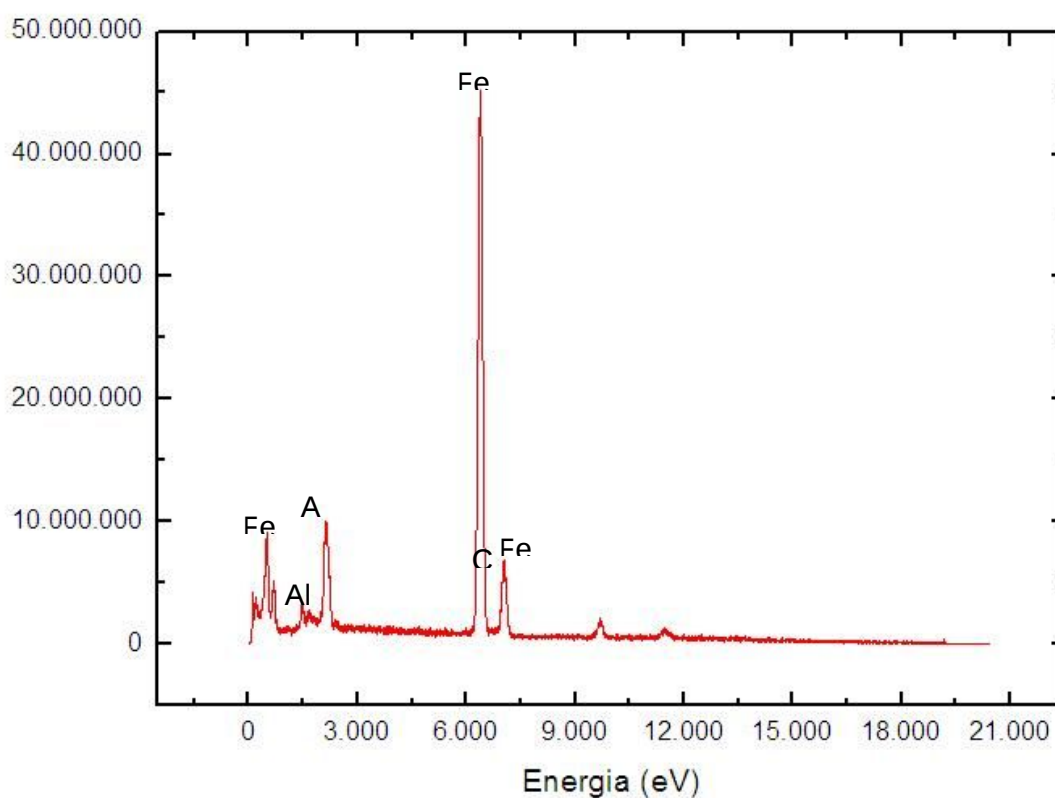


Figura 4.38 Raio X obtido por MEV do compacto cerâmico da amostra de óxido de ferro III ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) dopado com 8% de Co e sinterizado a 1000°C por 2 horas.

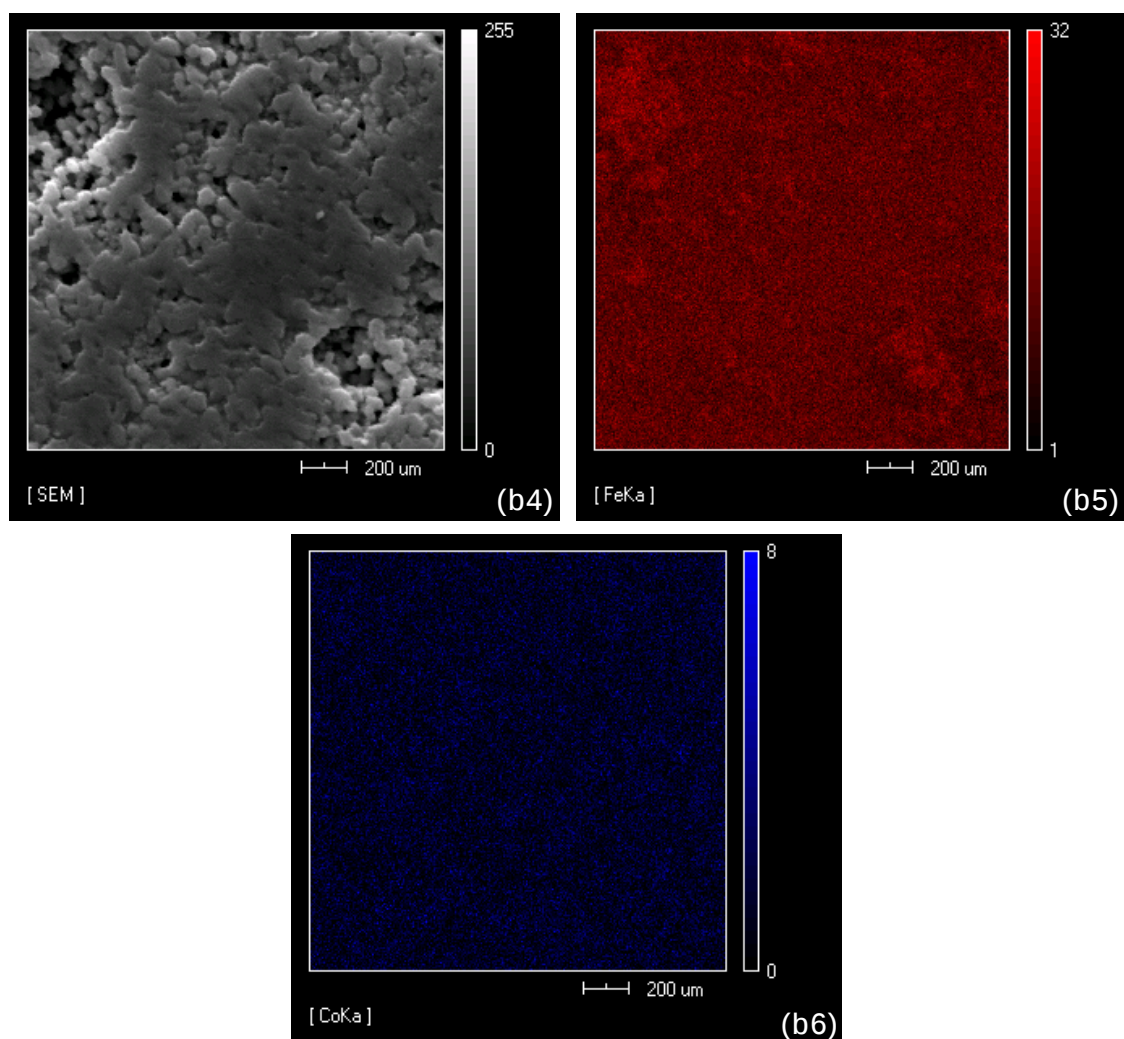


Figura 4.39 Mapeamento obtido por MEV do compacto cerâmico de óxido de ferro III ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) dopado com 8% de Co e sinterizado a 1000°C por 2 horas: b4) região de mapeamento, b5) mapeamento do Fe, b6) mapeamento do Co.

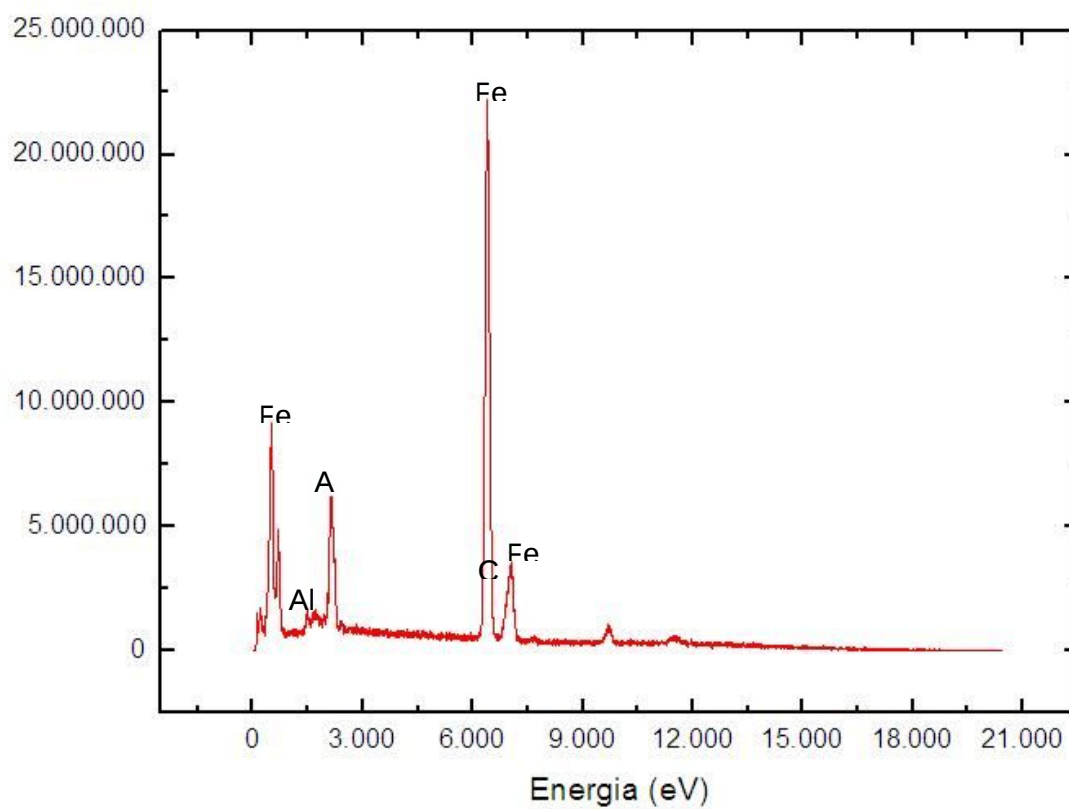


Figura 4.40 Raio X obtido por MEV do compacto cerâmico da amostra de óxido de ferro III (α -Fe₂O₃) dopado com 16% de Co e sinterizado a 1000°C por 2 horas.

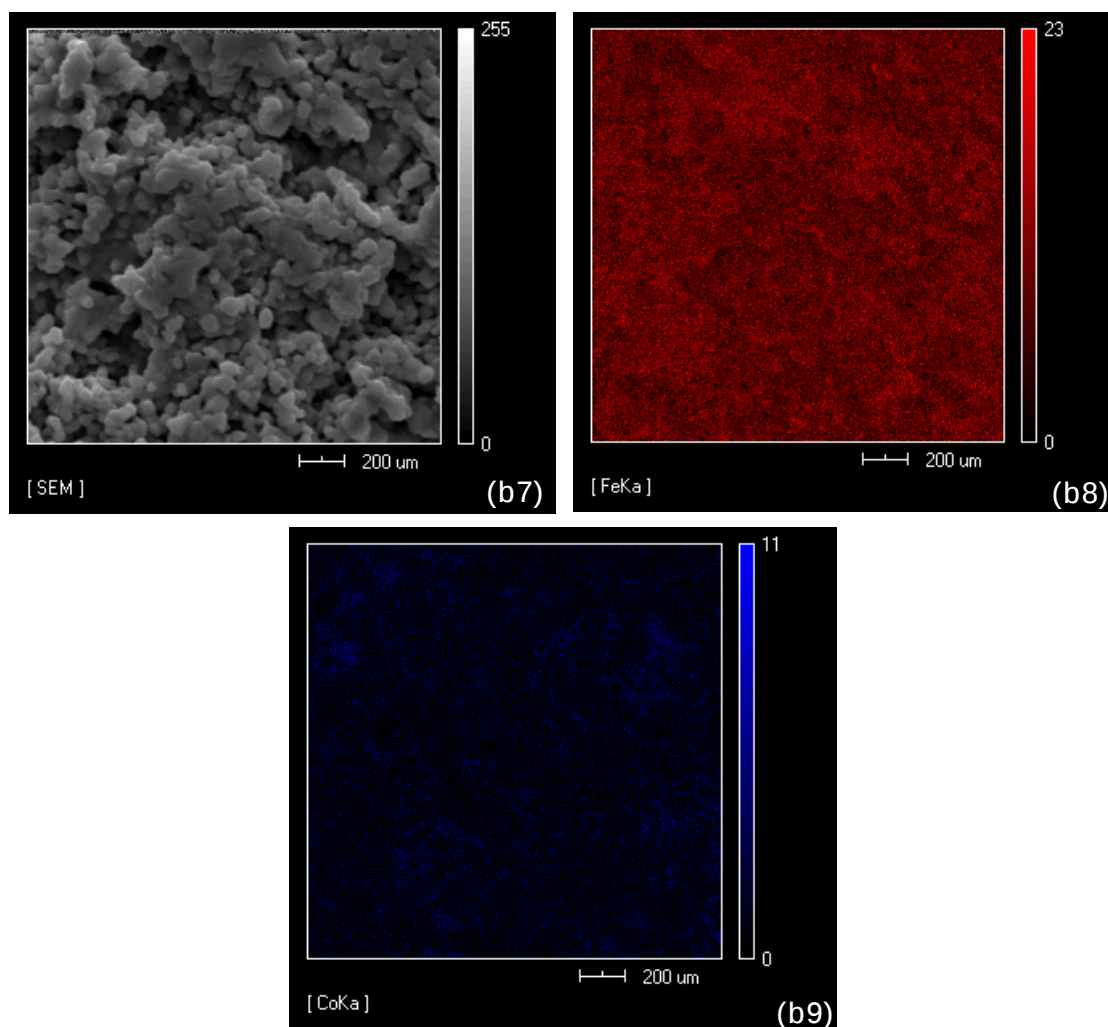


Figura 4.41 Mapeamento obtido por MEV do compacto cerâmico de óxido de ferro III ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) dopado com 16% de Co e sinterizado a 1000°C por 2 horas: b7) região de mapeamento, b8) mapeamento do Fe, b9) mapeamento do Co.

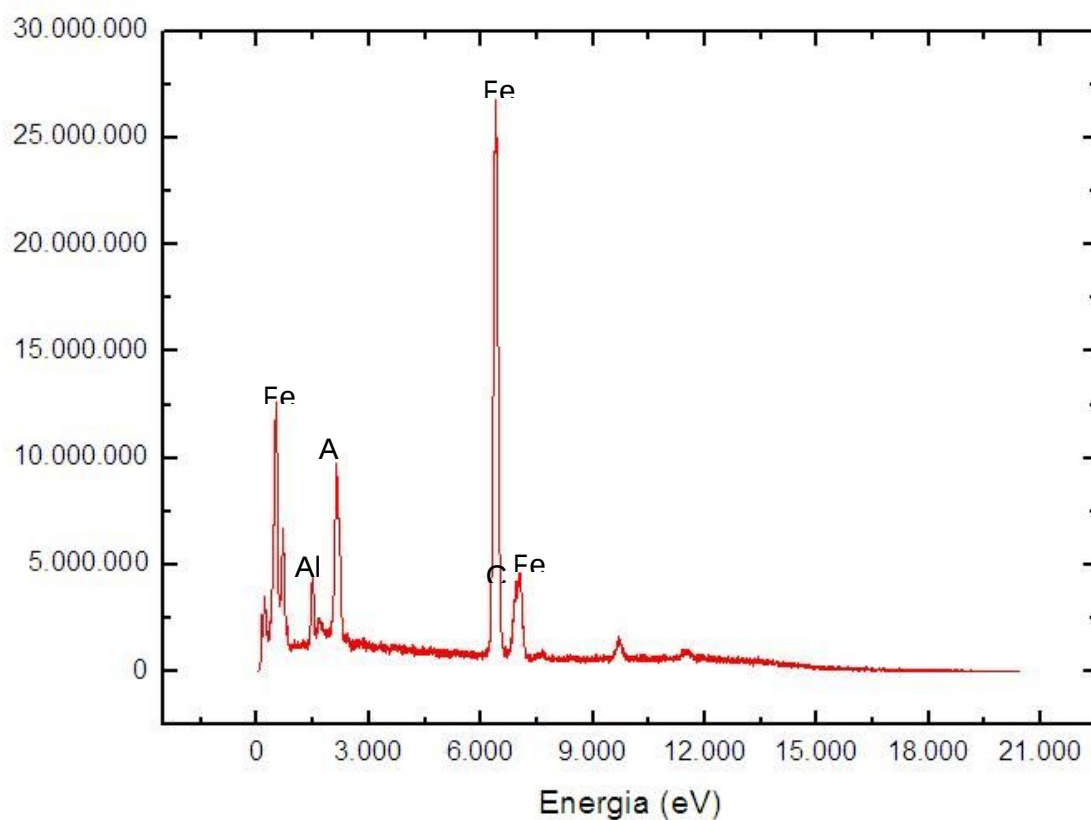


Figura 4.42 Raio X obtido por MEV do compacto cerâmico da amostra de óxido de ferro III (α -Fe₂O₃) dopado com 24% de Co e sinterizado a 1000°C por 2 horas.

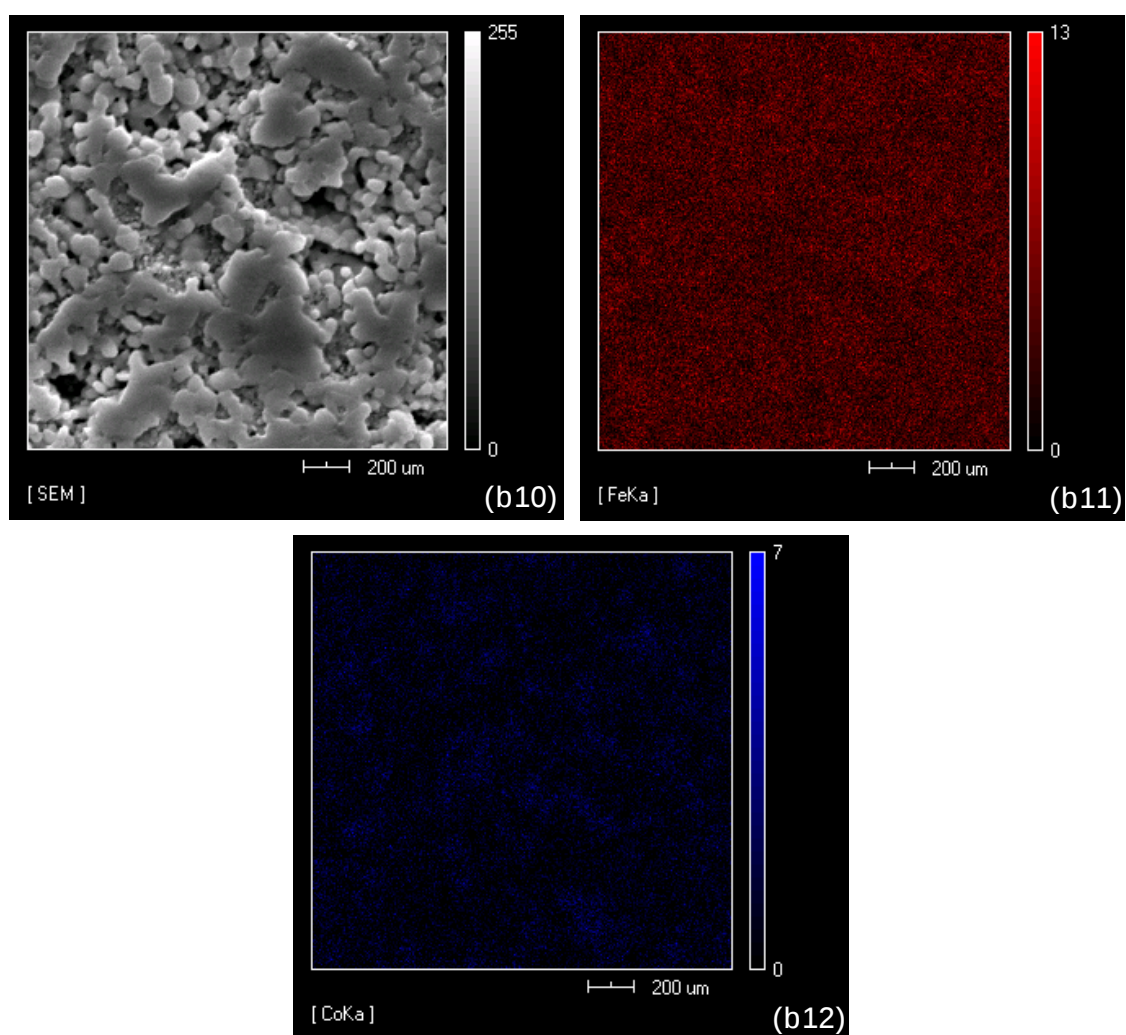


Figura 4.43 Mapeamento obtido por MEV do compacto cerâmico de óxido de ferro III (α -Fe₂O₃) dopado com 24% de Co e sinterizado a 1000°C por 2 horas: b10) região de mapeamento, b11) mapeamento do Fe, b12) mapeamento do Co.

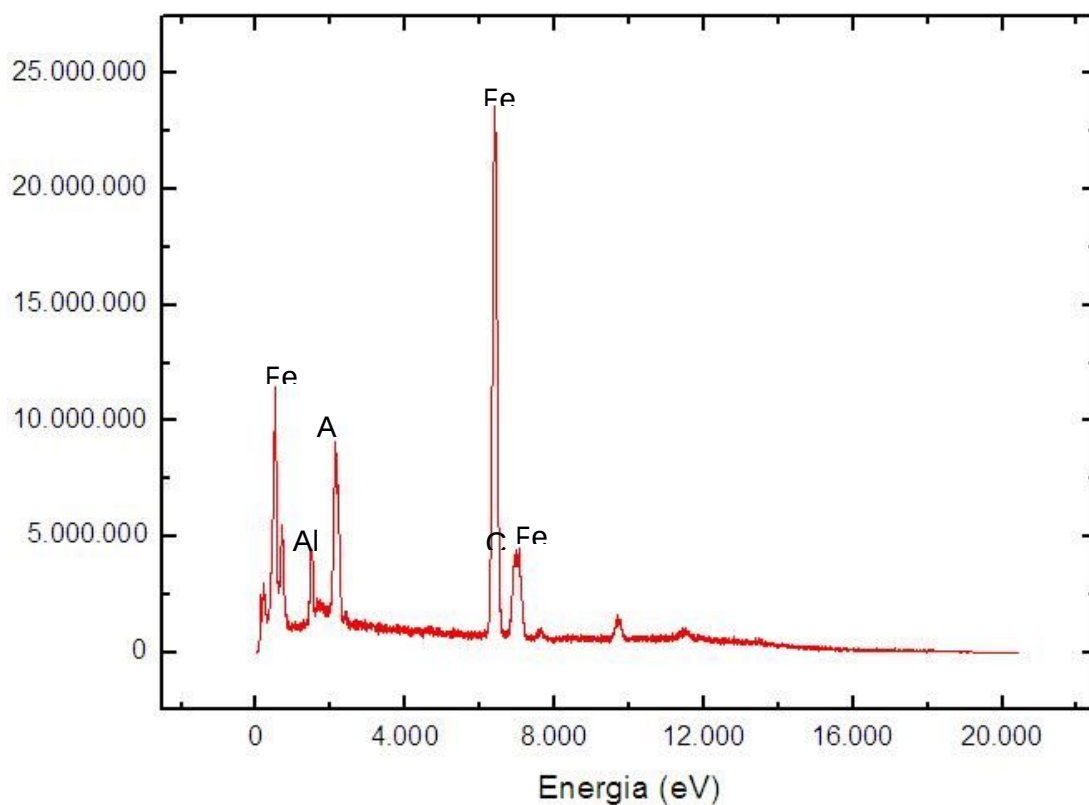


Figura 4.44 Raio X obtido por MEV do compacto cerâmico da amostra de óxido de ferro III (α -Fe₂O₃) dopado com 32% de Co e sinterizado a 1000°C por 2 horas.

Os valores quantitativos da composição elemental das referidas regiões de mapeamento são apresentados na tabela 4.6.

Tabela 4.6 Percentagem em mol da composição elemental das amostras de ferro puro e dopadas com cobalto obtida por MEV- raio X.

Amostras	0%	8%	16%	24%	32%
FeO	98,414%	92,589%	92,412%	89,508%	86,916%
CoO	0%	5,350%	6,746%	7,438%	8,425%

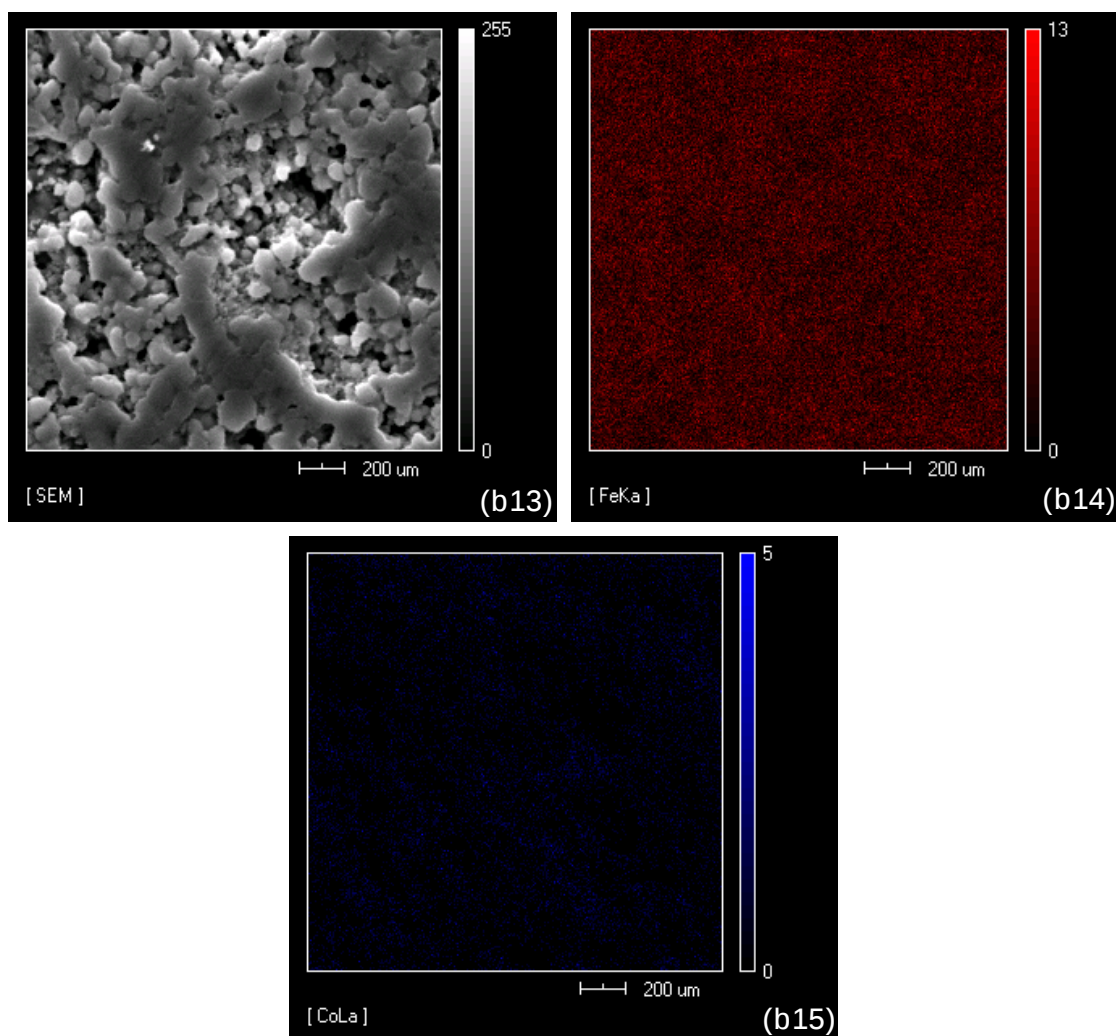


Figura 4.45 Mapeamento obtido por MEV do compacto cerâmico de óxido de ferro III ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) dopado com 32% de Co e sinterizado a 1000°C por 2 horas: b13) região de mapeamento, b14) mapeamento do Fe, b15) mapeamento do Co.

Os mapeamentos de ferro e cobalto comprovam a homogeneidade química das amostras, sendo estes localizados em toda extensão da região de mapeamento de forma homogênea. O que, por consequência, comprova que os grãos precipitados e os grãos maiores das figuras 4.27 (a5) e (a6), e 4.33 (a17) e (a18), possuem todos, a mesma composição química, mostrando que não há formação de fases secundárias precipitadas.

4.3 Caracterização Elétrica

A medida elétrica de CC em função da temperatura foi possível somente para a amostra de óxido de ferro puro, a qual apresentou comportamento NTC (coeficiente negativo de temperatura). Esse comportamento pode ser visualizado na figura 4.40, as demais amostras dopadas não apresentaram curvas NTC nas condições de análise estudada.

As Micrografias de Mev ES e BSE apresentaram amostras porosas. Esta porosidade dificulta a passagem da corrente elétrica, aumentando assim a resistência elétrica. No entanto, não foi possível a medida elétrica para as amostras dopadas, o que pode ser decorrente da dopagem com Co (-2), que entra na rede cristalina no lugar do ferro (+3), e acarreta um defeito profundo, resultando em um Co (+1) no lugar do Fe. Por ser um defeito profundo, o elétron necessita de muita energia para passar da banda de Valência para banda de condução.

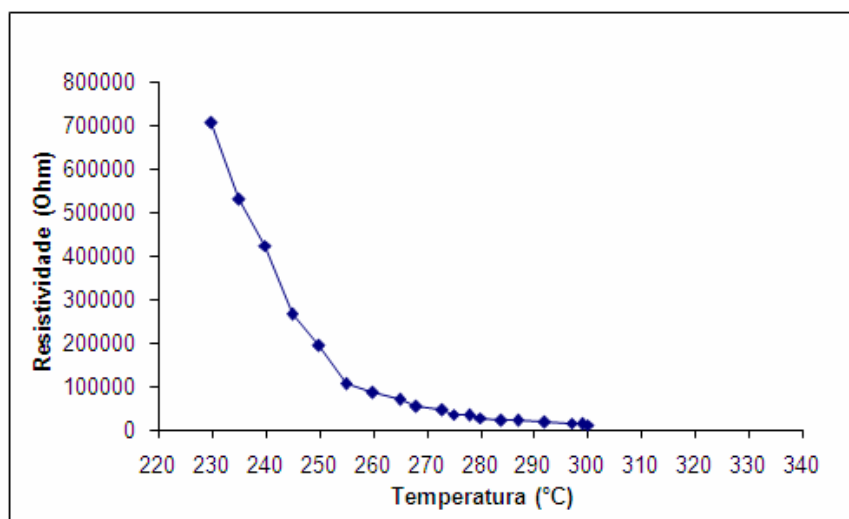


Figura 4.46 Gráfico da resistividade elétrica em função da temperatura obtido pela caracterização elétrica do compacto cerâmico da amostra de óxido de ferro puro ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) sinterizado a 1000°C por 2 horas.

CERTO, J., e seus colaboradores [36], também obtiveram cerâmicas termistoras NTC de $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ pelo método convencional. No entanto a temperatura de sinterização utilizada foi 1300°C , com posterior tratamento térmico sob atmosferas de nitrogênio e ar.

5 CONCLUSÕES

Os resultados obtidos mostraram que o método “Pechini” permite a obtenção de apenas uma fase, a hematita, quando nenhum dopante é adicionado. No entanto, quando o dopante cobalto II é adicionado, ocorre a formação de uma segunda fase, a fase maghemita. A quantidade desta fase é aumentada quando ocorre aumento da adição do dopante.

A análise da evolução dos volumes das celas unitárias das fases presentes nas amostras dopadas sugere que o dopante está entrando somente no retículo cristalino da fase maghemita, uma vez que o íon cobalto II possui raio iônico efetivo maior que o raio iônico efetivo do íon ferro III e o volume da cela unitária da fase maghemita aumenta com o aumento da adição do dopante. Assim, o Método de Rietveld mostrou-se como ferramenta poderosa na compreensão da estrutura desse importante material tecnológico.

As micrografias obtidas por MEV (ES) revelaram um crescimento anormal dos grãos, e coerência com a literatura em termos de perfil das partículas. O mapeamento da composição química elementar obtida por MEV-raio X comprovou a eficiência do método “Pechini” na obtenção de amostras quimicamente homogêneas. Com os elementos ferro e cobalto localizados e/ou distribuídos de forma regular em toda a extensão da região de mapeamento.

A caracterização elétrica através da medida de CC em função da temperatura foi possível somente para a amostra de óxido de ferro puro, a qual apresentou comportamento NTC (coeficiente negativo de temperatura). As demais amostras dopadas não apresentaram curvas NTC nas condições de ensaio aplicadas.

6 SUGESTÕES PARA FUTUROS TRABALHOS

1. Estudar outras temperaturas de sinterização.
2. Obter e Caracterizar os mesmos sistemas através do método de mistura de óxidos.
3. Estudar comportamento elétrico dos compactos cerâmicos de óxido de ferro III com dopagens de Cobalto entre 0,5 e 2,0% em mol obtidos pelo método “Pechini”.

7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRAFICAS

1. VAN VLACK, L. H., Princípios de ciência e tecnologia dos materiais. Rio de Janeiro: Editora Campus, 1984. 4ª edição. p. 115-118,144.
2. CULLITY, B. D., Elements of X-ray Diffraction. Addison-Wesley Publising Company, Inc. 1959. U.S.A.
3. CAMPOS, C. E. M., Propriedades Físicas de Nanomateriais Produzidos por Síntese Mecânica, Tese de Doutorado apresentada na Universidade Federal de Santa Catarina - Florianópolis em 04.03.2005.
4. BRINATTI, A. M. Uso de Espectroscopias e Difração de Raios X Aplicadas à Caracterização Mineralógica de Solos. Tese de Doutorado apresentada no IFSC - USP - São Carlos em 03.08.2001.
5. BRINATTI, A. M. Análise por Cristalografia de Raios X de uma Liga de Heusler (Co_2ScSn) e de Material Biocerâmico Através do Método de Rietveld. Dissertação de Mestrado apresentada no IFQSC – USP - São Carlos em 08.11.1993.
6. PÉRSIO, S.S. Ciência e Tecnologia de Argilas. São Paulo, v.1, p.250-267, 1989.
7. PAIVA SANTOS, C.O., Aplicação do Método de Rietveld, <http://labcacc.iq.unesp.br/Jornal/Outubro/index.htm> , 2004.
8. YOUNG, R.A., ed. The Rietveld Method. Oxford, Oxford University Press, 1995a. (International Union of Crystallography, Monographs on crystallography, 5).
9. YOUNG, R.A. DBWS-9411- An Upgrade of the DBWS Programs for Rietveld Refinement with PC and Mainframe Computers. **J.Appl. Cryst.**, v.28, p.336-367, 1995b.
10. YOUNG, R. A., LARSON, A.C., PAIVA-SANTOS, C.O. User's Guide to Program DBWS-9807a for Rietveld Analysis of X-Ray and Neutron Powder Diffraction Patterns. Georgia Institute of Technology, Atlanta, 1999, p 68.
11. RIETVELD, H. M.; **Acta Cryst.** v. 22, p. 151- 152, 1967.
12. RIETVELD, H. M.; **J. Appl. Cryst.** v. 2, p. 65 – 71, 1969.
13. SOURTTI, P.; **J. Appl, Cryst.** V.5, p.325-331, 1972.

14. PITSCHKE, W., HERMAN, H., MATTERN, N. Powder Diffraction, v.8, p.74-83,1993a.
15. PITSCHKE, W., MATTERN, N., HERMAN, H. Powder Diffraction, v.8, p.223-228,1993b.
16. MALISKA, A. M., Microscopia Eletrônica de Varredura, Apostila, Laboratório de Materiais LABMAT – UFSC, http://www.materiais.ufsc.br/lcm/web-MEV/MEV_index.htm, 2004
17. BUCHANAN, R. C. – Ceramic Materials for Eletronics, Marcel Dekker, 1991, 2° edição, p. 211-217.
18. GROEN, W.A.; METZMACHER, C.; ZASPALIS, V.; HUPPERTZ, P.; SCHUURMAN, S., Aging of NTC Ceramics in the System Mn-Ni-Fe-O, **Journal of the European Ceramic Society**, v. 21, p. 1793-1796, 2001.
19. NOWOTNY, J., Electronic Ceramic Materials. Brookfield: **Trans Tech Publications Ltd**, 1992. p. 354-360.
20. CALLISTER W.D. Ciência e Engenharia de Materiais uma Introdução, LTC - Livros Técnicos e Científicos Editora S.A., Rio de Janeiro, 2002. 5a edição. p. 270, 416-427, 466.
21. AMIN,A.; NEWNHAM, R.E. Thermistors, Key Engeneering Materials, v. 66 e 67, p. 339-374, 1992.
22. LEE, D. H.; KIM, H. S.; LEE, J. Y.; YO C. H.; KIM, K. H., Caracterization of the Magnetic properties and Transport Mechanisms of $\text{Co}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$ Spinel, **Solid State Communications**, v. 96, p. 445-449, 1995.
23. SAHU, P.; DE, M.; ZDUJÍČ, M.; Microstructural characterization of the evolved phases of ball-milled $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ powder in air and oxygen atmosphere by Rietveld analysis, **Materials Chemistry and Physics**, v. 82, p. 864–876, 2003.
24. WEBER,S.; VRML Structure Type Gallery, <http://jcrystal.com/steffenweber/gallery/StructureTypes/st4.html>, 2001.
25. PECHINI, M – US PAT. Nº 3.330.697 (1967).
26. CERQUEIRA, M.; NASAR, R.S.; LEITE, E.R.; LONGO, E.; VARELA, J.A., Synthesis and Charaterization of PLZT (9/65/35) by the Pechini method and partial oxalate, **Materials Letters**, v. 35, p. 166-171, 1998.

27. YONG, J. K.; KYOUNG, H. K.; CHANG, S. L.; KWANG, B. S., Characterization of ZnO Nanopowders Synthesized by the Polymerized Complex Method via an Organochemical Route, **Jornal of ceramic Processing Research**, v. 3, p. 146-149, 2002.
28. SATI, W.J.; ANTUNES, A.C.; ZARA, A.J.; PIANARO, S.A.; ANTUNES, S.R.M., Desenvolvimento de um Termômetro Digital com o Componente Cerâmico ZnFe_2O_4 , **Publicatio UEPG – Ciências Exatas e da Terra**, v. 10, n° 2, p. 23-28, 2004.
29. SABINO, N.B.; ANTUNES, A.C.; ZARA, A.J.; PIANARO, S.A.; ANTUNES, S.R.M., Obtenção e Caracterização de Cerâmicas NTC do Sistema Co_2SnO_4 , **Publicatio UEPG – Ciências Exatas e da Terra**, 2004.
30. HAN, J.S.; BREDOW, T.; DAVEY, D.E.; YU, A.B.; MULCAHY, D.E., The Effect of Al Addition on the Gas Sensing Properties of Fe_2O_3 -Based sensors, **Sensors and Actuators**, v. 75, p. 18-23, 2001.
31. CAVA, S.S., Síntese de Pigmentos Nanométricos de Al_2O_3 Dopado com Cobalto e Cromo, Tese de Doutorado apresentada no Programa de Pós Graduação em Química, Universidade Federal de São Carlos, 2003, p. 36.
32. FAYAT, J.; CASTRO, M. S., Defect profile and microstructural development in SnO_2 -based varistors, **Journal of the European Ceramic Society**, v.23, p. 1585-1591, 2003.
33. MASSE P. D.; MUAN A., Phase Equilibria at Liquidus Temperatures in the System Cobalt Oxide – Iron Oxide – Silica in Air, **Journal of the American Ceramic Society**, v.48, p. 466-469, 1965.
34. UTUNI, V.H.S.; ANDRADE, A.V.C.; CORREA, H.P.S.; PAIVA-SANTOS, C.O., **J. Appl. Cryst.**, v. 38, p. 706-707, 2005.
35. SHANNON, R. D.; PREWITT, C. T., **Acta Cryst.- B**, v. 25, p. 925-945, 1969.
36. CERTO, J.; FURTADO, C.S.; FERREIRA, A.R.; PERDIGÃO, J.M., α - Fe_2O_3 Ceramics as Negative Temperature Coefficient Thermistors, **Journal of the European Ceramic Society**, v.11, p.401-405, 1993.