



Universidade Estadual de Maringá
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS
CURSO DE BACHARELADO EM FÍSICA
TRABALHO DE CONCLUSÃO DE CURSO

Análise Estrutural do Óxido Cristalino



William Renan Basso Bassoli

MARINGÁ- PARANÁ

2017

WILLIAM RENAN BASSO BASSOLI

Análise Estrutural do Óxido Cristalino



Trabalho elaborado pelo aluno William Renan Basso Bassoli, como requisito parcial para a Conclusão de Curso de Bacharelado em Física do Centro de Ciências Exatas da Universidade Estadual de Maringá.

COMISSAO EXAMINADORA

Prof. Dr. Klebson Lucenildo da Silva

Universidade Estadual de Maringá

Prof. Dr. Ivair Aparecido dos Santos

Universidade Estadual de Maringá

Prof.Dr. Maurício A. Custódio De Melo

Universidade Estadual de Maringá

Maringá, 11 de dezembro de 2017.

AGRADECIMENTOS

Agradeço a meu pai Junior, a minha mãe Soli, a minha irmã Dimy e a meu tio Celio que sempre me apoiaram e me ajudaram, dando lições, carinho e me mostrando os caminhos a seguir.

A meus amigos que me acompanharam durante esse período, em especial ao Joao Eduardo Benedicto do Santos pelos momentos de estudos.

A meu amigo que me foi de grande importância neste período, Rafael Trautwein Santiago, me dando a devida ajuda para escrever este trabalho, me orientando sempre que possível.

Aos meus colegas de sala Adriane, Gabriel, Guilherme, Marcião, Eduardo, Roger, Arthur, Dexter, Jackso, Adriel, Aláine e Arthur Pessa que me ajudaram, diretamente ou indiretamente no meu aprendizado, me apoiando, me incentivando e dividindo doses de café.

E por ultimo, mas não menos importante, ao professor Dr. Klebson Lucenildo da Silva, pelo suporte e atenção durante a elaboração deste trabalho, por depositar sua confiança em mim.

EPÍGRAFE

“Procurei fazer o possível para não passar vergonha.”

Autor desconhecido.

RESUMO

Neste trabalho de conclusão de curso foi realizado uma análise estrutural do óxido cristalino $\text{Bi}_2(\text{Fe}_x\text{Al}_{1-x})_4\text{O}_9$. Essa estrutura é caracterizada por sítios octaédricos nas arestas na estrutura cristalina e conectada por sítios tetraédricos no interior da célula. Também foi possível observar uma distribuição aleatória entre os dois sítios de coordenação tetraédrica e octaédrica.

As amostras foram preparadas por moagem de alta energia a partir dos óxidos precursores Bi_2O_3 , $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ e Al_2O_3 pesados em proporções estequiométricas para cada concentração específica. Em seguida as amostras previamente moídas foram submetidas ao tratamento térmico em alta temperatura. Para a caracterização e análise destes compostos foi utilizado a Difração de Raios-X juntamente com o método de Refinamento Rietveld, onde se utilizou uma estratégia utilizada em alguns trabalhos, os quais vêm obtendo resultados com muita precisão, quando comparados a técnicas mais precisas de curto alcance.

A preparação e análise dos óxidos cristalinos têm como objetivo específico uma formação experimental básica em Física de Materiais para um possível trabalho na pós-graduação.

Palavra-chave: Mulitas, Difração de Raios – X, Cristalografia, Refinamento Rietveld, Alumínio, Ferro.

BASSOLI, W. R. B. **Análise Estrutural do Óxido Cristalino $\text{Bi}_2(\text{Fe}_x\text{Al}_{1-x})_4\text{O}_9$, $0,0 \leq x \leq 1,0$.** Trabalho de Conclusão de Curso de Bacharelado em Física. Centro de Ciências Exatas. Universidade Estadual de Maringá, 2017.

ABSTRACT

In this work, a structural analysis of the crystalline oxide $\text{Bi}_2(\text{Fe}_x\text{Al}_{1-x})_4\text{O}_9$ was performed. This structure is characterized by octahedral sites at the edges in the crystal structure and connected by tetrahedral sites inside the cell. It was also possible to observe a random distribution between the two sites of tetrahedral and octahedral coordination. The samples were prepared by high energy milling from the precursor oxides Bi_2O_3 , $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ and Al_2O_3 weighed in stoichiometric proportions for each specific concentration. After the previously ground samples were submitted to the heat treatment at high temperature.

For the characterization and analysis of these compounds, X-ray diffraction was used in conjunction with the Rietveld Refinement method, where a strategy was used in some works, which have obtained very precise results when compared to more precise techniques of short reach.

The preparation and analysis of crystalline oxides specifically aims at a basic experimental training in Materials Physics for a possible post graduate work.

Keywords: Mulite, X-ray Diffraction, Crystallography, Rietveld Refinement, Aluminum, Iron.

SUMARIO:

1. Introdução.....	09
2. Fundamentação Teórica	
2.1. Cerâmicas.....	11
2.2. Cristalografia.....	12
2.3. Estrutura Cristalina.....	14
2.4. Raios – X.....	27
2.4.1. Lei de Bragg.....	29
2.4.2. Refinamento.....	32
3. Descrição Experimental	
3.1. Preparação das Amostras.....	36
3.2. Caracterização	
3.2.1. Difração de Raios – X.....	38
4. Resultados e Discussões.....	39
5. Conclusões.....	53
6. Referências.....	55
7. Apêndices.....	59

1. INTRODUÇÃO

A mulita, cuja uma das fórmulas química é $3(\text{Al}_2\text{O}_3)_2(\text{SiO}_2)$, é uma estrutura cerâmica constituída por alumina (Al_2O_3) e sílica (SiO_2), está presente na indústria cerâmica, utilizados como refratários, revestimentos e cerâmicas avançadas (entenda cerâmica avançada como aquela em que, normalmente, trabalha-se com matérias-primas obtidas por meio de reações químicas) . Estas cerâmicas estão presentes em varias áreas, algumas delas são a bioquímica, estando presente em implantes dentários e substituição de ossos, na eletrônica em sonares, sensores, capacitores e na mecânica como ferramentas de corte. Na ótica como materiais fluorescentes e fibras óticas e na nuclear como combustível) [16],[17].

Apesar de não haver um consenso se Cristalografia é uma disciplina específica ou se é um conjunto de métodos de análise estrutural [47], a cristalografia é muito importante, pois nos permite estudar a fundo as propriedades dos materiais. Através dela, podemos identificar a estrutura atômica do material, identificar a presença ou a inexistência de fases espúrias do material, dentre outras.

Do ponto de vista de suas limitações, ela se trata de uma técnica de longo alcance, nos dando informações globais a cerca do material, diferente de técnicas de curto alcance, como, por exemplo, a Espectroscopia Mössbauer. Aqui cabe uma analogia. Considere uma mala cheia. A difração de Raios - X nos diz que a mala tem um determinado tamanho, tem bolsos do lado de fora, é de uma dada cor. Já com a Espectroscopia Mösbauer, por exemplo, ela irá abrir a bolsa e dizer que tem livros, canetas, e até a marca de uma determinada caneta.

A estratégia de refinamento por nós obtidas foi de uma precisão tão grande que conseguimos obter informações de técnicas de curto alcance através de uma técnica de longo alcance.

Existe uma ampla variedade de materiais cerâmicos que pertencem à família das mulitas, entre eles o grupo $\text{Bi}_2\text{M}_4\text{O}_9$ com $\text{M} = \text{Fe}^{3+}, \text{Ga}^{3+}, \text{Al}^{3+}$ e In^{3+} , o qual focamos neste trabalho para análise, utilizando Alumínio e Ferro. Esta família de minerais apresentam estrutura cristalina do tipo ortorrômbica e cristalizam no grupo espacial *Pbam*, possuindo ainda colunas de octaedros MO_6 nas arestas do cristal, aos quais são conectados por duplos tetraedros de M_2O_7 [2].

Uma breve fundamentação teórica sobre cerâmicas, cristalografia, estruturas cristalinas, bem como técnica de Raios - X será feita no capítulo 2.

No capítulo 3, apresentaremos uma pequena abordagem de como as amostras foram preparadas e caracterizadas.

Já no capítulo 4, será mostrado os resultados obtidos e uma discussão acerca dos mesmos.

E, por fim, no capítulo 5, abordamos as conclusões de nosso trabalho e possíveis perspectivas futuras.

2. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

2.1. CERÂMICAS

A palavra cerâmica, no grego “*Keramus*”, significa barro queimado, uma vez que os utensílios feitos desse material, bem como vasilhames de água, panelas, entre outros, eram obtidos a partir da argila moldada e depois submetidos a altas temperaturas [6],[7].

Hoje em dia, esse termo vem sendo utilizado para todo material de origem inorgânica não metálica, obtido após tratamento térmico em altas temperaturas, por exemplo: pisos, louças para banheiro, vidros, fibras óticas, utensílios culinários, combustível nuclear, implantes ósseos e dentários, entre outros. Esta classe de materiais apresenta propriedades específicas como alta estabilidade química, resistência à corrosão e ao calor e podem formar ligações iônicas e covalentes, entre outras [8].

A produção desses materiais é realizada através da mistura e a conformação dos constituintes na forma de pó. Criando assim o dito corpo verde. A Partir deste ponto, faz-se a extração dos ligantes, a pré-sinterização, o acabamento e a sinterização final, obtendo por fim o corpo sinterizado [9]. Este é um resumo do método de preparo das cerâmicas convencionais, exemplo pisos. Para outros tipos de cerâmicas, podemos não realizar o acabamento, ou a sinterização, dentre outros.

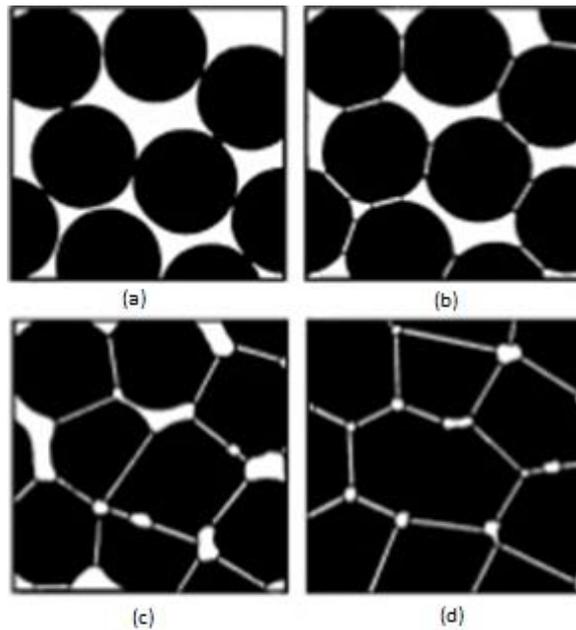


Figura 1.1: Etapas do processo de produção das cerâmicas. (a) pó. (b) Conformação. (c) Sinterização. (d) Acabamento.

A indústria cerâmica não se limita apenas às áreas clássicas, como o controle de qualidade de matérias-primas ou de processos [10]. As pesquisas e o desenvolvimento tecnológico, bem como o estudo da microestrutura aliada ao processamento, possibilitam a obtenção de cerâmicas com propriedades especiais, para os mais diversos tipos de aplicação, seja ela na indústria como ferramentas de corte, na mecânica, no uso de coletes resistentes à bala para o exercito, em partes de aeronaves e também na área hospitalares, desde equipamentos a próteses [11].

2.2. CRISTALOGRAFIA

A cristalografia faz parte da física no ramo da área das ciências dos materiais que tem como objetivo o estudo dos materiais na escala atômica, do ponto de vista da determinação, classificação e interpretação das estruturas geométricas dos sólidos, em particular dos cristais. [12].

Cristal é um sólido formado, do ponto de vista microscópico, por uma combinação ordenada de seus átomos formando uma estrutura tridimensional homogênea e anisotrópica (suas propriedades físicas, tais como condutividades, elasticidade, dureza, velocidade de crescimento, etc., são dependentes da direção) [13].

As informações sobre a estrutura cristalina de um sólido são obtidas, em geral, a partir de técnicas experimentais de difração de raios X.

A técnica de Difração de Raios – X se baseia na incidência de radiação de comprimento de onda da ordem de Raios – X em uma amostra e na identificação do feixe difratado.

Dentre os métodos de difração de raios X que permitem a obtenção de informações do composto, a mais utilizada é a de radiação policromática ou monocromática. Em ambos os casos, visamos obter um difratograma da amostra, de onde tiramos informações da distribuição de intensidades do feixe difratado pelos diferentes planos da rede cristalina.

Com a utilização da técnica de difração de policristais, podemos ter uma identificação e uma caracterização do composto em questão. Agora, se queremos obter informações mais detalhadas, como a distribuição de tamanhos de grãos, ou a coexistência de compostos diferentes, deve-se utilizar a técnica de difração de policristais.

Os planos cristalográficos são representados pelos índices de Miller (hkl). Um plano pode ser especificado mostrando as posições dos pontos ao longo dos eixos. Os índices de Miller podem se referir a um único plano ou a uma família de planos. Para especificar um plano, tomamos a intersecção do plano com os eixos **a,b,c** em termos das constantes da

rede. Tome o inverso destes números e reduza-os a três inteiros de mesma razão. Se algum dos valores são negativos, coloca-se uma barra em cima do mesmo ($-3 \rightarrow \bar{3}$). Estes valores são colocados entre parênteses sem vírgulas. Temos então a representação do plano cristalográfico.

Uma família de planos é um conjunto de planos igualmente espaçados que contém todos os pontos da rede. Para representar uma família de planos, colocamos entre chaves. Por exemplo, as faces de um cubo são (100) , (010) , (001) , $(\bar{1}00)$, $(0\bar{1}0)$ e $(00\bar{1})$ e representamos essa família como $\{100\}$. Na figura 2 representamos dois planos cristalinos.

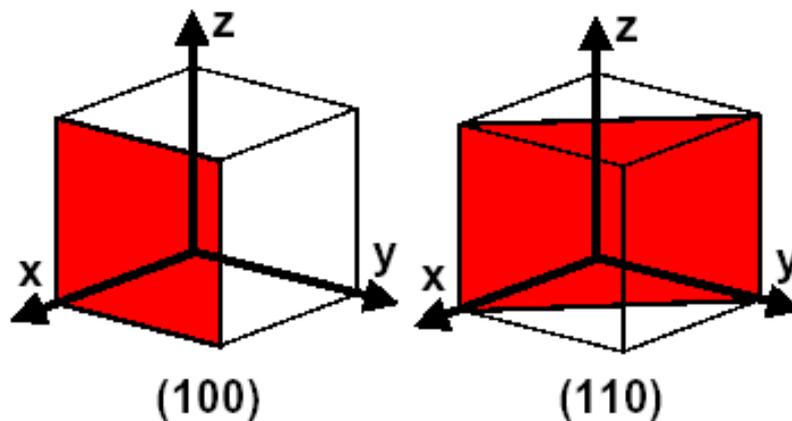


Figura 2: Diferentes planos cristalográficos.

2.3. ESTRUTURA CRISTALINA

Denomina-se estrutura cristalina como o arranjo dos átomos de um material. Alguns materiais podem ser classificados como cristalinos ou amorfos. Quando são cristalinos, isso quer dizer que seus átomos estão arranjados de forma periódica. Ou seja, quando são amorfos, seus átomos

não tem uma ordenação espacial de longa distância e, geralmente, não possuem estrutura atômica bem definida [14],[36].

Na classificação de materiais cristalinos, eles podem ser constituídos de apenas um cristal, sendo conhecidos como monocristais. Já os que são constituídos de vários cristais recebem o nome de policristais.

Um cristal é composto por um ordenamento de átomos dispostos em função de três vetores fundamentais **a,b,c**. Um conjunto de pontos definidos por :

$$\mathbf{r}' = \mathbf{r} + u\mathbf{a} + v\mathbf{b} + w\mathbf{c} \quad (1),$$

Para todos os valores de u,v,w define uma rede, de tal forma que todas as posições atômicas sejam as mesmas tanto para um observador em \mathbf{r} quanto para um em \mathbf{r}' , onde u,v,w são escalares inteiros.

Desta forma definimos matematicamente o que é uma rede. Seguindo a definição do Kittel [13], uma rede é um agrupamento regular de pontos no espaço.

Se tomarmos uma rede junto com um vetor da base, formamos a estrutura conhecida como estrutura cristalina.

As estruturas cristalinas são formadas por unidades básicas que recebem o nome de célula unitária, pois constituem o menor arranjo de átomos associados. Aqui cabe uma atenção para não confundir célula primitiva com célula unitária.

A célula unitária é o menor agrupamento necessário para formar uma estrutura cristalina. Já a célula primitiva, é uma célula que apresenta volume mínimo possível. A célula primitiva é um tipo de célula unitária.

Cada tipo distinto de rede cristalina é denominado de Rede de Bravais, que é uma rede periódica no qual os átomos estão ordenados [13]. Outra definição presente na literatura seria de que a Rede de Bravais é um conjunto de pontos com um arranjo e orientação bem definida que parece exatamente a mesma, independente por onde a rede é observada [13].

Podemos classificar sete tipos de sistemas cristalinos, agrupando-os por operações de simetria pontuais. Estas operações formam o grupo conhecido como grupo pontual, que é um grupo de simetria que mantém constante pelo menos um ponto fixo.

Uma rede é um conjunto de pontos denominados pontos de rede, distribuídos seguindo um padrão periódico.

Essas redes podem ter uma, duas ou três dimensões. Um átomo, ou um arranjo de átomos localizados de uma forma única e associados a cada ponto de rede é chamado de unidade de repetição, ou, simplesmente, base. Obtém-se uma estrutura cristalina ao agrupar essas rede e as bases.

Existem sete tipos de rede cristalinas, que diferem entre si pelo ângulo entre suas arestas e pelos vetores da base (a,b,c) . Estão expressas na tabela a baixo:

Sistema Cristalino	Rede de Bravais	Condições geométricas
Cúbica	-Simples -De face centrada -De corpo centrado	$a = b = c$ e $\alpha = \gamma = \beta = 90^\circ$
Tetragonal	-Simples	$a = b \neq c$ e $\alpha = \gamma = \beta =$

	-Corpo centrado	90°
Hexagonal	Hexagonal	$a = b \neq c$ e $\alpha = \beta = 90^\circ$ $\gamma = 120^\circ$
Ortorrômbica	-Simples -De corpo centrado -De base centrada -De face centrada	$a \neq b \neq c$ e $\alpha = \gamma = \beta = 90^\circ$
Romboédrica	Romboédrica	$a = b = c$ e $\alpha = \gamma = \beta \neq 90^\circ$
Monoclínica	-Simples -Face centrada	$a \neq b \neq c$ e $\alpha = \beta \neq \gamma$
Triclínica	-Triclínica	$a \neq b \neq c$ e $\alpha \neq \beta \neq \gamma$

Tabela 1: Os sete sistemas cristalinos e suas respectivas redes de Bravais.

A figura 3 representa, em três dimensões, as redes de Bravais:

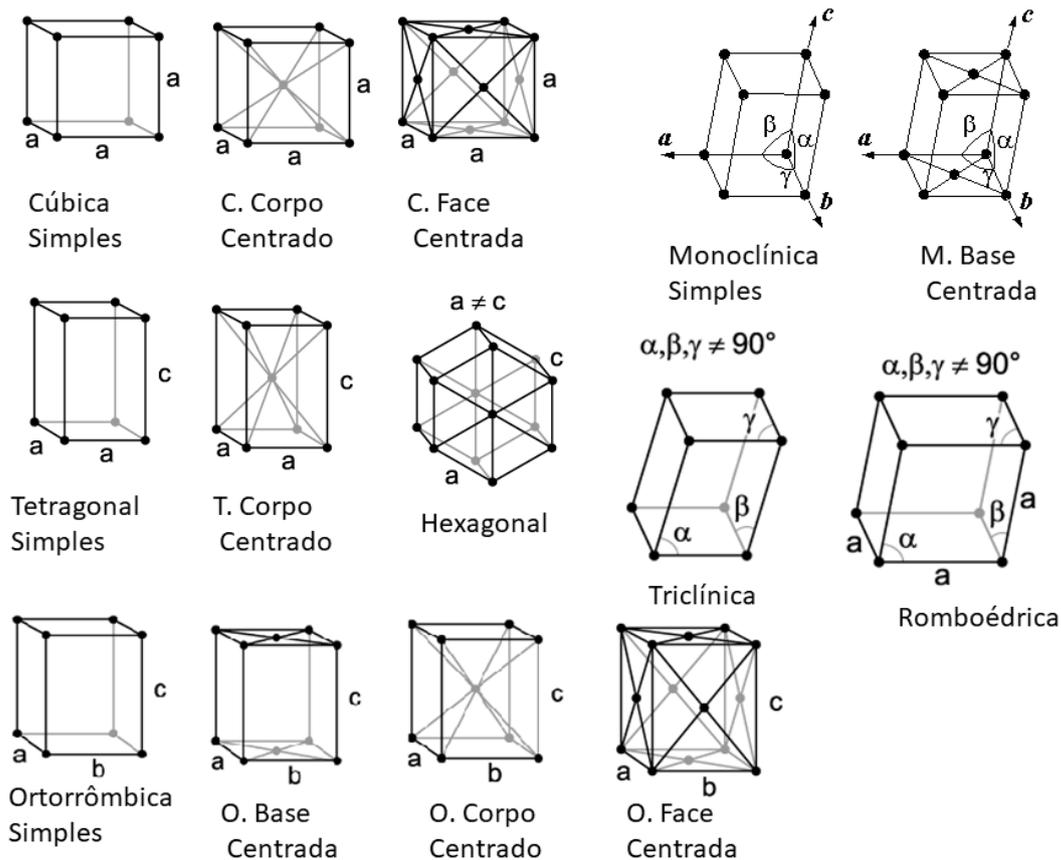


Figura2: As 14 redes de Bravais agrupadas em sete sistemas cristalinos, adaptado da referencia [14].

A figura 3 mostra as 14 redes de Bravais tridimensionais que existem dispostas em 7 grupos.

A União Internacional de Cristalografia utiliza a notação de 1 a 230 para cada grupo. Na notação comumente utilizada para se nomear os grupos espaciais, temos a união de números e caracteres, conhecida como notação Hermann-Mauguin (ou notação internacional). Esta é a mais utilizada em cristalografia e, geralmente, consiste em um conjunto de quatro símbolos, e cada notação de Hermann-Mauguin varia de acordo com o grupo espacial [40].

O Primeiro símbolo, sendo ele *P*, *A*, *B*, *C*, *I*, *R* ou *F*, descrevem a centralização da Rede de Bravais. A letra *P* se refere a primitivo, *A* seria base centrada na face *a*, *B* o equivalente na face *b* e *C* da mesma forma. *I*

refere-se a corpo centrado (do alemão *Innenzentriert*, dentro centrado), *F* a face centrada (do alemão *Flächenzentriert*, área centralizada) e *R* diz-se a estrutura romboédrica[38].

Os três símbolos seguintes descrevem a operação de simetria mais proeminente, que seria a operação de simetria pontual que engloba a operação de simetria espacial.

Numa operação de simetria pontual, pelo menos um ponto da rede permanece inalterado perante a operação, ou seja, se tivermos um átomo situado num eixo de simetria, ou num eixo de rotação ou num plano espelhado (*m*), ele não se move perante estas operações.

Os cristais podem ter simetrias extras que incluem as operações de translações como parte das operações de simetria. Estes são elementos de simetria espacial, que seriam os que combinam rotações e translações e também as operações de translação seguida de reflexão.

Portanto, temos ao todo 32 grupos pontuais que se ramificam em outros 230 espaciais. Podemos fazer, então, um agrupamento dos grupos pontuais junto com seus respectivos grupos espaciais de cada tipo de estrutura:

Grupo Pontual	Grupo Espacial
<i>23</i>	<i>P23, F23, I23, P2₁3, I2₁3</i>
<i>m3</i>	<i>Pm3, Pn3, Fm3, Fd3, Im3, Ia3</i>
<i>432</i>	<i>P432, P4₂32, F432, F4₁32, I432, P4₃32, P4₁32, I4₁32</i>
<i>$\bar{4}3m$</i>	<i>$P\bar{4}3m, F\bar{4}3m, I\bar{4}3m, P\bar{4}3n, F\bar{4}3c,, I\bar{4}3d$</i>
<i>m3m</i>	<i>Pm3m, Pn3n, Pm3n, Pn3m, Fm3m, Fm3c, Fd3m, Fd3c, Im3m, Ia3d</i>

Tabela 2.1: Os 5 grupos pontuais e os 36 grupos espaciais para a rede Cúbica.

Grupo Pontual	Grupo Espacial
4	$P4, P4_1, P4_2, P4_3, I4, I4_1,$
$\bar{4}$	$P\bar{4}, I\bar{4}$
$4/m$	$P4/m, P4_2/m, P4/n, P4_2/n, I4/m,$ $I4_1/a$
422	$P422, P4_2_12, P4_122, P4_12_12, P4_222,$ $P4_22_12, P4_322, P4_32_12, I422, I4_122$
$4/mmm$	$P4/mmm, P4bm, P4_2cm, P4/mcc,$ $P4/nbm, P4/ncc, P4/mbm, P4/mnc,$ $P4/nmm, P4/ncc, P4_2/mmc,$ $P4_2/mcm, P4_2/nbc, P4_2/nnm,$ $P4_2/mbc, P4_2/nmc, P4_2/ncm,$ $I4/mmm, I4/mcm, I4_1/amd, I4_1/acd$
$4mm$	$P4mm, P4bm, P4_2cm, P4_2nm, P4cc,$ $P4nc, P4_2mc, P4_2bc, I4mm, I4cm,$ $I4_1md, I4_1cd$
$\bar{4}m2$	$P\bar{4}2m, P\bar{4}2c, P\bar{4}2_1m, P\bar{4}2_1c, P\bar{4}m2,$ $P\bar{4}c2, P\bar{4}b2, P\bar{4}n2, I\bar{4}m2, I\bar{4}c2,$ $I\bar{4}2m, I\bar{4}2d$

Tabela 2.2: Os 7 grupos pontuais e os 68 grupos espaciais para a rede Tetragonal.

Grupo Pontual	Grupo Espacial
6	$P6, P6_1, P6_2, P6_3, P6_4, P6_5,$
$\bar{6}$	$P\bar{6}$
$6/m$	$P6/m, P6_3/m$
622	$P622, P6_122, P6_522, P6_222, P6_422,$ $P6_322$
$6mm$	$P6mm, P6cc, P6_3cm, P6_3mc$
$\bar{6}m$	$P\bar{6}m2, P\bar{6}c2, P\bar{6}2m, P\bar{6}2c$
$6/mmm$	$P6/mmm, P6/mcc, P6_3/mcm,$ $P6_3/mmc$

Tabela 2.3: Os 7 grupos pontuais e os 27 grupos espaciais para a rede Hexagonal.

Grupo Pontual	Grupo Espacial
<i>222</i>	<i>P222, P2₁2₁2₁, P2₁2₁2, P222₁, C222, C222₁, I222, I2₁2₁2₁, F222</i>
<i>mmm</i>	<i>Pmmm, Pmma, Pmmn, Pmna, Pnma, Pnm, Pnnn, Pnna, Pccn, Pccm, Pcca, Pbac, Pbam, Pban, Pbcn, Pbcm, Cmmm, Cccm, Cmma, Cmcm, Cmca, Ccca, Immm, Ibam, Ibca, Fmmm, Fddd</i>
<i>mm2</i>	<i>Pmm2, Pma2 Pnc2, Pcc2, Pba2, Pnn2, Pmc2₁, Pna2₁, Pmn2₁, Pca2₁, Cmm2, Ccc2, Cmc2₁, Imm2, Ima2, Iba2, Fmm2, Fdd2</i>

Tabela 2.4: Os 3 grupos pontuais e os 58 grupos espaciais para a rede Ortorrômbica.

Grupo Pontual	Grupo Espacial
<i>3</i>	<i>P3, P31, P32, R3</i>
$\bar{3}$	$\bar{P3}, \bar{R3}$
<i>32</i>	<i>P312, P321, P3₁12, P3₁21, P3₂12, P3₂21, R32</i>
<i>3m</i>	<i>P3m1, P31m, P3c1, P31c, R3m, R3c</i>
$\bar{3}m$	$\bar{P3}1m, \bar{P3}1c, \bar{P3}m1, \bar{P3}c1, \bar{R3}m, \bar{R3}c,$

Tabela 2.5: Os 5 grupos pontuais e os 25 grupos espaciais para a rede Romboédrica.

Grupo Pontual	Grupo Espacial
<i>2</i>	<i>P2, P2₁, C2</i>
<i>m</i>	<i>Pm, Pc, Cm, Cc</i>
<i>2/m</i>	<i>P2/m, P2₁/m, P2/c, P2₁/c, C2/m, C2/c</i>

Tabela 2.6: Os 3 grupos pontuais e os 13 grupos espaciais para a rede Monoclínica.

Grupo Pontual	Grupo Espacial
1	P1
$\bar{1}$	$P\bar{1}$

Tabela 2.7: Os 2 grupos pontuais e os 2 grupos espaciais para a rede Triclínica.

Os eixos de rotação são denotados por um número n ($n=1,2,3,4,\dots$) que seria expresso por $\varphi = 360^\circ/n$. O Símbolo para o plano espelhado é m . Se a rotação é no eixo n e o plano refletido m é perpendicular ao eixo n , então eles são denotados pela fração n/m ou m/n .

Se dois ou mais eixos tem a mesma direção, o eixo com maior simetria é mostrado. E se o símbolo contem três posições, então ele está denotando a simetria nos eixos a , b e c , respectivamente.

Podemos, por simplicidade, chamar os diferentes valores de φ como eixo de rotação unitário quando $\varphi=360^\circ$, repetindo uma vez uma face. O eixo binário é para $\varphi=180^\circ$ repete duas vezes a face numa rotação de 360° . O eixo ternário repete três vezes a face numa rotação de 360° , ou seja, $\varphi=120^\circ$. O eixo, cujo $\varphi=90^\circ$, repete a face quatro vezes numa rotação completa, recebendo o nome de quaternário e o eixo senário tem $\varphi=60^\circ$.

Para exemplificar como funcionam as operações do grupo pontual, observe a figura a seguir:



Figura 4: Virgula invertida representando um objeto assimétrico.

Na figura 4, só pode ocorrer uma operação de simetria, a operação de rotação. Porém, por ser uma figura irregular, ela só pode ser rotacionada em um ângulo de 360° para ela voltar a ser exatamente a mesma. Logo, dizemos que ela tem simetria 1, e a exemplificamos com o número 1 a baixo dela:



Figura 5: Objeto assimétrico rotacionada de 360° (simetria 1).

Já na figura 6 temos que a amostra pode rotacionar duas vezes, cada rotação num ângulo de 180°, que ela voltará a ser a mesma.



Figura 6: Objeto assimétrico representando um eixo de simetria binário.

Temos também a operação de espelhamento, representada pela letra m (do inglês *mirror*), dado pela figura 7 a seguir:

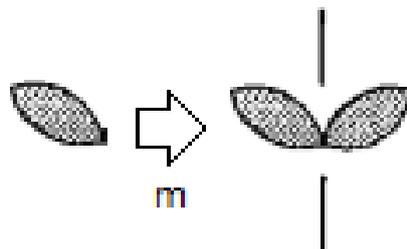


Figura 7: Objeto em formato de pétala representando o espelhamento vertical.

Podemos, também, combinar operações de simetria. Por exemplo, podemos rotacionar o sistema e espelha-lo. Tome a figura inicial:

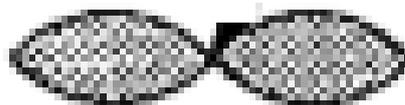


Figura 8: Objeto combinando duas pétalas.

Nós podemos rotaciona-la duas vezes e podemos espelhar outras duas nos eixos vertical e horizontal. Damos então a nomenclatura de $2mm$.

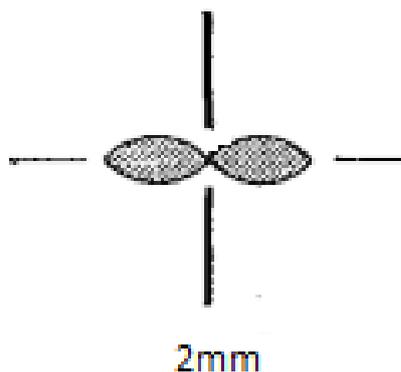


Figura 9: Rotação e espelhamento.

A inexistência de eixos quinários, ou de graus superiores, pode ser explicada matematicamente. Considere a figura a baixo (figura 10) que representa uma simetria senária.

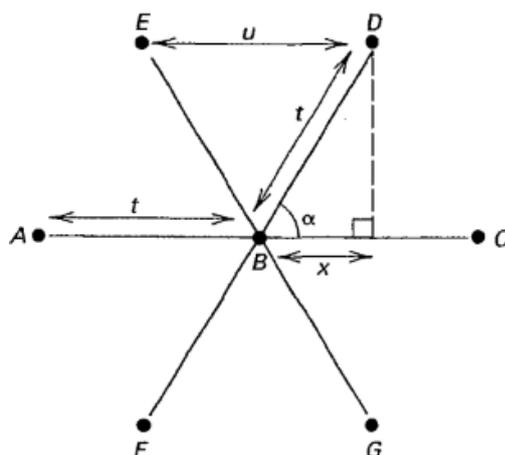


Figura 10: representação de uma simetria senária, adaptado da referencia [13].

Tomemos a distância $\overline{AB} = \overline{BC}$ e $x = \frac{1}{2}u$. Por análise geométrica, temos:

$$\cos \alpha = \frac{x}{t} \quad (2)$$

Substituindo o valor de x , temos:

$$\cos \alpha = \frac{u}{2t} \quad (3)$$

$$2t \cos \alpha = u \quad (4)$$

Podemos dizer que $u = mt$, com m inteiro, sendo m o numero de rotações.

Então:

$$2t \cos \alpha = u = mt \quad (5)$$

Isolando a função cosseno, temos:

$$\cos \alpha = \frac{m}{2}, \text{ com } m \text{ inteiro} \quad (6)$$

Com essa restrição de m ser inteiro, isso implica na restrição no valor de $\cos \alpha$, isto é:

- $m = 2 \rightarrow \cos \alpha = 1 \rightarrow \alpha = 0^\circ \text{ ou } 360^\circ$
- $m = 1 \rightarrow \cos \alpha = \frac{1}{2} \rightarrow \alpha = 60^\circ$
- $m = 0 \rightarrow \cos \alpha = 0 \rightarrow \alpha = 90^\circ$
- $m = -1 \rightarrow \cos \alpha = -\frac{1}{2} \rightarrow \alpha = 120^\circ$
- $m = -2 \rightarrow \cos \alpha = -1 \rightarrow \alpha = 180^\circ$

Quaisquer outros valores de m nos dão valores de $\cos \alpha > 1$ ou $\cos \alpha < -1$, o que seria possível, e sem significado matemático. Outros valores de α , produzem valores que violam a condição de m ser inteiro. Por exemplo, tomemos o eixo de rotação quinário.

$$\frac{360^\circ}{5} = 72^\circ \rightarrow \cos 72^\circ \cong 0,31 \quad (7)$$

Mas $\frac{m}{2}$ deve ser inteiro, o que não se é possível para esse valor de α .

Portanto, como essa implicação de m ser inteiro, explicamos matematicamente o porquê da inexistência de quinário em estrutura cristalina.

Se o número for representado por um traço em cima dele, significa que o sistema sofreu uma rotoinversão, isto é, uma rotação sobre um eixo e uma inversão. Os símbolos de rotoinversão são $\bar{1}, \bar{2}, \bar{3}, \bar{4}$ e $\bar{6}$. O $\bar{1}$ é equivalente a uma inversão [40]. O $\bar{2}$ é equivalente a uma reflexão. O número $\bar{3}$ equivale a um eixo de rotação mais um centro de simetria o $\bar{6}$ equivale a um eixo de rotação com uma reflexão perpendicular ao eixo.

Podemos fazer um breve resumo de todas essas informações na forma de tabela para ficar mais simples de se compreender:

Grupo Pontual	Sistema Cristalino	Simetria Característica	Explicação da notação de Hermann-Mauguin
1 e $\bar{1}$	Triclínico	Apresenta somente simetria unitária, seja ela inversão ou ela mesma (identidade)	Como existe uma baixa simetria, não há imposição cristalográfica.
2, m e $2/m$	Monoclínico	1 eixo de rotação e plano especular (ou plano do espelho)	O eixo de rotação é tomado como o eixo b e o plano especular (a - c) é o vertical.
$-$, $2/m2/m2/m$ (forma abreviada mmm)	Ortorrômbico	Três direções mutuamente perpendiculares em torno da qual há uma simetria 2 ou m	Os símbolos referem-se aos elementos de simetria e os eixos coincidem com os eixos cristalográficos.
4 , $\bar{4}$, $4/m$, 422 , $4mm$, $\bar{4}2m$, $4/m2/m2/m$	Tetragonal	1 eixo quaternário, isto é, $\varphi = 90^\circ$	O eixo quaternário coincide com o eixo c . Quando esta presente, o segundo símbolo refere-se às direções de a e b e o terceiro corresponde a rotações de 45° .
6 , $\bar{6}$, $6/m$, 622 , $6mm$, 3 , $\bar{3}$, 32 , $3m$	Hexagonal e Romboédrico	1 eixo ternário e 1 eixo senário	O primeiro número refere-se ao eixo c . O

			segundo e o terceiro, quando presentes, referem-se aos elementos de simetria paralelos e perpendiculares do eixo cristalográfico, respectivamente.
$23, 2/m\bar{3}, 432, \bar{4}3m, 4/m\bar{3}2/m$	Cúbico	4 eixos ternários	O primeiro número refere-se aos três eixos cristalográficos. O segundo as quatro direções de simetria ternária do cubo. O terceiro se refere as seis direções entre as arestas do cubo.

Tabela 4: Resumos da nomenclatura de Hermann-Mauguin [37].

A tabela 4 é um breve resumo da forma como é dada a nomenclatura de Hermann-Mauguin para os cristais. Alguns grupos pontuais foram suprimidos para não carregar demais a tabela.

2.4. RAIOS - X

Raios - X são basicamente emissões eletromagnéticas com energia suficiente para penetrar objetos opacos (opacos a luz visível). Geralmente possuem comprimento de onda na faixa de 0,01 a 10 nanômetros.

Foi descoberto em 1895 pelo físico alemão Wilhelm Conrad Röntgen. Deu-se esse nome devido à analogia com a matemática, em que

a incógnita “x” é a mais utilizada para descrever algo desconhecido. Como o raio era desconhecido, ficou o nome de raios X.

Eles são gerados quando elétrons são bombardeados na direção de um alvo metálico. Eles são formados tanto pela aceleração dos elétrons presente no alvo quanto à desaceleração que o elétron sofre ao colidir com o alvo, chamado de ânodo. Quando se trata da desaceleração dos eletros, os raios x gerados geram um espectro contínuo diferente de quando são gerados pela excitação do anodo, em que este gera linhas discretas [15].

Quando um feixe de Raios – X monocromáticos incide sobre um material cristalino, ocorrerá o fenômeno de difração desde que a relação de Bragg seja satisfeita. Para se entender o que seria o fenômeno de difração, considere que um único átomo isolado receba um feixe incidente. Os elétrons desse átomo ficarão excitados e, logo, vibrarão com a mesma frequência da ordem do feixe incidente. Então, temos que o átomo poderá ser visto como uma nova fonte de emissão de radiação, fenômeno conhecido como princípio de Huygens [48].

Nesta condição de que o material passará a ser considerado como uma nova fonte de radiação poderá ocorrer interferências construtivas e destrutivas das ondas eletromagnéticas. Quando ocorrer uma interferência construtiva, teremos a presença de um pico no difratograma.

Na figura 11, representamos de maneira simples como funciona Difratômetro de Raios – X (DRX).

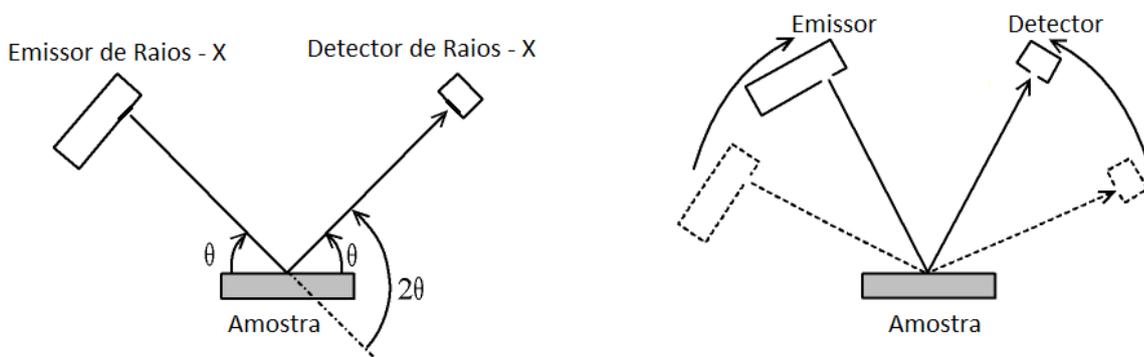


Figura 11: Esquema ilustrativo do aparato de Raios – X. O emissor de Raios – varia θ° e o detector varia o mesmo ângulo, de forma que a variação total seja $2\theta^\circ$.

2.4.1. LEI DE BRAGG

William Lawrence Bragg apresentou uma explicação bem simples para os padrões de difração de Raios - X em um cristal. Ele diz que os Raios - X refletiam nos planos paralelos existentes dentro dos cristais, e os raios refletidos só iriam gerar padrões de interferência construtiva se a diferença entre o caminho dos raios refletidos em dois planos distintos fosse um múltiplo inteiro do comprimento de onda incidente (λ).

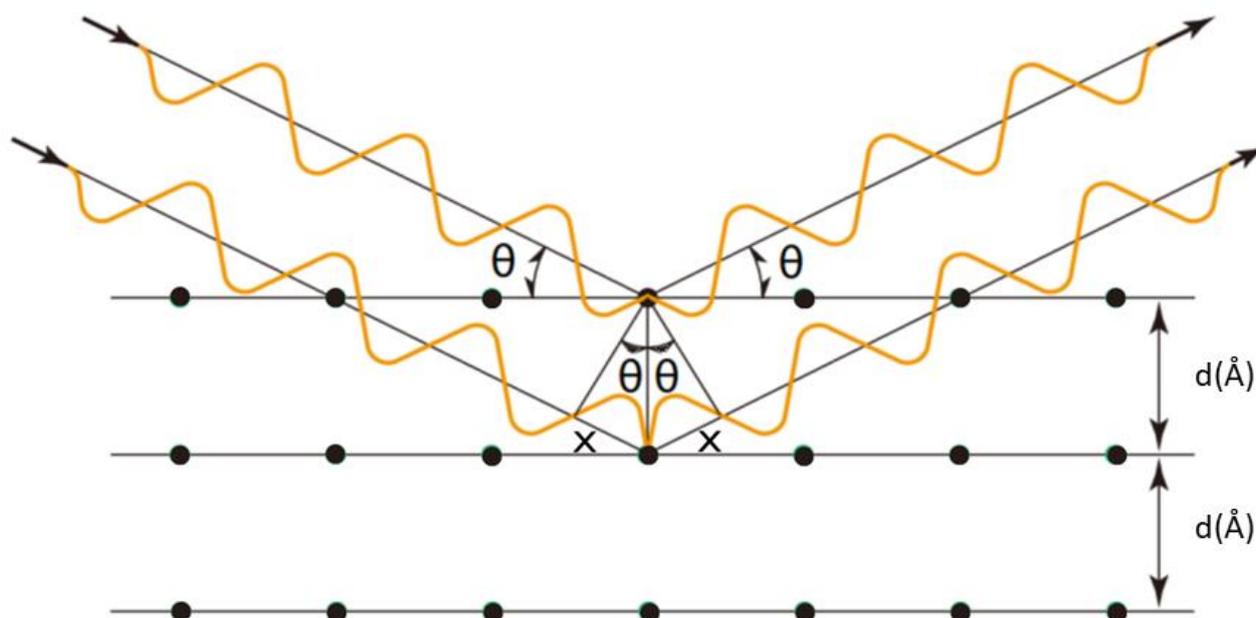


Figura 12: representação da diferença de caminho da lei de Bragg, adaptado de [27].

A imagem 12 refere-se a diferença de caminho do feixe incidente de Raios - X na molécula em dois planos distintos. Utilizando os conceitos de geometria, pode-se ver que a diferença de caminho referente aos dois planos é $2d \sin \theta$. Como foi dito, se esse valor for igual a um múltiplo inteiro com comprimento de onda λ , haverá interferência construtiva e

gerará um pico de difração de Raios – X. Portanto, assim, construímos a lei de Bragg como:

$$2d \sin \theta = n\lambda \quad (8)$$

Para satisfazer a lei de Bragg, é preciso que o aparato de Raios – X varie o ângulo ao redor do cristal. Para isso, é utilizado um difratômetro que varia tanto o ângulo de incidência do feixe num valor θ , como também a posição da amostra em função de θ , fazendo com que tenhamos uma diferença de caminho de 2θ .

Para saber a intensidade dos picos de difração presentes do difratograma, devemos saber sobre Fator de Estrutura, um tópico primordial no entendimento dos picos de difração, uma vez que este fator trás informações acerca de velocidade de vibrações, amplitude de vibração e, também, espalhamento atômico. A equação para o cálculo do fator de estrutura é:

$$F_{hkl} = \sum_1^N f_n e^{2\pi i (hu+kv+lw)} \quad (9)$$

Onde temos que:

- f_n refere-se a cada átomo, chamado de fator de espalhamento atômico;
- hkl são os índices de Miller de cada pico;
- u, v e w são as posições geométricas de cada pico.

O valor absoluto, isto é, $|F_{hkl}|$ nos dá a amplitude da onda resultante em termos da amplitude da onda espalhada. Podemos dizer que F_{hkl} é:

$$F_{hkl} = \frac{\text{amplitude da onda espalhada por todos os átomos da celula unitaria}}{\text{amplitude da onda espalhada por um elétron}} \quad (10)$$

A intensidade do feixe difratado por todos os átomos da célula unitária na direção prevista pela Lei de Bragg é proporcional a $|F_{hkl}|^2$.

Como pode ser visto na equação (9), o fator de espalhamento é uma função complexa, a qual podemos escrever a $e^{2\pi i(hu+kv+lw)}$ em combinações de Senos e Cossenos, para verificar a presença de picos ou não. Se este termo der um número qualquer, este pico aparecerá no difratograma. Se der de resultado um número igual a zero, este pico não aparecerá, mesmo se a Lei de Bragg dizer que exista um pico neste plano:

$$F_{hkl} = \sum_1^N f_n e^{2\pi i(hu+kv+lw)}$$

$$F_{hkl} = \sum_1^N f_n \cdot [\cos 2\pi(hu + kv + lw) + i \sin 2\pi(hu + kv + lw)] \quad (11)$$

Um exemplo deste caso é a estrutura do NaCl, em que existem picos condizentes com a Lei de Bragg, porém não aparecendo no difratograma. De uma forma resumida, podemos generalizar e dizer que qualquer célula de corpo centrado terá ausência de reflexão para dados planos se $(h+k+l)$ for igual a um número ímpar se a célula for cúbica, tetragonal ou ortorrômbica.

Um ponto muito importante é que o fator de estrutura independe do tamanho e do formato da célula unitária [45].

Um esquema pode ser feito para facilitar a compreensão e memorização da reflexão dos picos, dado pela tabela 5:

Rede de Bravais	Presença de reflexão	Reflexão não presente
Simplex	Todos	Nenhum

Base centrada	h e k não misturados	h e k misturados
Corpo centrado	$(h+k+l)$ par	$(h+k+l)$ ímpar
Face centrada	h , k e l não misturados	h , k e l misturados

Tabela 5: Resumo para a presença de picos de difração. Para a estrutura de base centrada, consideramos centrada na face c . Se as reflexões estiverem presentes somente quando h e l não estão misturados, ou quando k e l não estão misturados, a célula está centrada na face B ou A , respectivamente.

2.4.2. Refinamento

Falando ainda de Raios – X, podemos falar de análise de difratogramas podendo destacar a área de refinamento, mais especificamente o refinamento Rietveld. Um método que foi considerado revolucionário por William I. F. David por ter uma abordagem estatisticamente correta e a mais clara para refinamento de estrutura cristalino [28].

O método Rietveld começou com Hugo M. Rietveld, de onde vem o nome do método, em aproximadamente 1966. Quando Hugo Rietveld era ainda um estudante de doutorado na University of Western Australia na Austrália, ele iniciou seus estudos em difração de monocristais, pois naquela época o método de pó era considerado inferior para refinamento.

A vantagem do método de Rietveld é conseguir fazer um refinamento muito preciso de amostras complexas, e também oferece uma abordagem mais direta ao refinamento da estrutura a partir de dados da difração de pó, diferente do método das intensidades integradas que consideravam os picos difratados individualmente. A desvantagem deste

método esta diretamente relacionada com as reflexões superpostas e, conseqüentemente, a perda de informações por não se levar em conta o formato dos picos. Tanto a largura como a altura e as posições das reflexões podem ser usados para determinar a forma estrutural do material.

Devido aos picos de difração não serem necessariamente uma função delta, Rietveld precisava de outra função para melhor descrever os picos. Inicialmente, ele utilizou a forma da Curva Gaussiana para os picos difratados por radiação de neutrons, não obtendo resultados precisos, principalmente nas extremidades. Depois, tentou-se curvas Lorentzianas, obtendo o mesmo problema. Uma alternativa foi utilizar a combinação de curvas gaussianas e lorentzianas. O nome dado à combinação dessas duas funções é Função Pseudo- Voigt

Na figura 13 mostramos um comparativo entre as funções Gaussianas, a função Lorentziana e a função Pseudo-Voigt.

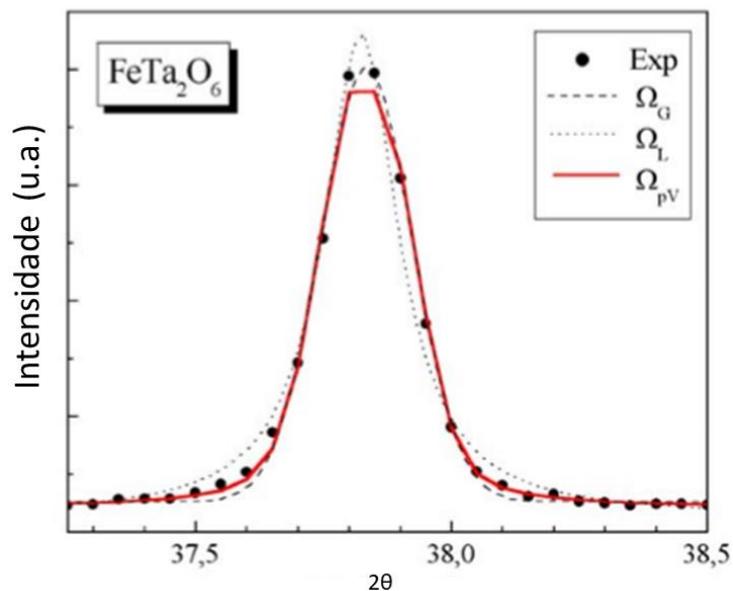


Figura 13: Representação das funções Gaussianas (Ω_G), lorentzianas (Ω_L) e a Pseudo-Voigt (Ω_{pV}) e os pontos em preto são os dados experimentais.

Como se pode notar, a função Pseudo-Voigt foi a que melhor se ajustou aos dados experimentais.

O método de Rietveld é baseado na construção de um padrão de difração, calculado de acordo com um modelo estrutural para o cristal. O padrão calculado é obtido pela introdução direta de dados cristalográficos como simetria do grupo espacial, número de ocupação, posições atômicas e parâmetros de rede [29].

Tal método, utilizado no programa FullProf [46], compara as intensidades calculadas com as observadas em cada posição angular. Desta forma, os parâmetros são refinados com o intuito de minimizar essa diferença. O programa gera uma função com parâmetros aleatórios e vai ajustando numericamente cada um deles, pelo método de mínimos quadrados.

A equação utilizada para a obtenção das intensidades é dada a seguir:

$$y_{c,i} = s \sum_k L_k |F_k|^2 \phi(2\theta_i - 2\theta_k) P_k A + y_{bi} \quad (2)$$

Onde:

- S é o fator de escala;
- K representa os índices de Miller hkl ;
- L_k uma variável que contém os fatores de Lorentz, multiplicidade e polarização;
- F_k é o fator de reflexão de Bragg para a k -ésima estrutura;
- ϕ é o perfil da reflexão;
- $2\theta_i$ é o ângulo do i -ésimo ponto no padrão;

- $2\theta_k$ representa o Angulo de Bragg calculado;
- P_k é a função orientação preferencial;
- A é o fator de absorção;
- $y_{b,i}$ representa a intensidade no i-ésimo passo.

Os parâmetros são específicos de cada concentração do material durante o refinamento.

Os parâmetros, que variam durante o refinamento são de dois tipos: Os estruturais (posições atômicas, parâmetros de rede, ocupação de sítios, fator de escala, parâmetros de vibração térmica) e os não estruturais (parâmetros de largura a meia altura, assimetria, 2θ -zero, orientação preferencial, e os coeficientes de background).

O método de refinamento Rietveld tem o objetivo de minimizar o resíduo S_y definido de tal forma:

$$S_y = \sum_i w_i (y_i - y_{c,i})^2 \quad (3)$$

Onde:

- I faz referência a cada ponto calculado;
- y_i é a intensidade experimental;
- $y_{c,i}$ é a intensidade calculada na posição $2\theta_i$;
- w_i é um parâmetro estatístico dado por $w_i = \frac{1}{\sigma_i^2(exp)}$ com σ_i^2 sendo a variância da medida.

A vantagem de se utilizar o programa FullProf é, dentre outras, a vantagem de se refinar mais de uma fase por amostra, uso de mais de uma largura de linha de difração ($k_{\alpha 1}$ e $k_{\alpha 2}$), refinamento de parâmetros anisotrópicos e também por o próprio programa (na verdade uma

extensão presente dentro do FullProf conhecido como WinPlot) gerar o gráfico do difratograma experimental já ajustado (ver figura 8).

Após um número significativo de ciclos de refinamento, sabemos que nosso refinamento está suficientemente bom olhando para o termo χ^2 , que é o termo de qualidade de ajuste, definido por:

$$\chi^2 = \frac{R_{wp}}{R_{exp}} \quad (4)$$

Onde R_{wp} é o erro teórico da amostra, e R_{exp} é o erro da amostra, experimentalmente falando.

Entendemos como um valor suficientemente bom aquele o mais próximo possível de 2.

Para o caso onde o refinamento apresentou um χ^2 maior que 2, podemos atribuir isso a uma distribuição de partículas não homogênea ou a presença de fases adicionais não presentes no difratograma mas influentes de alguma forma no dado experimental.

3. Descrição experimental

3.1. Preparação das amostras

Neste trabalho, a solução sólida de $\text{Bi}_2(\text{Fe}_x\text{Al}_{1-x})_4\text{O}_9$ nas concentrações de ferro e alumínio variando de 0,0 até 1,0, foram preparadas através do método de reação de estado-sólido. Para esse método, foi utilizada moagem de alta energia, utilizando o moinho de bolas planetário, e, em seguida, feito o tratamento térmico.

As amostras foram preparadas utilizando como precursores os seguintes na forma de pós: Bi_2O_3 (Alfa Aesar, 99.999 %), $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (Alfa

Aesar, 99.998 %), e $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (Aldrich, 99.998 %). Para este trabalho, cada concentração de solução foi previamente feito o cálculo estequiométrico dos precursores e, após isso, foi misturado no moinho de bolas planetário de altas energias, colocando essa solução no vaso com 250 cm³ de volume e com 22 bolas de 10 mm de diâmetro cada.

Este tempo foi o mais adequado para que houvesse equilíbrio entre as fraturas e as soldas das partículas. Se utilizarmos tempos muito longos, pode ocorrer a formação de aglomerados e uma possível contaminação por parte das bolas na solução sólida [44]. Já um tempo muito curto, pode fazer com que ocorram pedaços dos pós-precursores, ou ainda uma não completa mistura destes.

Se utilizarmos esferas de tamanho pequeno, temos um número maior de colisões, mas a energia das colisões será menor, uma vez que a massa das esferas é baixa. Se utilizarmos esferas de um tamanho maior, haverá uma maior transferência de energia para as partículas proveniente da colisão, porém ocorrerá um aumento da temperatura e, com isso, um possível aparecimento de fases secundárias [44].

Os pós foram moídos por 30 minutos, com intervalos de resfriamento de 30 minutos, até um tempo total de 3 horas, a 600rpm, e utilizando a razão massa da esfera por massa das bolas de 22:1. Feito isso, as amostras foram colocados em forno para tratamento térmico a 800° C por 24 horas em atmosfera livre até seu resfriamento natural, também a atmosfera livre.

Na tabela a seguir (tabela 6), segue as diferentes concentrações nominais de ferro e alumínio:

$\text{Bi}_2(\text{Fe}_x\text{Al}_{1-x})_4\text{O}_9$
$\text{Bi}_2\text{Al}_4\text{O}_9$
$\text{Bi}_2(\text{Fe}_{0,1}\text{Al}_{0,9})_4\text{O}_9$
$\text{Bi}_2(\text{Fe}_{0,2}\text{Al}_{0,8})_4\text{O}_9$
$\text{Bi}_2(\text{Fe}_{0,3}\text{Al}_{0,7})_4\text{O}_9$
$\text{Bi}_2(\text{Fe}_{0,5}\text{Al}_{0,5})_4\text{O}_9$
$\text{Bi}_2(\text{Fe}_{0,8}\text{Al}_{0,2})_4\text{O}_9$
$\text{Bi}_2(\text{Fe}_{0,9}\text{Al}_{0,1})_4\text{O}_9$
$\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$

Tabela 6: Diferentes concentrações nominais da solução sólida $\text{Bi}_2(\text{Fe}_x\text{Al}_{1-x})_4\text{O}_9$.

Ressaltamos que não fizemos as amostras com $x=0,4$ e $x=0,6$ e $x=0,7$.

3.2. Caracterização

3.2.1 Difração de Raios – X

A obtenção dos diferentes difratogramas de Raios – X (DRX) foi realizada por um difratômetro PW 1820, operando na configuração de pó (método de Bragg) utilizando radiação $\text{Cu-K}\alpha$ ($\lambda = 1.54056\text{\AA}$). A variação angular foi de 10° até 80° ao passo de $0,02^\circ$ (2θ), com 5 segundos em cada posição angular. Para análise do difratograma, foi utilizado o método Rietveld através do programa FullProf. Para uma visualização da estrutura da amostra, foi utilizado o programa Vesta. A figura 1 representa nossa solução sólida.

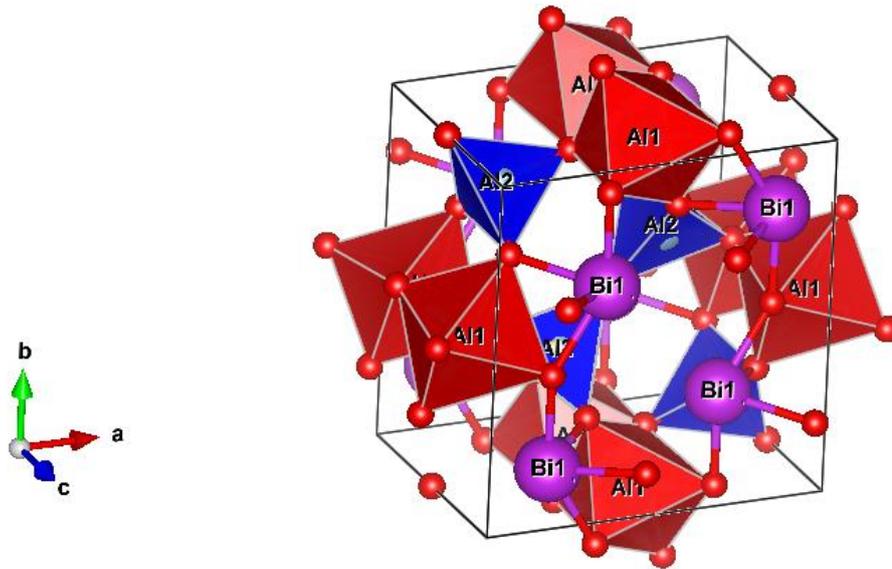


Figura 1: Representação da solução sólida $\text{Bi}_2(\text{Fe}_x\text{Al}_{1-x})_4\text{O}_9$ com $x=0,5$.

4. Resultados e Discussões

Para o refinamento Rietveld, utilizou o programa FullProf da plataforma Winplot. Com ele, observou-se uma facilidade na ordem de ajuste dos parâmetros seguindo a seguinte ordem:

- Escala
- Parametros de rede (a,b e c)
- Zero
- Background
- Largura de linha W
- Shape
- Ajuste de shape
- Largura de linha U
- V
- Bov
- Planos preferenciais
- Asy1
- Posições atômicas

- Fatores térmicos
- Occ (fator de ocupação)

Aqui, entenda que o a largura de linha U, V e W se referem a função de onda inicialmente gerada pelo programa, o *Shape* é o parâmetro que ajusta o peso das funções Gaussianas e Lorentziana, *Pref1* é o plano preferencial da amostra.], *zero* se refere a escala de 2θ , *Bov* como fator de estrutura isotrópico e o *Asy* é o parâmetro de assimetria [42]. A presença de inúmeros fatores experimentais contribuem para produzir picos assimétricos.

Tomando essa ordem de refinamento, os ajustes eram mais satisfatórios e a diferença entra os valores observados e os valores teóricos (presentes na ficha cristalográfica) foram os menores possíveis.

O parâmetro *OCC* é o último parâmetro a ser ajustado. Ele é um parâmetro muito sensível aos parâmetros relacionados às vibrações térmicas anisotrópicos.

Para rodar o programa FullProf, necessitamos um arquivo de extensão “.pcr” (um exemplo utilizado esta em anexo no apêndice deste trabalho). Este arquivo “.pcr” é o arquivo de entrada dos parâmetros referente a amostra[43]. A partir dele que o programa saberá quais parâmetros ele deve refinar e, nele também, que tiramos os valores após o refinamento.

Cada pico corresponde a um diferente plano com índices de Miller. Alguns destes índices estão listados na figura 14 abaixo:

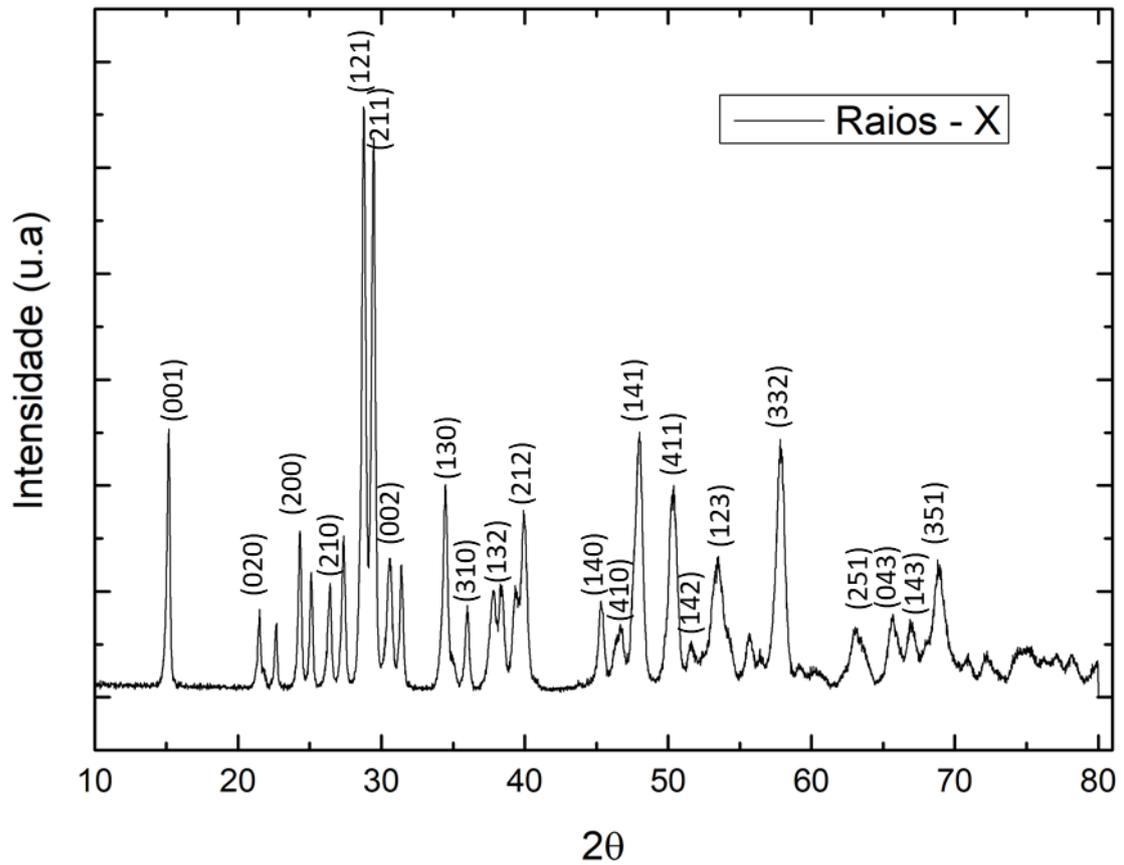


Figura 14: gráfico da intensidade do pico pelo ângulo de reflexão do Raios – X para X=0,5.

Para a aferição destes picos da figura 14, utilizamos a ficha disponível na internet no site do *Fiz Karlsruhe (Leibniz – institut Für Informationsinfrastruktur)* [35].

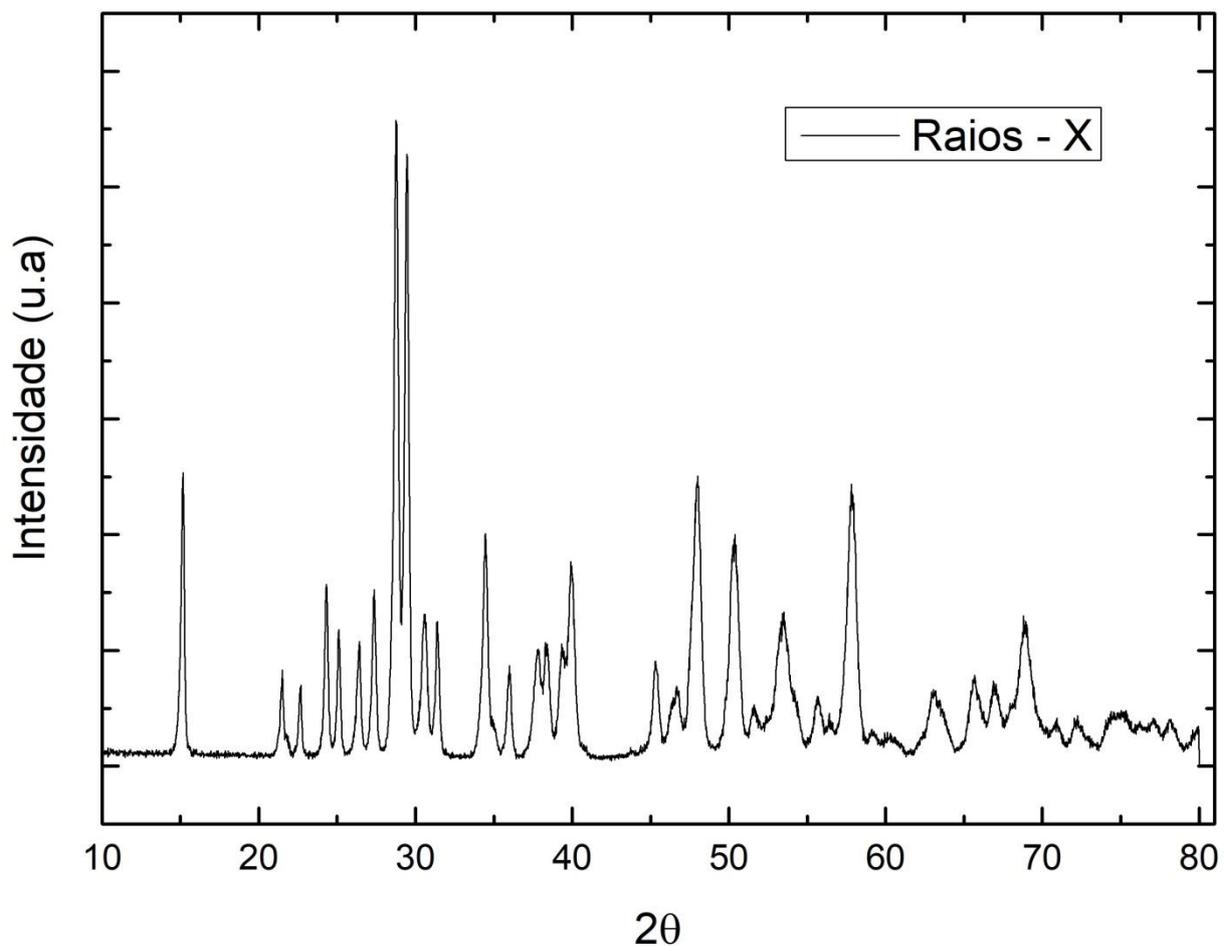


Figura 15: Difratoograma de Raios – X para a solução sólida $\text{Bi}_2(\text{Fe}_x\text{Al}_{1-x})_4\text{O}_9$ com $x=0,5$

Nota-se que, tanto pelos difratogramas de Raios – X (figura 15) como no refinamento Rietveld, não houve formação de fase secundária, como por exemplo, não detectamos a presença de BiFeO_3 , uma fase espúria, comprovando a eficiência do método de preparação.

Através dos difratogramas de Raios – X observa-se que todas as concentrações de dopagem de ferro e alumínio correspondem a fase mulita, com estrutura cristalina ortorrômbica e grupo espacial $Pbam$, o que nos leva a concluir que o método de moagem por 3hrs seguido de tratamento térmico a 800°C por 24hs se mostrou muito mais eficiente do que outros métodos que demandam mais tempo, mais energia e, conseqüentemente, mais gastos, como por exemplo, Thorsten M. Gesing

e Reinhard X. Fischer que realizaram o processo por 850°C em duas semanas [30] ou S. Zha Cheng e colaboradores [31] que a realizaram com uma temperatura entre 1050-1090°C [31], [21], [32].

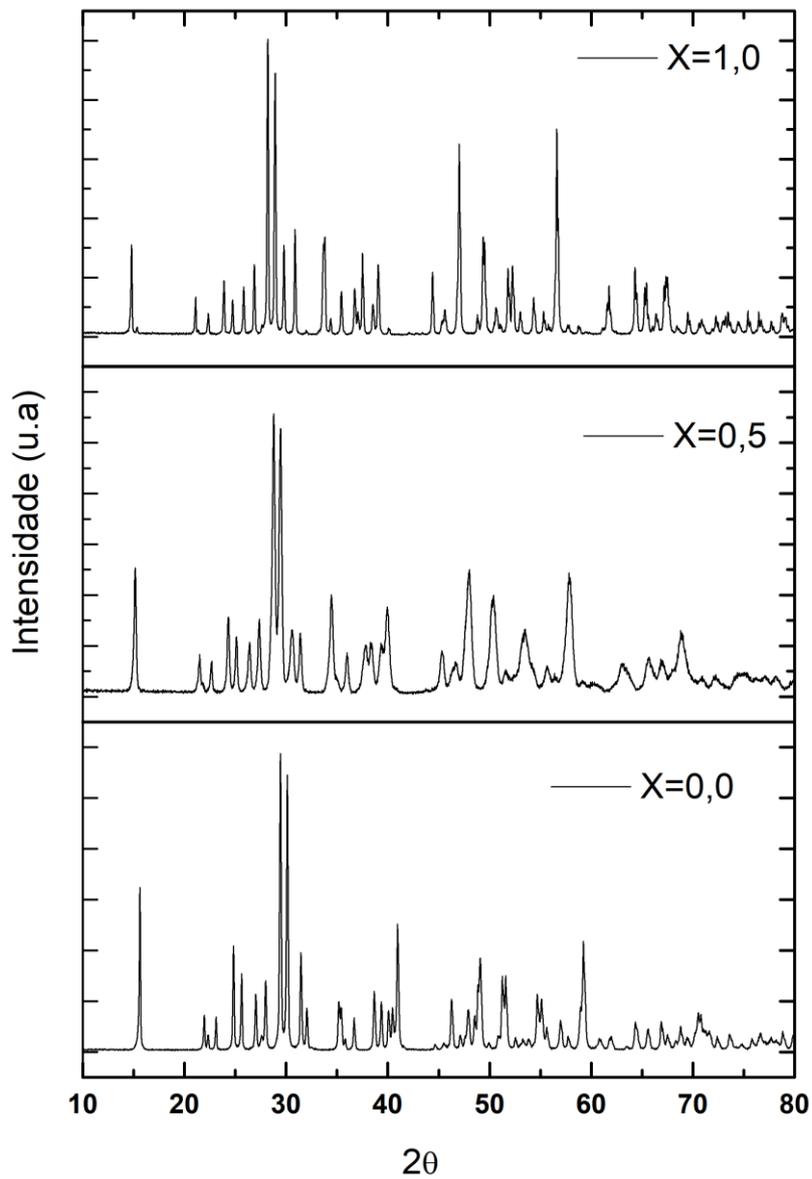


Figura 16: Difratomogramas de raios X da solução sólida $\text{Bi}_2(\text{Fe}_x\text{Al}_{1-x})_4\text{O}_9$, com $0,0 \leq x \leq 1,0$.

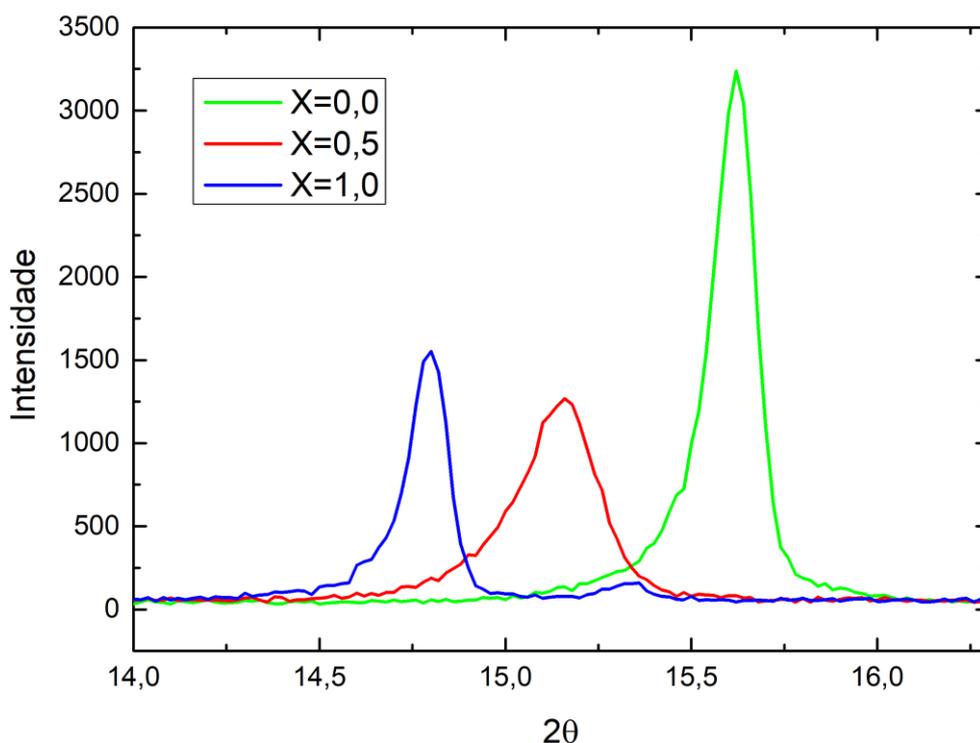


Figura 17: Desvio do primeiro pico para a solução sólida $\text{Bi}_2(\text{Fe}_x\text{Al}_{1-x})_4\text{O}_9$ com a substituição de ferro por alumínio, onde x é a concentração de ferro.

Os difratogramas da figura 17 revelam um desvio dos picos para baixos ângulos à medida que a concentração de Fe^{3+} aumenta. Seguindo a lei de Bragg, isso significa que ouve um aumento da distância interplanar da rede cristalina.

Podemos “mudar” a Lei de Bragg de tal forma que fique explícito a relação distância interplanar- ângulo de reflexão:

$$2d \sin \theta = n\lambda \quad (4)$$

$$d = \frac{n\lambda}{2 \sin \theta} \quad (5)$$

Conforme temos o aumento do seno do ângulo, temos a diminuição da distância interplanar, e vice-versa.

A figura a seguir, figura 18 é um gráfico do refinamento Rietveld com a concentração de ferro igual à de alumínio, isto é, $x=0,5$.

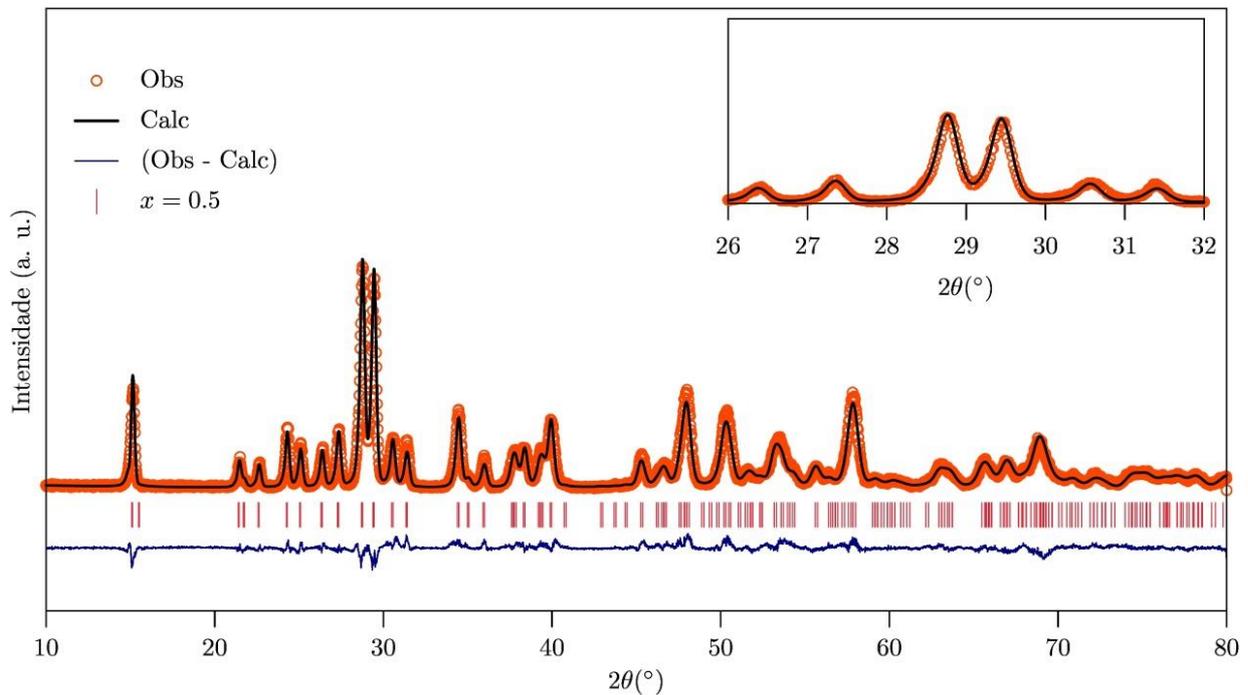


Figura 18: Refinamento Rietveld do difratograma para a solução solida $\text{Bi}_2(\text{Fe}_x\text{Al}_{1-x})_4\text{O}_9$ com $x=0,5$

A curva em preto é a curva simulada pelo programa FullProf, utilizando o método de Rietveld.

Os pontos em vermelhos foram observados através do DRX. O objetivo do refinamento Rietveld é fazer os dados obtidos coincidirem com os dados calculados, de modo que possamos obter informações a cerca da amostra.

A linha em azul na parte inferior do gráfico é o erro da medida do refinamento.

As barras entre a linha azul e os pontos são os planos em que ocorreram os picos de difração. Cada risco corresponde a um plano $h k l$ da estrutura.

Com o aumento da concentração de ferro, ouve um aumento linear dos parâmetros de rede, condizendo com a Lei de Vergard.

Os parâmetros de rede e o volume para a solução sólida $\text{Bi}_2(\text{Fe}_x\text{Al}_{1-x})_4\text{O}_9$ com $0,0 \leq x \leq 1,0$, são mostrados no gráfico a seguir (figura 19). Note que eles crescem linearmente em função da concentração de ferro, condizendo com a lei de Vergard.

A título de curiosidade, a lei de Vergard afirma que em soluções solidas, a célula unitária pode sofrer uma expansão ou uma contração de acordo com a dopagem que for fornecida. Essa variação ocorre linearmente com a concentração dos dopantes.

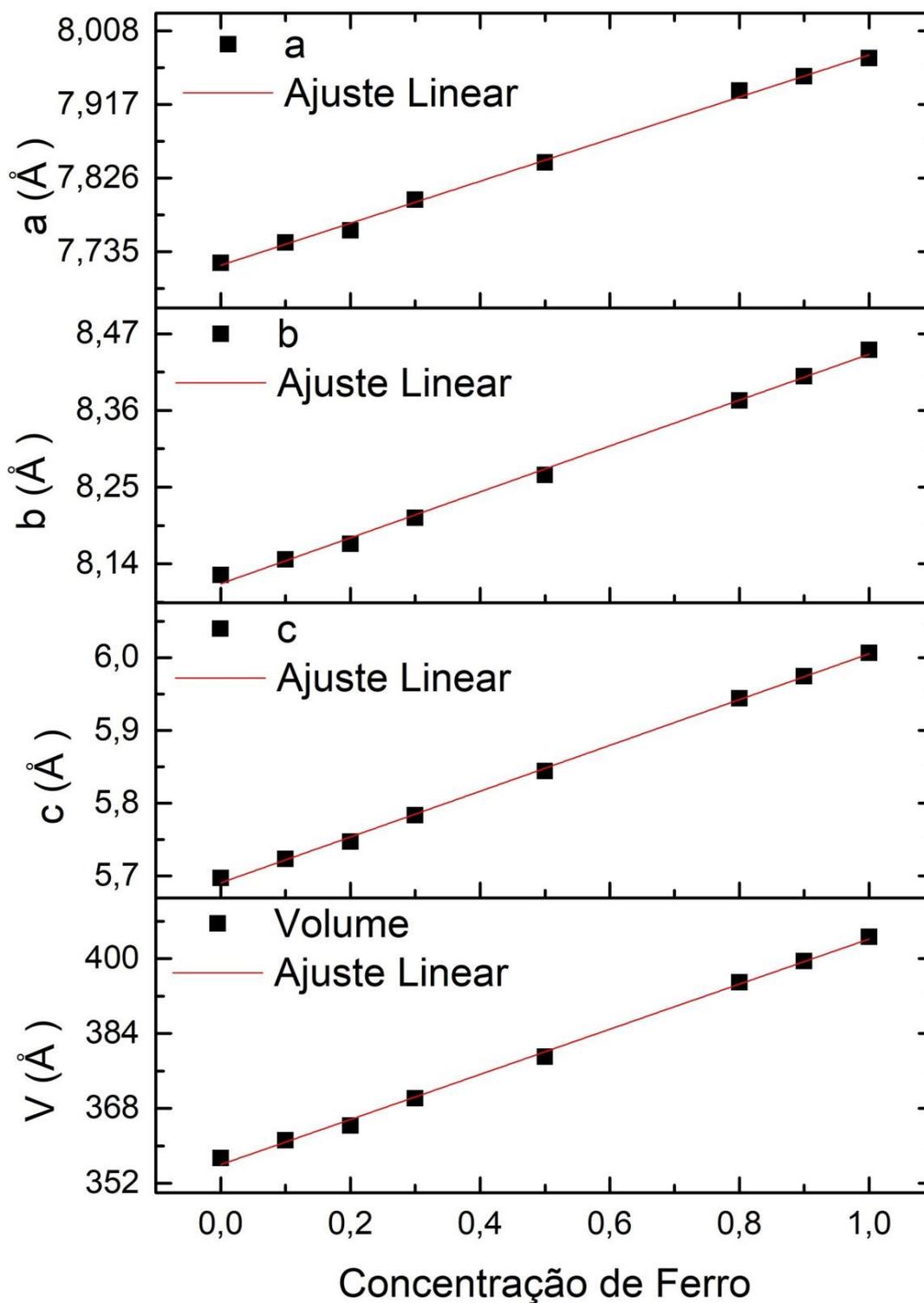


Figura 19: Parâmetros de rede da solução sólida $\text{Bi}_2(\text{Fe}_x\text{Al}_{1-x})_4\text{O}_9$ e volume em função das concentrações de ferro. A linha em vermelho foi obtida por ajuste linear.

Podemos, utilizando a equação (6) conhecida como Equação de Scherrer, calcular o tamanho do cristalito para cada concentração de ferro:

$$\tau = \frac{k\lambda}{L \cos \theta} \quad (6)$$

Onde:

- τ é o tamanho do cristalito;
- k é o fator de forma do cristalito, em geral se usa 0,9 para partículas preferencialmente esféricas;
- λ é o comprimento de onda do Raios – X;
- L se refere a largura a meia altura do pico de maior intensidade;
- θ o ângulo do maior pico.

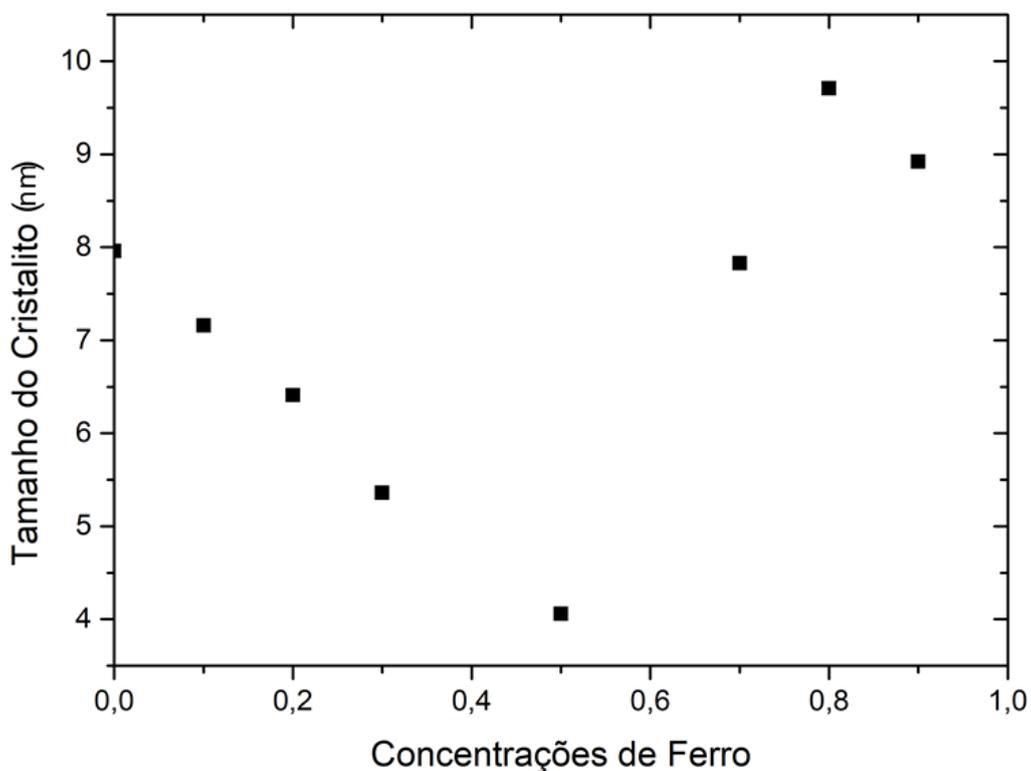


Figura 20: Tamanho do Cristalito em função da concentração de ferro.

Podemos ver na figura 20 que ocorre uma diminuição do tamanho do cristalito conforme variamos a concentração de ferro na amostra até $x = 0,5$. Observa-se que após $x = 0,5$, começa a ocorrer um aglomerado de cristalitos na nossa estrutura.

Com a utilização do software Vesta [34], obtemos a representação da solução sólida de $\text{Bi}_2(\text{Fe}_2\text{Al}_2)_4\text{O}_9$ com seus respectivos sítios octaédricos e tetraédricos, como pode ser observado na figura 21.

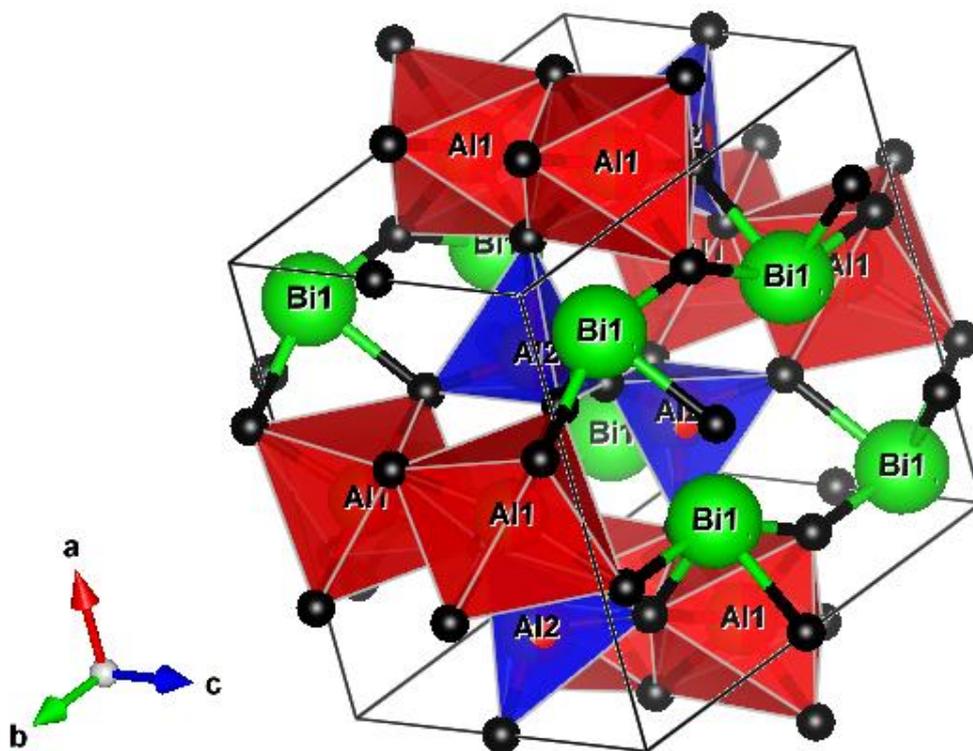


Figura 21: Representação da solução sólida $\text{Bi}_2(\text{Fe}_{0,5}\text{Al}_{0,5})_4\text{O}_9$ com seus sítios octaedros representados pela cor vermelha e seus sítios tetraédricos com a cor azul.

A tabela a seguir (tabela 7) mostra os parâmetros da estrutura cristalina para a concentração 0,5 de ferro e alumínio obtido através do refinamento Rietveld, bem como os respectivos resíduos:

Formula Empírica	$\text{Bi}_2\text{Fe}_2\text{Al}_2\text{O}_9; x=0,5$			
Sistema Cristalino	Ortorrômbico			
Grupo espacial	<i>Pbam</i> nº 55			
Parâmetros de rede				
a (Å)	7,84 (+/- 0,87 E-03)			
b (Å)	8,26 (+/- 0,10 E-02)			
c (Å)	5,84 (+/- 0,64 E-03)			
V (Å) = a.b.c	379,03			
Posições atômicas				
Bi – 4g	X (Å)	Y(Å)	Z(Å)	OCC
	0,17343	0,17278	0,00000	0,50000
Fe – 4f	0,50000	0,00000	0,24955	0,24760

Al – 4f	0,50000 0,00000 0,24955 0,25240
Fe – 4h	0,35163 0,34396 0,50000 0,25240
Al – 4h	0,35163 0,34396 0,50000 0,24760
O – 2b	0,00000 0,00000 0,50000 0,25000
O – 8i	0,37714 0,21073 0,26948 1,00000
O – 4h	0,13084 0,41091 0,50000 0,50000
O – 4g	0,17453 0,43841 0,00000 0,50000
R_p (%)	11,8
R_{wp}	14,5
R_{exp}	7,70
χ^2	3,55
S	1,88
onde $S = \frac{R_{wp}}{R_{exp}}$	

Tabela 7: Parâmetros de estrutura cristalina para x:0,5

Através do refinamento Rietveld, chegamos a conclusão que a distribuição de ferro e alumínio nos sítios octaédricos e tetraédricos é completamente aleatória, não havendo nenhum tipo de preferencia por parte dos íons. Tal observação foi feita através do OCC, que é um valor que varia de cada concentração de ferro-alumínio e mede o grau de ocupação de cada sitio.

Os elementos Fe-4f e Al-4f são os elementos que fazem parte da formação dos sítios octaédrico e os elementos Fe-4h e Al-4h fazem parte da formação dos sítios tetraédricos, uma vez que todos os sítios necessitam do oxigênio como ligante.

Ao final, nos fixamos alguns parâmetros de ajuste e também os fatores térmicos para poder ajustar os fatores de ocupação (OCC), uma vez que estes são muito sensíveis aos fatores térmicos.

5. CONCLUSÕES

Neste trabalho, nós estudamos a mulita do tipo $\text{Bi}_2(\text{Fe}_x\text{Al}_{1-x})_4\text{O}_9$ na forma de pó, sintetizada pelo método de altas energias seguida de tratamento térmico a 800°C por 24 horas. Este método se mostrou eficaz na preparação, pois verificamos a inexistência de fases espúrias. Todos os picos correspondem a fase do tipo mulita e nenhuma fase do BiFeO_3 foi observada, uma vez que este é uma fase intermediária da nossa amostra.

Com o aumento na concentração de ferro na amostra, houve um aumento linear dos parâmetros de rede, condizendo com a Lei de Vegard.

As análises do refinamento Rietveld estão em concordância com relação à ocupação dos sítios tetraédricos e octaédricos em relação à concentração de ferro e alumínio presente na amostra.

Foi possível observar também, que, mesmo com uma técnica de alcance mais global, que é o Refinamento Rietveld, conseguimos notar que o ferro tem uma leve preferência pelo sítio octaédrico, para baixas concentrações. Tais resultados também foram observados por Da Silva [20] com a análise de espectroscopia Mössbauer.

Outro dado importante tirado do refinamento Rietveld foi o tamanho do cristalito, o que normalmente se obtém com Espectroscopia Eletrônica de Varredura (MEV), outra técnica de curto alcance, o que comprova mais uma vez a eficácia do método por nós utilizado.

Estudos futuros podem ser conduzidos para adquirir ainda mais conhecimento sobre esta classe de materiais, como por exemplo, fazer

medidas de espectroscopia Mössbauer da amostra, análises vibracionais, dentre outras.

A luz do exposto, este trabalho proporcionou uma familiaridade com as técnicas utilizadas e suas respectivas análises servirão de base para pesquisas futuras.

6. REFERÊNCIAS

- [1] E. H. Schneider, in: H. Schneider, Mullite, Wiley-VCH, Weinheim (In:Schneider H, Komarneni S, editors. Mullite Weinheim, 2005)
- [2] S. H. Fischer RX, **The mullite-type family of crystal structures** (In:Schneider H, Komarneni S, editors. MulliteWeinheim, (2005).
- [3] M. G. Zha S, Cheng J, Solid State Ionics 156, 197–200 (2003)
- [4] P. S. G. T.Debnath, C.H.R uscher, J.Solid,State Chem 183, 2582 (2010)
- [5] K.L. Da Silva, V. Sepela k, Journal of Solid State Chemistry 184, 1346 (2011).
- [6] Marola, Silvio J. – **Cerâmica: história e desenvolvimento**. Ed. Senai, SP, 1993
- [7] [http://www.crq4.org.br/53agneti_viva__ceramicas_ acesso em 16/06/2016 –
- [8] Apresentação da prof. Janete Zorzi (Instituto Nacional de Engenharia de Superfícies – seção UCS) – <http://pt.slideshare.net/Engenharia.de.Superficies/apresentacao-cic>]
- [9] [<http://www.bce-special-ceramics.com/>].
- [10]http://www.biomateriais.com.br/telas/artigos/artigos.asp?id_artigo=60&id_assunto=2
- [11]Callister, W. D., **Ciência e Engenharia de Materiais**. 5ª Ed. Ed. LTC, 2000. Zorzi, J. E. Tese de doutorado. PGCIMAT/UFRGS, 2001.
- [12] Home page do laboratório de cristalografia da UFMG <http://www.labcri.ufmg.br/cristalografia.php>
- [13] KITTEL, Charles. **Introduction to solid state physics**. Wiley, 2005.
- [14] ASKELAND, Donald R.; PHULÉ, Pradeep Prabhakar. **Ciência e engenharia dos materiais**. Cengage Learning, 2008.

- [15] ASHCROFT, Neil W.; MERMIN, N. David. **Física do estado sólido**. Cengage Learning, 2011.
- [16] http://www.crq4.org.br/quimica_viva_ceramicas
- [17] Marola, Silvio J. – **Cerâmica: história e desenvolvimento**. Ed. Senai, SP, 1993]
- [18] MONTEIRO, Renato Reis; SABIONI, Antônio Claret Soares; DA COSTA, G. M. **Preparation of mullite from topaz**. *Cerâmica*, v. 50, n. 316, p. 318-323, 2004.
- [19] FEITOSA, G. et al. **Obtenção de mullita a partir de matérias-primas naturais utilizando ativação mecânica**. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE CERÂMICA. 2009.
- [20] SILVA, Klebson Lucenildo da. **Propriedades Estruturais e Magnéticas de Soluções Sólidas do Tipo $\text{Bi}_2(\text{MxAl}_{1-x})_4\text{O}_9$ (M = Fe, Ga)**. 2011. 149 f. Tese (Doutorado) – Curso de Física, Centro de Ciências Exatas, Universidade Estadual de Maringá, Maringá, 2011
- [21] I. Abrahams, A.J. Bush, G.E. Hawkes, T. Nunes, J. *Solid State Chem.* 1999, 147, 631
- [22] G. Blasse, O.B. Ho, *J. Lumin.* 1980, 21, 165
- [23] D. M. Giaquinta, G. C. Papaefthymiou, H.-C. zur Loye, *J. Solid State Chem.* 1995, 114, 199
- [24] S. Zha Cheng, Y. Liu, X. Liu, G. Meng, *Solid State Ionics* 2003, 156, 197.
- [25] V.V. Volkov, A.V. Egorysheva, *Opt. Mater.* 1996, 5, 27
- [26] J.B. Goodenough, *Ann. Rev. Mater. Res.* 2003, 33, 91 Bloom, M.C. Hash, J.P. Zebrowski, K.M. Myles, M. Krumpelt, *Solid State Ionics* 1992, 53-56, 739
- [27] de SANTIAGO, Rafael Trautwein. **Preparação e Análise estrutural do Óxido Cristalino $\text{Bi}_2(\text{FexGa}_{1-x})_4\text{O}_9$** . Trabalho de

Conclusão de Curso. Curso de Bacharelado em Física. Centro de Ciências Exatas. Universidade Estadual de Maringá, 2015.

[28] DAVID, William IF. On the equivalence of the Rietveld method and the correlated integrated intensities method in powder diffraction. **Journal of applied crystallography**, v. 37, n. 4, p. 621-628, 2004.]

[29] R. A. Young, **The Rietveld Method**. Oxford University Press, New York 1995]

[30] GIAQUINTA, D. M.; PAPAETHYMIU, G. C.; ZUR LOYE, H.-C. **Structural and Magnetic Studies of Bi₂Fe_{4-x}Al_xO₉**. Journal of Solid State Chemistry, v. 114, n. 1, p. 199-205, 1995.

[31] S. Zha Cheng, Y. Liu, X. Liu, G. Meng, Solid State Ionics 2003, 156, 197

[32] K. J. D. MacKenzie, T. Dougherty, J. Barrel, Journal of the European Ceramic Society 2008, 28, 499).

[34] disponível no site <http://jp-minerals.org/vesta/em/download.html>

[35] <https://www.fiz-karlsruhe.de/de/leistungen/kristallographie/icsd.html> data de acesso 26/04-2016

[36] L.H.van Vlack, **Propriedades de Materiais Cerâmicos**. Edgard Blücher, São Paulo. 1973.

[37] KLEIN, C.; DUTROW, B. **Manual de Ciências dos Minerais**. 23^a Edição. 2012.

[38] http://www.21pw.com/dictionary/Hermann-Mauguin-notation_216489

[40] <https://www.britannica.com/science/mineral-chemical-compound/Occurrence-and-formation#ref619269>

[41] HAHN, Theo. Editor. **International Tables for Crystallography**, Vol. A. Space-Group Symmetry: Brief Teaching Edition, 2002.

- [42] YOUNG, R. A. The Rietveld Method. Oxford University Press, 1993
- [43] Rodriguez-Carvajal Newsletter (2001), 26, 12-19. Physica B.(1993), 192, 55.
- [44] Volnistem, E. A. **Efeitos da Criomoagem nas Propriedades Estruturais, Microestruturais, Magnéticas e Ferroelétricas em Nanopartículas do Composto BiFeO₃**. Dissertação de Mestrado em Física. Departamento de Física, Universidade Estadual de Maringá, 2017.
- [45] CULLITY, Bernard Dennis; WEYMOUTH, John W. Elements of X-ray Diffraction. American Journal of Physics, v. 25, n. 6, p. 394-395, 1957.
- [46] Rodríguez-Carvajal, J. Recent Developments of the Program FULLPROF, in Commission on Powder Diffraction (IUCr). Newsletter (2001), 26, 12-19
- [47] <http://www.iucr.org/news/newsletter/volume-10/number-2/what-is-crystallography>
- [48] TIPLER, Paul Allen; MOSCA, Gene. **Física para cientistas e engenheiros. Vol. 2: eletricidade e magnetismo, óptica** . Grupo Gen-LTC, 2000.

7. APÊNDICE

Nesta seção temos outros dados que não foram colocados na parte de resultados e discussões

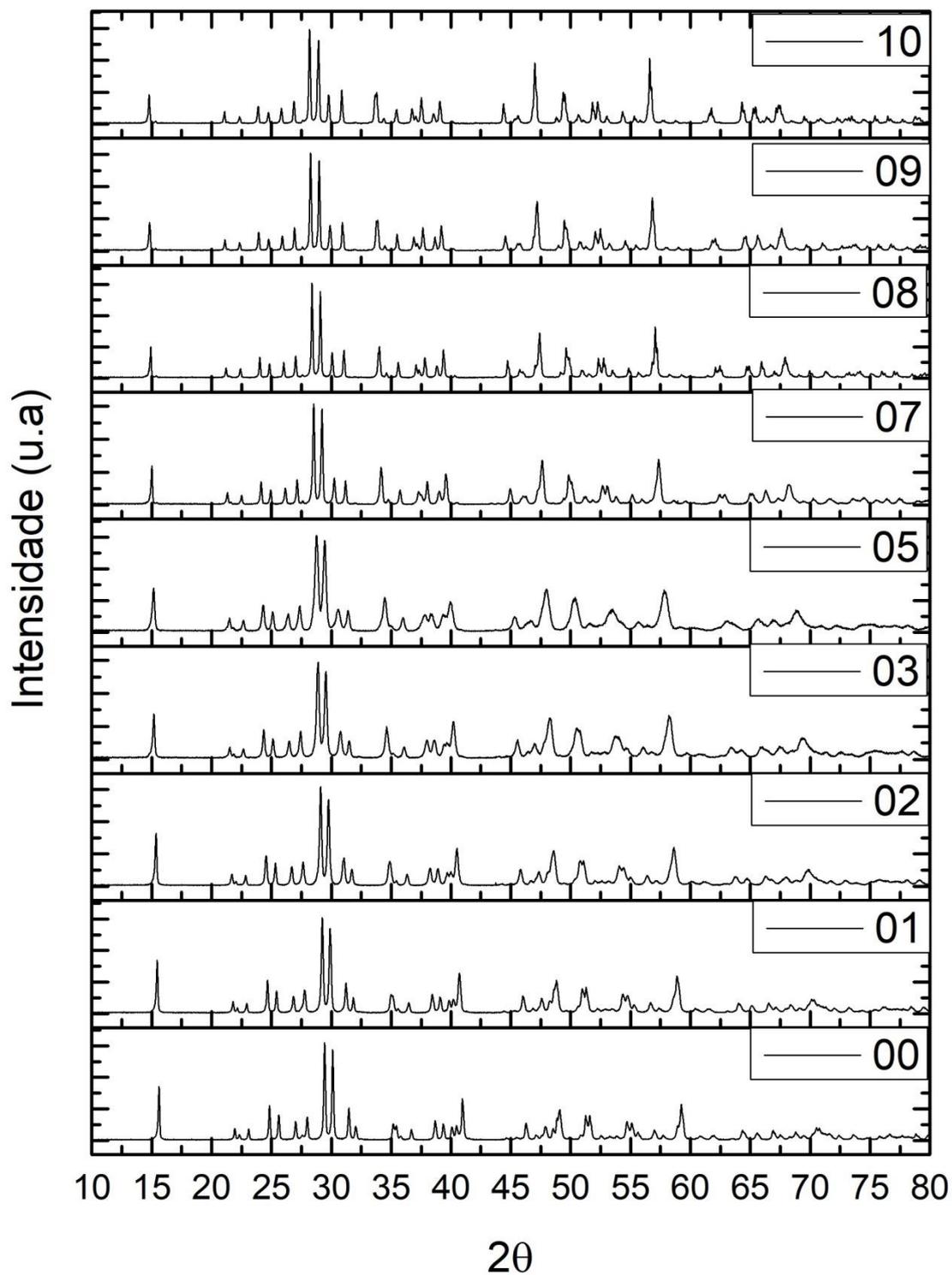


Figura 1: Difrátogramas de Raios – X para todas as concentrações de ferro e alumínio.

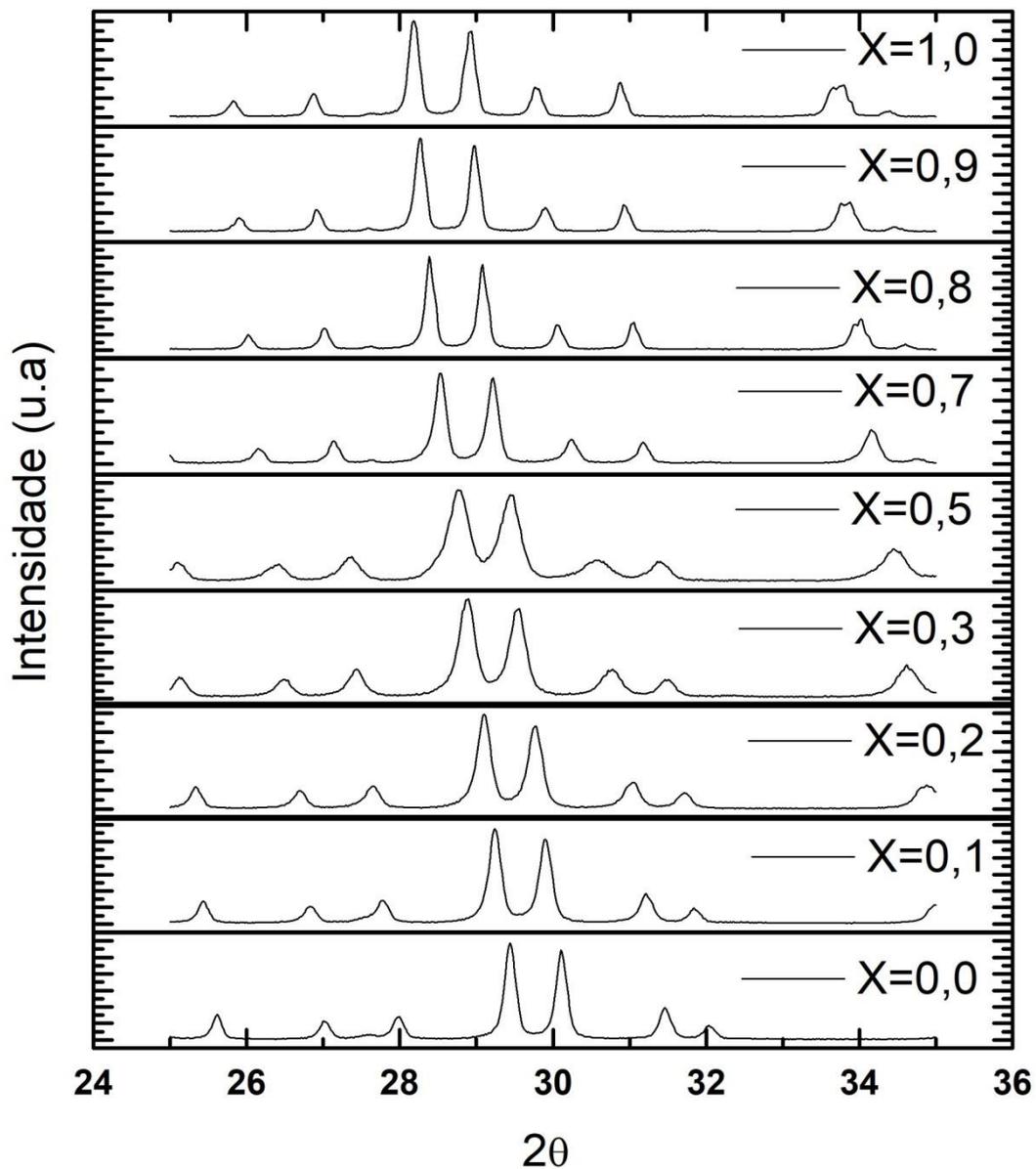


Figura 2: Difratoformas de Raios – X da solução solida para o pico principal.

Formula Empírica	$\text{Bi}_2(\text{Al}_{1,0})_4\text{O}_9$
Sistema Cristalino	Ortorrômbico
Grupo espacial	<i>Pbam</i> n° 55
Parâmetros de rede	
a (Å)	7,72 (+/- 0,21 E-03)
b (Å)	8.12 (+/- 0,22 E-03)
c (Å)	5.69 (+/- 0,17 E-03)

$V (\text{Å}) = a.b.c$	357,3629			
Posições atômicas	X (Å)	Y (Å)	Z (Å)	OCC
Bi-4g	0,17045	0,16712	0,00000	0,50000
Al-4f	0,50000	0,00000	0,27273	0,48576
Al-4h	0,35283	0,34471	0,50000	0,50000
O-2b	0,00000	0,00000	0,50000	0,25000
O-8i	0,38445	0,20774	0,27210	1,00000
O-4h	0,14864	0,41534	0,50000	0,50000
O-4g	0,14022	0,44461	0,00000	0,50000
R_p (%)	10,6			
R_{wp}	14,3			
R_{exp}	6,83			
χ^2	4,413			
S	2,01			
onde $S = R_{wp} / R_{exp}$				

Tabela 1: Parâmetros de estrutura cristalina para solução sólida sem a presença de ferro.

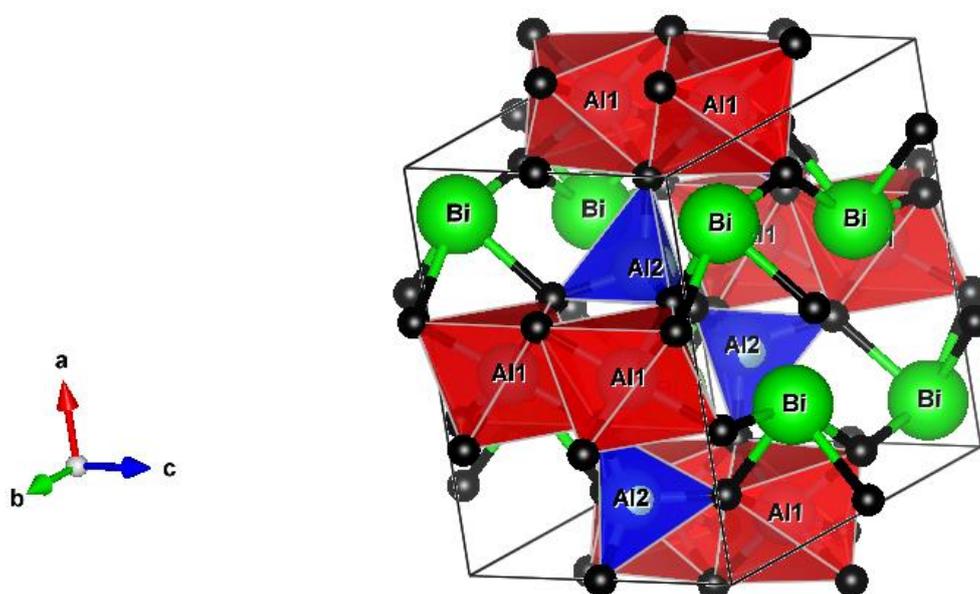


Figura 3: Representação da solução sólida $\text{Bi}_2\text{Al}_4\text{O}_9$, com os sítios octaédricos na cor vermelha e os sítios tetraédricos na cor azul.

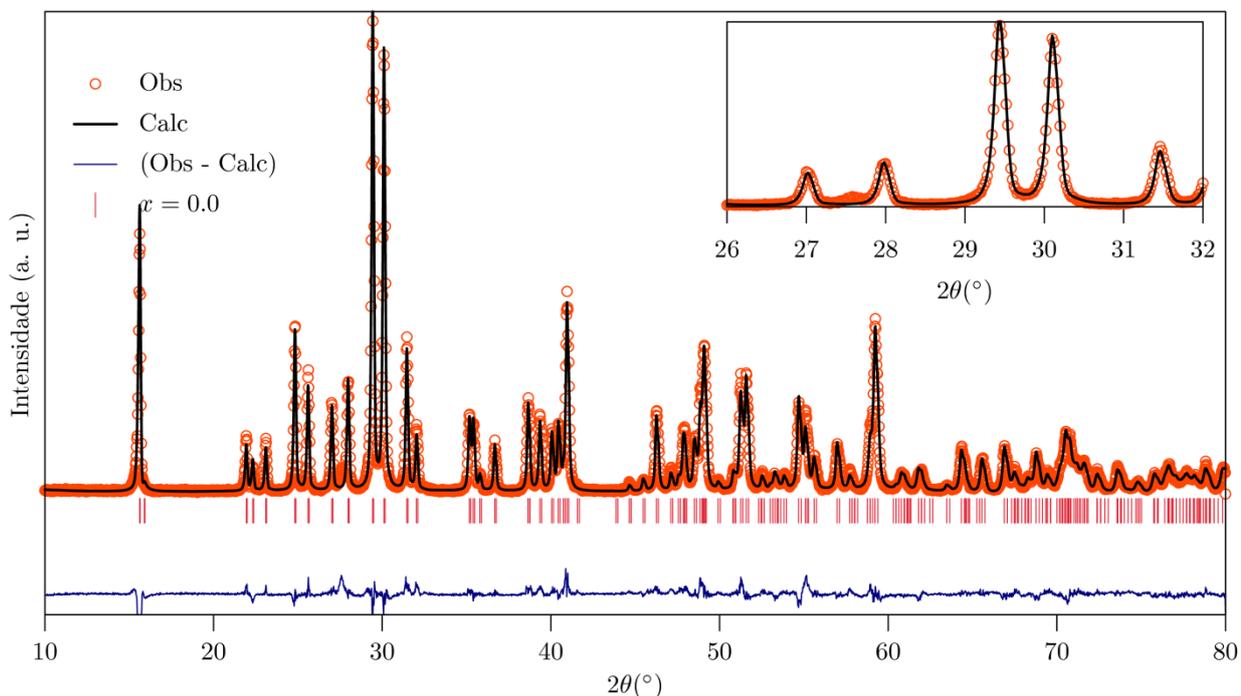


Figura 4: : Refinamento Rietveld do difratograma para a solução sólida $\text{Bi}_2(\text{Al}_{1-x})_4\text{O}_9$, com $x = 0,0$.

Formula Empírica	$\text{Bi}_2(\text{Fe}_{0,1}\text{Al}_{0,9})_4\text{O}_9$			
Sistema Cristalino	Ortorrômbico			
Grupo espacial	<i>Pbam</i> nº 55			
Parâmetros de rede				
a (Å)	7,74 (+/- 0,12 E-03)			
b (Å)	8,14 (+/- 0,36 E-02)			
c (Å)	5,72 (+/- 0,79 E-03)			
V (Å) = a.b.c	361,1731			
Posições atômicas				
	X (Å)	Y(Å)	Z(Å)	OCC
Bi – 4g	0,17343	0,17278	0,00000	0,50000
Fe – 4f	0,50000	0,00000	0,24955	0,25002
Al – 4f	0,50000	0,00000	0,24955	0,24998
Fe – 4h	0,35163	0,34396	0,50000	0,24830
Al – 4h	0,35163	0,34396	0,50000	0,25170
O – 2b	0,00000	0,00000	0,50000	0,25000
O – 8i	0,37714	0,21073	0,26948	1,00000
O – 4h	0,13084	0,41091	0,50000	0,50000

O – 4g	0,17453 0,43841 0,00000 0,50000
R _p (%)	11,0
R _{wp}	14,3
R _{exp}	6,35
χ ²	4,14
S	2,25

Tabela 2: Parâmetros de estrutura cristalina para solução sólida Bi₂(Fe_xAl_{1-x})₄O₉ com x = 0,1.

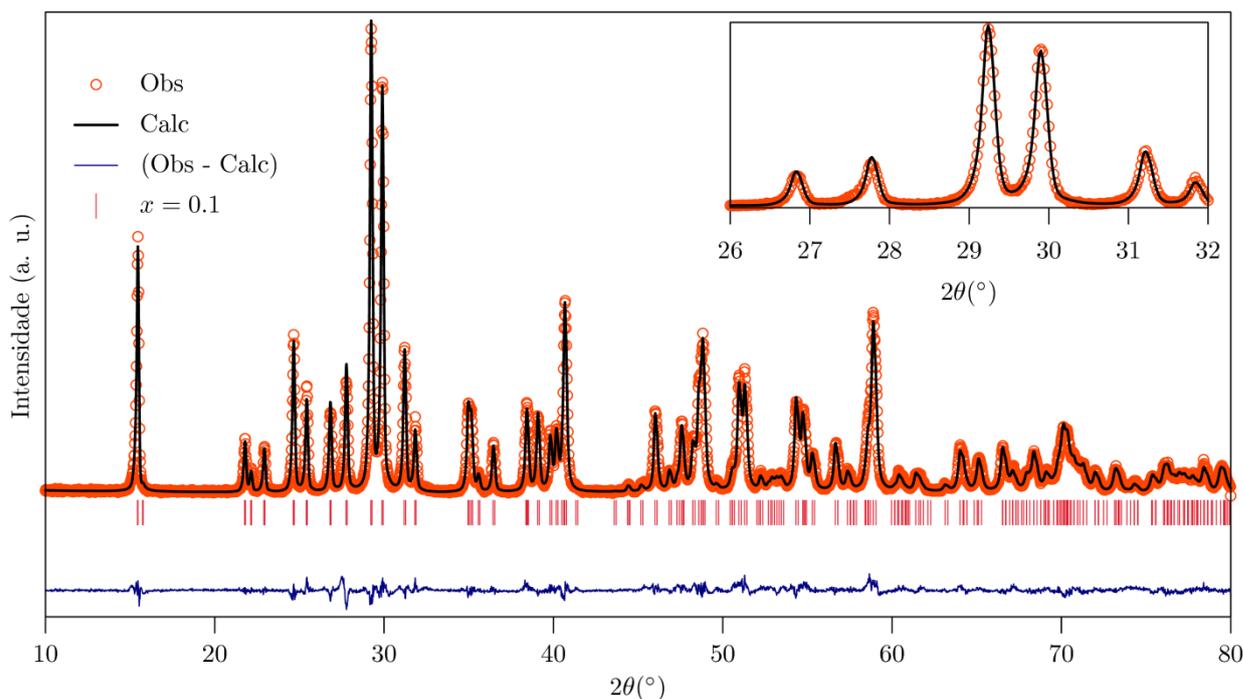


Figura 5: Refinamento Rietveld do difratograma para a solução sólida Bi₂(Fe_xAl_{1-x})₄O₉ com x= 0,1.

Formula Empírica	Bi₂(Fe_{0,2}Al_{0,8})₄O₉			
Sistema Cristalino	Ortorrômbico			
Grupo espacial	<i>Pbam</i> nº 55			
Parâmetros de rede				
a (Å)	7,76 (+/- 0,40 E-03)			
b (Å)	8,16 (+/- 0,46 E-02)			
c (Å)	5,74 (+/- 0,32 E-03)			
V (Å) = a.b.c	364,328			
Posições atômicas	X (Å)	Y(Å)	Z(Å)	OCC
Bi – 4g	0,17144	0,16795	0,00000	0,50000
Fe – 4f	0,50000	0,00000	0,26124	0,26349

Al – 4f	0,50000 0,00000 0,26124 0,23651
Fe – 4h	0,35894 0,34567 0,50000 0,25569
Al – 4h	0,35894 0,34567 0,50000 0,24431
O – 2b	0,00000 0,00000 0,50000 0,25000
O – 8i	0,38506 0,21320 0,25335 1,00000
O – 4h	0,14288 0,42036 0,50000 0,50000
O – 4g	0,16844 0,44094 0,00000 0,50000
R_p (%)	7,32
R_{wp}	11,2
R_{exp}	6,82
χ^2	5,3
S	1,64

Tabela 3: Parâmetros de estrutura cristalina para solução sólida $\text{Bi}_2(\text{Fe}_x\text{Al}_{1-x})_4\text{O}_9$ com $x = 0,2$.

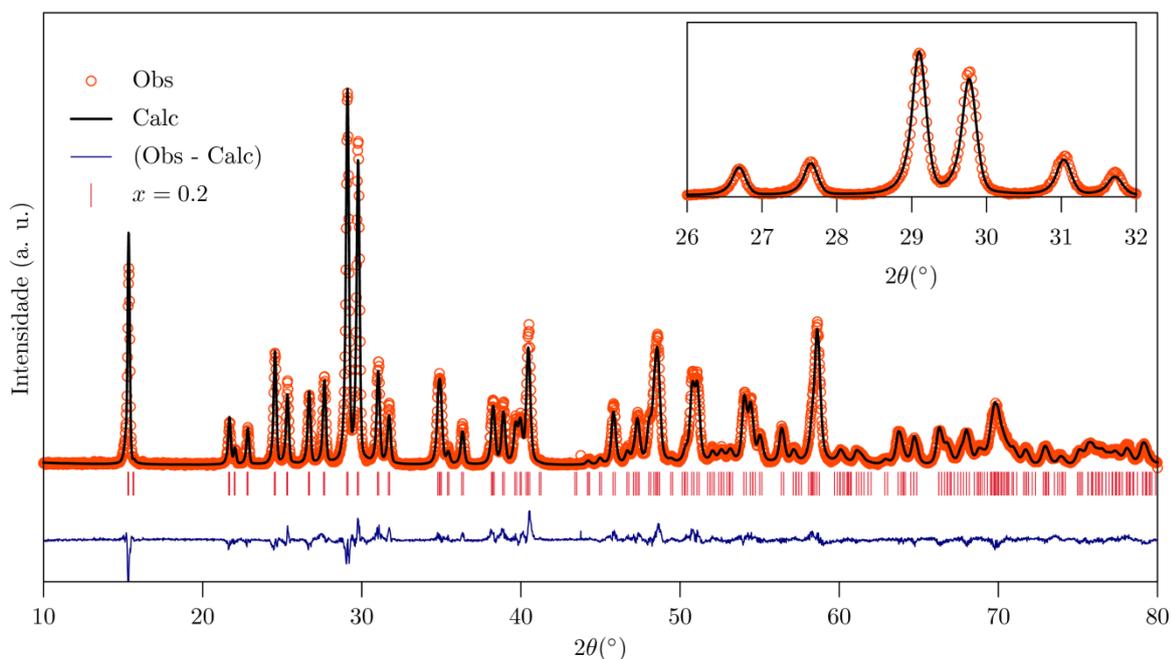


Figura 6: Refinamento Rietveld do difratograma para a solução sólida $\text{Bi}_2(\text{Fe}_x\text{Al}_{1-x})_4\text{O}_9$ com $x = 0,2$.

Formula Empírica	$\text{Bi}_2(\text{Fe}_{0,3}\text{Al}_{0,7})_4\text{O}_9$
Sistema Cristalino	Ortorrômbico
Grupo espacial	<i>Pbam</i> nº 55
Parâmetros de rede	
a (Å)	7,79 (+/- 0,58 E-03)
b (Å)	8,20 (+/- 0,66 E-02)
c (Å)	5,78 (+/- 0,44 E-03)

V (Å) = a.b.c	370,102			
Posições atômicas	X (Å)	Y(Å)	Z(Å)	OCC
Bi – 4g	0,17342	0,16922	0,00000	0,50000
Fe – 4f	0,50000	0,00000	0,27233	0,26380
Al – 4f	0,50000	0,00000	0,27233	0,23620
Fe – 4h	0,35637	0,34625	0,50000	0,24290
Al – 4h	0,35637	0,34567	0,50000	0,25710
O – 2b	0,00000	0,00000	0,50000	0,25000
O – 8i	0,37808	0,21953	0,27406	1,00000
O – 4h	0,13900	0,41644	0,50000	0,50000
O – 4g	0,15123	0,44787	0,00000	0,50000
R _p (%)	10,3			
R _{wp}	12,2			
R _{exp}	8,35			
χ^2	2,89			
S	1,46			

Tabela 3: Parâmetros de estrutura cristalina para solução sólida $\text{Bi}_2(\text{Fe}_x\text{Al}_{1-x})_4\text{O}_9$ com $x = 0,3$.

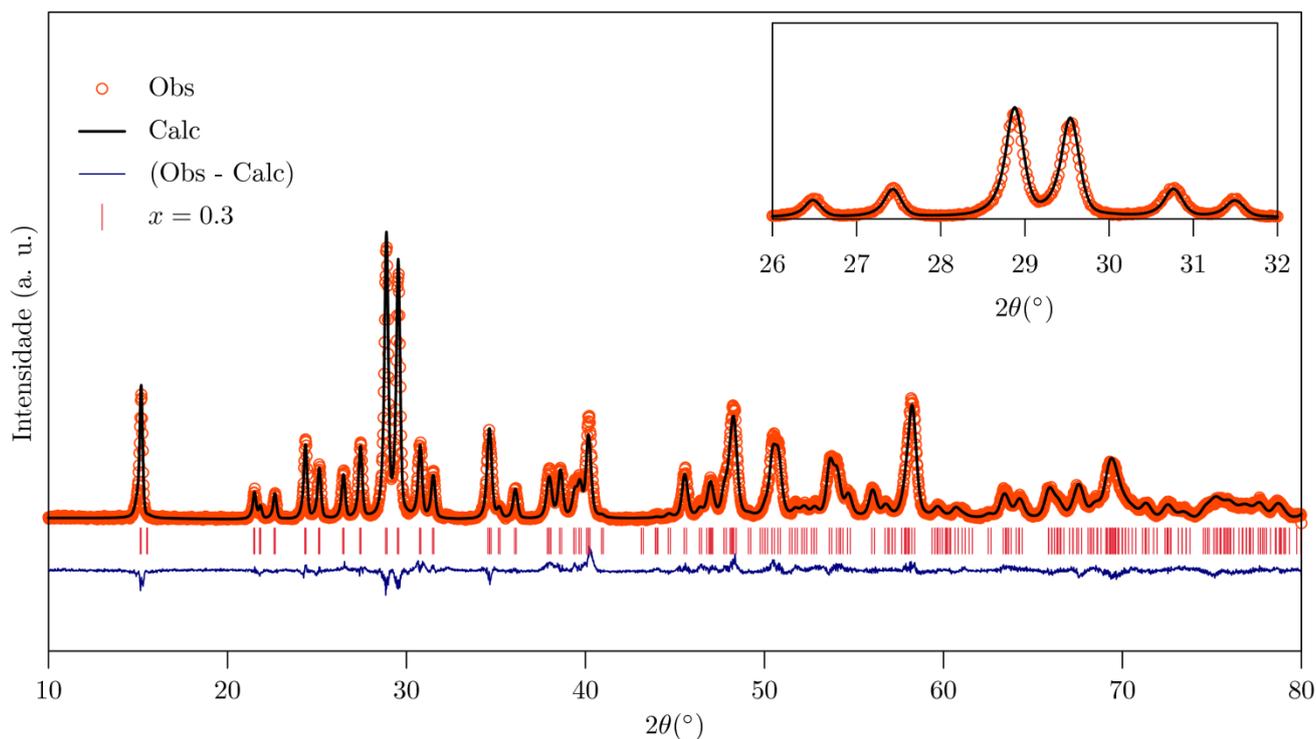


Figura 6: Refinamento Rietveld do difratograma para a solução sólida $\text{Bi}_2(\text{Fe}_x\text{Al}_{1-x})_4\text{O}_9$ com $x = 0,3$.

Formula Empírica	Bi₂(Fe_{0,8}Al_{0,2})₄O₉			
Sistema Cristalino	Ortorrômbico			
Grupo espacial	<i>Pbam</i> nº 55			
Parâmetros de rede				
a (Å)	7,93 (+/- 0,25 E-03)			
b (Å)	8,37 (+/- 0,28 E-02)			
c (Å)	5,94 (+/- 0,18 E-03)			
V (Å) = a.b.c	394,931			
Posições atômicas				
	X (Å)	Y(Å)	Z(Å)	OCC
Bi – 4g	0,17342	0,16922	0,00000	0,50000
Fe – 4f	0,50000	0,00000	0,26116	0,25521
Al – 4f	0,50000	0,00000	0,26116	0,24479
Fe – 4h	0,35706	0,34043	0,50000	0,26812
Al – 4h	0,35706	0,34043	0,50000	0,23188
O – 2b	0,00000	0,00000	0,50000	0,25000
O – 8i	0,36684	0,21799	0,25407	1,00000
O – 4h	0,13285	0,40137	0,50000	0,50000
O – 4g	0,15931	0,43146	0,00000	0,50000
R _p (%)	9,81			
R _{wp}	11,8			
R _{exp}	9,28			
χ ²	3,62			
S	1,27			

Tabela 4: Parâmetros de estrutura cristalina para solução sólida Bi₂(Fe_xAl_{1-x})₄O₉ com x = 0,8.

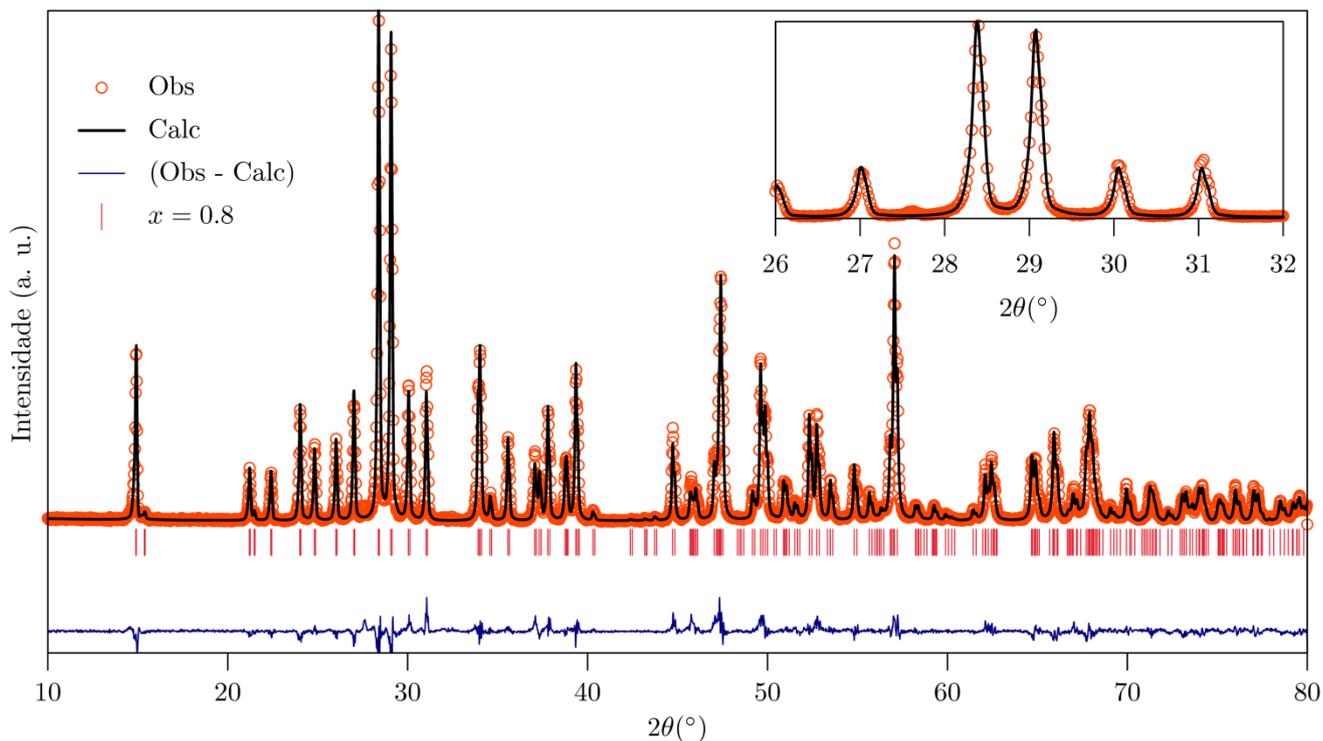


Figura 7: Refinamento Rietveld do difratograma para a solução sólida $\text{Bi}_2(\text{Fe}_x\text{Al}_{1-x})_4\text{O}_9$ com $x=0,8$.

Formula Empírica	$\text{Bi}_2(\text{Fe}_{0,9}\text{Al}_{0,1})_4\text{O}_9$			
Sistema Cristalino	Ortorrômbico			
Grupo espacial	<i>Pbam</i> nº 55			
Parâmetros de rede				
a (Å)	7,95 (+/- 0,25 E-03)			
b (Å)	8,40 (+/- 0,28 E-03)			
c (Å)	5,97 (+/- 0,18 E-03)			
V (Å) = a.b.c	399,505			
Posições atômicas				
	X (Å)	Y (Å)	Z (Å)	OCC
Bi – 4g	0,17342	0,16922	0,00000	0,50000
Fe – 4f	0,50000	0,00000	0,26378	0,25483
Al – 4f	0,50000	0,00000	0,26378	0,24514
Fe – 4h	0,35914	0,34219	0,50000	0,24862
Al – 4h	0,35914	0,34219	0,50000	0,25138
O – 2b	0,00000	0,00000	0,50000	0,25000
O – 8i	0,37398	0,21005	0,24959	1,00000
O – 4h	0,13336	0,36977	0,50000	0,50000

O – 4g	0,15824	0,43411	0,00000	0,50000
R_p (%)	9,89			
R_{wp}	12,1			
R_{exp}	6,34			
χ^2	4,28			
S	1,91			

Tabela 5: Parâmetros de estrutura cristalina para solução sólida $\text{Bi}_2(\text{Fe}_x\text{Al}_{1-x})_4\text{O}_9$ com $x = 0,9$.

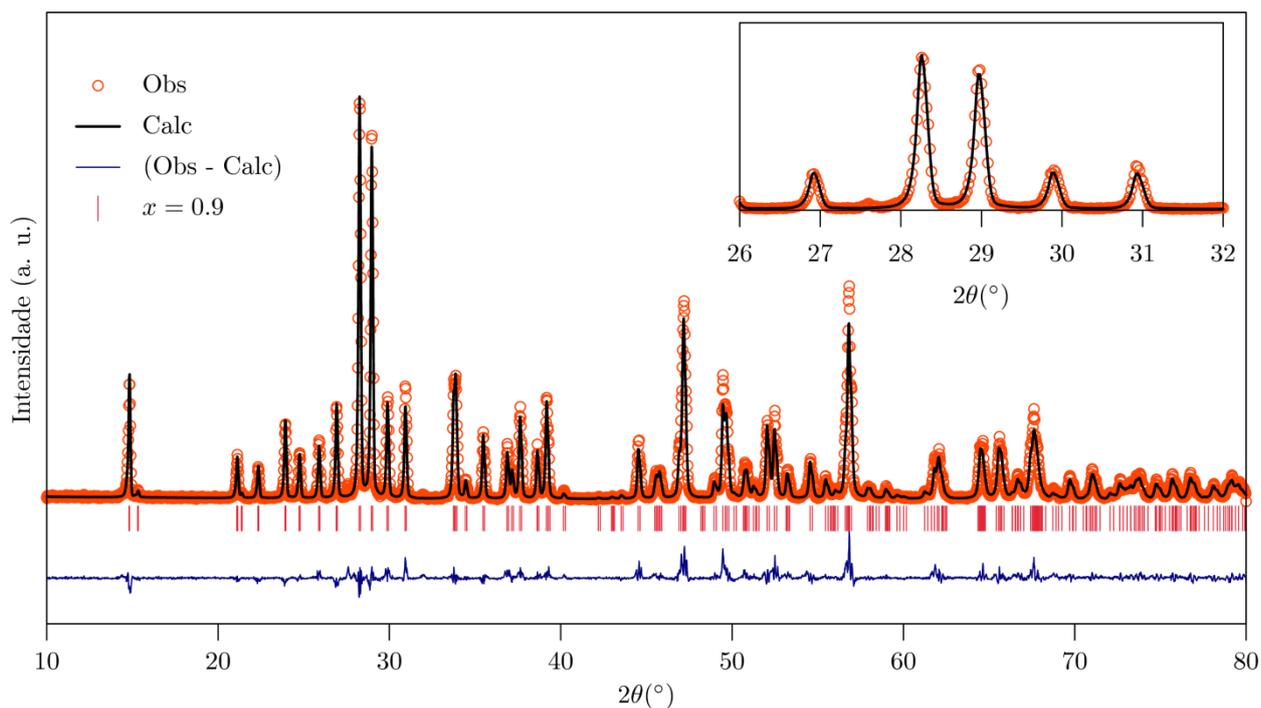


Figura 8: Refinamento Rietveld do difratograma para a solução sólida $\text{Bi}_2(\text{Fe}_x\text{Al}_{1-x})_4\text{O}_9$ com $x = 0,9$.

Formula Empírica	$\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$			
Sistema Cristalino	Ortorrômbico			
Grupo espacial	$Pbam$ n° 55			
Parâmetros de rede				
a (Å)	7,97 (+/- 0,26 E-03)			
b (Å)	8,44 (+/- 0,29 E-03)			
c (Å)	6,00 (+/- 0,19 E-03)			
V (Å) = a.b.c	404,6061			
Posições atômicas				
	x (Å)	y (Å)	z (Å)	OCC
Bi-4g	0,17596	0,17603	0,00000	0,50000
Fe-4f	0,50000	0,00000	0,26277	0,49829

Fe-4h	0,35710	0,34072	0,50000	0,49958
O-2b	0,00000	0,00000	0,50000	0,25000
O-8i	0,37349	0,21858	0,24421	1,00000
O-4h	0,13743	0,40286	0,50000	0,50000
O-4g	0,16788	0,44763	0,00000	0,50000
R_p (%)	10,9			
R_{wp}	13,7			
R_{exp}	7,71			
χ^2	3,162			
S	1,78			

Tabela 6: Parâmetros de estrutura cristalina para solução sólida sem a presença de alumínio.

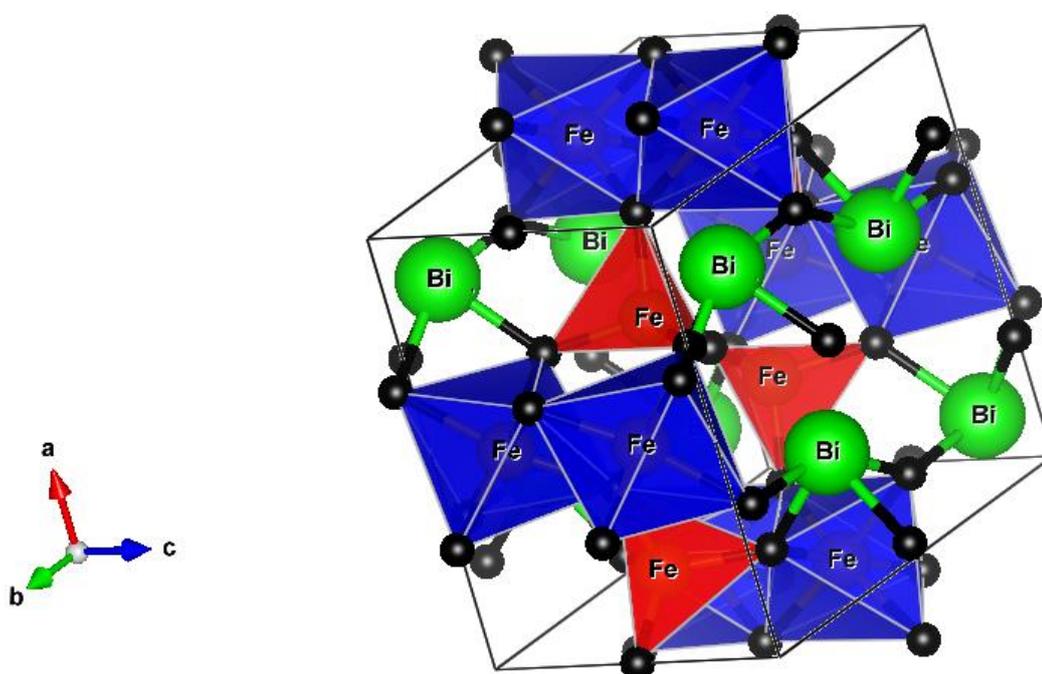


Figura 10: Representação da solução sólida $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$, com os sítios octaédricos na cor vermelha e os sítios tetraédricos na cor azul.