

**Departamento de Química
Universidade de Évora**

MESTRADO EM QUÍMICA ANALÍTICA

**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE COMPOSTOS COM
ESTRUTURA TIPO BROWNMILLERITE, $\text{Ca}_2\text{FeAl}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}_5$,
OBTIDOS POR AUTOCOMBUSTÃO**

Orientadora: Doutora Maria de Deus Corceiro de Carvalho
Co-orientadora: Doutora Maria Manuela Lopes Ribeiro Carrott

Jorge Humberto Fernandes Malveiro

Novembro 2006

Departamento de Química
Universidade de Évora

MESTRADO EM QUÍMICA ANALÍTICA

SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE COMPOSTOS COM
ESTRUTURA TIPO BROWNMILLERITE, $\text{Ca}_2\text{FeAl}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}_5$,
OBTIDOS POR AUTOCOMBUSTÃO

Orientadora: Doutora Maria de Deus Corceiro de Carvalho
Co-orientadora: Doutora Maria Manuela Lopes Ribeiro Carrott

Jorge Humberto Fernandes Malveiro

Novembro 2006

**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE COMPOSTOS COM ESTRUTURA TIPO
BROWNMILLERITE, $\text{Ca}_2\text{FeAl}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}_{5+\delta}$, OBTIDOS POR AUTOCOMBUSTÃO**

RESUMO

Este trabalho teve como principal objectivo a síntese de novos compostos com estrutura tipo brownmillerite, tendo em vista a obtenção de compostos com propriedades eléctricas adequadas à sua aplicação como materiais em células de combustível de óxido sólido.

Foram preparadas amostras de composição nominal $\text{Ca}_2\text{FeAl}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}_{5+\delta}$ ($x = 0, 0.05, 0.075$ e 0.1) por métodos de autocombustão, utilizando duas vias distintas: via citratos e via ureia. A caracterização estrutural das amostras foi realizada por difracção de raios-X de pós, recorrendo-se ao refinamento da estrutura pelo método de Rietveld. Os resultados obtidos evidenciam a obtenção de compostos com estrutura tipo brownmillerite, tendo ainda sido possível verificar um ligeiro aumento dos parâmetros da célula unitária, com a substituição de Al^{3+} .

A determinação da quantidade de Fe^{4+} em todas as amostras foi realizada recorrendo a titulações de retorno por sal de Mohr, tendo-se verificado a presença de Fe^{4+} nos compostos contendo Mg^{2+} , facto revelador da oxidação de algum Fe^{3+} , induzida pela substituição de Al^{3+} por Mg^{2+} .

O estudo da condutividade eléctrica, efectuado na gama de temperaturas de 298 a 873 K, revelou um comportamento do tipo semicondutor para todos os compostos preparados e uma melhoria da condutividade eléctrica pela substituição parcial de Al^{3+} por Mg^{2+} , facto justificado pela valência mista do ferro. De forma a complementar a análise de resultados, foi ainda efectuada uma caracterização morfológica por microscopia electrónica de varrimento, tendo-se verificado que, globalmente, as amostras são semelhantes, apresentando um tamanho de grão que varia entre 3 e 5 μm .

**SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF THE BROWNMILLERITE TYPE STRUCTURE
COMPOUNDS $\text{Ca}_2\text{FeAl}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}_{5+\delta}$ OBTAINED BY SELF-COMBUSTION METHOD**

ABSTRACT

The main objective of this work was to synthesise new compounds with the brownmillerite structure, aiming to obtain compounds with electric properties suitable to be used as materials in solid oxide fuel cells.

The samples with nominal composition $\text{Ca}_2\text{FeAl}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}_{5+\delta}$ ($x = 0, 0.05, 0.075$ and 0.1) were prepared by two self-combustion methods: citrate route and urea route. Structural characterization of the obtained samples was investigated by powder X-ray diffraction and refinement of the structure was made by the Rietveld method. The results indicated that all compounds have the brownmillerite type structure, and a small increase on the cell parameters was observed with Al^{3+} substitution.

The Fe^{4+} content was measured on all the samples by a Mohr salt titration technique and its presence was confirmed on the Mg^{2+} doped compounds, which indicate an induced oxidation of Fe^{3+} with the substitution.

Electrical resistance measurements were performed in the temperature range of 298 to 873 K, and indicated a semiconductor behaviour, with improvement of the electrical properties of the samples, with partial substitution of Al^{3+} by Mg^{2+} , certainly due to the iron mixed valence.

A morphological characterization of the pellets used in the electrical measurements was also made by scanning electronic microscopy. The images revealed very similar samples in terms of its morphological homogeneity, with regular grain size of about 3 to 5 μm .

AGRADECIMENTOS

À Professora Maria de Deus Carvalho desejo expressar os meus mais sinceros agradecimentos pela excelente orientação científica e pela disponibilidade incondicional que sempre manifestou com grande profissionalismo.

À Professora Maria Manuela Carrott pelos importantes ensinamentos transmitidos com grande zelo e profissionalismo, na parte curricular do presente mestrado e incondicional apoio e simpatia, sempre presentes.

À Doutora Tânia Ramos, os meus sinceros agradecimentos pelo apoio científico prestado e pela sua agradável companhia durante o trabalho experimental.

Ao Doutor Manuel Rosa Nunes agradeço o imprescindível apoio prestado nas medidas das resistências eléctricas das amostras, a sua simpatia e disponibilidade, sempre presentes.

Às Doutoras Isabel Pereira, Helena Mendonça, Estrela Jorge, Anabela Gomes e Olinda Monteiro, entre outros, pela enorme simpatia e apoio, durante a realização da tese.

Por fim quero endereçar um agradecimento muito especial à minha mulher, aos meus pais e aos meus filhos pelo seu carinho e pelo incondicional apoio que me deram na concretização do presente trabalho.

Jorge Humberto Fernandes Malveiro

ÍNDICE

Capítulo 1 – Introdução	1
1.1 - Introdução	2
1.2 - Óxidos com estrutura tipo brownmillerite	6
Capítulo 2 – Técnicas de caracterização utilizadas	11
2.1 - Introdução	12
2.2 – Difracção de raios-X de pós	13
2.2.1 – Fundamentos	13
2.2.2 – Procedimento experimental	17
2.3 – Método de Rietveld	20
2.4 – Doseamento da quantidade de Fe^{4+}	24
2.4.1 – Fundamentos	24
2.4.2 – Procedimento experimental	25
2.5 – Medidas de condutividade eléctrica	29
2.5.1 – Fundamentos	29
2.5.2 – Procedimento experimental	33
2.6 – Microscopia electrónica de varrimento	36
Capítulo 3 – Síntese do composto tipo brownmillerite $\text{Ca}_2\text{FeAlO}_5$	39
3.1 – Métodos de síntese utilizados	40
3.2 – Preparação do composto $\text{Ca}_2\text{FeAlO}_5$ por via cerâmica e por autocombustão	42
3.2.1 – Introdução	42
3.2.2 – Via cerâmica	44
3.2.3 – Autocombustão	45
3.2.3.1 – Via citratos	45
3.2.3.2 – Via ureia	49
3.3 – Análise da evolução das sínteses por DRX de pós	52
3.3.1 – Via cerâmica	52
3.3.2 – Via citratos	54

3.3.3 – Via ureia	55
3.4 – Doseamento da quantidade de Fe^{4+}	56
3.5 – Discussão de resultados e conclusões	57
Capítulo 4 – Síntese dos compostos da série $\text{Ca}_2\text{FeAl}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}_{5+\delta}$	59
4.1 – Preparação dos compostos $\text{Ca}_2\text{FeAl}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}_{5+\delta}$ ($x = 0.05, 0.075$ e 0.1)	
Por autocombustão	60
4.1.1 – Introdução	60
4.1.2 – Via citratos	61
4.1.3 – Via ureia	65
4.2 – Análise da evolução da síntese por difracção de raios-X de pós	68
4.2.1 – Via citratos	68
4.2.2 – Via ureia	72
4.3 – Doseamento da quantidade de Fe^{4+}	76
4.4 – Discussão de resultados e conclusões	78
Capítulo 5 – Caracterização estrutural das amostras obtidas	79
5.1 – Aquisição dos difractogramas dos compostos $\text{Ca}_2\text{FeAl}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}_{5+\delta}$ ($x = 0, 0.05, 0.075$ e 0.1) para o refinamento da estrutura pelo método de Rietveld	80
5.2 – Tratamento Chekcell	83
5.3 - Refinamento pelo método de Rietveld	84
5.3.1 – Análise da qualidade do refinamento	84
5.3.2 – Análise dos resultados obtidos pelo método de Rietveld	91
5.4 - Discussão de resultados e conclusões	98
Capítulo 6 – Estudo da condutividade eléctrica dos compostos	100
Capítulo 7 – Análise morfológica das pastilhas por SEM	111
Capítulo 8 – Discussão e conclusões finais	118

Capítulo 9 – Referências Bibliográficas	121
Anexo I - Massas dos reagentes utilizados nas sínteses	127
Anexo II - Listagens de picos e indexações	130
Anexo III – Resultados das medidas eléctricas	139

Capítulo 1

Introdução

1.1 - Introdução

A obtenção de novos materiais com propriedades adequadas à sua utilização em campos tão vastos como a sua aplicação em catálise, eléctrodos para sensores, membranas de separação de oxigénio, reactores de membrana catalítica, células de combustível de óxido sólido, SOFC (Solid Oxide Fuel Cells) [1], etc, tem sido um forte incentivo para o desenvolvimento de investigação na área da química do estado sólido.

A evolução das técnicas de caracterização estrutural de compostos tem permitido, principalmente nas últimas décadas, estudar com maior minúcia e rigor as propriedades estruturais de materiais cerâmicos, dos quais se destacam os óxidos com estrutura tipo perovskite (ABO_3), pela grande diversidade encontrada na sua aplicação. De facto, muitos têm sido os óxidos com estrutura tipo perovskite a serem estudados e utilizados como eléctrodos em SOFCs. Este tipo de célula de combustível é uma fonte geradora de energia limpa que se espera vir a ser amplamente utilizada no futuro, justificando-se, deste modo, a importância actual da investigação científica neste campo, nomeadamente com o objectivo de resolver alguns dos problemas ainda existentes para a sua implementação [2]. Apesar de se conhecer a tecnologia, a produção de células de combustível em grande escala não é ainda economicamente viável, havendo ainda um longo caminho a percorrer designadamente no que diz respeito ao aprimoramento da constituição química dos materiais a serem utilizados como eléctrodos. Dentro dos óxidos com estrutura perovskite, as ferrites do tipo $\text{AFeO}_{3-\delta}$ (A – catião de um metal alcalino-terroso) exibem substancial capacidade de transporte de oxigénio, apresentando, contudo, alguns problemas de estabilidade química. Outros compostos do sistema Sr-Fe-O e Sr-Mn-O constituem um importante e interessante objecto de estudo, devido à utilização tecnológica das suas capacidades eléctricas, magnéticas e catalíticas [3]. São disso exemplo a ferrite $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ que tem sido estudada para aplicação em ímãs permanentes, dispositivos de microondas e em meios de gravação magnética perpendicular. Estas ferrites são também frequentemente dopadas com iões metálicos com o objectivo de melhorar as suas propriedades eléctricas e magnéticas [4].

Com vista à obtenção de materiais estáveis e com propriedades de condução mista, (iónica e electrónica) muito trabalho de investigação tem sido desenvolvido ultimamente na área da preparação de novos materiais com estrutura perovskite ou relacionada, sendo imperioso compreender os mecanismos da condução mista e desenvolver meios que permitam controlá-los, de forma a ser possível “construir” novos materiais. Estes são alguns dos mais importantes desígnios da actual investigação em química do estado sólido, e onde se insere o trabalho aqui apresentado.

A estrutura tipo brownmillerite pode ser considerada derivada da estrutura perovskite, tendo sido este tipo de compostos muito estudados nos últimos anos, especialmente após a descoberta do efeito magnetoresistivo em manganites [5], o que estimulou o estudo em óxidos semelhantes. A fase com estrutura tipo brownmillerite $\text{SrCaMnGaO}_{5.04}$, é disso exemplo [6] assim como materiais termoeléctricos tais como compostos com camadas alternadas de óxidos de cobalto [7]. Estes têm a capacidade de converter calor em electricidade e vice-versa, despertando, por isso, um renovado interesse, tendo em vista a sua utilização em tecnologias promissoras para a conversão energética, amiga do ambiente.

Compostos com a estrutura tipo brownmillerite, $\text{Ca}_2\text{FeAlO}_5$, têm sido razoavelmente estudados, principalmente desde a década de 1960. Pobell *et al*, em 1965 [8] e Smith *et al*, em 1962 [9], estudaram as alterações estruturais resultantes da substituição de Fe^{3+} por Al^{3+} . Em 1971, estudou-se a estrutura da brownmillerite, $\text{Ca}_2\text{FeAlO}_5$ [10], recorrendo à técnica de difracção de raios-X (DRX) de monocristal e, em 1995, foram estudadas as propriedades estruturais de compostos da série $\text{Ca}_2\text{Fe}_{2-x}\text{Al}_x\text{O}_5$ ($x = 0.00, 0.50, 0.66, 1.00$ e 1.34) por DRX de pós, em amostras preparadas pela tradicional via cerâmica [11]. Posteriormente, em 2001, Jupe *et al* [12] estudaram a ocupação cationica dos lugares de coordenação tetraédrica e octaédrica na brownmillerite ($\text{Ca}_2\text{FeAlO}_5$), obtida pela via sólida, por difracção de neutrões e por DRX usando radiação de sincrotrão. Kharton *et al* [13] apresentaram, em 2003, um trabalho no qual o composto $\text{Ca}_2\text{FeAlO}_5$ foi sintetizado por uma via húmida/combustão com adição de glicina, a sua estrutura estudada por DRX de pós e ainda uma análise morfológica por microscopia electrónica de varrimento (SEM), complementada com espectroscopia dispersiva de energias (EDS) e as suas

propriedades eléctricas estudadas, na gama de temperaturas entre 1123 e 1273 K. O estudo por espectroscopia de Mössbauer desta amostra [14] revelou que a incorporação de oxigénio não estequiométrico é acompanhada da oxidação de algum Fe^{3+} a Fe^{4+} , localizado em posições de coordenação octaédrica.

Outros compostos com estrutura tipo brownmillerite com diferentes composições têm sido estudados nos últimos anos, tais como os da série $\text{Ca}_2\text{Fe}_{2-x}\text{Al}_x\text{O}_5$ ($0.00 < x < 1.34$) por DRX de monocristal a 298 K e DRX de pós a elevadas temperaturas ($298 \text{ K} \leq T \leq 1273 \text{ K}$) [15].

Até à presente data, não existem estudos publicados sobre composições do tipo $\text{Ca}_2\text{FeAl}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}_{5+\delta}$, embora Jupe *et al* [12] tenham estudado compostos muito semelhantes mas com pequenas dopagens simultâneas de Mg e Si como substituintes do Al e Fe ($\text{Ca}_2\text{Fe}_{0.95}\text{Al}_{0.95}\text{Mg}_{0.05}\text{Si}_{0.05}\text{O}_5$).

Os objectivos do presente trabalho prendem-se com a síntese e caracterização de compostos, com estrutura tipo brownmillerite, $\text{Ca}_2\text{FeAl}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}_{5+\delta}$, ($x = 0.00, 0.05, 0.075$ e 0.1), tendo a substituição parcial de alumínio (Al^{3+}) por magnésio (Mg^{2+}) o objectivo de induzir a oxidação de Fe^{3+} a Fe^{4+} . Deste modo, pretende-se obter compostos com propriedades eléctricas adequadas à sua utilização como materiais em células de combustível de óxido sólido.

Este trabalho enquadra-se no trabalho de investigação desenvolvido actualmente no âmbito dum projecto de investigação financiado pela FCT em curso (POCI/QUI/58915/2004), no grupo de “Síntese e Electroquímica de Sólidos” do “Centro de Ciências Moleculares e Materiais” (CCMM).

Neste trabalho, as amostras foram preparadas por uma via húmida, tendo-se recorrido ao método da autocombustão e utilizado, como combustível, dois compostos diferentes: ácido cítrico e ureia; as vias de síntese são, por isso, designadas de via citratos e via ureia, respectivamente.

As técnicas de caracterização utilizadas foram a DRX de pós, medidas de condutividade eléctrica total, titulação de retorno para doseamento de Fe^{4+} e SEM, para caracterização da morfologia dos pós e pastilhas utilizadas nas medidas de condutividade eléctrica. A DRX foi ainda sistematicamente utilizada para acompanhar a evolução das sínteses, sempre que se submetia uma amostra a aquecimento. Após a obtenção do composto final, efectuaram-se aquisições mais prolongadas, para caracterização estrutural pelo método de Rietveld.

No ponto dois do presente capítulo, é apresentada a estrutura do composto com fórmula química $\text{Ca}_2\text{FeAlO}_5$.

No segundo capítulo, são apresentadas as técnicas de caracterização utilizadas, com uma breve descrição de cada uma delas, assim como o procedimento experimental adoptado ao longo deste trabalho.

No terceiro e quarto capítulos, são descritos os métodos de síntese utilizados relativamente aos compostos $\text{Ca}_2\text{FeAlO}_5$ e $\text{Ca}_2\text{FeAl}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}_{5+\delta}$ ($x = 0.05, 0.075$ e 0.1) respectivamente, sendo ainda apresentado um estudo da evolução da síntese e a determinação do teor em Fe^{4+} nos compostos preparados.

No quinto capítulo serão apresentados e discutidos os resultados obtidos após o refinamento da estrutura dos compostos pelo método de Rietveld.

No sexto capítulo serão apresentados os resultados das medidas de condutividade eléctrica dos compostos $\text{Ca}_2\text{FeAl}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}_{5+\delta}$, com $x = 0, 0.05, 0.075$ e 0.1 , preparados pelos diferentes métodos de síntese, e no sétimo capítulo serão apresentados os resultados da caracterização morfológica realizada por microscopia electrónica de varrimento das pastilhas utilizadas nas medidas de condutividade eléctrica.

Finalmente, o capítulo oito será dedicado a uma análise mais abrangente de todo o trabalho realizado sendo igualmente apresentadas as conclusões finais.

1.2 - Óxidos com estrutura tipo brownmillerite

O composto $\text{Ca}_2\text{FeAlO}_5$ foi preparado pela primeira vez em 1932 por Dr. Lorin Thomas Brownmiller, razão pela qual se passou a chamar a este composto, sintetizado artificialmente ou ao mineral natural, brownmillerite. Todos os compostos do tipo $\text{A}_2\text{BB}'\text{O}_5$ que apresentem a mesma estrutura designam-se como compostos tipo brownmillerite. A estrutura cristalina da brownmillerite, $\text{Ca}_2\text{FeAlO}_5$ é ortorrômbica, pertencente ao grupo espacial *Ibm2*, nº 46 [10, 13, 16] podendo ser descrita por camadas bidimensionais alternadas de octaedros BO_6 e tetraedros $\text{B}'\text{O}_4$, partilhando oxigénios axiais (*vide* figura 1.1 (a)). Pode também ser descrita como estrutura de uma perovskite, deficitária em oxigénio. O modelo estrutural pode ser obtido a partir da estrutura da perovskite, removendo um terço de iões O^{2-} em camadas alternadas de octaedros [16] (*vide* figura 1.1 (b)). Esta alteração é acompanhada de uma distorção da estrutura, com compressão da camada de tetraedros e acentuado basculamento dos octaedros e tetraedros que naturalmente ocorre pela alternância das coordenações entre sucessivas camadas. O tipo de catiões que ocupam tanto os lugares octaédricos, como os tetraédricos, influencia também as distorções de estrutura referidas. A dimensão da célula unitária de compostos com a estrutura tipo brownmillerite, relaciona-se com a da perovskite por: $a \approx \sqrt{2}a_p$, $b \approx 4a_p$ e $c \approx \sqrt{2}a_p$ [5], sendo *a*, *b* e *c*, os parâmetros da célula unitária e a_p , o parâmetro de malha ideal da perovskite.

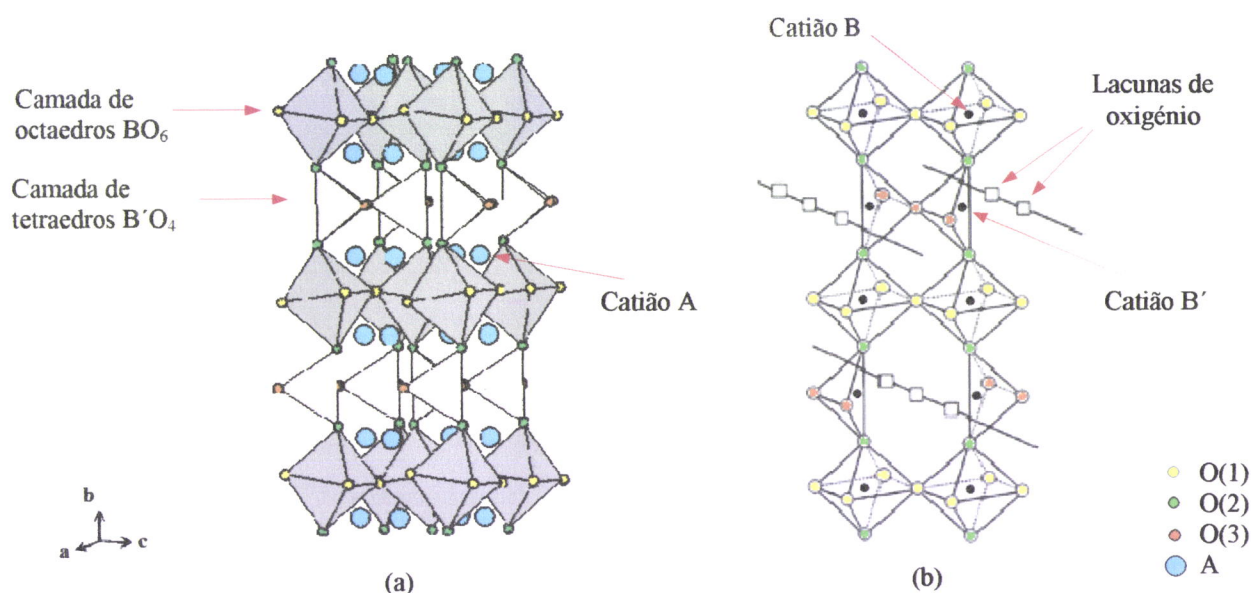


Figura 1.1 – Estrutura cristalina da brownmillerite, $\text{A}_2\text{BB}'\text{O}_5$ com simetria espacial *Ibm2*, com (a) representação das camadas de tetraedros e octaedros e onde o catião A ocupa os interstícios entre sucessivas camadas e (b) evidenciando os lugares vazios de O^{2-} (quadrados a preto) que formam canais ordenados. ((b) adaptado de [17])

Os cátions Fe^{3+} e Al^{3+} no composto $\text{Ca}_2\text{FeAlO}_5$, distribuem-se pelos lugares B e B', respectivamente, com coordenação octaédrica e tetraédrica. Estudos realizados [10, 13, 14] revelam que os lugares com coordenação octaédrica são maioritariamente ocupados pelos cátions maiores, Fe^{3+} , e os lugares tetraédricos são-no pelos cátions Al^{3+} . Distribuição inversa é verificada na ocupação dos lugares tetraédricos. As lacunas de oxigénio na camada de tetraedros têm uma ordenação definida, tal como toda a estrutura da brownmillerite. Os resultados obtidos por diferentes autores indicaram uma proporção de 80:20 [13], 76:24 [10] e 75:25 [14] na referida ocupação de lugares octaédricos e tetraédricos.

Na simetria *Ibm2*, os iões de oxigénio, O^{2-} , estão localizados em três tipos de posições cristalográficas distintas: O(1) no plano equatorial dos octaedros, O(2) nas respectivas posições axiais e O(3), os oxigénios dos tetraedros, não partilhados com os octaedros [18, 19] (*vide* figura 1.2).

Os iões Ca^{2+} ocupam, no composto $\text{Ca}_2\text{FeAlO}_5$, os interstícios entre as sucessivas camadas de tetraedros e octaedros, estando rodeados por iões O^{2-} , de modo a formar um poliedro irregular com distâncias Ca-O que oscilam entre 2.313 e 2.560 Å, ao que corresponde um valor médio de 2.461 Å [10].

Em compostos com a estrutura da brownmillerite e em resultado da formação de lacunas de oxigénio e consequente reajuste das posições dos átomos na estrutura do composto, o número de coordenação dos cátions A, localizados entre camadas de tetraedros e octaedros, diminui de 12 (estrutura da perovskite) para 8+2 (esta notação significa que duas das dez ligações que o cátion A forma são substancialmente mais compridas que as restantes) [5].

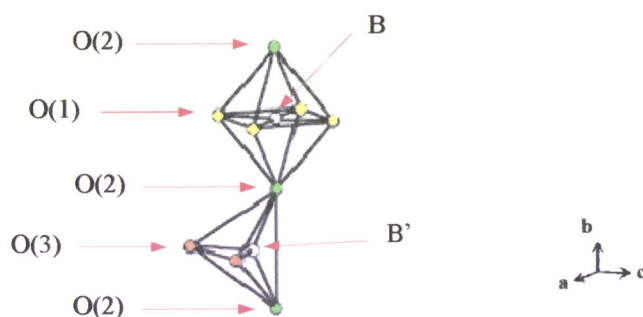


Figura 1.2 – Representação de um octaedro e de um tetraedro, partilhando um O^{2-} axial. Os vértices são iões O^{2-} . (Adaptado de [5])

Os tetraedros, $B'O_4$, nas respectivas camadas, ligam-se uns aos outros partilhando vértices, de forma a constituírem longas cadeias paralelas ao eixo a [5] (*vide* figura 1.3). Estas cadeias podem assumir duas configurações: esquerda (E) e direita (D) que são a imagem uma da outra num espelho plano [20, 3] (*vide* figura 1.4) e são energeticamente equivalentes, com probabilidades de formação semelhantes. O composto com a fórmula química Ca_2FeAlO_5 apresenta apenas uma daquelas configurações em toda a sua estrutura [5], pelo que pertence ao grupo espacial $Ibm2$.

Dependendo da composição em catiões metálicos e da temperatura, a maioria dos compostos com estrutura brownmillerite podem cristalizar nos grupos espaciais $Ibm2$ (nº 46), $Pmna$ (nº 62) ou $Imma$ (nº 74) [16, 5]. O grupo espacial adoptado depende da sequência das cadeias E e D nas camadas de tetraedros [20]. Assim, se ocorre uma distribuição aleatória das cadeias E e D, a estrutura pertence ao grupo espacial $Imma$; se está presente apenas um tipo de cadeia, dá origem a uma estrutura pertencente ao grupo de simetria $Ibm2$; se o tipo de cadeia alterna entre camadas sucessivas de tetraedros, então o grupo espacial a que pertence é o $Pmna$ [5].

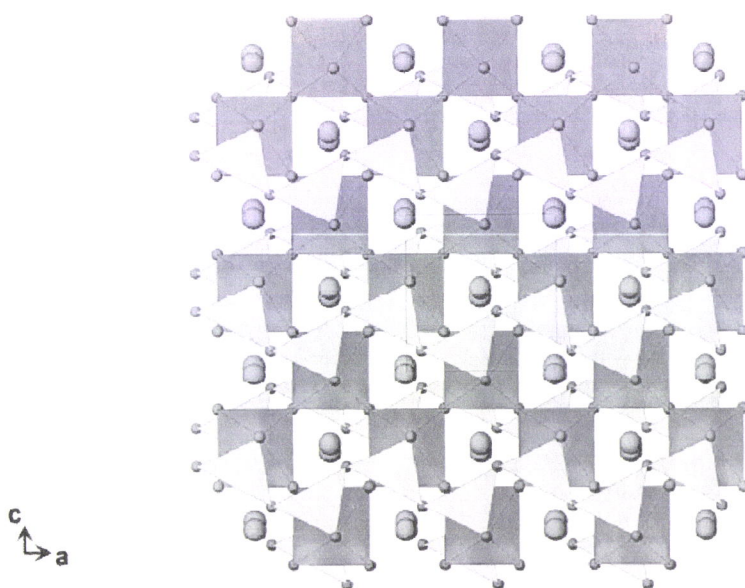


Figura 1.3 – Projecção da estrutura do tipo brownmillerite num plano paralelo a $(0\ 1\ 0)$. As esferas maiores, nos interstícios representam os íons Ca^{2+} e as esferas menores, os íons O^{2-} . Os tetraedros estão representados a sombreado claro e os octaedros a sombreado escuro. (Adaptado de [21])

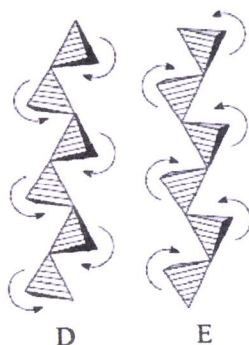


Figura 1.4 – Representação dos dois tipos de cadeias de tetraedros na estrutura do tipo brownmillerite. (Adaptado de [5])

Em trabalhos já publicados [16] verificou-se que, por difracção de raios-X e de neutrões, compostos do tipo $\text{Ca}_2\text{Fe}_{2-x}\text{Al}_x\text{O}_5$ mantêm a estrutura da brownmillerite para $0 < x < 1.36$, com o alumínio a ocupar preferencialmente as posições tetraédricas até $x = 0.50$, sendo que para $0 < x < 0.56$ os compostos cristalizam no grupo espacial $Pnma$ enquanto que compostos da mesma série com $x > 0.56$ apresentam uma simetria dada pelo grupo espacial $Ibm2$ [15].

Uma característica comum a compostos com estrutura brownmillerite contendo catiões de metais de transição é o alongamento das ligações axiais B-O nos octaedros BO_6 , relativamente às respectivas quatro ligações equatoriais. Esta distorção deve-se à alternância entre tetraedros e octaedros que partilham oxigénios ao longo do eixo b . Assim, o comprimento médio da ligação B'-O é mais curto que o da ligação B-O, devido ao menor número de coordenação do catião central nos tetraedros, conseqüentemente, o encurtamento das ligações axiais B'-O(2) terá que ser compensado pelo estiramento das ligações axiais B-O(2) nos octaedros. Assim, esta distorção axial dos octaedros largamente verificada nos compostos portadores de catiões que manifestem o efeito Jahn-Teller, como seja o catião Cu^{2+} , é também verificada neste tipo de compostos com catiões como o Fe^{3+} (com configuração d^5) que não manifesta efeito Jahn-Teller [5]. O comprimento da ligação B-O(2) nos octaedros depende essencialmente do estado de oxidação do catião B.

Em suma, poder-se-á afirmar que iões pequenos como Al^{3+} ($r_{\text{tet}} = 0.39 \text{ \AA}$, $r_{\text{oct}} = 0.535 \text{ \AA}$) [22], com muito maior tendência para se ligarem em coordenação tetraédrica, determinam a construção da estrutura da brownmillerite em detrimento da estrutura perovskite. De facto, a valência dos catiões, por vezes com estados de oxidação pouco habituais, assim como o seu tamanho, são determinantes na formação da coordenação tetraédrica a iões O^{2-} em detrimento da octaédrica o que impõe a saída de alguns daqueles aniões com o consequente surgimento de lacunas de oxigénio. A possibilidade de combinação de metais com diversos números de oxidação em estruturas com maior ou menor quantidade de lacunas de oxigénio confere a este tipo de materiais propriedades físicas muito variadas, naturalmente relacionadas com a especificidade das suas estruturas, e que nos últimos anos têm sido alvo de crescente interesse científico.

Diferentes compostos com a estrutura da brownmillerite ($\text{Ca}_2\text{FeAlO}_5$) têm sido alvo de especial interesse no âmbito da condução mista (condutores mistos iónicos e electrónicos) (MIEC), uma vez que a existência de lacunas ordenadas de oxigénio nas camadas de tetraedros, poderão funcionar como caminhos de difusão unidimensional de iões de oxigénio [13]. Alguns estudos demonstraram que apenas a elevadas temperaturas, a eliminação de algum oxigénio a par da desordem de lugares vazios daquele tipo de aniões gerada pelo aquecimento, seria indutora de uma melhor condutividade iónica. Neste tipo de óxidos, os catiões multivalentes na sua composição, asseguram uma elevada condutividade electrónica. A escolha daqueles catiões é no entanto condicionada pela estabilidade do composto final e pelas suas propriedades termomecânicas. Terá, por isso, que se encontrar um balanço entre uma boa condutividade eléctrica e a estabilidade mecânica dos materiais [1].

Capítulo 2

Técnicas de caracterização utilizadas

2.1 - Introdução

Para se conhecer melhor as propriedades de um material, é necessário recorrer a um conjunto de técnicas de caracterização, que permitam obter o máximo de informação, tendo também em vista a aplicação que se pretende dar ao material. As técnicas escolhidas devem ser complementares, de forma a conseguir-se uma informação rica, rigorosa e reprodutível.

As técnicas de caracterização utilizadas no presente trabalho foram a difracção de raios-X de pós para caracterização estrutural, tendo-se recorrido ao método de Rietveld para refinamento da estrutura. As amostras preparadas foram ainda analisadas por titulação de retorno com solução de Mohr para o doseamento de Fe^{4+} . Finalmente, as suas propriedades eléctricas foram estudadas por medidas de resistência eléctrica na gama de temperaturas 298 a 873 K, tendo-se ainda obtido imagens por microscopia electrónica de varrimento, para observação das características morfológicas das pastilhas usadas nas medidas eléctricas. A DRX foi igualmente utilizada para acompanhar a evolução das sínteses, sempre que se submeteu uma amostra a aquecimento.

2.2 – Difracção de raios-X de pós

2.2.1 – Fundamentos

A difracção de raios-X de pós, é uma técnica muito utilizada na caracterização estrutural de compostos cristalinos. Baseia-se na análise da radiação difractada, quando esta incide num material sólido cristalino. Nesta técnica, e apesar da radiação X interagir com a matéria de diferentes modos, nomeadamente ionizando camadas internas de átomos ou iões, com consequências conhecidas, como a fluorescência ou produção de electrões Auger, apenas a radiação difractada é analisada. Cada material cristalino origina uma matriz característica (difractograma) que constitui a sua “impressão digital”. Os principais factores que determinam o aspecto dos difractogramas obtidos são:

- cristalinidade do composto;
- grau de simetria da estrutura;
- dimensão e forma da célula unitária;
- número atómico e posição dos vários elementos na célula unitária.

Com a técnica de DRX de pós pode-se obter um leque de informações muito importantes acerca de um composto sólido, essencialmente de natureza estrutural global de todo o cristal e não local. Esta técnica baseia-se no carácter repetitivo das estruturas tridimensionais cristalinas em que a unidade que se repete é a célula unitária, cujos parâmetros podem ser determinados. Dá-nos, por isso, uma informação média da estrutura, na qual o conhecimento de defeitos pontuais, presença de uma ou outra impureza e variações subtis, pode ser perdido. Uma análise por DRX permite ainda, por exemplo, inferir se o material é cristalino, semicristalino ou amorfo, pela observação da intensidade do fundo (*background*) e pela intensidade da radiação difractada.

Os raios-X monocromáticos usados em DRX são gerados pelo bombardeamento de electrões num alvo, produzidos por um filamento de tungsténio e acelerados por uma diferença de potencial. O material do ânodo utilizado é frequentemente o cobre; o

conjunto designa-se por tubo de raios-X, sendo necessário ser arrefecido. De facto, em resultado da colisão com o ânodo, apenas uma fracção dos electrões geram ionização da camada K, produzindo os restantes calor. Ocorre então o fenómeno da fluorescência, com a ocupação dos electrões das camadas superiores, dos lugares que vão ficando livres. Simultaneamente dá-se a emissão de radiação característica onde se inclui a emissão de raios-X (a radiação usada em DRX é a K_{α}). É desejável a produção de uma radiação monocromática e não um espectro contínuo (*bremssstrahlung*), sendo por isso, necessário filtrar a radiação indesejada. O número atómico do elemento do filtro deve ser 1 ou 2 unidades inferior ao do alvo, na ausência de monocromador. Para a ampola de cobre é geralmente utilizado um filtro de níquel [23]. Contudo, dada a semelhança energética entre as radiações $K_{\alpha 1}$ e $K_{\alpha 2}$ (libertadas em resultado da transição electrónica duma orbital 2p para a 1s), não é possível separá-las e filtrá-las. Para valores de 2θ baixos, não é possível distinguir, num difractograma, os picos resultantes da difracção por uma ou por outra. Para valores de ângulo de difracção mais elevados, começam a distinguir-se, sendo que a região de transição gera, por vezes alguns problemas de atribuição dos picos em resultado de sobreposições parciais.

A preparação da amostra deverá ser efectuada com cuidados especiais, sendo necessário dividi-la finamente em pequenos cristais (amostra policristalina) e colocá-la num porta-amostras de alumínio com algum cuidado. A pulverização tem como finalidade a distribuição dos cristais de forma aleatória em todas as direcções e evitar-se, deste modo orientações preferenciais.

Os cristais são capazes de difractar radiação que tenha comprimento de onda similar à separação interatómica (cerca de 1 Å). Alguns dos raios-X são reflectidos num plano que contém um determinado padrão de átomos ou iões, com um ângulo de reflexão (θ) igual ao ângulo de incidência, mas a restante é transmitida para ser reflectida pelos planos seguintes (*vide* figura 2.1). A cada plano, é atribuído, em função da sua orientação no espaço, um conjunto de índices de Miller ($h\ k\ l$), que o identificam.

A figura 2.1 representa esquematicamente a reflexão de raios-X monocromáticos em dois planos equivalentes de átomos, num sólido cristalino, sendo (a) a radiação que é

reflectida no plano 2, (b), a radiação que é reflectida no plano 1, d , a distância interplanar, θ o ângulo da radiação incidente e simultaneamente o ângulo da radiação reflectida, e x , metade da distância adicional que a radiação reflectida (a) terá que percorrer relativamente à radiação reflectida (b).

Num triângulo rectângulo, o seno de um ângulo agudo (na figura 2.1, representado por θ), é igual ao quociente entre o cateto oposto (x) e a hipotenusa (d):

$$\text{sen}\theta = x/d \quad (2.1)$$

resolvendo em ordem a x , obtém-se

$$x = d \text{ sen}\theta \quad (2.2)$$

A distância adicional que a radiação (a) terá que percorrer, relativamente à radiação (b), $2x$, é dado por:

$$2x = 2d \text{ sen}\theta \quad (2.3)$$

Para que ocorra interferência construtiva entre as duas radiações esta distância adicional, $2x$, terá que ser múltipla do seu comprimento de onda:

$$2x = n \lambda \quad (2.4)$$

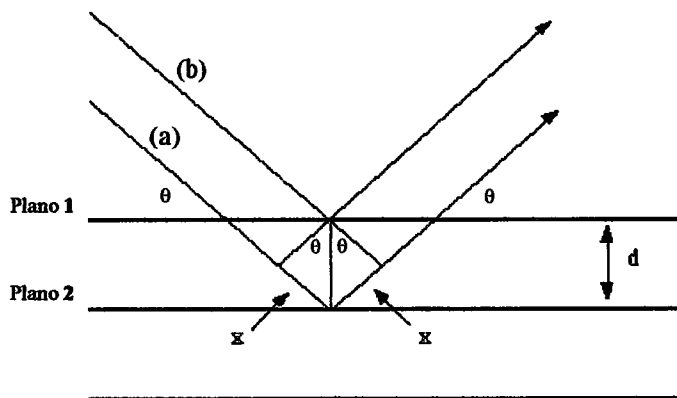


Figura 2.1 – Reflexão de raios-X monocromáticos em dois planos equivalentes de átomos num sólido. (Adaptado de [24])

Igualando as expressões (2.3) e (2.4), obtém-se a equação de Bragg:

$$n \lambda = 2d \sin \theta \quad (2.5)$$

Por aplicação da equação de Bragg, a radiação difractada com o mesmo ângulo 2θ sofre interferência construtiva e é facilmente detectada por um detector sendo então possível determinar os correspondentes valores de d . A intensidade dos picos (contagens) está relacionada, entre outros factores, com o número atómico dos elementos presentes na rede cristalina, porque, na realidade, são os electrões de um átomo ou ião que são os elementos difusores da radiação; quanto maior for o número de electrões presentes num ponto da rede (átomo ou ião) e quanto maior for o número destes num plano, mais intensa é a radiação difractada por esse plano.

Para cada sistema cristalino, pode ser escrita uma expressão que relaciona distâncias interplanares, parâmetros da célula unitária e índices de Miller. Para células unitárias com simetria ortorrômbica, por exemplo, a equação é

$$\frac{1}{d^2} = \frac{h^2}{a^2} + \frac{k^2}{b^2} + \frac{l^2}{c^2} \quad (2.6)$$

onde

d – distância interplanar;

a, b, c – parâmetros da célula unitária;

h, k, l – índices de Miller.

Escolhidos os picos mais importantes e conhecidos os respectivos índices de Miller e distâncias interplanares, podem ser calculados, recorrendo à expressão (2.6), os parâmetros da célula unitária.

Actualmente, quando se obtém um difractograma, acompanha-o um conjunto de resultados determinados por programas informáticos, tais como, os valores dos ângulos de difracção, 2θ , distância interplanar, d_{hkl} , intensidades dos picos (contagens) e

intensidades relativas, com a atribuição de 100 % ao pico mais intenso. Podemos então identificar materiais cristalinos desconhecidos, comparando o difractograma obtido com os ficheiros publicados na base de dados do *Joint Committee for Powder Diffraction Standards* (JCPDS) [25].

Actualmente, com recurso a programas informáticos sofisticados, sendo o *Fullprof* [26] que aplica o método de Rietveld, um dos mais vulgarmente utilizados, é possível “dissecar” toda a estrutura, com a determinação de todos os comprimentos e ângulos de ligação que ocorrem na célula unitária. Conhecida a composição elementar e a proporção em que os elementos surgem na estrutura do composto, é possível definir a simetria e grupo espacial a que pertence a amostra cristalina em estudo e, em última análise, a completa determinação da estrutura. Refira-se que é estritamente necessário que o composto seja perfeitamente cristalino e de preferência, monofásico. A presença de mais de uma fase resulta frequentemente na sobreposição de picos no difractograma com a inerente dificuldade de identificação e atribuição dos mesmos. Esta dificuldade repercute-se evidentemente nas análises subsequentes.

2.2.2 – Procedimento experimental

As amostras foram trituradas em almofariz de ágata por períodos que oscilaram entre 20 e 50 minutos, em função do estado de agregação do material e da maior ou menor dificuldade de moagem. De facto, quando as amostras eram sujeitas a aquecimentos mais prolongados e a temperaturas mais elevadas aumentava substancialmente a dificuldade de moagem. A amostra, depois de bem compactada num porta-amostras de alumínio, era colocada na câmara de amostras do difractómetro de raios-X com a superfície plana de pó virada para cima.

O difractómetro automático de pós utilizado foi um Philips PW 1710 com um monocromador de grafite acoplado a um goniómetro vertical PW 1820. Um computador,

ligado ao difractómetro permitiu o controlo e aquisição de dados automaticamente, com recurso ao software PC-APD, versão 3.5 B, da Philips.

Foi utilizada a radiação K_{α} do cobre, operando a uma diferença de potencial de 40 kV e a uma intensidade de corrente de 30 mA.

No decorrer de cada análise, o difractómetro envia o conjunto de dados recolhidos (posições 2θ) e respectivas contagens) para o computador que os guarda, em formato digital, sob a forma de dois ficheiros, um com o traçado do difractograma e outro com a listagem dos valores de 2θ .

Outras características das aquisições efectuadas são apresentadas de seguida:

- Material do ânodo – Cu
- Comprimento de onda da radiação $K_{\alpha 1}$: 1.54060 Å
- Comprimento de onda da radiação $K_{\alpha 2}$: 1.54439 Å

Em análises de rotina:

- Intervalo de varrimento: $10.000^{\circ} \leq 2\theta \leq 80.000^{\circ}$
- Tamanho do passo ($^{\circ}2\theta$) : 0.020
- Tempo por passo : 1.250 s

e em aquisições para refinamento pelo método de Rietveld:

- Intervalo de varrimento: $10.000 \leq 2\theta \leq 120.000^{\circ}$
- Tamanho do passo ($^{\circ}2\theta$) : 0.020
- Tempo por passo : 7.000 s

Periodicamente e sempre que a aquisição do difractograma se destinava a tratamento pelo método de Rietveld, era previamente efectuada a calibração do aparelho, com um padrão

de silício, cujas posições dos picos de difracção mais intensos são perfeitamente conhecidos.

2.3 - Método de Rietveld

O método de Rietveld foi desenvolvido no período 1967-1969 e tinha como pretensão extrair a máxima informação possível dum difractograma de um composto. Tendo sido inicialmente criado para ser aplicado à difracção de neutrões devido à simplicidade da forma de picos que se obtêm por aquela técnica foi, a partir de 1977, adaptada à difracção de raios-X.

O refinamento pelo método de Rietveld tornou-se um instrumento muito poderoso, permitindo o refinamento de mais de 200 parâmetros estruturais em estruturas complexas. É contudo uma técnica extremamente exigente no que diz respeito à resolução do instrumento e à qualidade das amostras. De forma a ser adequadamente aplicado o método, deve-se ter já um razoável conhecimento da estrutura do composto que se está a analisar, designadamente, o grupo espacial cristalográfico, as posições atómicas, a fórmula química da fase, factores de ocupação e parâmetros da célula unitária. O programa utiliza então os valores referidos e calcula uma função modelo, determinada a partir do cálculo das intensidades dos picos, em combinação com outros factores que condicionam a forma do difractograma. O programa compara o perfil, obtido desta forma, com o experimental, ponto por ponto e efectua correcções aos parâmetros, pelo método dos mínimos quadrados, de modo a obter um melhor ajuste da linha. Este processo é repetido iterativamente até que se verifique uma boa concordância entre a função calculada e o difractograma obtido experimentalmente.

O programa [26] calcula S_y (resíduo) que é o parâmetro a minimizar e é dado por [27]:

$$S_y = \sum_i w_i (y_i - y_{ci})^2 \quad (2.7)$$

onde:

w_i – peso estatístico da observação i ($1/y_i$);

y_i – intensidade observada no passo i ;

y_{ci} – intensidade calculada no passo i .

Idealmente o valor de S_y a obter deverá ser zero.

y_{ci} é calculado a partir de outros factores, através da expressão:

$$y_{ci} = s \sum_K L_K |F_K|^2 \varphi(2\theta_i - 2\theta_K) P_K A + y_{bi} \quad (2.8)$$

sendo

s – factor de escala;

K – índices de Miller de uma dada reflexão;

L_K – factores de Lorentz, polarização e de multiplicidade;

φ – função de perfil de reflexão;

P_K – função de orientação preferencial;

A – factor de absorção;

F_K – factor de estrutura para a reflexão K ;

y_{bi} – intensidade do fundo no ponto i .

F_K pode ser calculado, recorrendo à expressão:

$$F_{hkl} = \sum_j N_j f_j \exp[2\pi i(hx_j + ky_j + lz_j)] \exp\left(-B \sin^2 \frac{\theta}{\lambda^2}\right) \quad (2.9)$$

onde

N_j – factor de ocupação;

f_j – factor estrutural para o átomo j ;

x_j, y_j, z_j – coordenadas de posição para o átomo j ;

B - Factor de temperatura (vibrações térmicas).

A função utilizada neste trabalho para definir a forma dos picos foi do tipo pseudo-Voigt, que resulta da fusão entre as funções Gaussiana e a Lorentziana e é dada genericamente pela expressão

$$pV = \eta L + (1-\eta)G \quad (2.10)$$

onde

pV – função pseudo-Voigt;

L – função Lorentziana;

G – função Gaussiana;

η – parâmetro de fusão.

Uma forma simples, contudo pouco rigorosa de avaliar um refinamento, consiste numa apreciação visual do ajuste da linha calculada ao difractograma obtido que se deve sempre efectuar durante o refinamento.

No final, a qualidade do refinamento pode ser avaliada pela determinação de três factores de concordância, R_{wp} , R_p e R_B , dados por:

$$R_{wp} = \left[\frac{\sum w_i (y_i - y_{ci})^2}{\sum w_i (y_i)^2} \right]^{1/2} \quad (2.11)$$

$$R_p = \frac{\sum |y_i - y_{ci}|}{\sum y_i} \quad (2.12)$$

$$R_B = \frac{\sum |I_K(\text{obs}) - I_K(\text{calc})|}{\sum I_K(\text{obs})} \quad (2.13)$$

onde

I_K – intensidade atribuída à reflexão K, após o refinamento.

R_{wp} é designado resíduo ponderado do difractograma e é, do ponto de vista matemático, o mais importante, visto que apresenta no numerador da expressão que o define (2.11), o parâmetro residual S_y , a ser minimizado. Trata-se, por isso, do factor que melhor reflecte o progresso do refinamento. R_B é denominado resíduo de Bragg e é baseado nas intensidades deduzidas do modelo. R_p é o resíduo do difractograma. A qualidade do ajuste da linha calculada, resultado do refinamento à linha experimental é dada pelo valor de χ^2 [26]:

$$\chi^2 = \frac{\sum_i w_i (y_i - y_{ci})^2}{N - P} \quad (2.14)$$

com

P – número de parâmetros;

N – número de passos.

Ao efectuar uma aquisição de dados deverá ter-se alguns cuidados, tais como: maximizar a resolução e as intensidades dos picos, o que deverá ser conseguido aumentando o tempo por passo, aumentando a amplitude do ângulo de varrimento (2θ) e efectuar a análise em porta amostras para assegurar uma quantidade de amostra razoável. A função modelo a produzir pelo método de Rietveld deverá partir de informação o mais próximo possível dos valores reais, designadamente os parâmetros da célula unitária, valores de configuração do difractómetro e dar início ao refinamento, começando com coeficientes razoáveis para a função do fundo.

A figura (2.2) representa o difractograma experimental (circunferências vermelhas) e o perfil calculado (linha preta), produzidos pelo programa informático “Winplotr”. Trata-se de uma interface gráfica que faz uso do programa “Fullprof” para realizar o refinamento pelo método de Rietveld. Esta imagem foi obtida no decurso do presente trabalho. Os traços a cor verde, assinalados imediatamente abaixo do difractograma, representam as posições de Bragg previstas, tendo em conta o tipo de estrutura cristalina e parâmetros da célula unitária pré-definidos no início do refinamento. A linha a cor azul, representa a função diferença entre os perfis experimental e calculado.

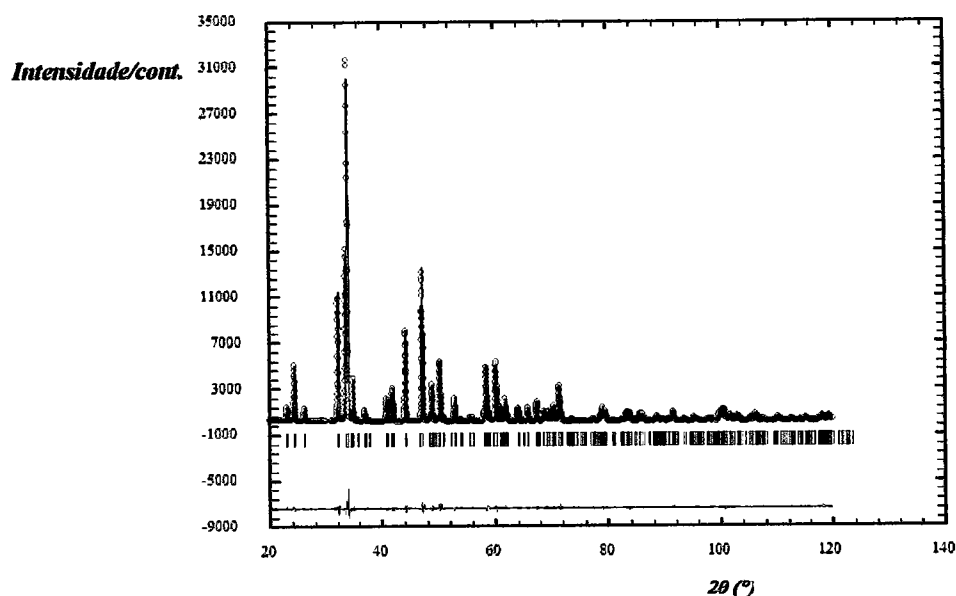


Figura 2.2 – Função de ajuste (linha a preto) ao conjunto de circunferências a vermelho (dados experimentais), representativas das contagens efectuadas por DRX. Os traços a verde representam as posições de Bragg para este tipo de geometria e a azul, a função diferença.

2.4 – Doseamento da quantidade de Fe^{4+}

2.4.1 - Fundamentos

O estado de oxidação esperado do ferro na estrutura da brownmillerite, $\text{Ca}_2\text{FeAlO}_5$, é +3, desde logo porque é o estado termodinamicamente mais estável e também porque é o que mantém a electroneutralidade do composto. Contudo, pode ocorrer a oxidação de algum ferro naquele estado de oxidação a +4, em resultado duma não estequiometria em oxigénio ou da dopagem com um catião metálico estável e com número de oxidação inferior a +3, como é o caso do catião utilizado no presente trabalho, o Mg^{2+} . Assim, a introdução deste ião na rede cristalina do composto em substituição do Al^{3+} , poderá induzir a oxidação do ferro, de modo a respeitar-se o equilíbrio de cargas. Se este não for completamente atingido, apenas pela simples oxidação do ferro, pode observar-se a saída de oxigénio iónico.

Os objectivos desta determinação quantitativa podem resumir-se nos seguintes pontos:

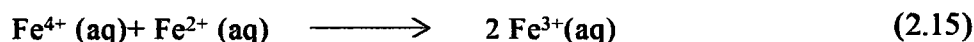
- Doseamento do Fe^{4+} e determinação da sua quantidade estequiométrica, τ , com base na formulação $\text{Ca}_2\text{Fe}_{1-\tau}^{3+}\text{Fe}_{\tau}^{4+}\text{Al}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}_{5+\delta}$
- Em cada amostra, determinar a quantidade não estequiométrica de oxigénio, δ .
- Efectuar um estudo comparativo dos resultados nas duas séries de compostos (preparados via citratos e via ureia).

A quantidade estequiométrica de Fe^{4+} presente nas amostras foi determinada por uma titulação de retorno com solução de sal de Mohr, usando uma solução de dicromato de potássio como titulante.

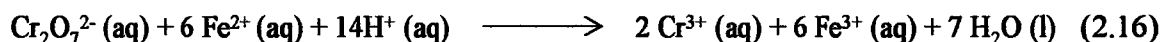
2.4.2 – Procedimento experimental

Preparou-se, rigorosamente uma solução de sal de Mohr, $\text{FeSO}_4(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, (Riedel de Haën, p.a.) 0.025 M em solução de H_2SO_4 , 0.0125 M, para estabilização. Foi igualmente preparada uma solução padrão de $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, (Merck, p.a., min 99.5 % puro) 4.17×10^{-3} M, como titulante. O $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ sólido foi previamente seco em estufa.

A solução de sal de Mohr é uma fonte de iões Fe^{2+} . Quando a amostra em estudo é dissolvida na solução de Mohr, o Fe^{4+} eventualmente presente reage com o primeiro, produzindo Fe^{3+} , de acordo com a equação:



O Fe^{2+} remanescente é então titulado com a solução padrão de $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, por titulação de retorno, de acordo com a seguinte equação química:



Por diferença, relativamente a ensaios em branco, pode então ser determinada a quantidade de Fe^{4+} presente na amostra. Os ensaios em branco foram efectuados em momentos distintos, em conjuntos de três. Nestes, foram mantidas todas as condições experimentais, com excepção da amostra que não estava presente.

Para além do material corrente de laboratório, utilizou se uma bureta de 5 ± 0.005 mL, para efectuar as titulações.

O diagrama apresentado na figura 2.3 resume o procedimento adoptado.

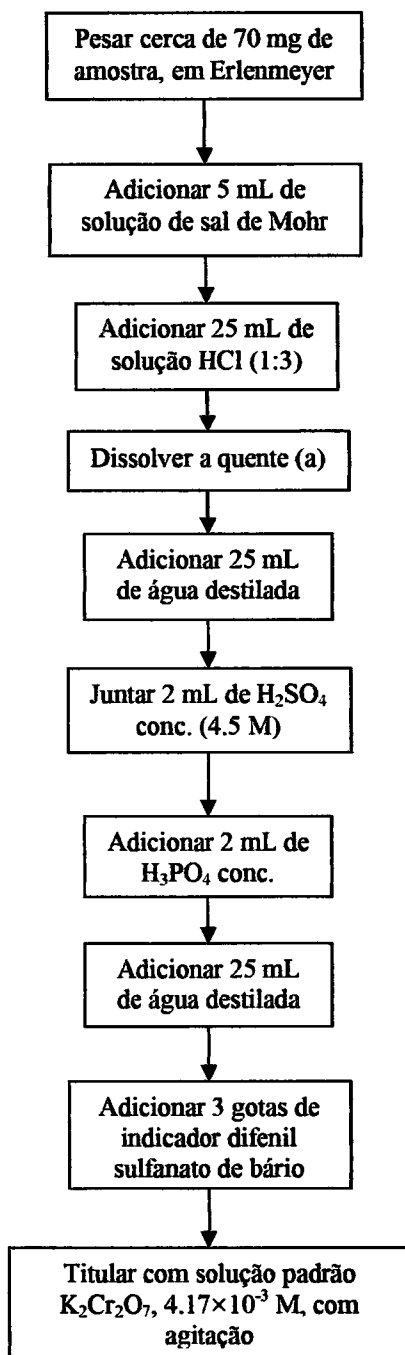


Figura 2.3 – Procedimento adoptado relativamente à preparação e titulação das soluções das amostras em estudo.

(a) Aproximadamente 1 minuto em banho de areia, a cerca de 523 K.

Os valores da quantidade estequiométrica de Fe^{4+} e δ foram calculados recorrendo ao conjunto de fórmulas que se apresentam a seguir, considerando a fórmula química $\text{Ca}_2\text{Fe}_{1-\tau}^{3+}\text{Fe}_{\tau}^{4+}\text{Al}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}_{5+\delta}$, com $x = 0.00, 0.05, 0.075$ e 0.1 .

Para o composto da série com $x = 0$ (não dopado), δ relaciona-se com τ , pela expressão

$$\delta = \frac{\tau}{2} \quad (2.17)$$

sendo τ dado por:

$$\tau = \frac{C \cdot \Delta V \cdot M_0}{1000 \cdot m - 8 \cdot C \cdot \Delta V} \quad (2.18)$$

com

$$\Delta V = V_{\text{branco}} - V_{\text{amostra}} \quad (\text{mL});$$

M_0 – massa molar do composto, sem oxigénio não estequiométrico ($\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$);

m – massa de amostra utilizada (g);

C – concentração da solução de titulante ($\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$).

Para o composto da série com $x = 0.05$, δ relaciona-se com τ , pela expressão

$$\delta = \frac{\tau}{2} - 0.025 \quad (2.19)$$

e τ é dado por:

$$\tau = \frac{C \cdot \Delta V \cdot M_0 - 0.4 \cdot C \cdot \Delta V}{1000 \cdot m - 8 \cdot C \cdot \Delta V} \quad (2.20)$$

Relativamente ao composto com $x = 0.075$, δ relaciona-se com τ , pela expressão

$$\delta = \frac{\tau}{2} - 0.0375 \quad (2.21)$$

e τ é dado por:

$$\tau = \frac{C \cdot \Delta V \cdot M_0 - 0.6 \cdot C \cdot \Delta V}{1000 \cdot m - 8 \cdot C \cdot \Delta V} \quad (2.22)$$

Finalmente, para o composto com $x = 0.1$, δ relaciona-se com τ , pela expressão

$$\delta = \frac{\tau}{2} - 0.05 \quad (2.23)$$

e τ é dado por:

$$\tau = \frac{C \cdot \Delta V \cdot M_0 - 0.8 \cdot C \cdot \Delta V}{1000 \cdot m - 8 \cdot C \cdot \Delta V} \quad (2.24)$$

2.5 – Medidas de condutividade eléctrica

2.5.1 - Fundamentos

Os materiais podem ser geralmente classificados como condutores eléctricos ou como isolantes, consoante os valores da sua condutividade eléctrica. Quanto aos condutores, estes podem ser metais ou semicondutores que diferem essencialmente pelos valores das suas condutividades e pela sua variação com a temperatura. A condução pode ser devida ao movimento de electrões ou buracos ou ainda devido ao movimento de iões, designando-se o tipo de condutividade, no primeiro caso por condutividade electrónica e no segundo, por condutividade iónica.

A tabela 2.1 mostra uma classificação típica dos materiais, no que diz respeito às suas propriedades eléctricas, consoante os seus valores de condutividade eléctrica.

Em termos gerais a condutividade eléctrica é definida pela equação seguinte:

$$\sigma = n \cdot e \cdot \mu \tag{2.25}$$

em que **n** é o número de espécies portadoras de carga, **e** é a carga do electrão e **μ** a sua mobilidade. [28]

A condutividade electrónica pode ocorrer numa variedade de mecanismos e numa grande diversidade de materiais e é responsável pelas características eléctricas do material.

Tabela 2.1 – Classificação dos materiais em função das suas condutividades.

Material	$\sigma/\Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$
Metal	$10^{-1} - 10^5$
Semicondutor	$10^{-5} - 10^2$
Isolador	$< 10^{-12}$

Num metal, a condutividade é essencialmente caracterizada por uma deslocalização total de alguns electrões das camadas de valência dos catiões metálicos que se movem direccionalmente por toda a estrutura quando é aplicada uma diferença de potencial. O número de electrões disponíveis é grande e essencialmente constante. Ocorrem colisões entre estes electrões e fonões, do que resulta uma diminuição da mobilidade dos portadores de carga, uma resistência residual e consequentemente, a produção de calor [29]. Assim, a condutividade eléctrica de um metal diminui com o aumento da temperatura.

Aos semicondutores está associada uma limitada condução electrónica, com características intermédias entre a dos metais, no sentido em que existem electrões das camadas de valência com possibilidade de serem deslocalizados, e a dos isolantes em que os electrões de valência estão ligados aos respectivos átomos ou localizados em ligações entre átomos. Trata-se de um tipo de condução muito comum na maioria dos compostos de metais de transição. O processo de condução pode ser efectuado por hopping de pequenos polarões ou pode ser descrito pela teoria de bandas clássica, dependendo do tipo de material [29]. Deste modo, a extensão da sobreposição de orbitais com a consequente formação de bandas de níveis energéticos para os electrões das orbitais *d*, assim como o número de electrões *d* disponíveis, são determinantes no que diz respeito ao mecanismo de condução de cada material.

Polarão é a estrutura que se forma quando um electrão, na banda de condução de um isolador cristalino ou semicondutor, polariza e deforma a rede de iões na sua vizinhança, de tal modo que a diferença de potencial criada é suficientemente importante para gerar a localização. Os polarões podem também ser formados a partir de buracos na banda de valência. Se a deformação se estende a muitas posições da rede, o polarão é grande, a rede pode ser tratada como um contínuo e a condução pode ser explicada na base no mecanismo de bandas a todas as temperaturas. Portadores de carga que induzam fortes e localizadas distorções da rede formam pequenos polarões. É o que acontece em materiais cuja banda de condução pertence a orbitais *d* ou *f* incompletas [30]. Incluem-se neste caso os catiões Fe^{4+} que tendo orbitais *d* incompletas, são responsáveis pela formação de pequenos polarões.

Em semicondutores, o número de electrões disponíveis é normalmente pequeno. Aquele, contudo, pode aumentar, por uma de duas vias: ou através do aumento de temperatura, de modo a promover um maior número de electrões da banda de valência para a banda de condução, ou dopando o material com impurezas, fontes de buracos ou de electrões. Isto é tipicamente o que acontece em semicondutores como o germânio ou o silício designados como semicondutores intrínsecos. Estes, se forem dopados, passam a designar-se por semicondutores extrínsecos. A temperaturas mais baixas são os dopantes metálicos os responsáveis pela condução eléctrica enquanto que a temperaturas mais elevadas são os electrões termicamente activados das orbitais d do semiconductor, os portadores de carga mais importantes responsáveis pela condução. Se o dopante for um doador de electrões então o semiconductor é extrínseco do tipo n ; se por outro lado for um aceitador de electrões então é um semiconductor extrínseco do tipo p [29].

Apesar da teoria das bandas explicar razoavelmente as propriedades de semicondutores tais como o Si ou o Ge, ela parece não ser aplicável nalguns tipos de compostos de metais de transição, principalmente porque não é verificada sobreposição suficientemente forte das orbitais de valência de átomos adjacentes, para formar bandas de níveis de energia deslocalizados. Neste tipo de compostos, a condução é geralmente explicada pelo mecanismo de hopping [29]. Os electrões estão localizados em átomos individuais mas são capazes de saltar para átomos adjacentes, desde que ultrapassada uma barreira energética. Estes ficam como que retidos por um potencial eléctrico que os rodeia e impede o seu livre movimento. A condução dá-se, antes, pelo mecanismo de hopping em que a partícula tem que ultrapassar uma barreira de potencial em cada salto. Deste modo, poder-se-á dizer que, contrariamente ao que acontece nos semicondutores intrínsecos, aqui, o comportamento activado não está relacionado com o número de portadores de carga termicamente excitados, mas com a mobilidade das cargas individuais [31]. Da mesma forma que nos semicondutores intrínsecos, existe, para este mecanismo, uma energia de activação para a condução [29].

Num semiconductor a condutividade σ , é normalmente expressa em função da equação de Arrhenius, dada por:

$$\sigma = \sigma_0 \exp\left(-\frac{E_a}{kT}\right) \quad (2.26)$$

onde E_a é a energia de activação e k é a constante de Boltzmann.

Se o valor do factor pré-exponencial, σ_0 , for inferior a 10^3 S/cm, a condução ocorre geralmente pelo mecanismo de hopping de pequenos polarões [32]. Se for este o caso, a expressão (2.27) satisfaz melhor o modelo de condução [33] e neste caso, é verificado um comportamento linear de $\ln(\sigma T)$ em função de $1/T$.

$$\sigma T = \sigma_0 \exp\left(-\frac{E_a}{kT}\right) \quad (2.27)$$

A condutividade de compostos semicondutores de metais de transição é frequentemente aumentada quando os elementos de transição estão presentes em mais do que um estado de oxidação. Tais materiais são designados por semicondutores de valência mista. De facto, a existência de dois ou mais estados de oxidação para o mesmo elemento, promove a transferência electrónica do catião de menor estado de oxidação para o de maior estado de oxidação.

No presente trabalho, estudou-se a condutividade eléctrica dos compostos preparados, na gama de temperatura 298 K a 873 K, esperando-se obter uma melhor condução para os compostos com magnésio. De facto, o objectivo da substituição de Al^{3+} por Mg^{2+} foi que esta substituição conduzisse à oxidação parcial do Fe^{3+} a Fe^{4+} . Existindo o primeiro numa concentração muito superior, o salto de um electrão de um Fe^{3+} para um Fe^{4+} terá o efeito do movimento de um catião Fe^{4+} a deslocar-se no sentido inverso. É por isso designado de semicondutor do tipo p. Esta ocorrência é termicamente activada e por isso dependente da temperatura. Obtém-se um incremento da condutividade se a razão das concentrações de $\text{Fe}^{4+}/\text{Fe}^{3+}$ for aumentada, uma vez que aumenta o número de portadores de carga do tipo p.

2.5.2 – Procedimento experimental

Com o objectivo de medir a resistividade eléctrica das amostras preparadas, foram produzidas pastilhas como a que está representada na figura 2.4, a partir das amostras policristalinas, recorrendo a um pastilhador rectangular de aço inoxidável, desenhado pelo Doutor Manuel Rosa Nunes [34] e utilizando uma pressão de cerca de 60 bar. Durante a preparação são colocadas quatro pontas de platina com cerca de 6 mm de comprimento no seio da pastilha e a despontar da mesma, como se pode observar na figura. As pastilhas assim preparadas são extremamente frágeis tendo que se ter muito cuidado com o seu manuseamento. São então sinterizadas à temperatura de síntese, durante 5 horas, adquirindo desta forma uma resistência mecânica bastante superior.

Os fios de platina das pastilhas são então soldados a outros quatro fios de platina fixos num tubo cerâmico de alumina que incorpora também a ponta de um termopar de Pt/Rh 13 % (*vide* figura 2.5).

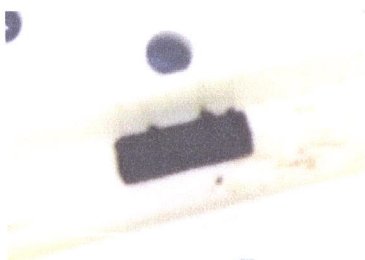


Figura 2.4 –Fotografia de uma das pastilhas produzidas para análise.

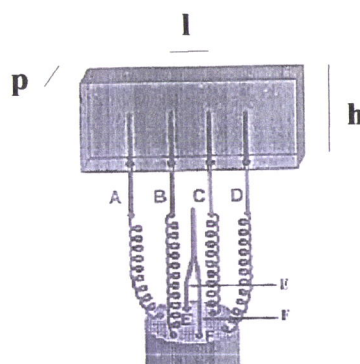


Figura 2.5 –Esquema da região de contacto do tubo cerâmico de alumina com a pastilha. (Adaptado de [35].)

A, B, C e D – pontos de contacto entre as pontas de platina da pastilha e os condutores existentes no tubo cerâmico de alumina, por soldagem

E e F – Termopar de Pt/Rh 13 %.

l – distância entre os dois filamentos centrais ($l = 0.5 \text{ cm}$)

h – altura da pastilha ($h = 0.5 \text{ cm}$)

p – espessura da pastilha (variável, com $0.15 < p < 0.20 \text{ cm}$)

O conjunto é então introduzido num tubo de quartzo e colocado no interior do forno vertical, desenhado pelo Doutor Manuel Rosa Nunes [34] (*vide* figura 2.6). O termopar de Pt/Rh 13 % é ligado a um multímetro digital Keithley 2000 Multimeter e os quatro condutores conectados à pastilha são ligados a um outro multímetro digital, Keithley 197 Autorrang microvolt DMM que efectua as leituras de resistência eléctrica da amostra. A temperatura do forno é controlada pelo controlador de temperatura, representado pela letra C, na figura 2.6.

A figura seguinte representa a montagem do equipamento utilizado para efectuar as medidas de resistência eléctrica das amostras.

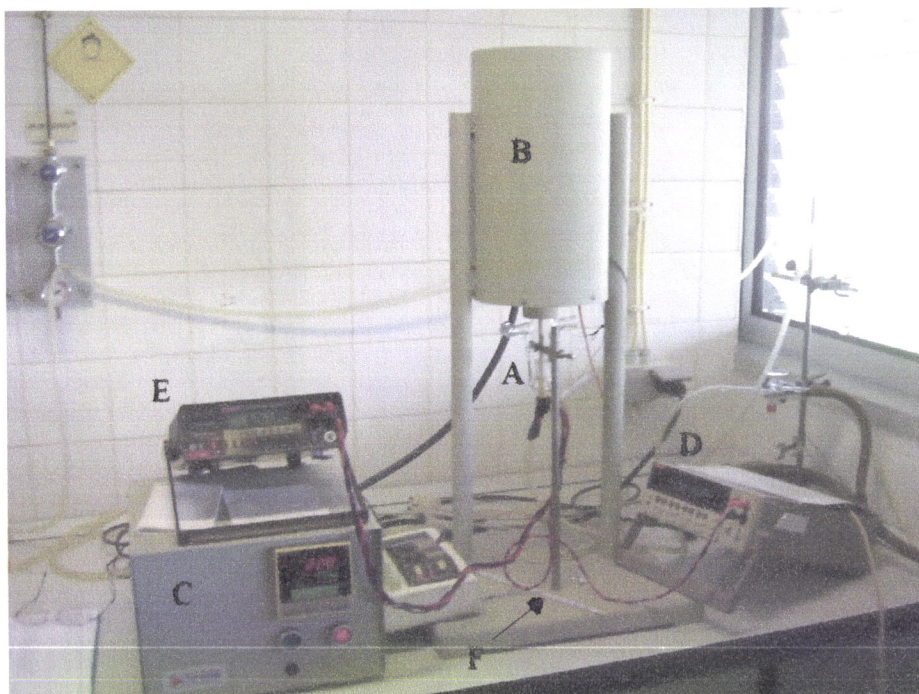


Figura 2.6 – Equipamento utilizado para efectuar as medidas de resistência eléctrica das amostras.

- A** – Tubo de quartzo e tubo cerâmico de alumina
- B** – Forno vertical
- C** – Controlador de temperatura do forno
- D** – Multímetro digital com ligação a um termopar Pt/Rh 13 %
- E** – Multímetro digital com ligação às quatro pontas de platina da amostra
- F** – Termómetro para a medição da temperatura ambiente

Faz-se então passar entre os condutores A e D (figura 2.5) e através da amostra, uma corrente eléctrica de intensidade conhecida; a diferença de potencial resultante é medida entre os pontos B e C que estão a uma distância bem definida (*vide* figura 2.5, distância l) e convertida em resistência eléctrica através da conhecida Lei de Ohm. Recorrendo então à expressão

$$R = \rho \cdot \frac{l}{A} \quad (2.28)$$

com

- R – resistência eléctrica do condutor
- ρ – resistividade eléctrica do material
- l – comprimento do condutor
- A – área da secção recta do condutor

e sabendo que nas pastilhas produzidas (*vide* figura 2.5)

$$A = h \times p \quad (2.29)$$

Substituindo (2.29) em (2.28) e resolvendo em ordem à resistividade, obtém-se:

$$\rho = \frac{R \times h \times p}{l} \quad (2.30)$$

Como $h = 1$, a expressão (2.30) transforma-se em:

$$\rho = R \times p \quad (2.31)$$

Assim, para cada valor de resistência eléctrica medida, conhecida a espessura da pastilha, é calculada a resistividade eléctrica do material da amostra.

Foram efectuadas medidas de resistência eléctrica, em intervalos de temperatura de 25 K, nas oito amostras em estudo, na gama de temperaturas de 298 a 873 K. Os valores obtidos, de resistência eléctrica e temperatura (medida com o termopar) estão registados nas tabelas 1 a 8, no anexo III.

2.6 – Microscopia electrónica de varrimento

A microscopia electrónica de varrimento (SEM) é uma técnica extremamente versátil, capaz de produzir informação da superfície de sólidos, em termos da sua textura, topografia, propriedades superficiais, tamanho das partículas e suas formas [29]. Nesta técnica, electrões emitidos por um filamento de tungsténio são acelerados por aplicação de uma diferença de potencial elevada (50 a 100 kV) [29], bombardeando em ambiente de vácuo ($P \approx 10^{-4}$ Pa) a amostra que se pretende estudar e interagindo com ela, fazendo deslocar o feixe de electrões ao longo da amostra (varrimento). Induz-se, em cada ponto de incidência, a emissão de radiação X característica e outra menos energética, de electrões de menor energia, designadamente electrões secundários, electrões rectrodispersados e electrões Auger que são detectados e recolhidos pelo detector. O maior número de electrões é emitido pelas zonas mais proeminentes. Assim, o número de electrões secundários produzidos por cada ponto da superfície da amostra, bem como a direcção em que são emitidos, estão intimamente relacionados com a topografia do material em análise. Desta forma os resultados obtidos por análise dos electrões secundários traduzem-se em imagens tridimensionais que reproduzem a superfície das amostras. Os microscópios electrónicos de varrimento apresentam tipicamente um poder de resolução de aproximadamente 5 nm, sendo possível a observação do material até uma profundidade de cerca de 10 nm.

O poder de resolução de um microscópio depende, entre outras coisas, do comprimento de onda utilizado para fazer a observação, sendo tanto maior quanto menor for o comprimento de onda da radiação incidente. O comprimento de onda λ , associado ao movimento dos electrões do feixe é dado pela relação de De Broglie

$$\lambda = \frac{h}{mv} \quad (2.32)$$

sendo h , a constante de Planck, m , a massa do electrão e v , a velocidade dos electrões. Sendo o comprimento de onda, desta forma calculado, muito inferior ao da

radiação visível, a utilização de um feixe de electrões acelerados em microscopia, permite obter imagens mais detalhadas. Na microscopia electrónica, utilizam-se lentes electromagnéticas no lugar de lentes de vidro ou de cristal (como no microscópio óptico) para concentrar ou dispersar o feixe de electrões, sensíveis a campos electromagnéticos.

A figura 2.7 é uma representação esquemática de um microscópio electrónico de varrimento, mostrando alguns dos mais importantes componentes.

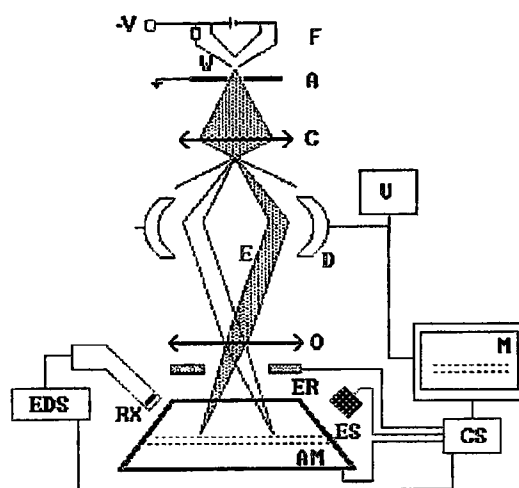


Figura 2.7 – Esquema de funcionamento de um SEM, com EDS acoplado e respectivos componentes: ES, ER, RX – detectores de electrões secundários, retrodifundidos e raios-X; E – feixe de electrões; AM – amostra; V – controlo de varrimento; D – bobinas de deflexão; CS – condicionamento do sinal; M – monitor; W – wehnelt; F – filamento; A – ânodo; O – objectiva; C – condensador. (Adaptado de [36])

- Imagens produzidas pelos electrões secundários

Trata-se do modo de observação mais utilizado em SEM. Os electrões secundários são os electrões ejectados dos átomos da amostra pelas colisões não elásticas com os electrões do feixe. Estes electrões são ejectados com uma direcção que é função da topografia da amostra e com uma intensidade que depende da sua natureza química. Os metais, que possuem electrões mais fracamente ligados, emitem melhor que as substâncias em que os electrões se ligam mais firmemente aos átomos, como é o caso dos compostos orgânicos. Por este motivo, a superfície das amostras é recoberta com finas películas metálicas. Como o detector se localiza num dos lados da câmara de observação, a intensidade do sinal recolhido é maior para os pontos das superfícies viradas para o detector. Por este motivo, o método é ideal para revelar a topografia das superfícies.

- Imagens produzidas pelos electrões retrodifundidos

Estes electrões são os electrões do feixe que, através de sucessivas colisões elásticas com os átomos da amostra são desviados do seu trajecto, libertando-se novamente da amostra. Como se trata de electrões do feixe de radiação do microscópio, desviados por colisões elásticas, a sua energia é muito maior que a dos electrões secundários. A sua emissão é também direccionada, no entanto trata-se de electrões que penetram na amostra a maior profundidade e que são deflectidos mais intensamente nas regiões de maior densidade de massa. A resolução das imagens de electrões rectrodifundidos é tipicamente de algumas centenas de nanómetros, muito inferior à imagem obtida por electrões secundários (≈ 5 nm).

Capítulo 3

Síntese do composto com estrutura tipo brownmillerite



3.1 – Métodos de síntese utilizados

Alguns dos métodos de síntese correntemente utilizados actualmente na produção de óxidos de metais de transição são a tradicional via cerâmica e métodos de autocombustão.

Na via cerâmica, o meio reaccional inicial é uma mistura sólida, normalmente de óxidos dos catiões, em quantidades estequiométricas iguais às do produto a sintetizar. Esta mistura de reagentes é então submetida aos aquecimentos necessários, à temperatura de síntese. A escala característica de heterogeneidade da mistura reaccional é de cerca de 1 a 100 μm . Este facto, a que acresce as elevadas temperaturas de síntese, torna difícil a produção de materiais com elevada área superficial [37]; contudo é um método eficaz para obter materiais com elevada cristalinidade mas em que a reduzida dimensão de grão e a elevada área superficial não são muito importantes.

A síntese por autocombustão consiste em adicionar a uma solução aquosa de sais de catiões metálicos, um meio oxidante (nitratos dos catiões ou ácido nítrico) e um combustível orgânico apropriado (ácido cítrico, ureia, glicerol, etc.) e aquecer a mistura a temperaturas de cerca de 573 a 873 K. Aquela entra em ebulição, autoinflama-se e ocorre uma reacção de autocombustão rápida e exotérmica, originando muitas vezes um pó cristalino [38].

Os combustíveis utilizados servem dois propósitos:

- são a fonte de C e H, os quais em combustão formam CO_2 e H_2O e libertam calor;
- formam complexos com os catiões metálicos contribuindo para a distribuição homogénea dos catiões na solução [39].

A exotermicidade da reacção redox varia entre 1000 e 1800 K e dependendo do combustível utilizado, a combustão pode ser flamejante ou não. A velocidade de produção de calor tem que ser superior à velocidade de dissipação do mesmo, caso contrário, a reacção cessa. A ureia é muito utilizada por razões económicas e também devido à sua elevada exotermicidade [39].

Os gases produzidos durante a autocombustão, rapidamente arrefecem o produto, levando a uma extensa nucleação, sem crescimento considerável dos cristais [40]. Têm igualmente um papel importante na produção de um fino pó cerâmico, uma vez que enquanto é libertado, reduz o contacto entre os grãos [41]. O perfil de temperatura seguido, desde que se inicia o aquecimento, depende de algumas condições experimentais, como sejam, a razão das quantidades de combustível e oxidante, as propriedades do material combustível, a temperatura de aquecimento, etc. [37]. O aspecto mais importante desta técnica é o facto de o calor necessário para efectuar a síntese ser em boa parte produzido pela própria reacção de combustão, reduzindo, por isso a quantidade de calor a fornecer [38].

A síntese por autocombustão de soluções tem sido um método eficaz para a síntese de materiais à escala nanométrica, designadamente de pós de óxidos complexos para as mais variadas aplicações, entre elas, a catálise, materiais para utilização em células de combustível e biotecnologia. Porém, existe ainda pouca informação disponível, no que diz respeito ao controlo dos parâmetros da combustão [37].

3.2 – Preparação do composto $\text{Ca}_2\text{FeAlO}_5$, por via cerâmica e por autocombustão

3.2.1 - Introdução

No presente trabalho foram utilizados os dois métodos de síntese descritos em 3.1: a tradicional via cerâmica e um método de autocombustão. Neste último caso, todas as amostras foram preparadas utilizando dois combustíveis diferentes: ureia e ácido cítrico. Em ambos os casos utilizou-se ácido nítrico como agente oxidante, permitindo também a dissolução de alguns reagentes. A estes dois métodos de preparação passamos a designá-los como via ureia e via citratos.

No início do trabalho foram ensaiadas algumas sínteses, pela via húmida mas não foram consideradas para caracterização uma vez que não foi possível a obtenção dos compostos puros. Constatou-se que um dos reagentes utilizados, o $\text{Al}_2(\text{CO}_3)_3$, reagente antigo, existente no laboratório, não devia ter a pureza suficiente, pelo que a fonte de alumínio foi substituída por $\text{Al}(\text{HO})_3$.

Foram então preparadas amostras com composição nominal $\text{Ca}_2\text{FeAl}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}_{5+\delta}$, ($x = 0, 0.05, 0.075$ e 0.1). No presente capítulo será descrita a síntese do composto $\text{Ca}_2\text{FeAlO}_5$, sendo no capítulo 4 descrita a síntese dos compostos com $x = 0.05, 0.075$ e 0.1 .

O diagrama seguinte esquematiza os compostos produzidos e as vias utilizadas.

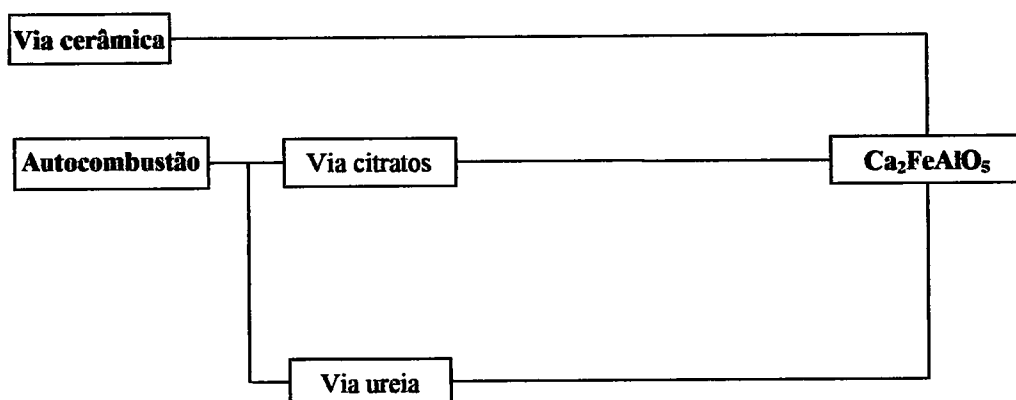


Figura 3.1 – Vias utilizadas na síntese de $\text{Ca}_2\text{FeAlO}_5$.

Os reagentes utilizados nas sínteses e que são apresentados nas tabelas 3.1 e 3.2, foram previamente secos em estufa durante cerca de 24 h.

Em todas as sínteses efectuadas e entre dois aquecimentos sucessivos as amostras foram moídas manualmente em almofariz de ágata e a evolução da síntese acompanhada por DRX. Os tratamentos térmicos foram efectuados em barquinhas ou tinas ALSINT 99.7, em diferentes muflas, conforme o aquecimento requerido (tabela 3.3).

Tabela 3.1 – Características dos reagentes utilizados na síntese do composto $\text{Ca}_2\text{FeAlO}_5$, pela via cerâmica.

REAGENTES	CARACTERÍSTICAS
CaCO_3	Pro analysi – Merck Min. 99% puro
Fe_2O_3	Pro analysi – Merck Min. 99% puro
Al_2O_3	Pro analysi – Merck

Tabela 3.2 – Características dos reagentes utilizados na síntese do composto $\text{Ca}_2\text{FeAlO}_5$, por autocombustão.

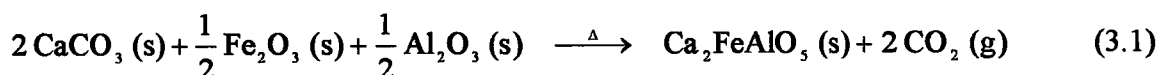
REAGENTES	CARACTERÍSTICAS
CaCO_3	Sigma Min. 99% puro.
$\text{FeC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	Riedel-deHaen Min. 99% puro.
$\text{Al}(\text{HO})_3$	Aldrich puro
Ácido cítrico $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$	Riedel de Häen 99.5% puro
Ureia $\text{CH}_4\text{N}_2\text{O}$	Riedel de Häen Pro analysi Min. 99.5% puro
HNO_3	65%

Tabela 3.3 – Marca e modelo das muflas utilizadas nos tratamentos térmicos.

MUFLA (MODELO)	TEMP. DOS TRATAMENTOS TÉRMICOS/K
Nabertherm, modelo N7/H	≤ 1373
Carbolite, modelo HTC 1600	> 1373

3.2.2 - Via cerâmica

Foram pesadas quantidades estequiométricas dos reagentes referidos de modo a produzir-se cerca de 2 g de composto (*vide* tabela 1, anexo I), de acordo com a seguinte equação química:



Fez-se a moagem dos três reagentes, manualmente, em almofariz de ágata até se obter um pó muito fino e homogéneo. A mistura de reagentes foi então submetida a um conjunto de aquecimentos, inicialmente um de menor duração e a uma temperatura mais baixa para decompor o carbonato do CaCO_3 e para se iniciar a síntese sem se correr riscos de fusão (tratamento térmico de 10 h a 1073 K) e posteriormente a aquecimentos mais prolongados e a temperatura mais elevada. As características dos aquecimentos efectuados encontram-se resumidas na tabela 3.4. Na síntese deste composto, $\text{Ca}_2\text{FeAlO}_5$, a escolha da temperatura de síntese teve em conta outros trabalhos já publicados [13, 14, 18]. A reacção de decomposição de CaCO_3 é:

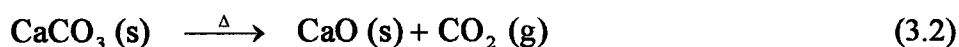


Tabela 3.4 – Temperatura dos aquecimentos a que foi sujeita a amostra do composto sintetizado pela via cerâmica. Variações de massa ocorridas e cor da amostra após os aquecimentos. Estes foram efectuados em tinas alsint.

Nº aquec.	Forma da amostra	T _{aquec.} /K	Tempo/h	$\Delta m/g$	Observações
1	pó	1073	10	0.7262	Cor castanha
2	pó	1373	24	0.0634	
3	pó	1373	24	0.0013	Cor castanho-escuro
4	pastilha	1473	24	0.00268	
5	pastilha	1503	24	0.00280	
6	pastilha	1523	24	0.00382	
7	pastilha	1523	12	0.00141	
8	pastilha	1553	12	0.00169	

Constata-se que a maior perda de massa sofrida pela amostra ocorre durante o primeiro aquecimento efectuado e justifica-se pela eliminação do carbonato e eventualmente alguma água adsorvida durante o processo de moagem.

3.2.3 – Autocombustão

Como já foi referido, o método utilizado foi o da autocombustão. Este baseia-se na ignição e combustão de uma mistura, a uma temperatura relativamente baixa (cerca de 573 K). Em ambas as vias adoptadas, e muito especialmente na via citratos, o agente redutor adicionado, ureia ou ácido cítrico, respectivamente, forma quelatos com os cations metálicos presentes, estequiometricamente adicionados, contribuindo desta forma para a distribuição homogénea dos referidos cations e impedindo a sua cristalização sob a forma de óxidos aquando da evaporação do excesso de solvente [42]. Após esta fase e durante a combustão, o esqueleto orgânico dos quelatos, que tem o aspecto pastoso de uma resina, é destruído e eliminado, formando-se uma mistura homogénea de granulometria muito reduzida. Pelas razões apresentadas (distribuição homogénea dos cations e pequeno tamanho de grão do precursor) e tendo sido estimada a temperatura de síntese em cerca de 1553 K, efectuaram-se aquecimentos subsequentes a apenas duas temperaturas: a de degradação da matéria orgânica (873 K) e a de síntese (1553 K).

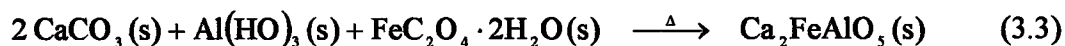
Será, de seguida feita uma breve descrição do procedimento adoptado, conducente à obtenção dos compostos em análise. Primeiro, será abordada a via citrato e posteriormente a via ureia.

A quantidade de, quer de ácido cítrico, quer de ureia utilizados nas sínteses, respectivamente nas vias citrato e ureia foi o dobro da soma das quantidades de cations presentes no composto a sintetizar.

3.2.3.1 – Via citratos

Foram preparadas cerca de 5 g do composto, utilizando as quantidades de reagentes apresentados na tabela 2, anexo I). Os valores das massas calculadas obedecem à

estequiometria do esquema químico (3.3), onde não foram considerados os gases formados e libertados durante os vários aquecimentos.



A massa de ácido cítrico calculada e apresentada na tabela 2, anexo I, foi obtida recorrendo à expressão:

$$n_{\text{ácido cítrico}} = 2 \times n_{\text{cátions}}$$

$$n_{\text{ácido cítrico}} = 2 \times 4 \times n_{\text{Brownmillerite}}$$

A figura 3.2 é uma representação, em diagrama, do procedimento adoptado na preparação da amostra.

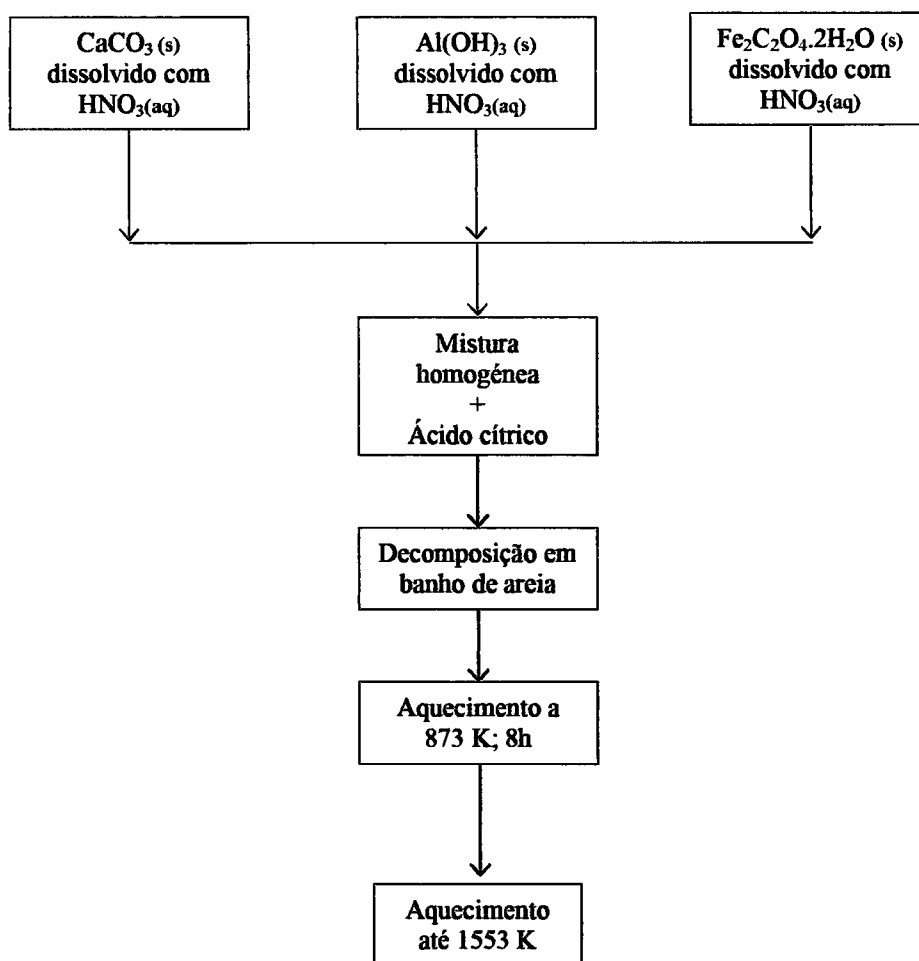


Figura 3.2 – Representação esquemática do procedimento adoptado na preparação da amostra com $\text{Ca}_2\text{FeAlO}_5$, via citratos.

Os reagentes foram rigorosamente pesados, e dissolvidos separadamente em três gobelés, a quente, na menor quantidade de água possível, com a adição de pequenas quantidades de HNO_3 . Ao fim de alguns minutos observou-se a mudança de cor de amarelo a castanho, da solução de oxalato de ferro, representativa da oxidação do ião ferroso a férrico, acompanhada por uma forte efervescência, resultante da rápida evolução da reacção redox, com libertação de NO , havendo ainda a libertação de CO e CO_2 proveniente da decomposição térmica do oxalato, e ainda a formação de algum NO_2 .

Depois de perfeitamente dissolvidos, juntaram-se as três soluções no gobelé maior, com sucessivas lavagens dos mesmos para minimizar as perdas. Continuou-se o aquecimento, adicionando o ácido cítrico e evaporando-se o excesso de solvente até ter aproximadamente 40 mL de líquido. Esta solução foi então colocada em banho de areia, numa cápsula de porcelana, a cerca de 563-573 K (foto 1). Deixou-se em aquecimento até à formação do precursor – material com muito baixa granulometria que tem o aspecto de cinza castanha. No decorrer do aquecimento ocorreu a libertação de vapores de NO , CO e CO_2 (incolores) e NO_2 (gás castanho avermelhado, *vide* fotos 2 e 3), sendo este último produzido por reacção do primeiro com o oxigénio do ar. O NO é, a par de outros como CO , CO_2 e H_2O , produto da reacção de redução do citrato, num meio oxidante de nitrato. A mistura reaccional com aspecto pastoso, forma bolhas daqueles gases no seu interior que quando atingem uma dimensão considerável rebentam com a consequente libertação dos mesmos. Tal ocorrência recorda, pela sua semelhança, um vulcão em actividade. Após cerca de 50 minutos de aquecimento em banho de areia observou-se a lenta transformação da cor da amostra de amarelo-torrado para castanho, resultado da autocombustão sem chama ocorrida. O sólido desta forma obtido tinha o aspecto de uma pequena esponja ressequida e quebradiça, com grande porosidade. Com um pilão de ágata moeu-se até ficar num pó finamente dividido.

A sequência de fotografias que se apresentam a seguir (figura 3.3) ilustra o aspecto que a mistura reaccional vai adquirindo à medida que é aquecida. Na verdade as três amostras (fotos 6, 7 e 8) representadas correspondem às amostras dopadas com magnésio ($\text{Ca}_2\text{FeAl}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}_{5+\delta}$, com $x = 0.05, 0.075$ e 0.1), razão pela qual se apresentam de cor mais escura que a realmente obtida para o composto sem aquele catião (castanha). Não

obstante, e à excepção da cor do produto obtido, qualquer uma delas poderia representar a síntese do composto $\text{Ca}_2\text{FeAlO}_5$. As fotografias de 1 a 4 ilustram a evolução da mistura reaccional, desde um instante em que a quase totalidade do solvente evaporou e a mistura vai progressivamente adquirindo um aspecto caramelizado (fotos 1 e seguintes), de cor castanha, até à obtenção do precursor final da mesma cor (foto 8), passando por um estágio intermédio em que a fase sólida adquire uma cor amarela (rebordo da mistura, a partir da foto 4). A foto 5 mostra amostras em estados de desenvolvimento desfasados. Na foto 8, é já observado o aspecto das amostras, de cor castanho escuro/cinzento, nos compostos com magnésio e castanho mais claro nos compostos sem magnésio, obtidas após esta combustão.

O precursor de $\text{Ca}_2\text{FeAlO}_5$ foi então aquecido à temperatura de 873 K para eliminar alguma matéria orgânica ainda não decomposta. Foi posteriormente aquecido à temperatura de síntese (1553 K). A tabela 3.5 mostra as características dos aquecimentos efectuados.

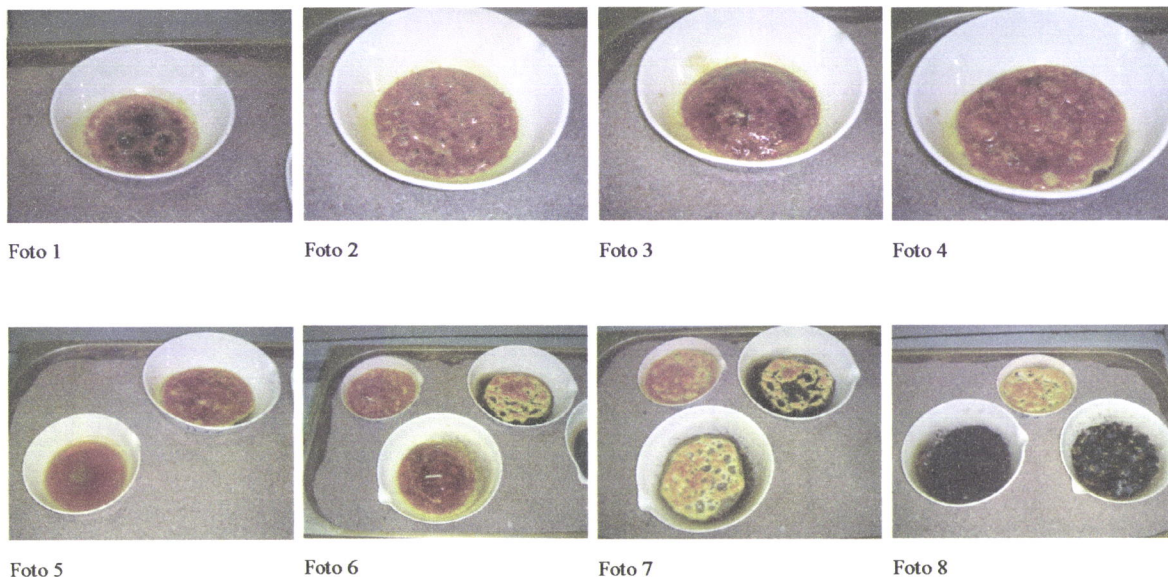


Figura 3.3 – Sequência de fotografias, ilustrativas do aspecto da mistura reaccional, no decorrer da combustão, na síntese pela via citratos

Tabela 3.5 – Temperatura dos aquecimentos a que foi sujeita a amostra $\text{Ca}_2\text{FeAlO}_5$, preparada pela via citratos. Variações de massa ocorridas e cor da amostra. O aquecimento à temperatura de 873 K foi efectuado em cápsula de porcelana e os restantes, em tinas alsint, com a amostra em forma de pó.

Nº aquec.	T _{aquec.} /K	Tempo/h	Δm/g	Observações
1	873	8	5.58249	Após o aquecimento o pó ficou castanho claro alaranjado.
2	1553	12	0.27972	Cor castanho-escuro.
3	1553	12	0.00384	

3.2.3.2 - Via Ureia

O procedimento seguido relativamente à síntese pela via ureia é em tudo idêntico ao descrito anteriormente relativamente à via citrato, distinguindo-se apenas pelo agente complexante e simultaneamente combustível utilizado, num caso o ácido cítrico, no outro a ureia. Em esquema (figura 3.4) pode-se ver o procedimento seguido.

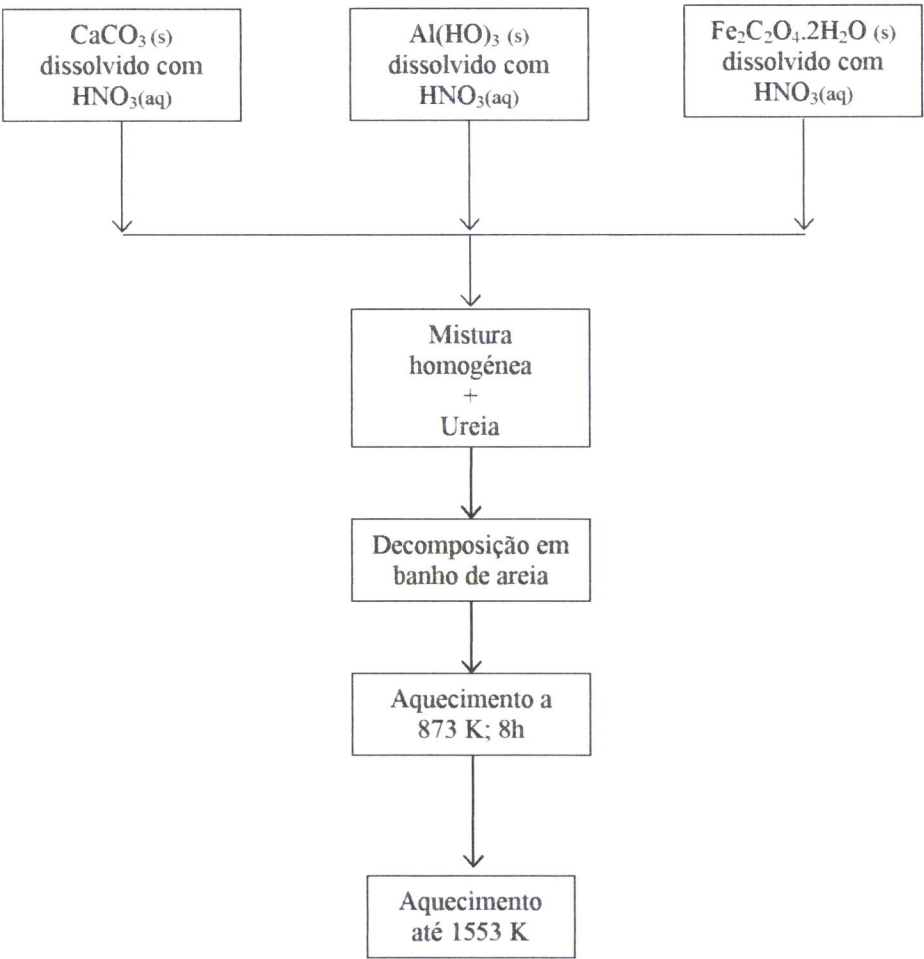


Figura 3.4 – Representação esquemática do procedimento adoptado na preparação das amostras com composição $\text{Ca}_2\text{FeAlO}_5$, via ureia.

As quantidades de reagentes utilizadas (tabela 6, anexo I) na preparação de cerca de 5 g de composto, respeitam a estequiometria dada pelo esquema químico (3.3) e as condições dos tratamentos térmicos são apresentados na tabela 3.6.

Os reagentes foram pesados e dissolvidos separadamente em quatro gobelés e, a quente, em água, com a adição de pequenas quantidades de HNO_3 . Depois de perfeitamente dissolvidos, as quatro soluções foram colocadas no gobelé maior, com sucessivas lavagens dos mesmos para minimizar as perdas. Continuou-se o aquecimento, adicionando a ureia, tendo-se observado uma forte efervescência (produção de CO_2), muito provavelmente resultante da sua hidrólise em meio ácido. Evaporou-se então o excesso de solvente até ter aproximadamente 40 mL de líquido. Colocou-se, em cápsula de porcelana, em banho de areia a cerca de 563-573 K (foto 1 e seguintes da figura 3.5). As fotos 5 e 6 ilustram o efeito de chaminé que começa com o aumento de volume da massa reaccional, pela formação de gases, resultantes da combustão da ureia em meio oxidante de nitrato, no seu interior e posterior libertação dos mesmos. Estes apresentam coloração branca, sendo claramente visíveis na foto 7. A foto 8 mostra o precursor final obtido, de cor castanha.

A sequência de fotografias que a seguir se apresentam é ilustrativa do aspecto da mistura reaccional à medida que o aquecimento progredia (ilustra as diferentes fases por que passa a preparação do precursor da amostra $\text{Ca}_2\text{FeAlO}_5$).

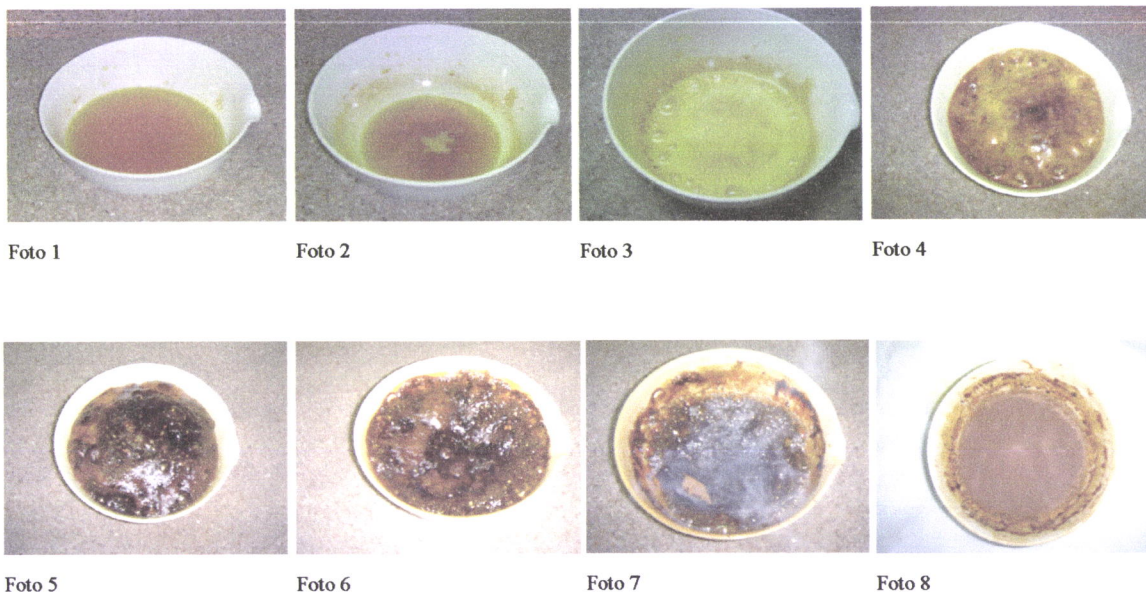


Figura 3.5 – Sequência de fotografias, ilustrativas do aspecto da mistura reaccional, no decorrer da combustão, na síntese pela via ureia.

Tabela 3.6 – Temperatura dos aquecimentos a que foi sujeita a amostra $\text{Ca}_2\text{FeAlO}_5$, preparada pela via ureia. Variações de massa ocorridas e cor da amostra. O aquecimento à temperatura de 873 K foi efectuado em cápsula de porcelana e os restantes, em tinas alsint, com a amostra em forma de pó.

Nº aquec.	T _{aquec.} /K	Tempo/h	$\Delta m/g$	Observações
1	873	8	3.91116	Inicialmente castanho claro ficou verde azeitona claro.
2	1553	12	0.11462	Cor castanho claro.
3	1553	12	0.01604	Cor castanho claro; escureceu um pouco, relativamente ao anterior

3.3 – Análise da evolução da síntese por difracção de raios-X de pós

3.3.1 - Via cerâmica

A figura 3.6 representa o conjunto de difractogramas obtidos entre tratamentos térmicos, na síntese do composto $\text{Ca}_2\text{FeAlO}_5$, produzido pela via cerâmica.

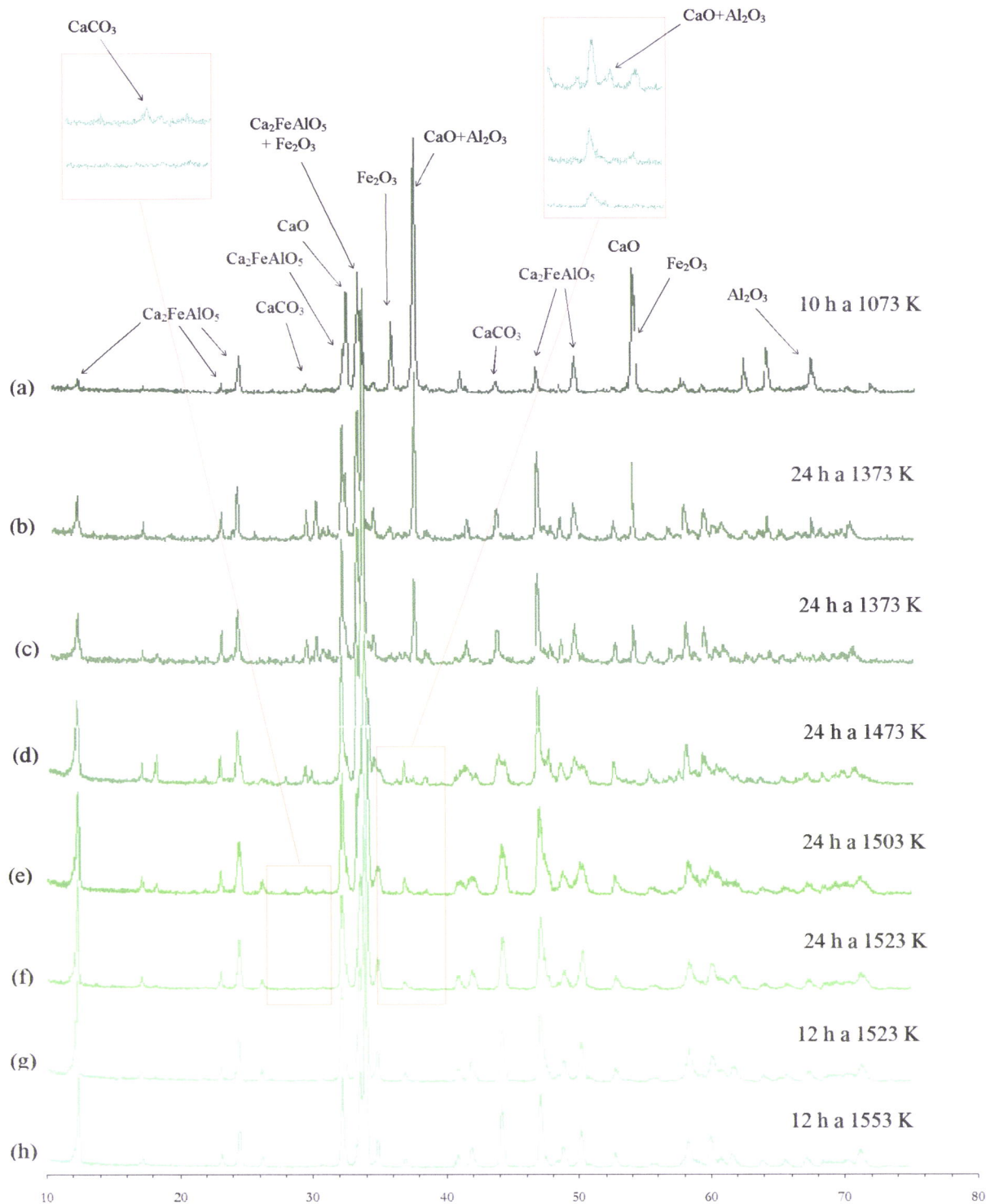


Figura 3.6 – Sequência de difractogramas obtidos entre aquecimentos relativamente ao composto $\text{Ca}_2\text{FeAlO}_5$, sintetizado pela via cerâmica.

No difractograma (a), obtido após o 1º aquecimento, a 1073 K, estão assinalados alguns dos picos mais importantes e que identificam as fases presentes, designadamente, CaO, CaCO₃ ainda não degradado e Fe₂O₃, sendo já observável a formação da brownmillerite. A identificação foi feita com base nos ficheiros JCPDS dos óxidos referidos, cujos picos mais intensos estão registados na tabela 3.7. Após cada aquecimento os picos correspondentes àqueles óxidos vão desaparecendo gradualmente, deixando de ser observados após o aquecimento à temperatura de 1523 K. As ampliações que acompanham a figura 3.6 mostram dois picos pouco intensos (difractograma (e)) atribuídos a CaCO₃, a CaO e a Al₂O₃, sendo este dois últimos sobrepostos e o seu desaparecimento no difractograma correspondente ao aquecimento seguinte (f). Isso significa que os cationes metálicos vão ocupando gradualmente as suas posições na rede da fase Ca₂FeAlO₅. Simultaneamente surge o padrão de picos correspondente.

Do difractograma (g) para o (h) foi aumentada a temperatura do aquecimento de 1523 para 1553 K, uma vez que já não eram visíveis alterações a 1523 K, e 1553 K é que é a temperatura de síntese desta amostra, referida na bibliografia. Após o aquecimento a 1553 K, observa-se uma melhor definição dos picos. Obtém-se assim a fase final, pura de Ca₂FeAlO₅.

Tabela 3.7 –Picos mais intensos registados nos ficheiros JCPDS das fases encontradas nas amostras em estudo.

Composto	Distância interplanar (d)/Å (tab.)			JCPDS
CaO	2.41 _x	1.70 ₅	2.78 ₄	37-1497
CaCO ₃	3.035 _x	2.285 ₂	2.095 ₂	5-586
Fe ₂ O ₃	2.70 _x	2.52 ₇	1.69 ₅	33-664
Al ₂ O ₃ ¹	1.39 _x	2.40 ₄	2.11 ₃	4-880
Al ₂ O ₃ ²	2.085 _x	2.552 ₉	1.601 ₈	10-173
MgO	2.11 _x	1.49 ₅	1.22 ₁	4-829
Ca ₂ AlFeO ₅	2.6404 _x	2.6707 ₄₅	1.9258 ₄₃	654 ³

¹ Fase encontrada na via cerâmica.

² Fase encontrada na via húmida.

³ Ficha CPDS consultada no endereço da Internet http://database.icm.ac.ru/mincryst/s_carta.php?Brownmillerite+654, em Novembro de 2006.

3.3.2 - Via citratos

A figura 3.7 representa o conjunto de difractogramas obtidos após cada tratamento térmico. O difractograma obtido após o aquecimento a 873 K distingue-se claramente dos restantes, obtidos após aquecimentos à temperatura de síntese (1553 K). Ao contrário do procedimento efectuado na síntese pela via cerâmica, na preparação das amostras por via citratos e ureia, os produtos foram inicialmente aquecidos a 873 K para decomposição da matéria orgânica, sendo depois aquecidos directamente à temperatura de síntese da brownmillerite, 1553 K.

O difractograma obtido após aquecimento a 873 K revela a presença de produtos pouco cristalinos, tendo sido possível identificar vários compostos, tal como assinalado e com base nos picos mais intensos de diferentes fases, registados na tabela 3.7, entre os quais os picos mais intensos numa fase tipo $\text{Ca}_2\text{FeAlO}_5$. No entanto, a sequência dos difractogramas revela uma rápida evolução da síntese, sendo de realçar o facto de, após o primeiro aquecimento à temperatura de síntese o pó obtido consistir já apenas na fase desejada, $\text{Ca}_2\text{FeAlO}_5$. O segundo aquecimento a 1553 K serviu apenas para confirmar o final da síntese.

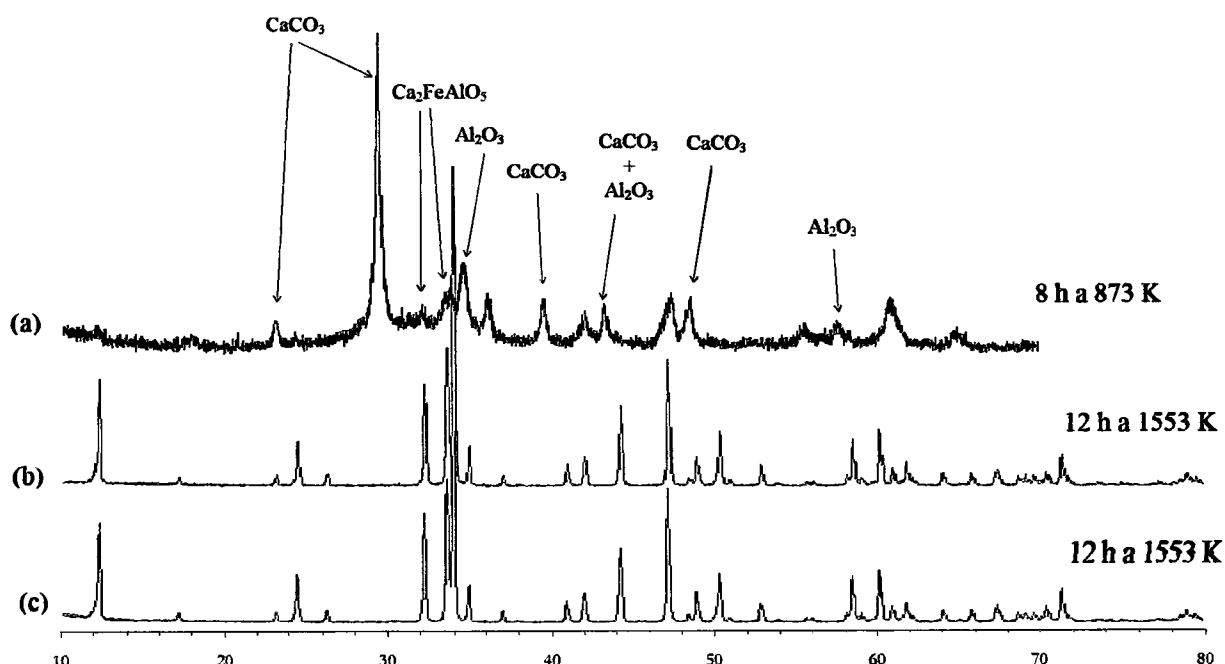


Figura 3.7 – Sequência de difractogramas obtidos entre aquecimentos relativamente ao composto $\text{Ca}_2\text{FeAlO}_5$, sintetizado pela via citratos.

3.3.3 - Via ureia

A figura 3.8 mostra a evolução dos difractogramas do produto obtido ao longo dos aquecimentos na síntese de $\text{Ca}_2\text{FeAlO}_5$, por via ureia. É de realçar o facto de que, ao contrário do que foi observado pela via citratos, neste método de síntese o difractograma obtido após o aquecimento a 873 K ser já essencialmente devido à fase desejada embora o produto revele também baixa cristalinidade. Os únicos picos não pertencentes à fase desejada são dois picos identificados como sendo devidos ao CaCO_3 , embora sejam picos já de relativa baixa intensidade.

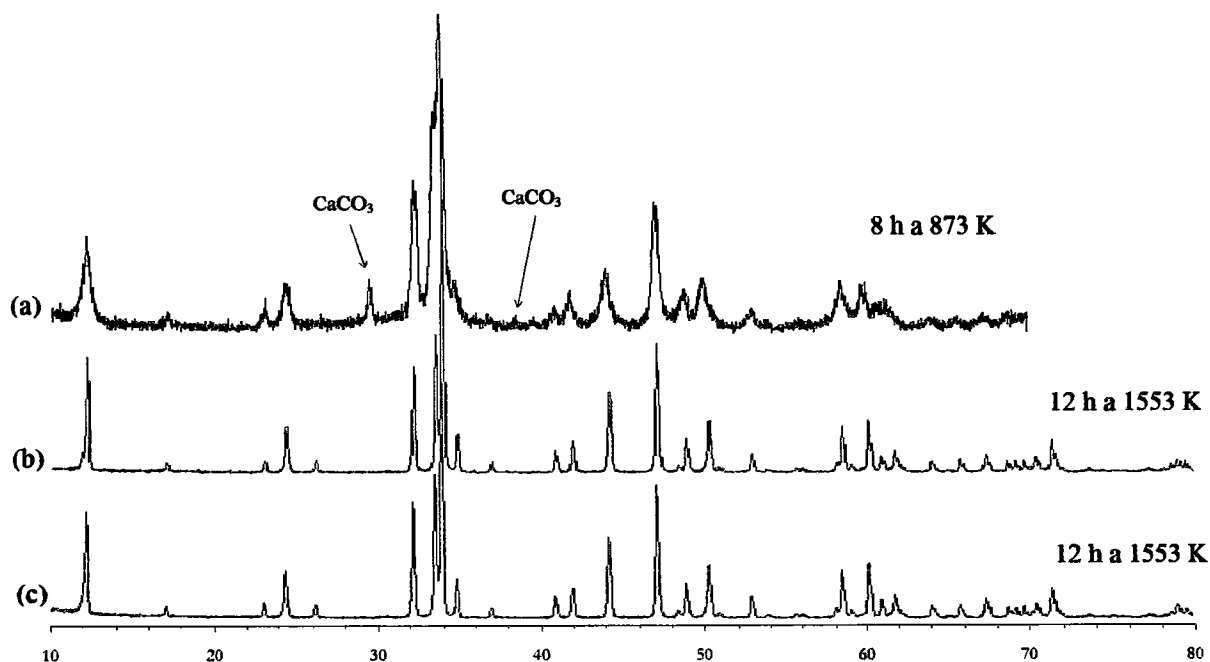


Figura 3.8 – Sequência de difractogramas obtidos entre aquecimentos relativamente ao composto $\text{Ca}_2\text{FeAlO}_5$, sintetizado pela via ureia.

3.4 – Doseamento da quantidade de Fe⁴⁺

Na tabela 3.8 são apresentados os valores determinados para a quantidade estequiométrica de Fe⁴⁺, τ , e valor de não estequiometria em oxigénio, δ , para os dois compostos Ca₂FeAlO₅ (vias ureia e citratos), de acordo com a fórmula química $Ca_2Fe_{1-\tau}^{3+}Fe_{\tau}^{4+}AlO_{5+\delta}$

Constata-se, por análise da tabela 3.8, que o catião Fe⁴⁺ está presente numa quantidade residual na via citratos ou até ausente. De facto a pequena quantidade detectada no composto obtido pela via citratos é equivalente ao próprio erro, pelo que não pode ser assegurada a sua presença. Relativamente ao composto sintetizado pela via ureia, aquele catião não foi mesmo detectado. De forma a respeitar-se a electroneutralidade, a quantidade de oxigénio não estequiométrico é correspondentemente nula (via ureia), ou da ordem de grandeza do erro associado (via citratos).

Estes resultados são diferentes dos obtidos por Waerenborgh *et al* [14] que observam a presença de algum Fe⁴⁺ (cerca de 4 %, por espectroscopia de Mössbauer) numa amostra Ca₂FeAlO₅, preparada por um método de autocombustão, via glicina.

Tabela 3.8 – Valores de τ e δ calculados para Ca₂FeAlO₅, em ambas as vias de síntese. (Os erros apresentados são valores estimados).

Fórmula química	Via	τ (± 0.01)	$\bar{\tau}$ (± 0.01)	$\bar{\delta}$ (± 0.01)
$Ca_2Fe_{1-\tau}^{3+}Fe_{\tau}^{4+}AlO_{5+\delta}$	citratos	0.01	0.01	0.005
		0.01		
		0.01		
	ureia	0.00	0.00	0.000
		0.00		
		0.00		

3.5 – Discussão de resultados e conclusões

A análise da evolução dos difractogramas de raios-X ao longo da síntese dos compostos permitiu verificar diferenças significativas, especialmente no início de cada síntese.

O método de preparação via cerâmica, conduziu ao longo da síntese, e tal como era esperado, à diminuição gradual da presença dos óxidos correspondentes aos reagentes iniciais e ao aumento consequente da fase brownmillerite esperada. Após o aquecimento à temperatura de 1073 K, o difractograma da amostra preparada por via cerâmica evidencia a existência de óxidos de todos os cátions utilizados, a par de vestígios de CaCO_3 (ainda não totalmente decomposto em óxido) e do composto final, $\text{Ca}_2\text{FeAlO}_5$. A amostra apresenta, contudo, uma boa cristalinidade, o que se deve à utilização de uma temperatura elevada e do facto de partir de reagentes já cristalinos. Contudo, quando se opta pela síntese por via cerâmica, é imprescindível que se efectuem moagens prolongadas entre aquecimentos para que, com a diminuição do tamanho de grão a difusão de cátions seja mais eficaz. A síntese é, por isso, mais morosa, sendo necessários vários aquecimentos com aumento gradual da temperatura até chegar à temperatura de síntese, sempre com boas moagens.

Quanto às duas preparações pelo método de combustão, via ureia e via citratos, e embora os métodos sejam muito semelhantes, foi possível verificar diferenças significativas nos difractogramas obtidos logo após o aquecimento à temperatura de degradação da matéria orgânica, 873K.

Na via ureia não é confirmada a existência de qualquer óxido dos cátions metálicos presentes, sendo apenas visíveis os picos com intensidades relativamente baixas atribuídos ao carbonato de cálcio. É de realçar o facto do produto obtido a esta temperatura ser já indicativo da presença maioritariamente de uma fase com estrutura tipo brownmillerite, embora de baixa cristalinidade. O composto final, aparentemente puro, é obtido logo após o primeiro aquecimento à temperatura de síntese (1553 K), já com boa cristalinidade. Com o tratamento térmico que se seguiu, à mesma temperatura,

melhorou-se a cristalinidade, o que é constatado pelo discreto aumento das intensidades dos picos. Pelo contrário, na preparação do composto $\text{Ca}_2\text{FeAlO}_5$ pela via citratos, e apesar da temperatura de degradação ter sido idêntica à utilizada na via ureia (873 K), o difractograma revela a existência de uma amostra multifásica, identificando-se claramente o Al_2O_3 , o CaCO_3 que é a fase dominante, e vestígios da fase brownmillerite final a obter. Apesar deste facto, e tal como aconteceu no método por via ureia, após o primeiro aquecimento à temperatura de síntese, o difractograma revela já uma amostra monofásica, com estrutura tipo brownmillerite, $\text{Ca}_2\text{FeAlO}_5$, como pretendido.

Em resumo, os métodos de combustão utilizados revelaram-se claramente vantajosos relativamente à tradicional via cerâmica em termos de uma maior homogeneidade da composição e de uma melhor pureza do produto final, tal como era esperado [40]. O facto do meio reaccional inicial ser líquido (solução aquosa), tem como consequência uma mistura dos reagentes ao nível atómico, permitindo, por isso, uma precisa e uniforme formulação da composição à escala nanométrica [37].

Por comparação das duas vias utilizadas, parece evidente que a via ureia dê mais facilmente origem a compostos com maior homogeneidade, uma vez que esta foi a estrutura maioritariamente observada após o aquecimento a 873 K. Apesar deste facto, é de salientar que o composto $\text{Ca}_2\text{FeAlO}_5$ foi igualmente obtido facilmente quando foi utilizada a via citratos, com aquecimento à temperatura referida na bibliografia como sendo a temperatura de síntese, 1553 K.

A análise destes resultados levou-nos a optar pelos métodos de autocombustão para as sínteses dos compostos com substituição parcial de Al^{3+} por Mg^{2+} , abandonando-se a via cerâmica.

Capítulo 4

Síntese dos compostos da série $\text{Ca}_2\text{FeAl}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}_{5+\delta}$

4.1 – Preparação dos compostos $\text{Ca}_2\text{FeAl}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}_{5+\delta}$ ($x = 0.05, 0.075$ e 0.1) por autocombustão

4.1.1 – Introdução

Com a substituição de algum Al^{3+} por Mg^{2+} pretende-se melhorar as propriedades eléctricas do material. Esta substituição de um catião trivalente por um divalente, tem como objectivo a consequente oxidação de algum Fe^{3+} a Fe^{4+} , de modo a respeitar-se a electroneutralidade do composto. No entanto, a electroneutralidade poderá ser mantida com alteração no teor em oxigénio das amostras.

Os reagentes utilizados nas sínteses e que são apresentados na tabela 4.1, foram previamente secos em estufa durante cerca de 24 h.

A figura 4.1 esquematiza as sínteses efectuadas.

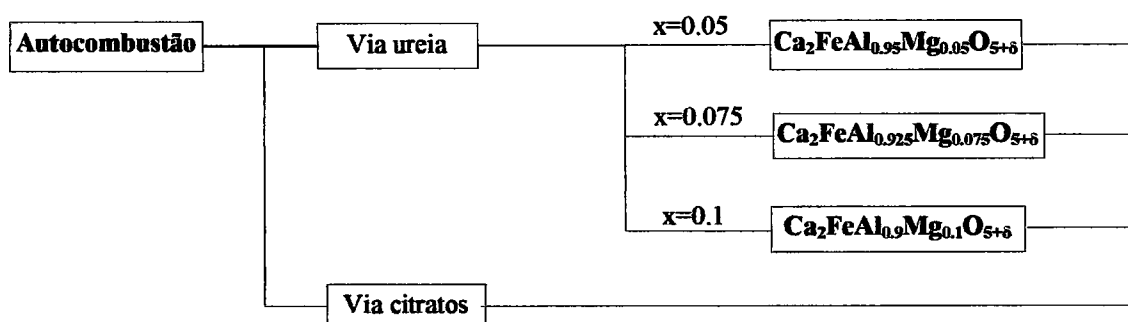


Figura 4.1 – Vias utilizadas na síntese de compostos da série $\text{Ca}_2\text{FeAl}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}_{5+\delta}$, com $x = 0.05, 0.075$ e 0.1 .

Tabela 4.1 – Características dos reagentes utilizados na síntese dos compostos da série $\text{Ca}_2\text{FeAl}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}_{5+\delta}$, ($x = 0.05, 0.075$ e 0.1), pelas vias citratos e ureia.

REAGENTES	CARACTERÍSTICAS
CaCO_3	Sigma Min. 99% puro.
$\text{FeC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	Riedel-deHaen Min. 99% puro.
$\text{Al}(\text{HO})_3$	Aldrich puro
Ácido cítrico $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$	Riedel de Häen 99.5% puro
Ureia $\text{CH}_4\text{N}_2\text{O}$	Riedel de Häen Pro analysi Min. 99.5% puro
Mg	Em pó. Riedel-deHaen Min. 99% puro.
HNO_3	65%

Tal como na síntese do composto não dopado, após cada aquecimento foi efectuada uma análise por DRX, sempre precedida por uma moagem manual de cerca de 30 minutos em almofariz de ágata.

4.1.2 - Via citratos

O procedimento aqui seguido, no que diz respeito à preparação do precursor, foi análogo ao anteriormente descrito para a amostra $\text{Ca}_2\text{FeAlO}_5$, em 3.2.3.1, sendo que neste caso há mais um reagente a considerar que é o Mg, cujo catião metálico substitui parcialmente o alumínio.

A representação esquemática que a seguir se apresenta resume o procedimento adoptado.

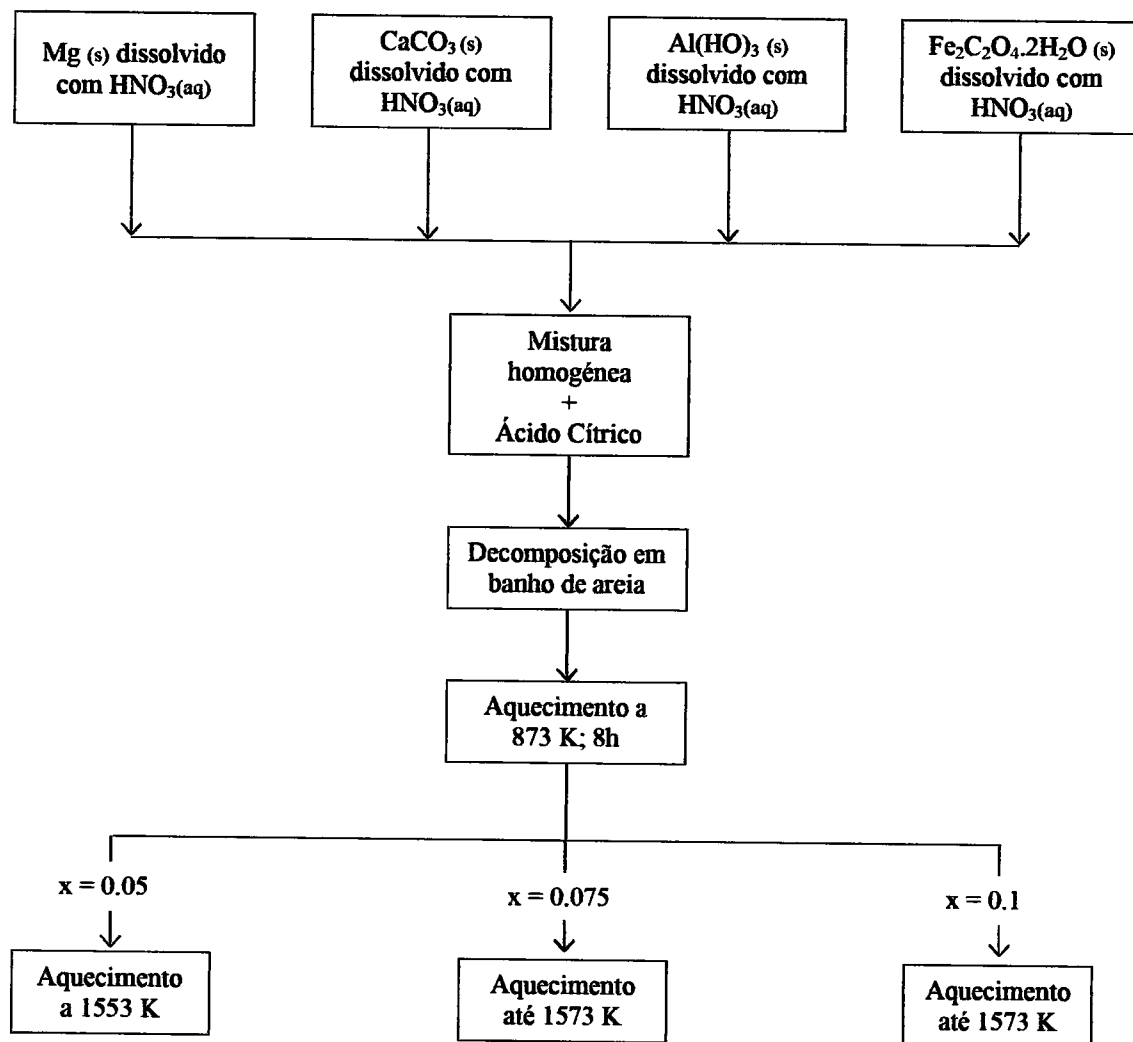
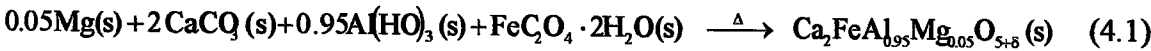


Figura 4.2 – Representação esquemática do procedimento adoptado na preparação das amostras com composição $\text{Ca}_2\text{FeAl}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}_{5+\delta}$ ($x = 0.05, 0.075$ e 0.1), via citratos.

- Síntese de $\text{Ca}_2\text{FeAl}_{0.95}\text{Mg}_{0.05}\text{O}_{5+\delta}$

Produziram-se cerca de 4 g de amostra, de acordo com o esquema químico seguinte, onde não foram considerados os gases formados e libertados durante os vários aquecimentos:

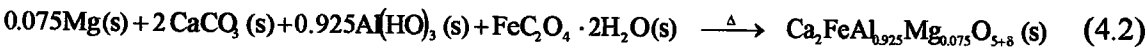


Os valores calculados, respeitando a estequiometria do esquema químico (4.1) e medidos encontram-se registados na tabela 3, no anexo I.

Os dados relativos aos aquecimentos efectuados estão registados na tabela 4.2.

- Síntese de $\text{Ca}_2\text{FeAl}_{0.925}\text{Mg}_{0.075}\text{O}_{5+\delta}$

Foram efectuados os cálculos para a produção de cerca de 4 g de brownmillerite, de acordo com o esquema químico (4.2), onde, mais uma vez, não foram considerados os gases formados e libertados durante os vários aquecimentos:



Os valores calculados e medidos encontram-se registados na tabela 4, anexo I. Na tabela 4.3 estão registados os aquecimentos efectuados, as variações de massa ocorridas, assim como a cor do produto após cada aquecimento.

Tabela 4.2 – Temperatura dos aquecimentos a que foi sujeita a amostra $\text{Ca}_2\text{FeAl}_{0.95}\text{Mg}_{0.05}\text{O}_{5+\delta}$, via citratos. Variações de massa ocorridas e cor da amostra após os aquecimentos. O aquecimento à temperatura de 873 K foi efectuado em cápsula de porcelana e os restantes, em tinas alsint, com a amostra em forma de pó.

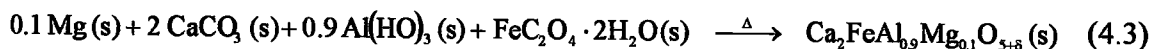
Nº aquec.	T _{aquec.} /K	Tempo/h	Δm/g	Observações
1	873	8	1.568198	Cor castanho claro/alaranjado
2	1553	24	0.93647	Cor cinzento-escuro/castanho-escuro.
3		24	0.00712	Cor cinzento-escuro.

Tabela 4.3 – Temperatura dos aquecimentos a que foi sujeita a amostra $\text{Ca}_2\text{FeAl}_{0.925}\text{Mg}_{0.075}\text{O}_{5+\delta}$, via citratos. Variações de massa ocorridas e cor da amostra após os aquecimentos. O aquecimento à temperatura de 873 K foi efectuado em cápsula de porcelana e os restantes, em tinas alsint, com a amostra em forma de pó.

Nº aquec.	T _{aquec.} /K	Tempo/h	$\Delta m/g$	Observações
1	873	8	5.29579	Cor castanho claro/alaranjado
2	1553	24	0.94565	Cor cinzento-escuro.
3		24	0.00495	
4	1573	24	0.00382	
5		60	0.00236	
6		60	0.00247	

- Síntese de $\text{Ca}_2\text{FeAl}_{0.9}\text{Mg}_{0.1}\text{O}_{5+\delta}$

Na tabela 5, anexo I, estão registados os compostos utilizados na síntese do composto com $x = 0.1$, assim como as massas calculadas e medidas, de forma a produzir cerca de 4 g do composto, de acordo com o esquema químico (4.3), onde, tal como anteriormente referido, não foram considerados os gases formados e libertados durante os vários aquecimentos:



A tabela 4.4 apresenta as características dos aquecimentos efectuados durante a síntese.

Tabela 4.4 – Temperatura dos aquecimentos a que foi sujeita a amostra $\text{Ca}_2\text{FeAl}_{0.9}\text{Mg}_{0.1}\text{O}_{5+\delta}$, via citratos. Variações de massa ocorridas e cor da amostra após os aquecimentos. O aquecimento à temperatura de 873 K foi efectuado em cápsula de porcelana e os restantes, em tinas alsint, com a amostra em forma de pó.

Nº aquec.	T _{aquec.} /K	Tempo/h	$\Delta m/g$	Observações
1	873	8	6.39191	Cor castanho claro/alaranjado
2	1553	24	1.01953	Cor cinzento-escuro.
3		24	0.00480	
4	1573	24	0.00801	
5		60	0.00192	
6		60	0.00418	
7		60	0.00331	

4.1.3 - Via ureia

O procedimento adoptado é análogo ao anteriormente descrito na síntese de $\text{Ca}_2\text{FeAlO}_5$, em 3.2.3.2.

A figura 4.3 representa em diagrama o procedimento seguido.

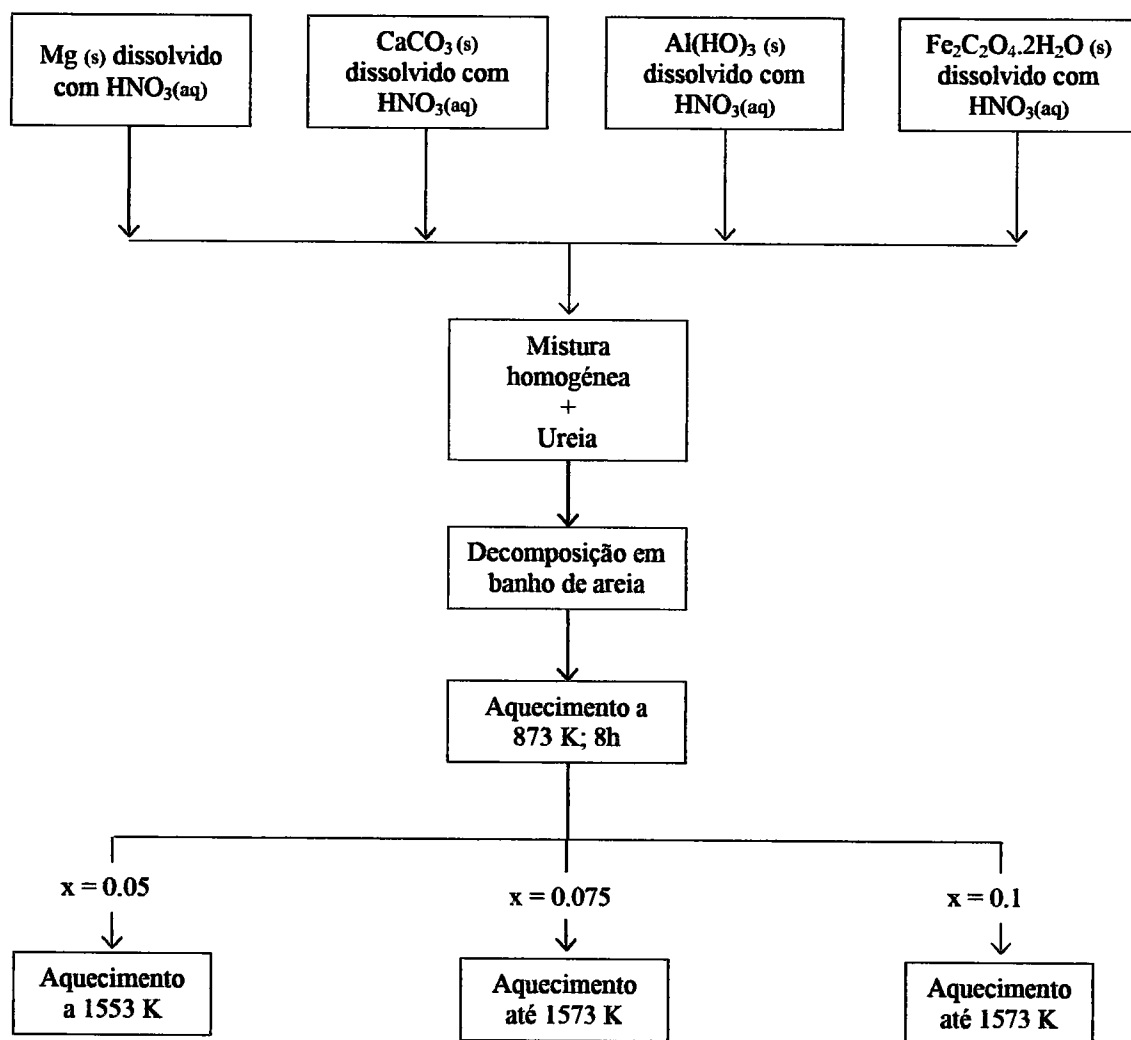


Figura 4.3 – Representação esquemática do procedimento adoptado na preparação das amostras com composição $\text{Ca}_2\text{FeAl}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}_{5+\delta}$ ($x = 0.05, 0.075$ e 0.1), via ureia.

- Síntese de $\text{Ca}_2\text{FeAl}_{0.95}\text{Mg}_{0.05}\text{O}_{5+\delta}$

A tabela 7, anexo I, apresenta os valores das massas calculadas e medidas dos reagentes utilizados na preparação de cerca de 5 g de composto, seguindo a estequiometria imposta pelo esquema químico (4.1).

Na tabela 4.5 estão registadas algumas informações relacionadas com os aquecimentos efectuados durante a síntese do composto $\text{Ca}_2\text{FeAl}_{0.95}\text{Mg}_{0.05}\text{O}_{5+\delta}$.

- Síntese de $\text{Ca}_2\text{FeAl}_{0.925}\text{Mg}_{0.075}\text{O}_{5+\delta}$

Na tabela 8, no anexo I, encontram-se registados os valores das massas calculadas e medidas dos reagentes utilizados na síntese de cerca de 3 g do composto $\text{Ca}_2\text{FeAl}_{0.925}\text{Mg}_{0.075}\text{O}_{5+\delta}$, recorrendo ao esquema químico anteriormente apresentado (4.2). A tabela 4.6, apresenta dados relativos aos aquecimentos a que foi submetida a amostra.

Tabela 4.5 – Temperatura dos aquecimentos a que foi sujeita a amostra $\text{Ca}_2\text{FeAl}_{0.95}\text{Mg}_{0.05}\text{O}_{5+\delta}$, via ureia. Variações de massa ocorridas e cor da amostra após os aquecimentos. O aquecimento à temperatura de 873 K foi efectuado em cápsula de porcelana e os restantes, em tinas alsint, com a amostra em forma de pó.

Nº aquec.	T _{aquec.} /K	Tempo/h	$\Delta m/g$	Observações
1	873	8	3.96285	Pó castanho acinzentado
2	1553	12	0.14042	Cor cinzento-escuro/castanho-escuro.
3	1553	12	0.03039	

Tabela 4.6 – Temperatura dos aquecimentos a que foi sujeita a amostra $\text{Ca}_2\text{FeAl}_{0.925}\text{Mg}_{0.075}\text{O}_{5+\delta}$, via ureia. Variações de massa ocorridas e cor da amostra após os aquecimentos. O aquecimento à temperatura de 873 K foi efectuado em cápsula de porcelana e os restantes, em tinas alsint, com a amostra em forma de pó.

Nº aquec.	T _{aquec.} /K	Tempo/h	$\Delta m/g$	Observações
1	873	8	2.51800	Cor castanho acinzentado
2	1553	12	0.05984	Cor cinzento-escuro/castanho-escuro.
3		12	0.00248	
4	1573	24	0.00172	Cor cinzento-escuro.

- Síntese de $\text{Ca}_2\text{FeAl}_{0.9}\text{Mg}_{0.1}\text{O}_{5+\delta}$

Os valores das massas calculadas e medidas dos reagentes utilizados na síntese de cerca de 5 g do composto $\text{Ca}_2\text{FeAl}_{0.9}\text{Mg}_{0.1}\text{O}_{5+\delta}$, mais uma vez, recorrendo esquema químico anteriormente apresentado (4.3), encontram-se registados na tabela 9, no anexo I. A tabela 4.7, apresenta dados relativos aos aquecimentos a que foi submetida a referida amostra.

Tabela 4.7 – Temperatura dos aquecimentos a que foi sujeita a amostra $\text{Ca}_2\text{FeAl}_{0.9}\text{Mg}_{0.1}\text{O}_{5+\delta}$, via ureia. Variações de massa ocorridas e cor da amostra após os aquecimentos. O aquecimento à temperatura de 873 K foi efectuado em cápsula de porcelana e os restantes, em tinas alsint, com a amostra em forma de pó.

Nº aquec.	T _{aquec.} /K	Tempo/h	$\Delta m/g$	Observações
1	873	8	4.36279	Pó castanho escuro/verde azeitona escuro
2	1553	12	0.09165	Cor cinzento-escuro
3	1553	12	0.00859	
4	1553	48	0.00335	
5	1563	24	0.00291	
6	1573	24	0.00218	
7	1573	48	0.00237	

4.2 – Análise da evolução da síntese por difracção de raios-X de pós

4.2.1 - Via citratos

- *Composto $\text{Ca}_2\text{FeAl}_{0.95}\text{Mg}_{0.05}\text{O}_{5+\delta}$*

A figura 4.4 mostra um conjunto de difractogramas representativos da evolução da síntese do composto. Tal como foi observado para o composto não dopado, figura 3.7, o composto obtido pela via citratos, apresenta-se, logo após o primeiro tratamento térmico, a 873 K, bastante amorfo, embora possam ser identificados alguns picos pertencentes ao CaCO_3 e ao Al_2O_3 , tal como se pode observar no difractograma (a) da figura 4.4. É de realçar o facto de se ter obtido um difractograma característico duma fase tipo brownmillerite, logo após o aquecimento a 1553 K. Do primeiro para o segundo aquecimento, a 1553 K, não são visíveis diferenças significativas no difractograma, o que é um facto indicativo de que a síntese foi completa. De facto, todos os picos são identificados como pertencentes a uma fase tipo brownmillerite, não sendo identificada qualquer impureza.

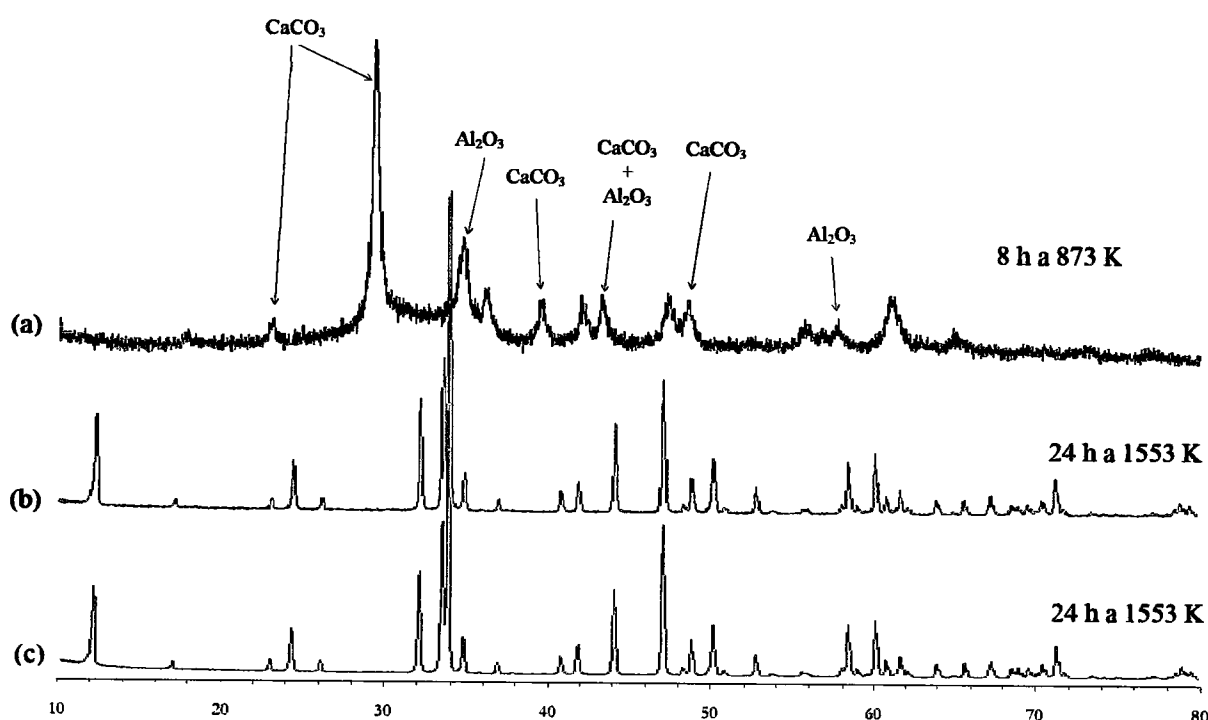


Figura 4.4 – Sequência de difractogramas obtidos entre aquecimentos relativamente ao composto $\text{Ca}_2\text{FeAl}_{0.95}\text{Mg}_{0.05}\text{O}_{5+\delta}$, sintetizado pela via citratos.

- Composto $\text{Ca}_2\text{FeAl}_{0.925}\text{Mg}_{0.075}\text{O}_{5+\delta}$

A figura 4.5 representa a evolução da síntese do composto com $x = 0.075$, identificando-se algumas das fases secundárias formadas no primeiro tratamento térmico e as temperaturas e durações dos aquecimentos.

À semelhança do que aconteceu para o composto com $x = 0.05$, o difractograma obtido a 873 K revela um produto parcialmente amorfo, sendo identificada a presença das fases Al_2O_3 e CaCO_3 . No entanto, e ao contrário do que aconteceu com amostra com $x = 0.05$, após o primeiro aquecimento a 1553 K, foram identificados os picos mais intensos de CaO e MgO . Por essa razão, numa tentativa de obter a fase pura, foram efectuados mais aquecimentos a 1553 K e depois a 1573 K. Apesar deste longo tratamento térmico, o produto final obtido revela ainda a presença de algum MgO , identificado pelo seu pico mais intenso a $d = 2.11 \text{ \AA}$, com uma intensidade relativa de 0.5 %.

Não se tentou aumentar a temperatura de aquecimento por se estar já a trabalhar a valores próximos do seu ponto de fusão. Assim foi dada como terminada, uma vez que a persistência do pico do MgO pode dever-se a razões que se prendem com a solubilidade do Mg no composto. Depois de formada a fase cristalina da brownmillerite, não será possível a incorporação daquele catião, pelo que a amostra fica irremediavelmente comprometida. A incompleta incorporação daquele catião permitiu a sua indesejável cristalização sob a forma de óxido.

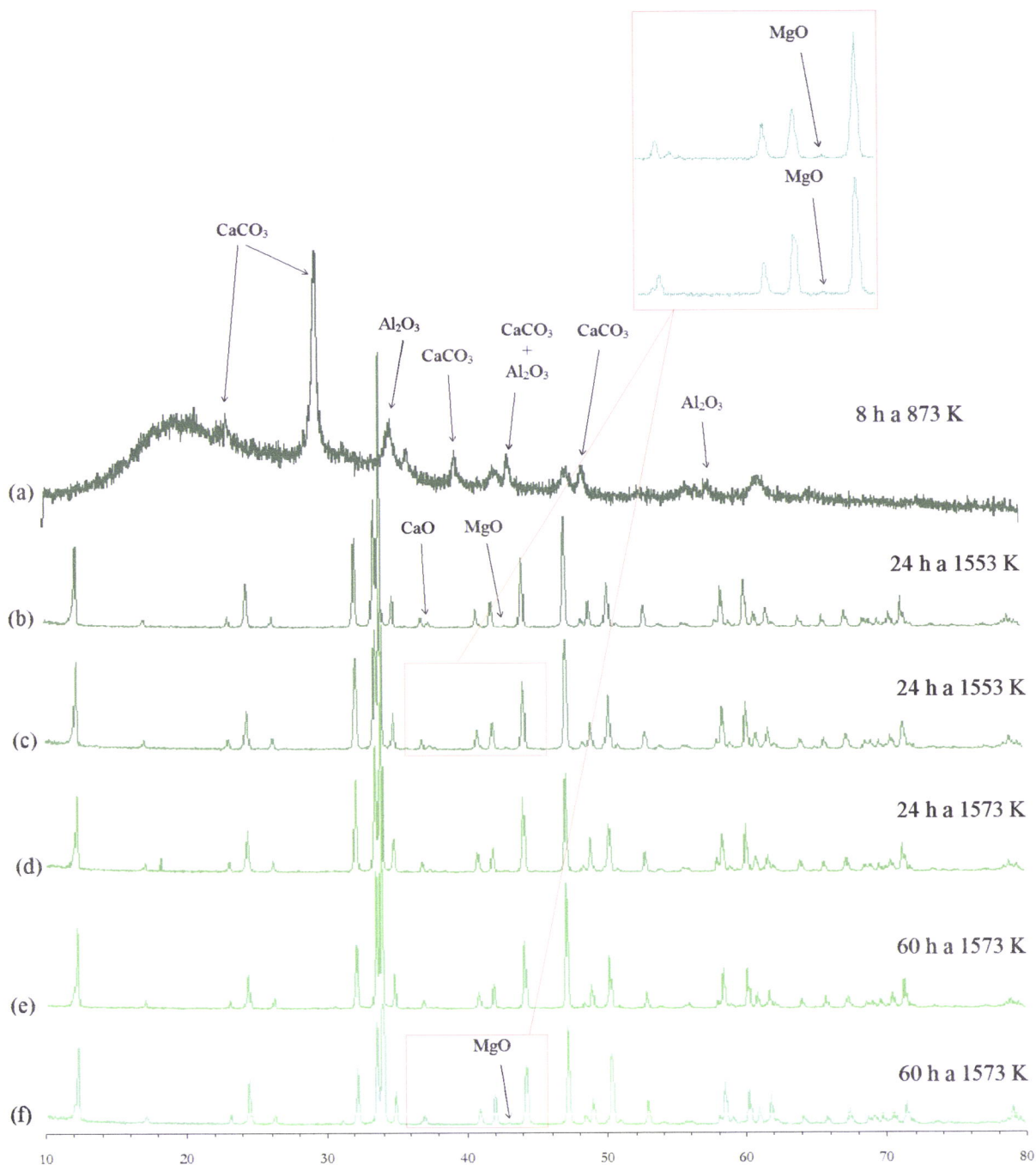


Figura 4.5 – Sequência de difractogramas obtidos entre aquecimentos relativamente ao composto $\text{Ca}_2\text{FeAl}_{0.925}\text{Mg}_{0.075}\text{O}_{5+\delta}$, sintetizado pela via citratos.

- Composto $\text{Ca}_2\text{FeAl}_{0.9}\text{Mg}_{0.1}\text{O}_{5+\delta}$

A sequência de difractogramas que a seguir se apresentam (figura 4.6) são elucidativas da forma como a síntese do composto dopado, neste caso a amostra com $x = 0.1$, sintetizada pela via citratos, evoluiu após cada aquecimento, sendo a análise muito semelhante ao que já foi referido para a fase $x = 0.075$. Assim, são identificadas as fases

Al_2O_3 e CaCO_3 após o aquecimento a 873 K e tal como para $x = 0.075$, o difractograma após o primeiro aquecimento, a 1553 K, revela a presença dos óxidos CaO e MgO . Após os vários aquecimentos efectuados, ainda é visível o pico mais intenso do MgO (difractograma (g), com intensidade relativa de 1.0 %), tendo-se no entanto, dado a síntese por terminada.

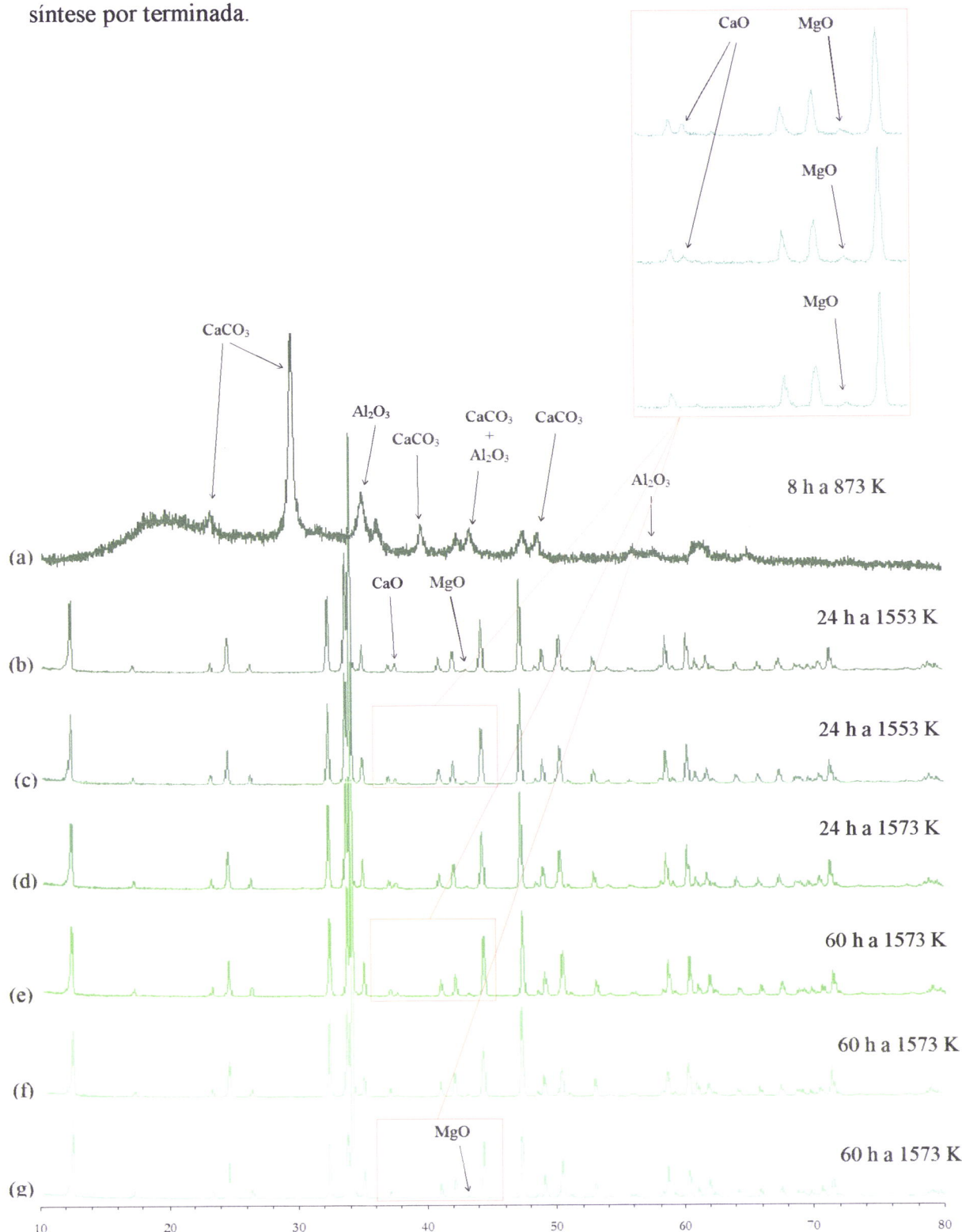


Figura 4.6 – Sequência de difractogramas obtidos entre aquecimentos relativamente ao composto $\text{Ca}_2\text{FeAl}_{0.9}\text{Mg}_{0.1}\text{O}_{5+\delta}$, sintetizado pela via citratos.

Os difractogramas (b) a (g) demonstram já uma elevada cristalinidade da fase pretendida. A amostra foi submetida a aquecimentos prolongados de 60 horas à temperatura de síntese, entre boas moagens, de forma a conseguir-se incorporar quer o Ca^{2+} , quer o Mg^{2+} , presentes sob a forma de óxidos, como se pode constatar pela presença dos seus picos característicos. À medida que se sucedem os aquecimentos, aqueles picos vão perdendo intensidade, pelo que se infere que ocorreu uma gradual incorporação daqueles catiões, embora não totalmente. No final para além de uma amostra policristalina da brownmillerite $\text{Ca}_2\text{FeAl}_{0.9}\text{Mg}_x\text{O}_{5+\delta}$, que terá uma quantidade estequiométrica x inferior a 0.1, está presente ainda uma quantidade residual da fase cristalina de MgO . Refira-se que a presença deste composto não desejado não tem qualquer interferência na determinação da estrutura da brownmillerite obtida, uma vez que as regiões do difractograma onde são observados os seus picos, são excluídas da análise.

4.2.2 - Via ureia

- *Composto $\text{Ca}_2\text{FeAl}_{0.95}\text{Mg}_{0.05}\text{O}_{5+\delta}$*

A figura 4.7 é ilustrativa da evolução da síntese do composto com $x = 0.05$, preparada por via ureia. Logo após o aquecimento a 873 K, o difractograma (a) revela já a presença de uma fase tipo brownmillerite, tal como foi observado na síntese de $\text{Ca}_2\text{FeAlO}_5$. Nesse difractograma foi ainda possível identificar a presença de algum CaO que já não é observado no aquecimento seguinte, a 1553 K. Após o aquecimento à temperatura de síntese não foi detectada a presença de óxidos dos restantes catiões metálicos presentes, pelo que terão sido incorporados na estrutura da brownmillerite. Os conjuntos de picos obtidos nos difractogramas (b) e (c) são identificados como pertencentes a uma fase com a estrutura tipo brownmillerite, não se tendo detectado a presença de quaisquer impurezas.

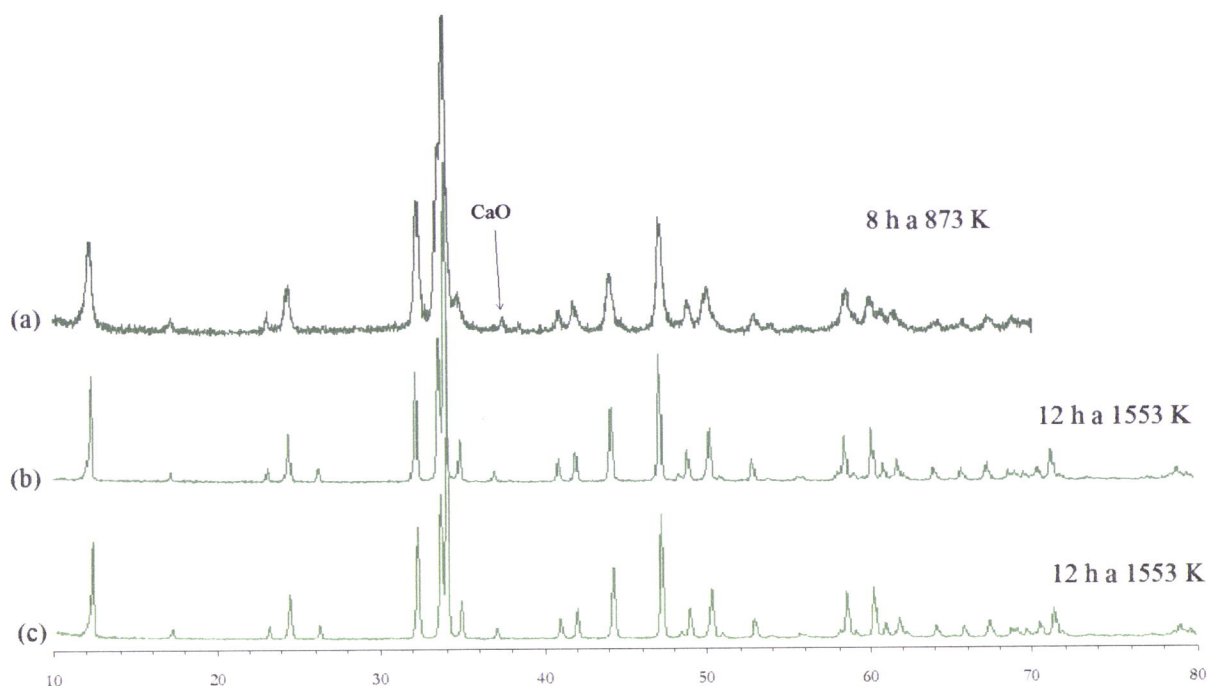


Figura 4.7 – Sequência de difractogramas obtidos entre aquecimentos relativamente ao composto $\text{Ca}_2\text{FeAl}_{0.95}\text{Mg}_{0.05}\text{O}_{5+\delta}$, sintetizado pela via ureia.

- Composto $\text{Ca}_2\text{FeAl}_{0.925}\text{Mg}_{0.075}\text{O}_{5+\delta}$

Os difractogramas representados na figura 4.8 foram obtidos durante a síntese do composto com $x = 0.075$. Apenas no difractograma obtido após o aquecimento à temperatura de 873 K, é registado o pico mais intenso do CaO. Nos aquecimentos subsequentes aquele deixa de ser observado, pelo que se conclui que o respectivo catião metálico terá sido incorporado na estrutura da fase em estudo. No que diz respeito ao MgO, a sua presença é registada até ao final da síntese. Como já foi referido, a sua não incorporação dever-se-á, certamente à sua comprovada baixa solubilidade nesta matriz sólida.

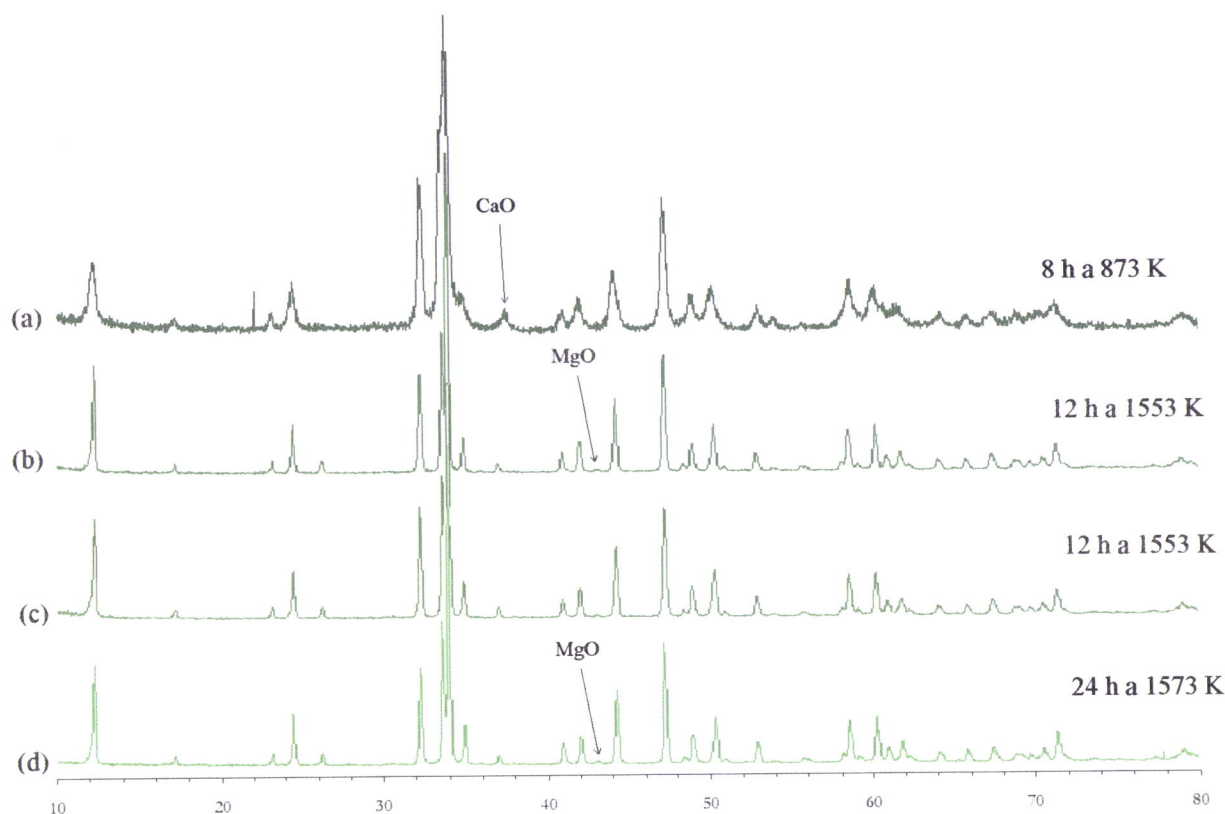


Figura 4.8 – Sequência de difractogramas obtidos entre aquecimentos relativamente ao composto $\text{Ca}_2\text{FeAl}_{0.925}\text{Mg}_{0.075}\text{O}_{5+\delta}$, sintetizado pela via ureia.

- Composto $\text{Ca}_2\text{FeAl}_{0.9}\text{Mg}_{0.1}\text{O}_{5+\delta}$

A figura 4.9 é ilustrativa dos difractogramas obtidos durante a síntese da fase tipo brownmillerite com $x = 0.1$. Uma característica comum às sínteses apresentadas anteriormente relativas aos compostos com $x = 0.05$ e $x = 0.075$, relaciona-se com o facto de, logo após o aquecimento a 873 K, o difractograma revelar já a presença de uma fase tipo brownmillerite. Porém verifica-se aqui uma maior dificuldade de incorporação do Ca^{2+} , uma vez que apenas após aquecimentos prolongados a 1573 K, o pico mais intenso do respectivo óxido, deixa de ser observado. No que diz respeito ao MgO, a sua presença é registada até ao final da síntese, presumivelmente por estar presente uma quantidade de Mg^{2+} superior ao limite de solubilidade daquele catião na fase da brownmillerite, tal como foi constatado na síntese do composto com $x = 0.075$.

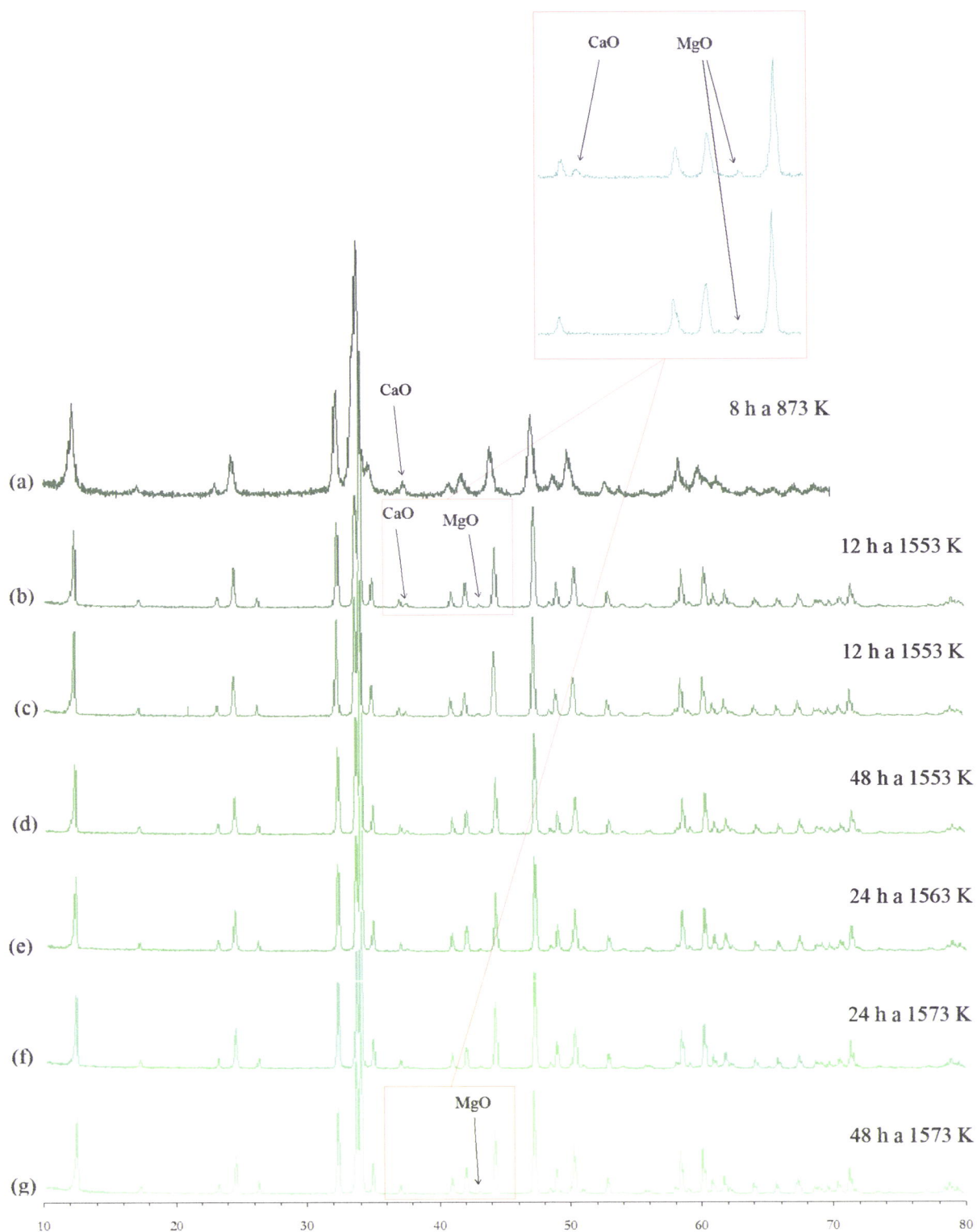


Figura 4.9 – Sequência de difractogramas obtidos entre aquecimentos relativamente ao composto $\text{Ca}_2\text{FeAl}_{0.9}\text{Mg}_{0.1}\text{O}_{5+6}$, sintetizado pela via ureia.

4.3 – Doseamento da quantidade de Fe⁴⁺

Nas tabelas 4.8 e 4.9 são apresentados os valores determinados para a quantidade de Fe⁴⁺ e de não estequiometria de oxigênio para as duas séries de compostos (vias ureia e citratos, respectivamente), de acordo com a fórmula química $\text{Ca}_2\text{Fe}_{1-\tau}^{3+}\text{Fe}_\tau^{4+}\text{Al}_{1-x}^{3+}\text{Mg}_x^{2+}\text{O}_{5+\delta}^{2-}$, com $x = 0.05$, $x = 0.075$ e $x = 0.1$

Tabela 4.8 – Valores de τ , $\bar{\tau}$ e $\bar{\delta}$ calculados para a série $\text{Ca}_2\text{FeAl}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}_{5+\delta}$ com $x = 0.05$, 0.075 e 0.1 , via citratos. (Os erros apresentados são valores estimados).

Amostra	Fórmula química	$\tau (\pm 0.01)$	$\bar{\tau} (\pm 0.01)$	$\bar{\delta} (\pm 0.01)$
$x = 0.05$	$\text{Ca}_2\text{Fe}_{1-\tau}^{3+}\text{Fe}_\tau^{4+}\text{Al}_{0.95}\text{Mg}_{0.05}\text{O}_{5+\delta}$	0.05	0.05	0.000
		0.05		
		0.05		
$x = 0.075$	$\text{Ca}_2\text{Fe}_{1-\tau}^{3+}\text{Fe}_\tau^{4+}\text{Al}_{0.925}\text{Mg}_{0.075}\text{O}_{5+\delta}$	0.03	0.03	-0.023
		0.03		
		0.03		
$x = 0.1$	$\text{Ca}_2\text{Fe}_{1-\tau}^{3+}\text{Fe}_\tau^{4+}\text{Al}_{0.9}\text{Mg}_{0.1}\text{O}_{5+\delta}$	0.04	0.04	-0.030
		0.04		
		0.04		

Tabela 4.9 – Valores de τ e δ calculados para a série $\text{Ca}_2\text{FeAl}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}_{5+\delta}$ com $x = 0.05$, 0.075 e 0.1 , via ureia. (Os erros apresentados são valores estimados).

Amostra	Fórmula química	$\tau (\pm 0.01)$	$\bar{\tau} (\pm 0.01)$	$\bar{\delta} (\pm 0.01)$
$x = 0.05$	$\text{Ca}_2\text{Fe}_{1-\tau}^{3+}\text{Fe}_\tau^{4+}\text{Al}_{0.95}\text{Mg}_{0.05}\text{O}_{5+\delta}$	0.04	0.04	-0.005
		0.04		
		0.05		
$x = 0.075$	$\text{Ca}_2\text{Fe}_{1-\tau}^{3+}\text{Fe}_\tau^{4+}\text{Al}_{0.925}\text{Mg}_{0.075}\text{O}_{5+\delta}$	0.03	0.03	-0.023
		0.03		
		0.03		
$x = 0.1$	$\text{Ca}_2\text{Fe}_{1-\tau}^{3+}\text{Fe}_\tau^{4+}\text{Al}_{0.9}\text{Mg}_{0.1}\text{O}_{5+\delta}$	0.03	0.03	-0.035
		0.03		
		0.03		

Da análise das tabelas 4.8 e 4.9 infere-se que todos os compostos com substituição parcial de Al^{3+} demonstram possuir ferro no estado de oxidação +4. Porém, contrariamente ao que seria espectável, a quantidade estequiométrica de Fe^{4+} não aumenta com a dopagem. Nestes compostos, a incorporação de Mg^{2+} faz com que algum Fe^{3+} oxide a Fe^{4+} mas numa extensão que não é suficiente para compensar a diminuição de carga global; tal poderá levar a supor, numa primeira abordagem, que pode ser conseguido à custa da saída de oxigénio, o que se repercute no sinal negativo de δ , tal como foi obtido para os compostos com $x = 0.075$ e 0.1 . No composto menos dopado, com $x = 0.05$, a quantidade estequiométrica de Fe^{4+} é igual à de Mg^{2+} introduzida, pelo que não houve necessidade da correcção de cargas com oxigénio não estequiométrico. Contudo, uma explicação alternativa pode ser considerada, especialmente atendendo ao facto das amostras com $x = 0.075$ e 0.1 não corresponderem a amostras puras, tal como foi referido anteriormente. Os resultados indicam que o composto com $x = 0.05$ foi obtido puro, uma vez que a quantidade determinada de Fe^{4+} é igual, ou pelo menos dentro do erro experimental, à de Mg^{2+} utilizado em ambas as vias de síntese; porém, as composições com $x = 0.075$ e 0.1 não deverão ter sido formadas por razões que se prendem com a solubilidade do Mg^{2+} na fase da brownmillerite. Assim, para as amostras $x = 0.075$ e 0.1 poder-se-á ter formado uma fase com composição semelhante à $x = 0.05$ mas em quantidade ligeiramente inferior à esperada, uma vez que está condicionada pela menor quantidade de Al^{3+} utilizada na preparação das composições com $x = 0.075$ e $x = 0.1$. Assim, dever-se-á ter formado uma segunda fase, de brownmillerite, $\text{Ca}_2\text{FeAlO}_5$, em menor quantidade, mas que não é portadora de Fe^{4+} (ou apenas numa quantidade residual) como se constatou, na análise do composto com aquela composição. O Mg^{2+} não incorporado na fase dopada terá cristalizado sob a forma de óxido, como foi constatado na análise dos difractogramas obtidos. Assim, a existência duma fase com Mg^{2+} nos compostos com $x = 0.075$ e $x = 0.1$, provavelmente com uma estequiometria semelhante à da composição $x = 0.05$, terá obviamente condicionado o resultado da titulação de Fe^{4+} , justificando os resultados obtidos.

4.4 - Discussão de resultados e conclusões

A síntese dos compostos de composição nominal $\text{Ca}_2\text{FeAl}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}_{5+\delta}$ foi conseguida com sucesso para a composição $x = 0.05$. As composições relativas a $x = 0.075$ e $x = 0.10$, mostraram não corresponderem a amostras monofásicas, por ambos os métodos utilizados, uma vez que foi sempre detectada a presença de óxido de magnésio. Para estas composições, poderão ter-se formado amostras não homogêneas com estrutura brownmillerite, facto que não poderá, contudo ser detectado simplesmente por DRX de pós. A possível coexistência dum composto “saturado” em Mg^{2+} e do composto não substituído, juntamente com a fase MgO , parece ser a explicação mais plausível para o facto de se terem determinado quantidades estequiométricas de Fe^{4+} inferiores às determinadas para o composto com $x = 0.05$ (tabelas 4.8 e 4.9).

Deverá referir-se que os difractogramas obtidos para os compostos com substituição parcial de Al^{3+} por Mg^{2+} não são diferentes dos obtidos para $\text{Ca}_2\text{FeAlO}_5$, uma vez que a estrutura global se mantém, podendo ocorrer apenas pequenas diferenças na intensidade dos picos característicos, para além de pequenos desvios na posição das riscas.

Jupe *et al* [12] estudaram compostos muito semelhantes mas com pequenas dopagens simultâneas de Mg e Si a substituírem Al e Fe, respectivamente de forma a cumprir-se a estequiometria dada pela fórmula química $\text{Ca}_2\text{Fe}_{0.95}\text{Al}_{0.95}\text{Mg}_{0.05}\text{Si}_{0.05}\text{O}_5$. De acordo com aqueles autores, a quantidade relativa utilizada de Mg^{2+} encontra-se perto do seu limite de solubilidade. Naquele estudo foi determinada uma solubilidade limite de 0.36 % em massa, de Mg. No presente trabalho, nas amostras dopadas com $x = 0.05$, 0.075 e 0.1, foram utilizadas massas relativas de 0.5 %, 0.75 % e 1 % de Mg, respectivamente. Estes dados corroboram os resultados obtidos. Ter-se-á ultrapassado o limite de solubilidade de Mg^{2+} na fase da brownmillerite, nos compostos com $x = 0.075$ e $x = 0.1$, pelo que o magnésio que não foi incorporado na fase brownmillerite constituiu uma impureza sob a forma de óxido.

Capítulo 5

Caracterização estrutural das amostras obtidas

5.1 – Aquisição dos difractogramas dos compostos $\text{Ca}_2\text{FeAl}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}_{5+\delta}$ ($x = 0, 0.05, 0.075$ e 0.1) para o refinamento da estrutura pelo método de Rietveld

Concluídas as sínteses, efectuou-se uma análise por DRX, mais prolongada, para cada uma das amostras obtidas, tal como referido em 2.2.1. Este procedimento optimiza a resolução, aumentando o número de contagens por pico e identifica mais eficazmente a eventual presença de outras fases e tem como objectivo a correcta aplicação do método de Rietveld. No caso da amostra $x = 0$, via ureia, foi utilizado um tempo de 10 s por passo.

Os difractogramas obtidos do composto $\text{Ca}_2\text{FeAlO}_5$ são apresentados na figura 5.1.

Da análise dos difractogramas obtidos, assim como das listagens de picos que os acompanham pode-se inferir que, para além da aparente semelhança, os valores obtidos para as posições de Bragg, as respectivas indexações e intensidades relativas, confirmam a obtenção da fase $\text{Ca}_2\text{FeAlO}_5$ pura, não tendo sido detectada outra fase. De facto o perfil obtido corresponde ao da brownmillerite, cuja estrutura será alvo de estudo pelo método de Rietveld. Antes, porém, efectuou-se uma indexação dos picos mais intensos recorrendo ao programa “Chekcell”, de forma a obter os parâmetros de malha de cada composto.

Da mesma forma que para o composto não dopado, depois de concluir sobre o final da síntese dos compostos, foram feitas aquisições por DRX mais prolongadas para efeitos de aplicação do método de Rietveld.

As figuras 5.2, 5.3 e 5.4, ilustram os difractogramas obtidos, nas mesmas condições que os anteriores, respectivamente para os compostos $x = 0.05$, $x = 0.075$ e $x = 0.1$. Em todos é observável uma boa cristalinidade, com picos estreitos e fundo pouco pronunciado. A fase final está claramente formada, o que se pode confirmar pela indexação dos picos experimentais obtidos, com base num difractograma teórico contendo as posições de Bragg e respectivas intensidades esperadas, à semelhança do que foi feito relativamente ao composto não dopado.

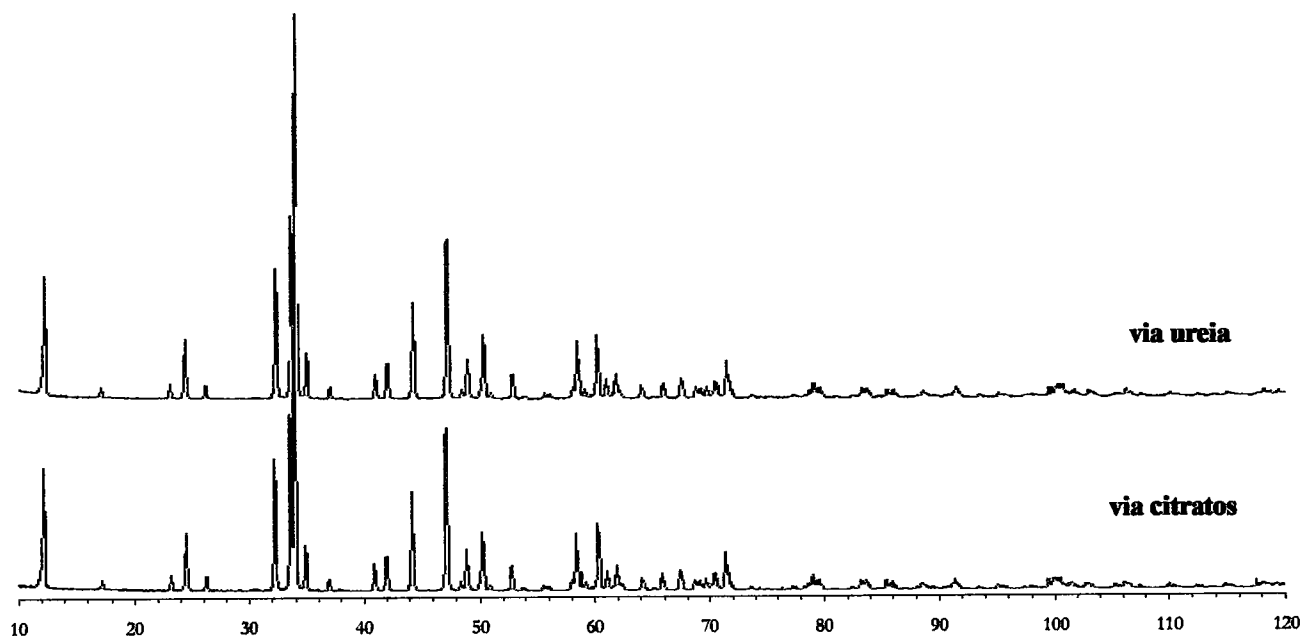


Figura 5.1 – Difractogramas obtidos do composto $\text{Ca}_2\text{FeAlO}_5$, sintetizado pela via citratos e pela via ureia.

À semelhança da análise já efectuada no capítulo 4, há a referir que nas amostras com $x = 0.075$ e 0.1 , persiste o pico mais intenso do MgO , a $d = 2.11 \text{ \AA}$, com intensidades relativas de 0.5% na via citratos e 0.8% na via ureia, no composto com $x = 0.075$ e 1.0% na via citratos e 0.9% na via ureia, no composto com $x = 0.1$. Na amostra com $x = 0.1$ sintetizada pela via ureia, é também observável a reflexão mais intensa de CaO , com uma intensidade relativa baixa (0.4%), para uma distância interplanar de $2.40 \text{ \AA}$.

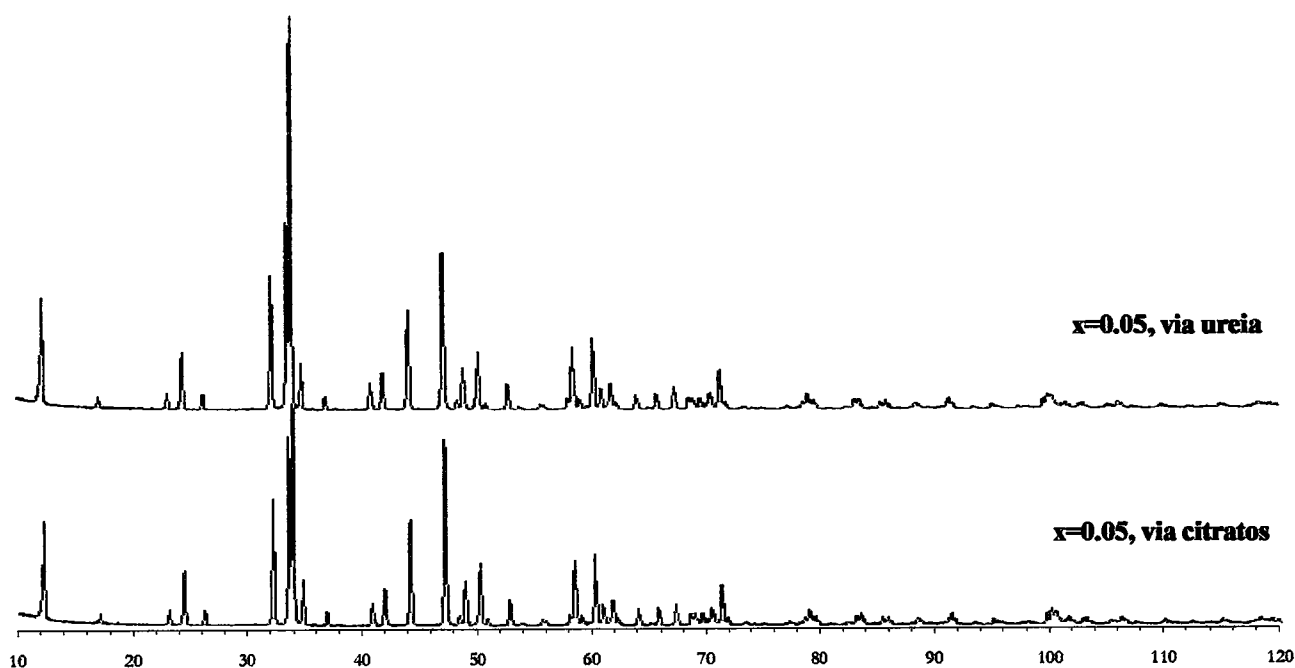


Figura 5.2 – Difractogramas obtidos para o composto $\text{Ca}_2\text{FeAl}_{0.95}\text{Mg}_{0.05}\text{O}_{5+x}$, sintetizado pelas vias citratos e ureia.

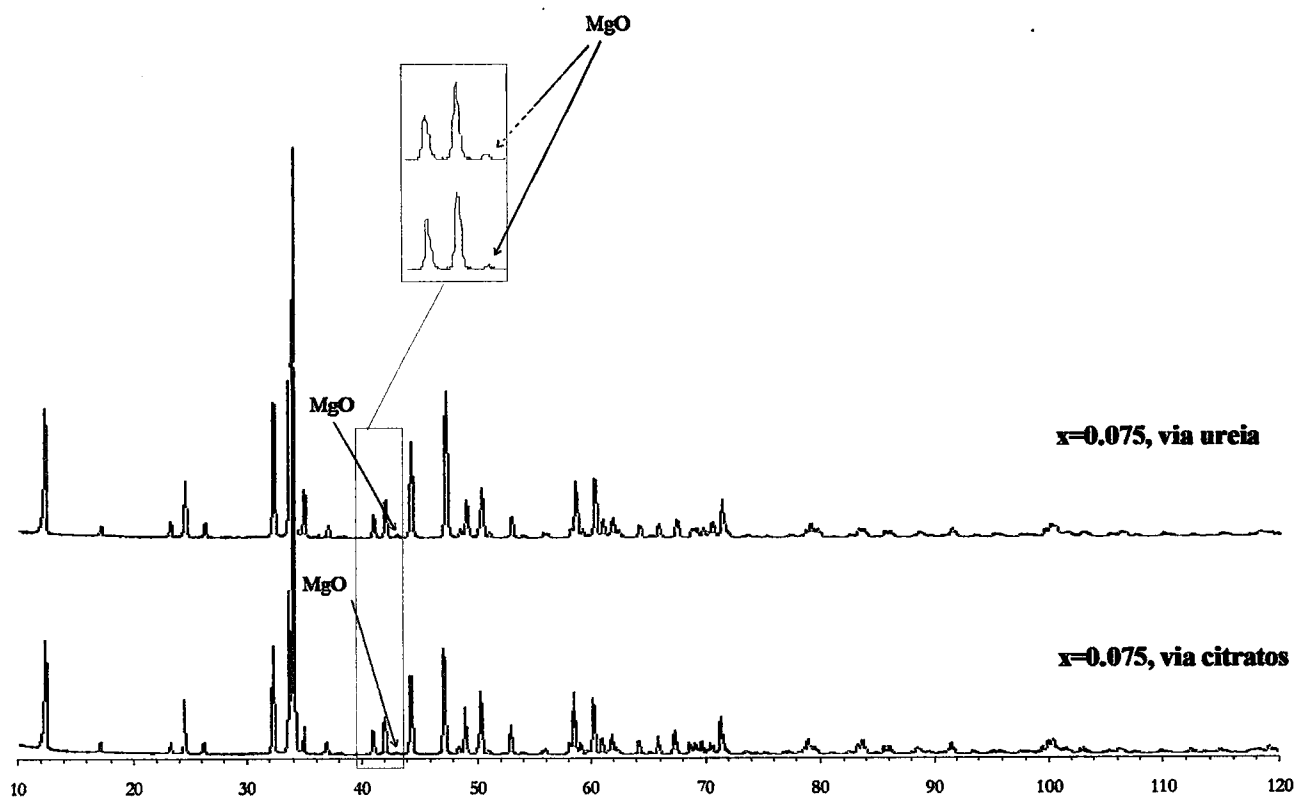


Figura 5.3 – Difractogramas obtidos para o composto $\text{Ca}_2\text{FeAl}_{0.925}\text{Mg}_{0.075}\text{O}_{5+\delta}$, sintetizado pelas vias citratos e ureia.

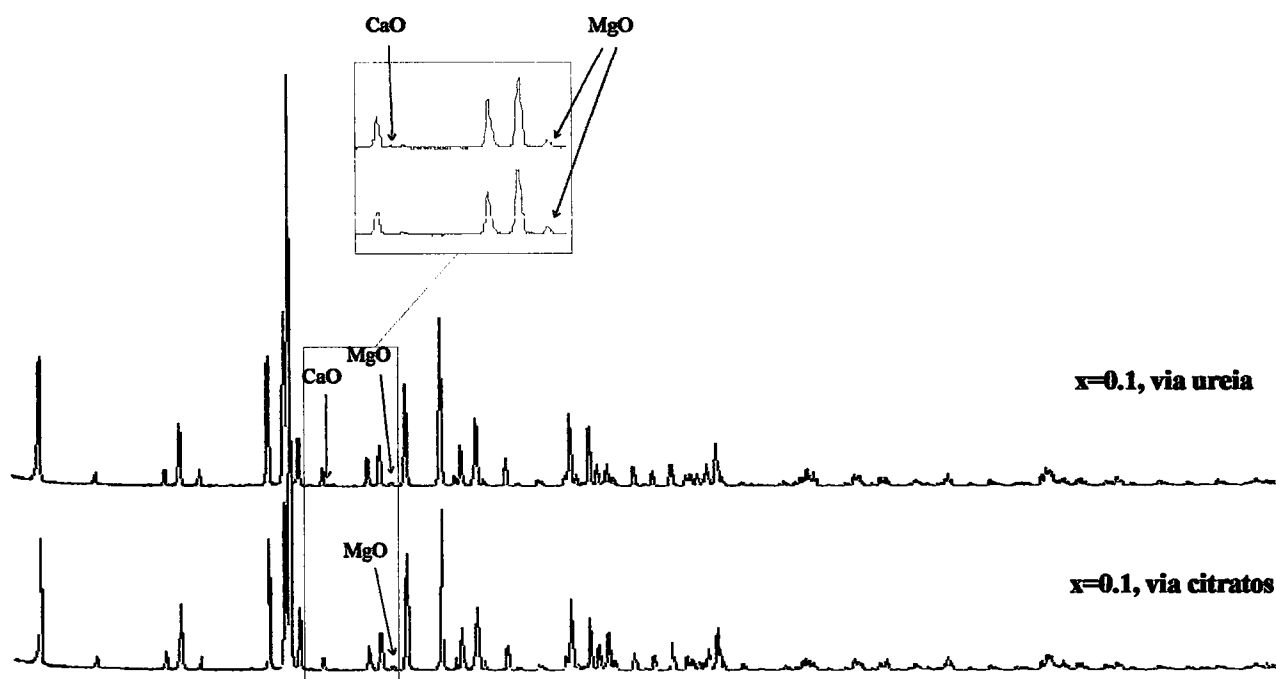


Figura 5.4 – Difractogramas obtidos para o composto $\text{Ca}_2\text{FeAl}_{0.9}\text{Mg}_{0.1}\text{O}_{5+\delta}$, sintetizado pelas vias citratos e ureia.

5.2 - Tratamento “Chekcell”

Foi utilizado o programa *Chekcell* [43] para efectuar a indexação dos picos mais intensos em cada difractograma e efectuar o cálculo dos parâmetros de malha e de volume da célula unitária. Para esse efeito, a partir da listagem de picos obtidos na aquisição efectuada para aplicação do método Rietveld, foi seleccionado um conjunto de 21 picos, cuja listagem (valores observados e valores calculados) e respectiva indexação são apresentados nas tabelas 1 a 8, no anexo II. Os valores obtidos para os parâmetros da célula unitária, assim como do seu volume são apresentados na tabela 5.1.

Tabela 5.1 – Parâmetros da célula unitária, para o composto da série $\text{Ca}_2\text{FeAl}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}_{5+8}$, com $x = 0, 0.05, 0.075$ e 0.1 , obtidos pelas vias citratos e ureia, calculados com recurso ao programa informático “Chekcell”.

	Amostra	Parâmetros da célula unitária			
		a/Å	b/Å	c/Å	V/Å ³
Via citratos	x = 0	5.5643	14.5082	5.3443	431.43
	x = 0.05	5.5706	14.5335	5.3456	432.78
	x = 0.075	5.5688	14.5244	5.3464	432.44
	x = 0.1	5.5649	14.5280	5.3438	432.03
Via ureia	x = 0	5.5644	14.5085	5.3466	431.64
	x = 0.05	5.5662	14.5285	5.3444	432.19
	x = 0.075	5.5621	14.5182	5.3417	431.35
	x = 0.1	5.5577	14.5178	5.3371	430.63

5.3 - Refinamento pelo método de Rietveld

5.3.1 – Análise da qualidade do refinamento

Obtidos os difractogramas (figuras 5.1 a 5.4) e os valores dos parâmetros de malha calculados anteriormente, procedeu-se ao refinamento, da estrutura dos compostos obtidos, pelo método de Rietveld, utilizando como dados de partida, as posições cristalográficas obtidos por Colville *et al* [10] e os parâmetros de malha calculados por *Chekcell*. Primeiro refinaram-se os parâmetros que afectam o perfil das riscas e só depois os parâmetros que afectam as intensidades. No total, foram refinados 33 parâmetros, entre os quais, as posições cristalográficas e parâmetros de malha já referidos, os coeficientes do polinómio que descreve o fundo, o zero do difractómetro, o factor de escala, parâmetros de orientação preferencial, de forma dos picos, de assimetria e os parâmetros que descrevem a largura dos picos a meia altura U, V e W. Nos difractogramas submetidos a refinamento, foram excluídas zonas que incluíam picos não identificados como pertencentes à fase com estrutura tipo brownmillerite. Assim, foi excluída uma zona contendo um pico de baixa intensidade ($I_r \approx 0.3 \%$), não identificado, para valores de 2θ compreendidos entre 29.80° e 30.80° (em todas as amostras, com excepção do composto com $x = 0.05$, via citratos), a zona contendo o pico mais intenso atribuído ao CaO, com $I_r = 0.4 \%$ ($d = 2.40 \text{ \AA}$), identificado na amostra do composto com $x = 0.1$, obtido pela via ureia (zona de exclusão: 37.20° a 37.70°) e finalmente a zona que contém o pico mais intenso atribuído ao MgO ($d = 2.11 \text{ \AA}$), observado nos difractogramas dos compostos com $x = 0.075$ e $x = 0.1$, obtidos pelas vias citratos e ureia e para o qual foi excluída a região de valores de 2θ compreendidos entre 42.30° e 43.40° ($0.5 \% < I_r < 1.0 \%$).

Para cada amostra dopada, considerou-se que o catião Mg^{2+} substitui, quer os iões Al^{3+} existentes nos lugares tetraédricos, quer os que ocupam os lugares octaédricos, em simulações diferentes. Apesar de uma grande semelhança entre os resultados obtidos por ambas as formas, quer dos factores de concordância quer de todos os parâmetros que caracterizam a estrutura, optou-se pela apresentação do conjunto de resultados obtidos

considerando uma ocupação octaédrica do Mg^{2+} , uma vez que estes apresentam ligeiramente melhores valores de R_p , R_{wp} e R_B . Acresce que um estudo efectuado por Jupe *et al* [12] revelou a preferência do Mg^{2+} por posições de coordenação octaédrica relativamente às de coordenação tetraédrica.

O refinamento foi acompanhado por uma apreciação visual do ajuste da linha obtida ao perfil experimental, após cada conjunto de ciclos iterativos e também pela análise dos factores de concordância R_{wp} , R_p , R_B e χ^2 . A tabela 5.2 apresenta os resultados finais obtidos, para o conjunto de compostos em estudo.

Constata-se, da análise dos resultados, que os refinamentos efectuados foram razoavelmente conseguidos, exceptuando o relativo à amostra com $x = 0.075$, sintetizada pela via citratos. As análises que posteriormente se farão com base nos dados do refinamento deverão, naturalmente, ter esse facto em consideração. No entanto, é de notar o facto dos resultados obtidos para $x = 0$ e $x = 0.05$ serem significativamente melhores do que para as amostras $x = 0.075$ e $x = 0.1$, o que pode estar relacionado com o facto de, tal como já foi referido, estas duas composições não serem monofásicas, pelo que se desconhece a composição real da fase brownmillerite, com Mg^{2+} .

Tabela 5.2 – Factores de concordância e χ^2 , para os compostos da série $\text{Ca}_2\text{FeAl}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}_{5+\delta}$, com $x = 0, 0.05, 0.075$ e 0.1 , obtidos pelas vias citratos e ureia, para uma ocupação dos lugares octaédricos pelos cations Mg^{2+} , calculados pelo método de Rietveld, com o programa “Fullprof”.

	Amostra	Factores de concordância			χ^2
		R_p	R_{wp}	R_B	
Via citratos	$x = 0$	8.94	11.1	2.90	3.13
	$x = 0.05$	9.72	11.5	3.88	2.90
	$x = 0.075$	16.0	18.3	10.5	7.09
	$x = 0.1$	11.7	14.3	5.85	4.55
Via ureia	$x = 0$	7.16	8.90	2.62	2.91
	$x = 0.05$	8.81	10.8	2.99	2.58
	$x = 0.075$	9.32	11.4	3.78	3.07
	$x = 0.1$	10.8	12.8	5.07	3.47

Face aos valores obtidos para os parâmetros R_p , R_{wp} e R_B para a amostra $x = 0.075$, via citratos, fizeram-se várias aquisições, numa tentativa de resolver o problema. Os resultados obtidos foram sempre idênticos, do que se conclui poderem ser devidos a factores intrínsecos da amostra e não a problemas de preparação ou aquisição do difractograma. Uma possível explicação para este facto poderá ser uma menor homogeneidade da amostra do ponto de vista de tamanho de grão, ou a presença de defeitos estruturais. Finalmente, também não pode ser posta de parte a possibilidade da existência, na amostra preparada, de diferentes fases com estrutura brownmillerite mas com diferentes composições. Uma análise mais efectiva deste tipo de problema, assim como o de problemas de defeitos exige a utilização de outras técnicas, tais como microscopia electrónica de transmissão e análise EDS.

As posições cristalográficas utilizadas no início do refinamento foram as publicadas por Colville *et al* [10] e referem-se a medições efectuadas num monocrystal. Na tabela 5.3 são apresentados os valores daquelas posições cristalográficas, relativamente ao composto não substituído, assim como os valores finais obtidos no presente trabalho, após refinamento pelo método de Rietveld. Constata-se uma grande concordância entre os valores referidos.

As figuras 5.5 a 5.12 representam os difractogramas experimentais obtidos (circunferências vermelhas) e o perfil calculado (linha preta), após refinamento pelo método de Rietveld, de $\text{Ca}_2\text{FeAl}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}_{5+\delta}$ ($x = 0, 0.05, 0.075$ e 0.1), vias citratos e ureia. No difractograma representado na figura 5.9 observa-se um número de contagens superior ao dos restantes, o que se justifica pelo maior tempo por passo (10 s) utilizado durante a aquisição do respectivo difractograma, como foi referido.

Tabela 5.3 – Posições cristalográficas dos íões obtidas em monocristal [10] e nas amostras policristalinas, preparadas neste trabalho, do composto $\text{Ca}_2\text{FeAlO}_5$ (vias citratos e ureia).

Íão	Posição cristalográfica	$\text{Ca}_2\text{FeAlO}_5$ (via citratos)			$\text{Ca}_2\text{FeAlO}_5$ (via ureia)			$\text{Ca}_2\text{FeAlO}_5$ [10]		
		x	y	z	x	y	z	x	y	z
Ca^{2+}	8c	0.02676	0.10827	0.48888	0.02702	0.10845	0.49090	0.0273	0.1087	0.4920
$\text{Fe}^{3+}/\text{Al}^{3+}$	4a	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0	0	0.0000
$\text{Al}^{3+}/\text{Fe}^{3+}$	4b	0.92923	0.25000	0.95440	0.92919	0.25000	0.95440	0.9283	0.25	0.9533
O^{2-}	8c	0.25399	0.98784	0.24084	0.25640	0.98842	0.24453	0.2523	0.9861	0.2491
O^{2-}	8c	0.06647	0.14512	0.02243	0.06861	0.14451	0.02243	0.0680	0.1439	0.0246
O^{2-}	4b	0.85916	0.25000	0.62053	0.86272	0.25000	0.61831	0.8607	0.25	0.6193

- Via citratos, $x = 0$

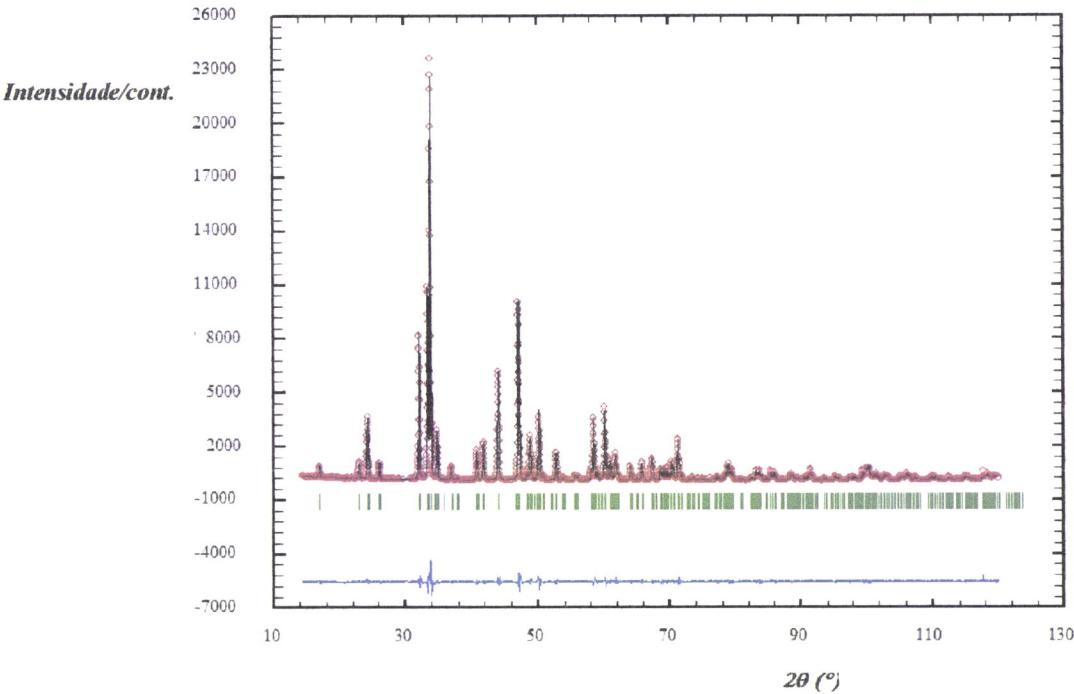


Figura 5.5 – Função de ajuste (linha a preto) ao conjunto de circunferências a vermelho (dados experimentais), obtidos para o composto $\text{Ca}_2\text{FeAlO}_5$, obtido por via citratos. Os traços a verde representam as posições de Bragg para este tipo de geometria e a azul, a função diferença.

- $x = 0.05$

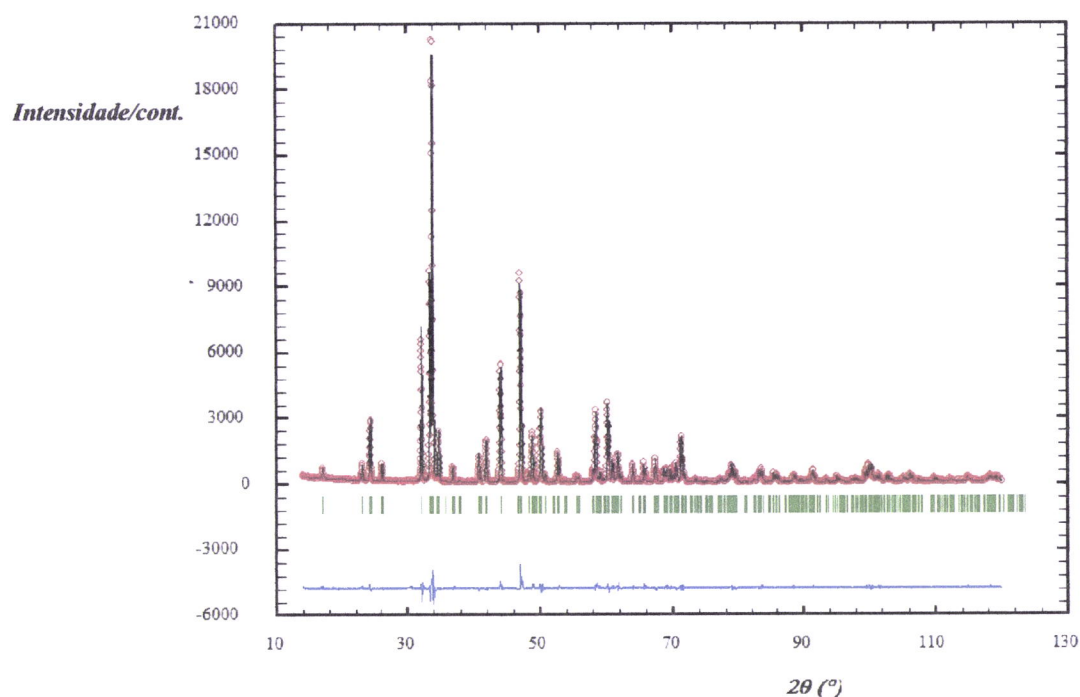


Figura 5.6 – Função de ajuste (linha a preto) ao conjunto de circunferências a vermelho (dados experimentais), obtidos para o composto $\text{Ca}_2\text{FeAl}_{0.95}\text{Mg}_{0.05}\text{O}_{5+\delta}$, obtido por via citratos. Os traços a verde representam as posições de Bragg para este tipo de geometria e a azul, a função diferença.

- $x = 0.075$

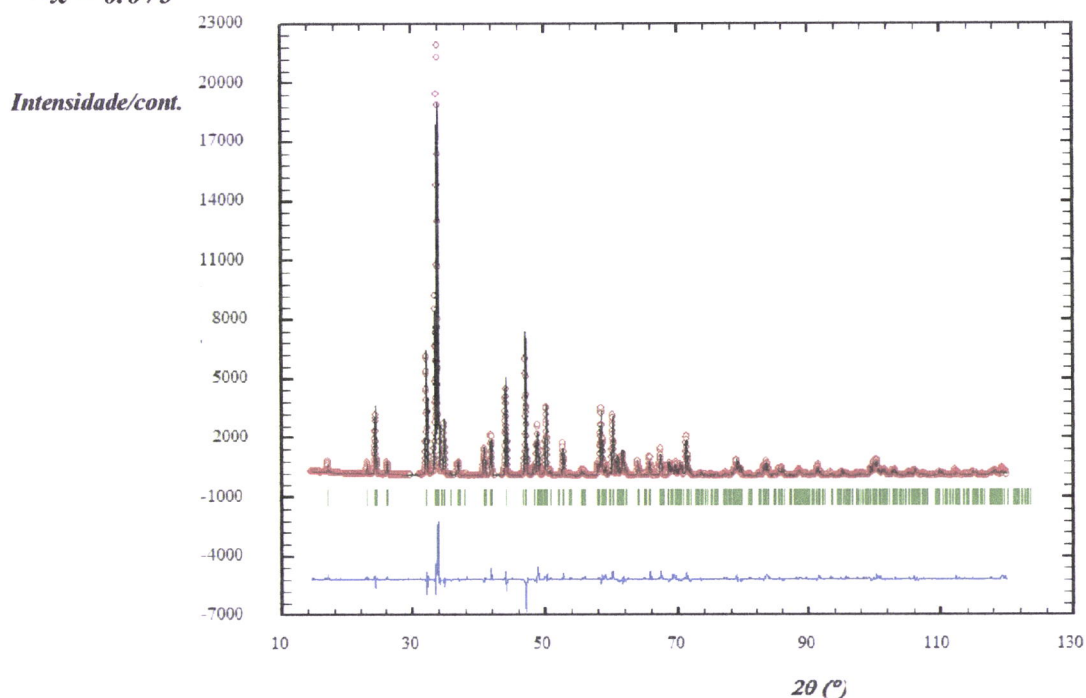


Figura 5.7 – Função de ajuste (linha a preto) ao conjunto de circunferências a vermelho (dados experimentais), obtidos para o composto $\text{Ca}_2\text{FeAl}_{0.925}\text{Mg}_{0.075}\text{O}_{5+\delta}$, obtido por via citratos. Os traços a verde representam as posições de Bragg para este tipo de geometria e a azul, a função diferença.

- $x = 0.1$

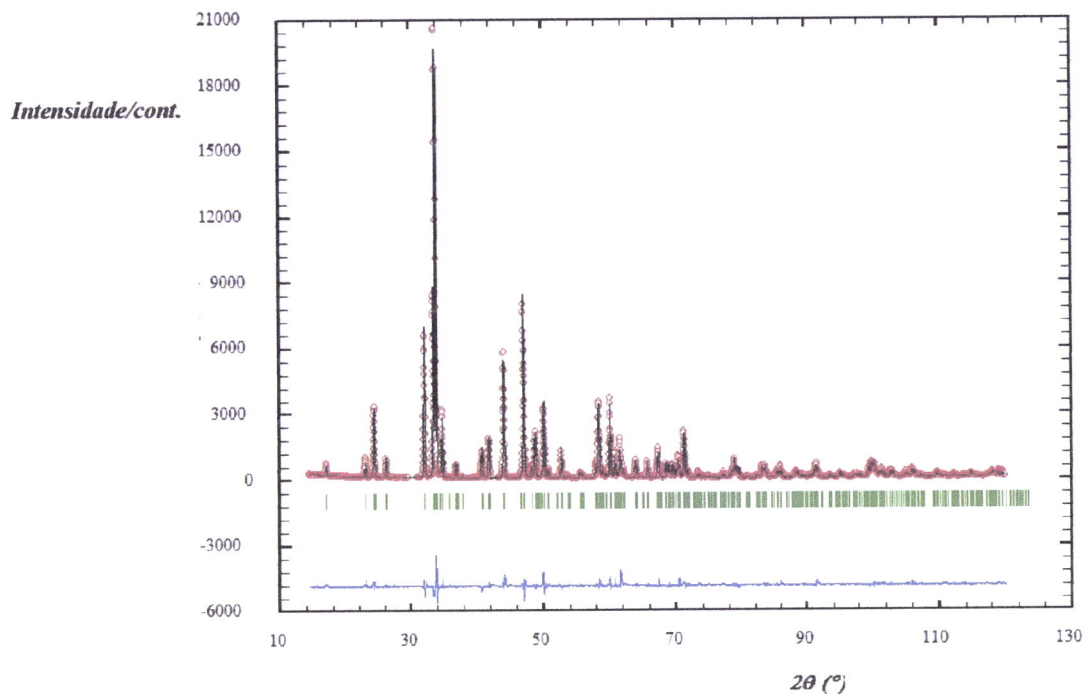


Figura 5.8 – Função de ajuste (linha a preto) ao conjunto de circunferências a vermelho (dados experimentais), obtidos para o composto $\text{Ca}_2\text{FeAl}_{0.9}\text{Mg}_{0.1}\text{O}_{5+\delta}$, obtido por via citratos. Os traços a verde representam as posições de Bragg para este tipo de geometria e a azul, a função diferença.

- Via ureia, $x = 0$

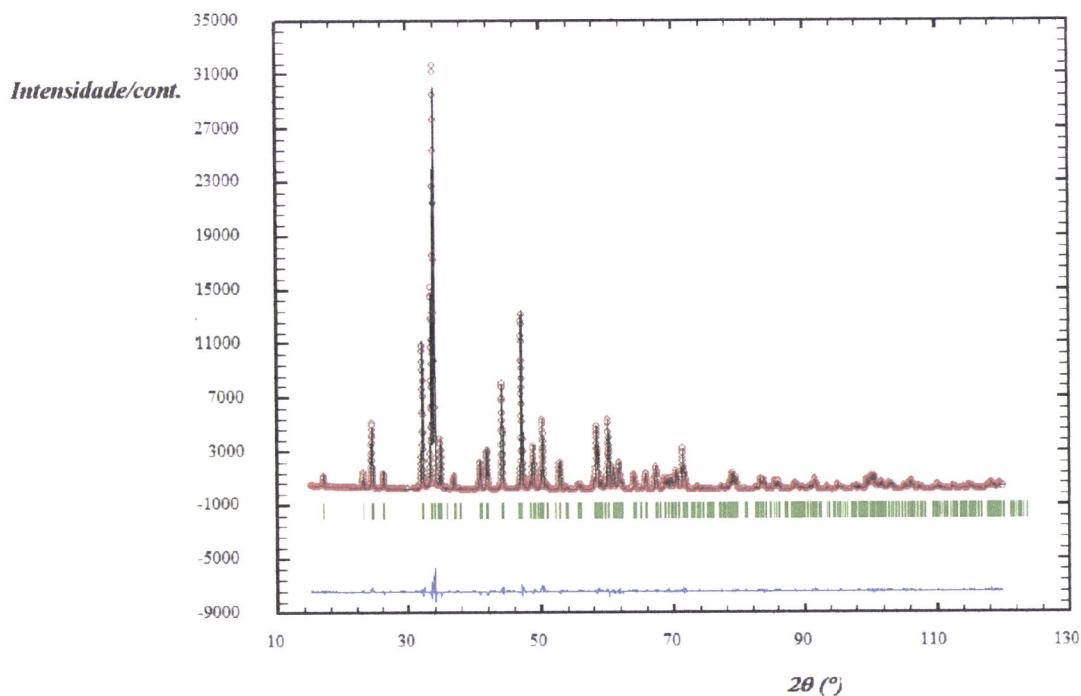


Figura 5.9 – Função de ajuste (linha a preto) ao conjunto de circunferências a vermelho (dados experimentais), obtidos para o composto $\text{Ca}_2\text{FeAlO}_5$, obtido por via ureia. Os traços a verde representam as posições de Bragg para este tipo de geometria e a azul, a função diferença.

- $x = 0.05$

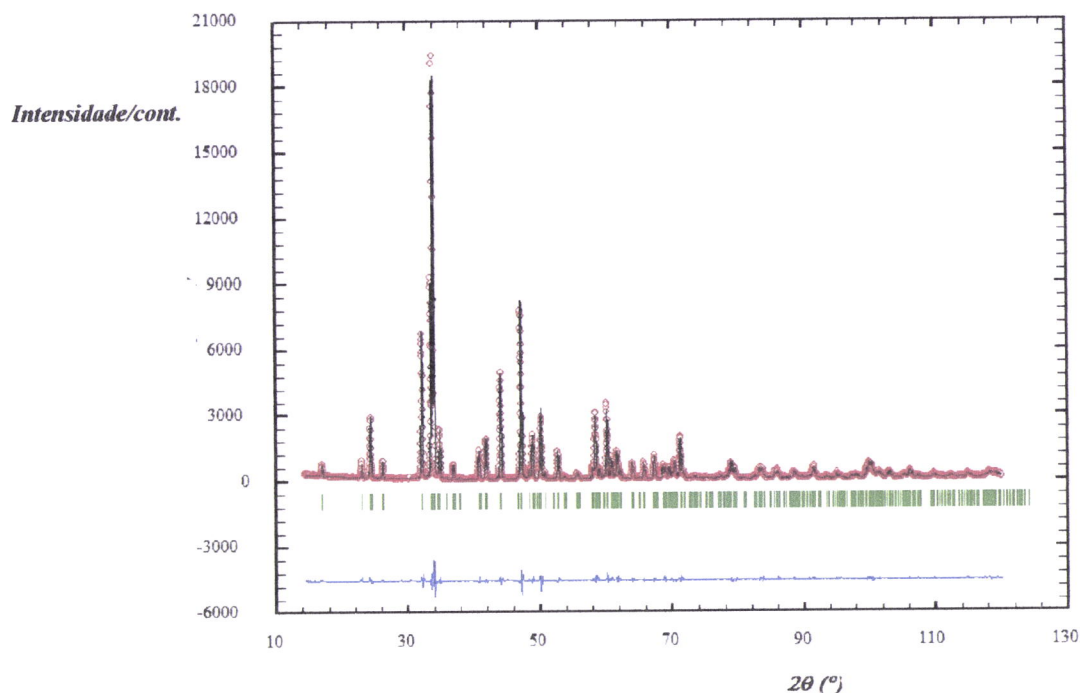


Figura 5.10 – Função de ajuste (linha a preto) ao conjunto de circunferências a vermelho (dados experimentais), obtidos para o composto $\text{Ca}_2\text{FeAl}_{0.95}\text{Mg}_{0.05}\text{O}_{5+\delta}$, obtido por via ureia. Os traços a verde representam as posições de Bragg para este tipo de geometria e a azul, a função diferença.

- $x = 0.075$

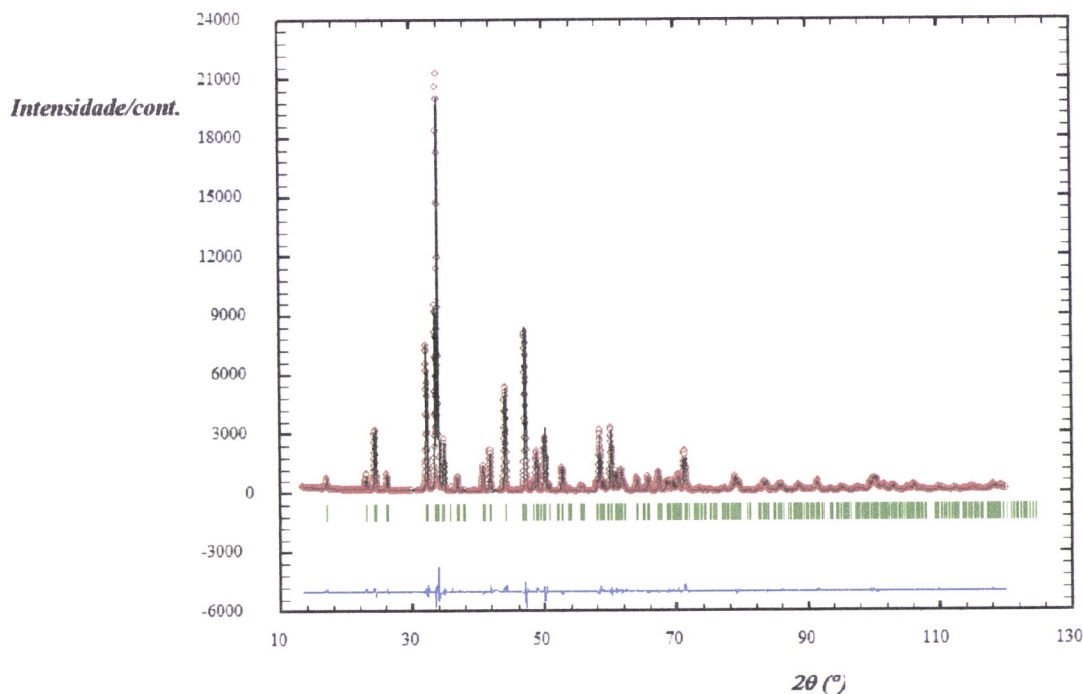


Figura 5.11 – Função de ajuste (linha a preto) ao conjunto de circunferências a vermelho (dados experimentais), obtidos para o composto $\text{Ca}_2\text{FeAl}_{0.925}\text{Mg}_{0.075}\text{O}_{5+\delta}$, obtido por via ureia. Os traços a verde representam as posições de Bragg para este tipo de geometria e a azul, a função diferença.

- $x = 0.1$

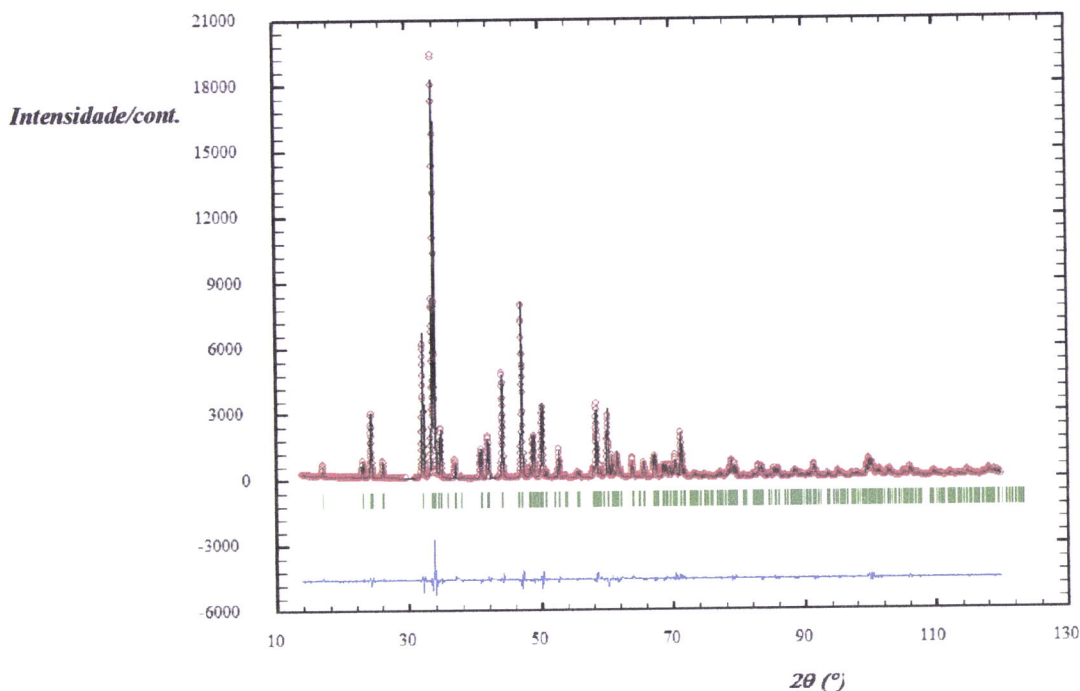


Figura 5.12 – Função de ajuste (linha a preto) ao conjunto de circunferências a vermelho (dados experimentais), obtidos para o composto $\text{Ca}_2\text{FeAl}_{0.9}\text{Mg}_{0.1}\text{O}_{5+6}$, obtido por via ureia. Os traços a verde representam as posições de Bragg para este tipo de geometria e a azul, a função diferença.

5.3.2 – Análise dos resultados obtidos pelo método de Rietveld

Concluído o refinamento, foram seleccionados alguns parâmetros dimensionais da estrutura dos compostos obtidos pelas duas vias. Assim, estão representados na tabela 5.4 os parâmetros a , b e c da célula unitária e o respectivo volume.

Assinale-se a boa concordância entre os valores dos parâmetros da célula unitária, obtidos com o programa *Chkcell* (tabela 5.1) e pelo método de Rietveld (tabela 5.4), principalmente para os compostos não dopados e com $x = 0.05$. A divergência acentua-se relativamente aos compostos com maior dopagem. Para efeitos de análise estrutural, os resultados obtidos pelo refinamento da estrutura pelo método de Rietveld são sempre mais correctos.

Tabela 5.4 – Parâmetros da célula unitária para os compostos da série $\text{Ca}_2\text{FeAl}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}_{5+8}$ com $x = 0, 0.05, 0.075$ e 0.1 , obtidos pelas vias citratos e ureia.

	Amostra (x)	Parâmetro a/Å	Parâmetro b/Å	Parâmetro c/Å	Volume/Å ³
Via Citratos	0	5.5648(1)	14.5163(3)	5.3451(1)	431.778(2)
	0.05	5.5675(1)	14.5345(3)	5.3437(1)	432.417(2)
	0.075	5.5691(1)	14.5290(4)	5.3463(2)	432.586(2)
	0.1	5.5701(1)	14.5410(3)	5.3473(1)	433.102(2)
Via ureia	0	5.5638(1)	14.5130(2)	5.3456(1)	431.649(2)
	0.05	5.5671(1)	14.5375(3)	5.3440(1)	432.496(2)
	0.075	5.5664(1)	14.5362(4)	5.3453(1)	432.513(2)
	0.1	5.5714(1)	14.5457(3)	5.3482(1)	433.423(2)

As tabelas 5.5 e 5.6 apresentam os valores dos comprimentos das ligações (c. d. l.) catião metálico – ligando O^{2-} , relativamente aos tetraedros e aos octaedros para as séries de compostos sintetizados pelas duas vias.

Tabela 5.5 – Comprimento de ligação metal – oxigénio nos octaedros, para os compostos da série $\text{Ca}_2\text{FeAl}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}_{5+8}$ com $x = 0, 0.05, 0.075$ e 0.1 , obtidos pelas vias citratos e ureia.

	Amostra (x)	C. d. l. metal- O^{2-} nos octaedros/Å			Valor médio/ Å M - O
		2×M – O(1)	2×M – O(1)	2×M – O(2)	
Via Citratos	0	1.920(7)	1.956(7)	2.142(3)	2.01
	0.05	1.930(7)	1.947(7)	2.149(3)	2.01
	0.075	2.060(8)	1.819(8)	2.179(5)	2.02
	0.1	1.900(7)	1.982(7)	2.179(7)	2.02
Via ureia	0	1.942(7)	1.931(7)	2.135(7)	2.00
	0.05	1.923(7)	1.953(7)	2.142(3)	2.01
	0.075	1.944(7)	1.932(7)	2.154(3)	2.01
	0.1	1.935(8)	1.941(8)	2.138(3)	2.01

Tabela 5.6 – Comprimento de ligação metal – oxigénio nos tetraedros, para os compostos da série $\text{Ca}_2\text{FeAl}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}_{5.5}$ com $x = 0, 0.05, 0.075$ e 0.1 , obtidos pelas vias citratos e ureia.

	Amostra (x)	C. d. l. metal-O ²⁻ nos tetraedros/Å			Valor médio/ Å M - O
		2×M - O(2)	M - O(3)	M - O(3)	
Via Citratos	0	1.742(3)	1.827(6)	1.834(5)	1.79
	0.05	1.744(3)	1.834(6)	1.845(5)	1.79
	0.075	1.800(5)	1.851(1)	1.759(9)	1.80
	0.1	1.743(7)	1.818(7)	1.804(7)	1.78
Via ureia	0	1.754(7)	1.834(7)	1.845(7)	1.80
	0.05	1.758(3)	1.829(6)	1.841(5)	1.80
	0.075	1.749(3)	1.811(6)	1.863(6)	1.79
	0.1	1.764(3)	1.785(7)	1.847(6)	1.79

Na tabela 5.7 são apresentados os valores de ângulos de ligação oxigénio axial - metal – oxigénio axial, (O(2)-M-O(2)) nos tetraedros e nos octaedros.

Tabela 5.7 –Ângulos de ligação O(2)-M-O(2) axiais nos tetraedros e nos octaedros, para os compostos da série $\text{Ca}_2\text{FeAl}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}_{5.5}$ com $x = 0, 0.05, 0.075$ e 0.1 , obtidos pelas vias citratos e ureia.

	Amostra (x)	Ângulo O(2)-M(tet)-O(2) °	Ângulo O(2)-M(oct)-O(2) °
Via Citratos	0	121.888(3)	173.583(2)
	0.05	121.619(3)	173.178(2)
	0.075	113.712(4)	171.950(4)
	0.1	118.426(3)	173.488(3)
Via ureia	0	121.537(2)	173.562(2)
	0.05	121.053(3)	172.820(2)
	0.075	120.696(3)	172.400(3)
	0.1	121.264(3)	173.821(3)

Para melhor visualização e análise de resultados, as figuras 5.13 a 5.16 representam a variação dos parâmetros de malha e volume da célula unitária em função do teor em Mg, para os dois métodos de preparação das amostras. As figuras 5.17 e 5.18 representam a variação das distâncias O – O axiais nos tetraedros e nos octaedros, em função da quantidade estequiométrica de Mg^{2+} , x .

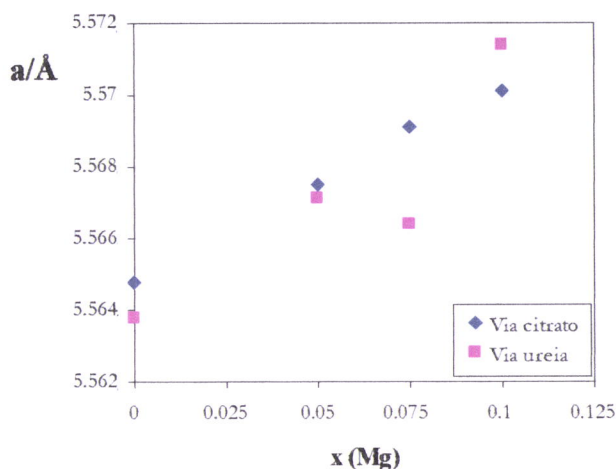


Figura 5.13 – Parâmetro a da célula unitária vs x (Mg) para as duas séries de compostos.

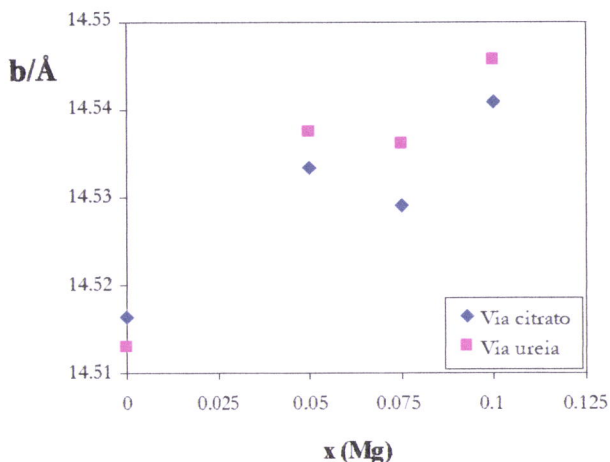


Figura 5.14 – Parâmetro b da célula unitária vs x (Mg) para as duas séries de compostos.

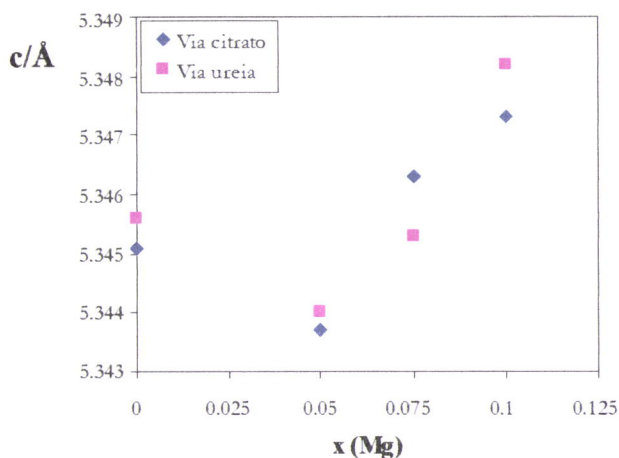


Figura 5.15 – Parâmetro c da célula unitária vs x (Mg) para as duas séries de compostos.

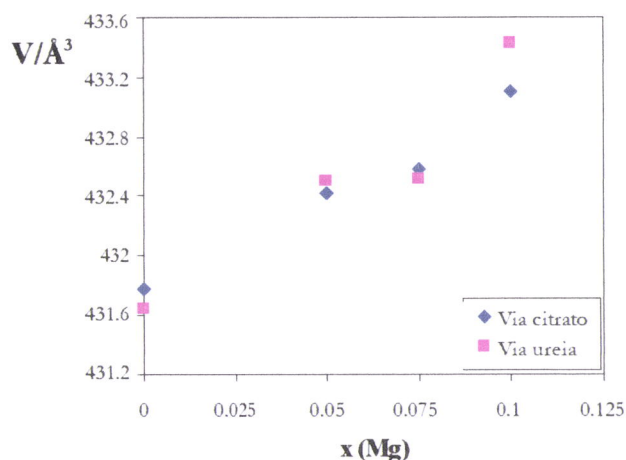


Figura 5.16 – Volume da célula unitária vs x (Mg) para as duas séries de compostos.

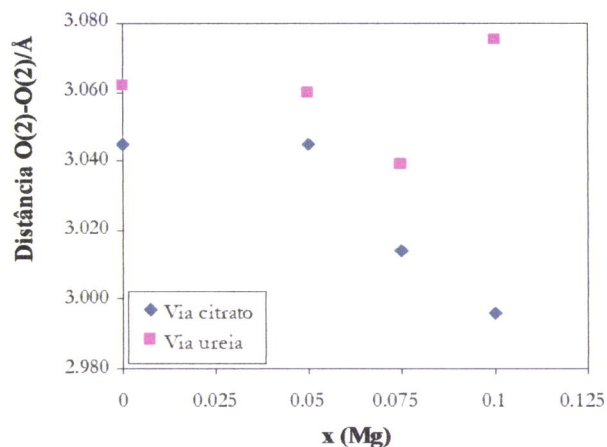


Figura 5.17 – Distância O(2)-O(2) vs x (Mg) nos tetraedros, para as duas séries de compostos.

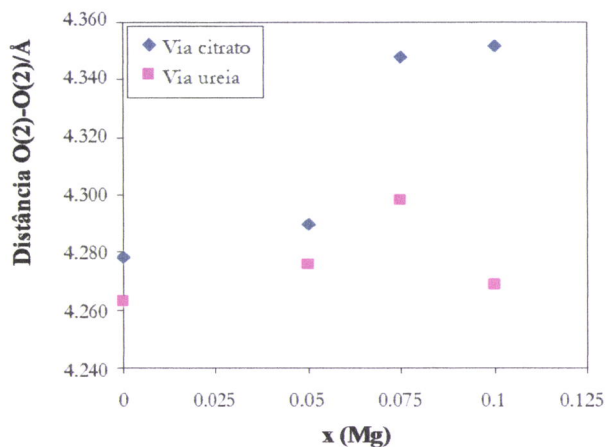


Figura 5.18 – Distância O(2)-O(2) vs x (Mg) nos octaedros, para as duas séries de compostos.

Relativamente aos parâmetros da célula unitária, (tabela 5.4 e figuras 5.13 a 5.16), há a referir o esperado aumento, com x , em termos genéricos, de todos os parâmetros, no que diz respeito aos compostos dopados em ambas as vias de síntese, o que se reflecte, obviamente, no aumento de volume da célula unitária. Um outro facto relevante diz respeito à variação daqueles parâmetros quando se compara o composto não dopado com o com $x = 0.05$. Assim, enquanto que a introdução de Mg^{2+} aumenta 0.05 e 0.06 % o valor do parâmetro a da célula unitária, respectivamente nas vias citratos e ureia e diminui 0.03 %, o valor do parâmetro c , em ambas as vias, constata-se um aumento de 0.13 e 0.17 % no valor do parâmetro b , respectivamente nas vias citratos e ureia. Este facto parece indiciar um estiramento das ligações axiais com o consequente aumento da espessura das camadas de tetraedros e/ou octaedros. Por outro lado, quando se comparam os compostos com $x = 0.075$ e $x = 0.1$, verifica-se um aumento de todos os parâmetros de malha, o que leva a supor, numa primeira análise, um aumento da incorporação do catião maior Mg^{2+} , o que de facto não parece que tenha acontecido, por razões que se prendem com a solubilidade daquele catião na fase brownmillerite, como já foi referido. Assim, outros factores como as quantidades relativas de Fe^{3+} (raio iónico de 0.645 Å, em coordenação octaédrica [22]) e Fe^{4+} (raio iónico de 0.585 Å, em coordenação octaédrica [22]), em ambas as composições, as quantidades não estequiométricas de oxigénio e o facto de se desconhecer se as fases contendo Mg^{2+} naquelas duas composições são efectivamente iguais ou não poderão justificar o comportamento verificado. Acresce o facto do refinamento da estrutura do composto com $x = 0.075$, via citratos, não ter sido muito bem sucedido.

A tabela 5.5 mostra a variação dos valores dos comprimentos de ligação metal - oxigénio equatorial nos octaedros à medida que aumenta x . Verifica-se que aquelas distâncias se mantêm aproximadamente constantes, com excepção do composto com $x = 0.075$, via citrato, que diverge desta tendência; recorde-se que o refinamento da estrutura deste composto pelo método de Rietveld produziu maus valores. O incremento da concentração de Mg^{2+} não afecta, por isso, a dimensão do octaedro naquele plano. Por outro lado, os resultados indicam uma ligeira tendência para no mesmo poliedro aumentar o comprimento de ligação médio metal - oxigénio axial, (tabela 5.5) com x , excepção feita ao composto com $x = 0.1$, via ureia, que diverge da tendência.

Em suma, parece haver nos octaedros um estiramento das ligações axiais, sem alteração significativa das equatoriais, à medida que se substitui Al^{3+} por Mg^{2+} . Contudo, tendo em conta os erros associados aos comprimentos de ligação e as variações, por vezes subtis, outras vezes não monótonas, não se pode concluir inequivocamente acerca das alterações estruturais, designadamente no que concerne aos comprimentos e ângulos de algumas ligações, provocadas pela substituição com Mg^{2+} .

Relativamente aos tetraedros, estes parecem apresentar um comportamento inverso do que atrás foi descrito, no que diz respeito à distância entre os oxigénios octaédricos (pertencentes ao eixo perpendicular ao plano (0 b 0)). Verifica-se assim (*vide* figura 5.17) uma diminuição daquela distância, mais uma vez e de forma a confirmar o comportamento descrito nos octaedros, o composto mais dopado, sintetizado pela via ureia é a excepção. Registe-se, mais uma vez a dimensão do erro associado relativamente às variações observadas nos valores dos comprimentos de ligação.

A amplitude do ângulo oxigénio octaédrico – metal – oxigénio octaédrico, (O(2)-M-O(2)) nos tetraedros (tabela 5.7, confirma o que atrás foi referido. Deste modo, à diminuição da distância entre os oxigénios octaédricos, corresponde uma diminuição daquele ângulo, já que as distâncias metal – oxigénio octaédrico se mantêm aproximadamente constantes (*vide* tabela 5.5). A excepção é novamente o composto com $x = 0.075$ sintetizado pela via citratos e desta vez também o composto com $x = 0.1$, via ureia.

Este conjunto de informações poderá levar a confirmar a hipótese dos catiões Mg^{2+} , substituírem o catião menor Al^{3+} , nos lugares octaédricos, ou pelo menos maioritariamente naqueles buracos, não obstante os erros associados e às variações não monótonas dos valores, como já foi referido. Aquela tendência, aparentemente manifestada não pode, por isso, ser tida como conclusiva e inequívoca.

Comparando os resultados obtidos entre as duas vias de síntese, constata-se que (*vide* figuras 5.17 e 5.18) a distância oxigénio – oxigénio, com a direcção do eixo 0b, nos octaedros, é ligeiramente maior nos compostos obtidos pela via citratos. Uma relação

inversa é verificada na distância oxigénio octaédrico – oxigénio octaédrico, nos tetraedros, mas aqui a diferença é bastante mais significativa.

Constata-se, nos tetraedros, um comprimento de ligação médio M-O ligeiramente inferior nos compostos sintetizados pela via citratos (tabela 5.6), relativamente à via ureia, o que sugere uma menor dimensão dos mesmos. Por outro lado, entre os octaedros, verifica-se exactamente o contrário, apresentando-se com ligeiramente menores dimensões os octaedros dos compostos sintetizados pela via ureia. Os valores médios das ligações M-O constantes na tabela 5.5 parecem corroborar esse facto. Contudo, tendo em conta as variações subtis dos valores em causa e a dimensão dos erros associados, não poderão ser feitas sistematizações e elaboradas conclusões inequívocas acerca das variações de parâmetros associados às dimensões da célula unitária e distâncias inter-atómicas.

uma tendência de crescimento com o aumento da substituição. Esta é especialmente notada no parâmetro **b**, quando se comparam os compostos $x = 0$ e $x = 0.05$, verificando-se contudo uma diminuição do parâmetro **c** da célula unitária. A tendência geral de aumento de volume dos compostos com a substituição de Al^{3+} é evidente quando se observa a sua representação gráfica (figura 5.16). Como já foi referido, a análise das informações recolhidas sobre os comprimentos de ligação metal – oxigénio e dos ângulos de ligação abordados, indica um pequeno estiramento axial dos octaedros e correspondente compressão nos tetraedros, o que parece ser revelador de uma preferência pelos lugares octaédricos, maiores, por parte do Mg^{2+} , em detrimento dos lugares tetraédricos. Registe-se que sendo o Mg^{2+} um catião maior que o Al^{3+} , na mesma coordenação, com raios iónicos de 0.57 Å e 0.39 Å, respectivamente, quando em coordenação tetraédrica e 0.720 Å e 0.535 Å, respectivamente, quando em coordenação octaédrica [22], este resultado está de acordo com o esperado.

Os resultados obtidos em cada refinamento revelam que o modelo considerado é adequado, pelo que os compostos preparados têm, de facto, a estrutura tipo brownmillerite, pertencendo ao grupo espacial *Ibm2*, em concordância com o anteriormente referido na literatura para o composto $x = 0$ [10, 13].

Capítulo 6

Estudo da condutividade eléctrica dos compostos

Com muita frequência, os óxidos de metais de transição em valência mista, bons condutores eléctricos são pretos ou cinzento-escuro. Dos compostos sintetizados, os de fórmula química $\text{Ca}_2\text{FeAlO}_5$ são castanhos e os dopados com Mg, de fórmula química $\text{Ca}_2\text{FeAl}_{0,95}\text{Mg}_{0,05}\text{O}_{5+\delta}$, $\text{Ca}_2\text{FeAl}_{0,925}\text{Mg}_{0,075}\text{O}_{5+\delta}$ e $\text{Ca}_2\text{FeAl}_{0,9}\text{Mg}_{0,1}\text{O}_{5+\delta}$ são cinzento-escuro.

Estes materiais são tipicamente semicondutores, o que pode ser confirmado não só pela ordem de grandeza dos valores de condutividade obtidos, mas também pelo comportamento aproximadamente linear da aplicação da equação de Arrhenius na forma dada pela equação $\sigma T = \sigma_0 \exp(-E_a/kT)$, para a qual se obtiveram melhores valores da regressão linear, comparativamente com a tradicional equação de Arrhenius: $\sigma = \sigma_0 \exp(-E_a/kT)$.

As figuras 6.1 a 6.4 representam o ajuste linear da variação de $\ln(\sigma T)$ em função de $1000/T$ para cada uma das amostras, via citratos, em duas gamas de temperatura distintas e as figuras 6.5 a 6.8, representam o comportamento eléctrico para os compostos contendo Mg, obtidos pela via ureia. A mudança de declive ocorre à temperatura de cerca de 573 K. Os valores medidos da resistência eléctrica e temperatura estão registados nas tabelas 1 a 8, no anexo III.

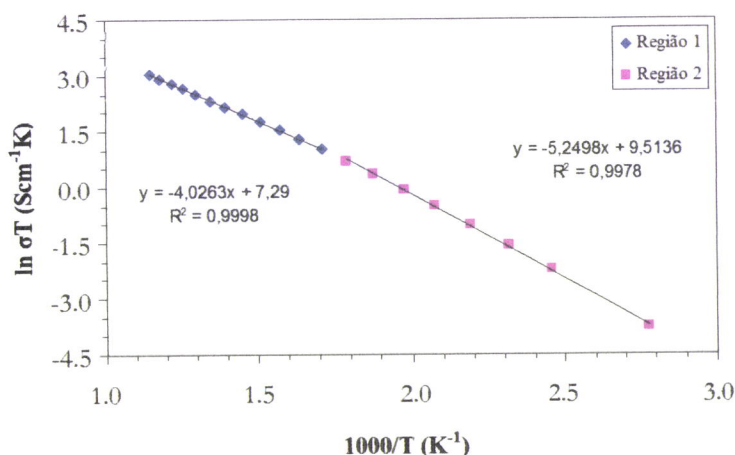


Figura 6.1 – Aplicação da equação de Arrhenius, na forma $\ln \sigma T$ vs. $1000/T$ ao composto com $x = 0$, via citratos.

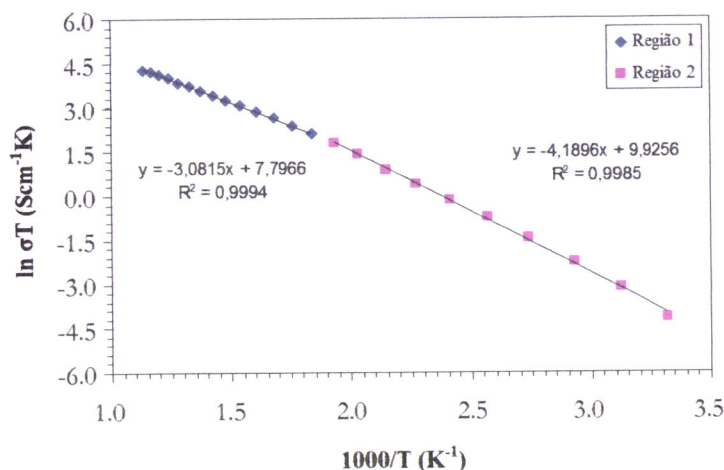


Figura 6.2 – Aplicação da equação de Arrhenius, na forma $\ln \sigma T$ vs. $1000/T$ ao composto com $x = 0.05$, via citratos.

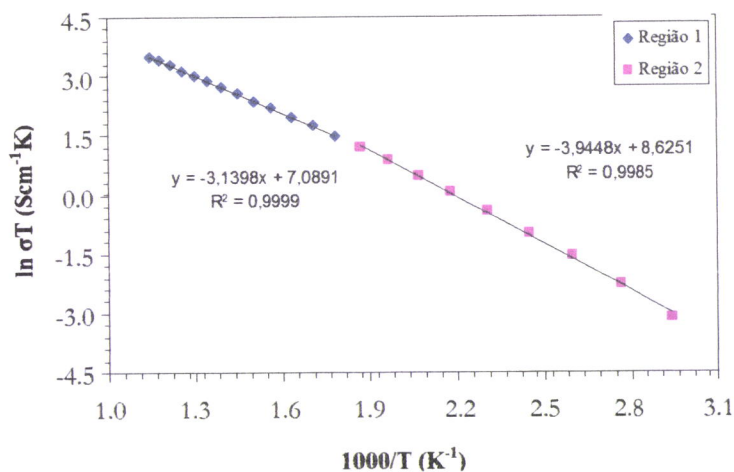


Figura 6.3 – Aplicação da equação de Arrhenius, na forma $\ln \sigma T$ vs. $1000/T$ ao composto com $x = 0.075$, via citratos.

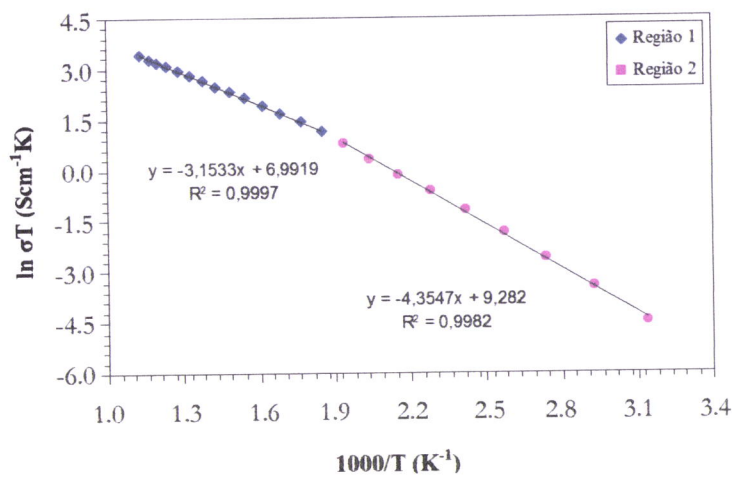


Figura 6.4 – Aplicação da equação de Arrhenius, na forma $\ln \sigma T$ vs. $1000/T$ ao composto com $x = 0,1$, via citratos.

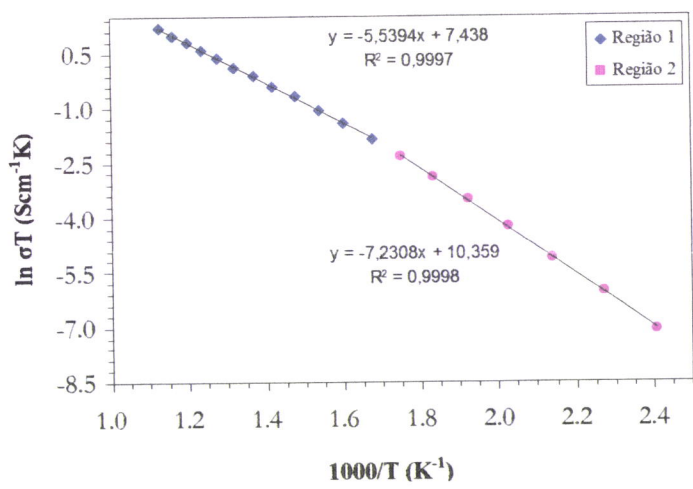


Figura 6.5 – Aplicação da equação de Arrhenius, na forma $\ln \sigma T$ vs. $1000/T$ ao composto com $x = 0$, via ureia.

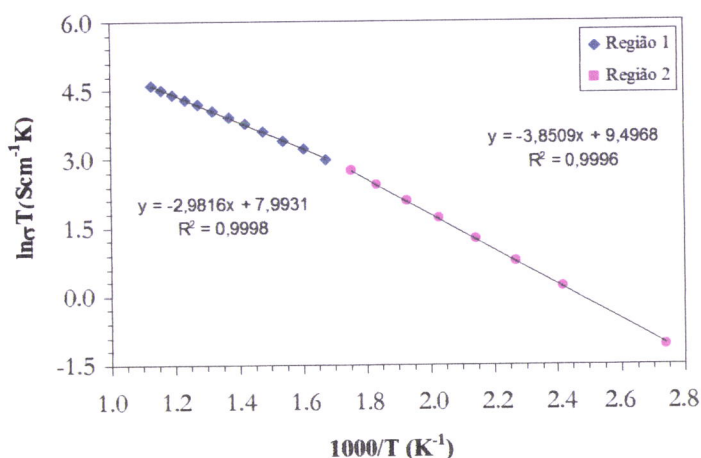


Figura 6.6 – Aplicação da equação de Arrhenius, na forma $\ln \sigma T$ vs. $1000/T$ ao composto com $x = 0.05$, via ureia.

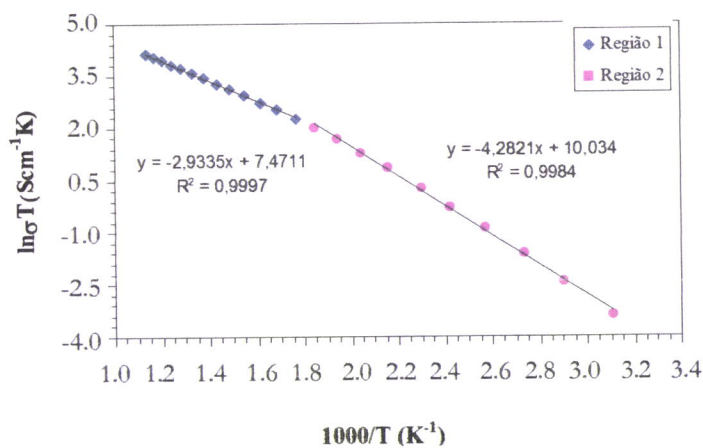


Figura 6.7 – Aplicação da equação de Arrhenius, na forma $\ln \sigma T$ vs. $1000/T$ ao composto com $x = 0.075$, via ureia.

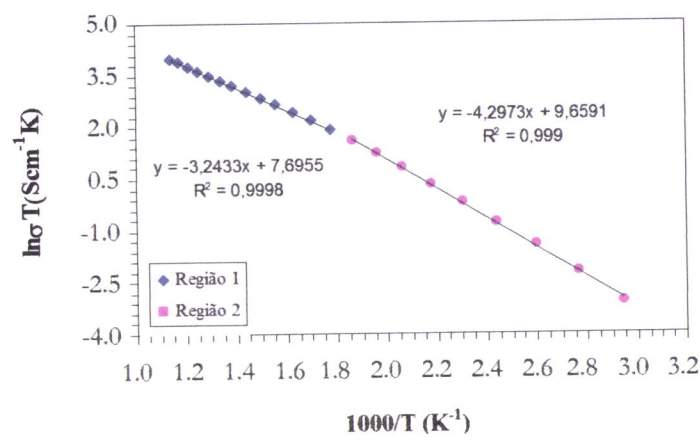


Figura 6.8 - Aplicação da equação de Arrhenius, na forma $\ln \sigma T$ vs. $1000/T$ ao composto com $x = 0.1$, via ureia.

A aplicação da equação $\sigma T = \sigma_0 \exp(-E_a/kT)$ permitiu, deste modo, o cálculo da energia de activação para a condução nas duas gamas de temperatura, cujos valores são apresentados na tabela 6.1.

Tabela 6.1 –Energias de activação para a condução eléctrica, E_a , calculadas a partir da aplicação da equação de Arrhenius $\sigma = \frac{\sigma_0}{T} \exp\left(-\frac{E_a}{kT}\right)$ aos dados experimentais para as vias citratos e ureia com $x = 0, 0.05, 0.075$ e 0.1 . (Região 1: $\sim 573 \text{ K} < T < \sim 873$ e Região 2: $T < \sim 573 \text{ K}$).

	Amostra	E_a/eV Região 1	E_a/eV Região 2
Via citratos	$x = 0$	0.35	0.45
	$x = 0.05$	0.26	0.36
	$x = 0.075$	0.27	0.34
	$x = 0.1$	0.27	0.37
Via Ureia	$x = 0$	0.48	0.62
	$x = 0.05$	0.26	0.33
	$x = 0.075$	0.25	0.37
	$x = 0.1$	0.28	0.37

Da análise dos resultados obtidos, constata-se que, de uma forma geral, os valores da energia de activação são inferiores na gama de temperaturas mais elevadas, o que é consistente com o aumento de concentração de portadores de carga termicamente activados, a temperaturas mais elevadas. De facto, o aquecimento permite que mais portadores ultrapassem a barreira energética, no entanto, a condução termicamente activada pode ocorrer em sistemas onde o número de cargas é aproximadamente constante mas onde a mobilidade das cargas é exponencialmente dependente da temperatura [44]. Tal poderá também ser o caso das amostras em estudo.

Constata-se ainda que as energias de activação calculadas para o composto não dopado são mais elevadas que as dos compostos com magnésio, o que se justifica pela menor concentração de portadores de carga, Fe^{4+} , nos compostos não dopados. De facto, a dopagem com Mg^{2+} forçou a oxidação de algum Fe^{3+} a Fe^{4+} , o que melhorou indiscutivelmente as propriedades eléctricas dos materiais. No entanto, tal como foi observado relativamente ao teor em Fe^{4+} , a condutividade eléctrica não aumenta gradualmente com a quantidade de Mg^{2+} .

Com o objectivo de melhor compreender o efeito do método de preparação na condutividade eléctrica de cada composto, apresenta-se nas figuras 6.9 a 6.12 a variação destas propriedades em função do inverso da temperatura, para cada composição, respectivamente $x = 0$, $x = 0.05$, $x = 0.075$ e $x = 0.1$. Esta análise permite verificar que o composto não dopado sintetizado pela via citratos é melhor condutor eléctrico que o produzido pela ureia (figura 6.9). Pelo contrário, nos compostos dopados com Mg^{2+} , são os sintetizados pela via ureia os que apresentam uma condutividade ligeiramente superior (figuras 6.10 a 6.12).

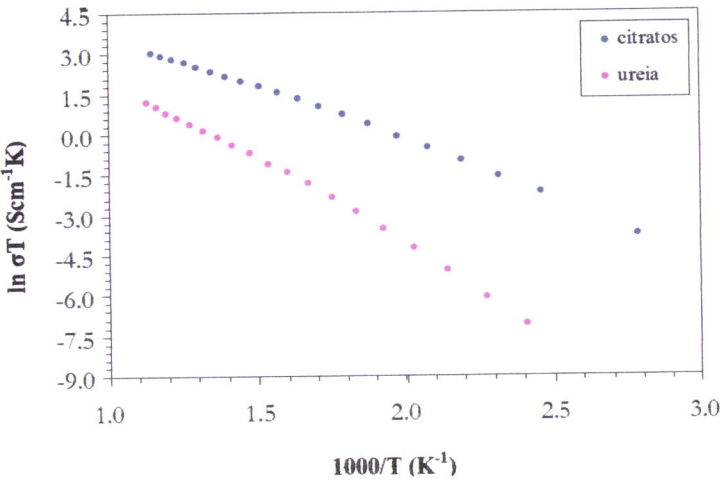


Figura 6.9 –Aplicação da equação de Arrhenius, na forma $\ln \sigma T$ vs. $1/T$ aos compostos com $x=0$.

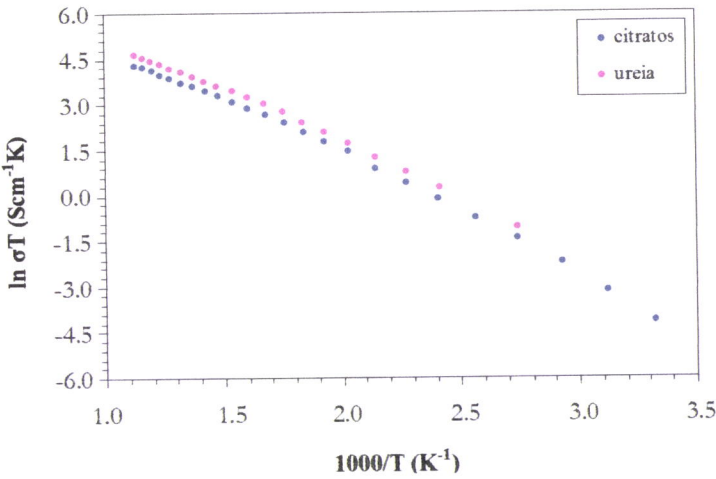


Figura 6.10 –Aplicação da equação de Arrhenius, na forma $\ln \sigma T$ vs. $1/T$ aos compostos com $x=0.05$.

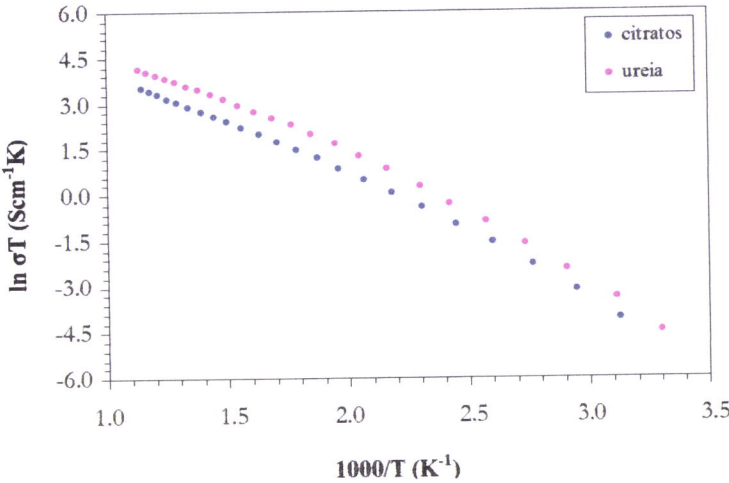


Figura 6.11 –Aplicação da equação de Arrhenius, na forma $\ln \sigma T$ vs. $1/T$ aos compostos com $x=0.075$.

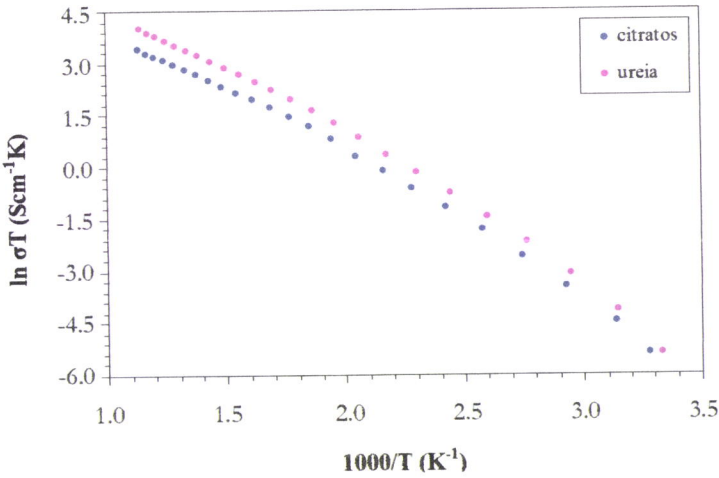


Figura 6.12 –Aplicação da equação de Arrhenius, na forma $\ln \sigma T$ vs. $1/T$ aos compostos com $x=0.1$.

A fim de melhor comparar os resultados obtidos, em função da quantidade de magnésio, estão representadas nas figuras 6.13 e 6.14 a variação desta propriedade por cada método de preparação, respectivamente via citratos e via ureia.

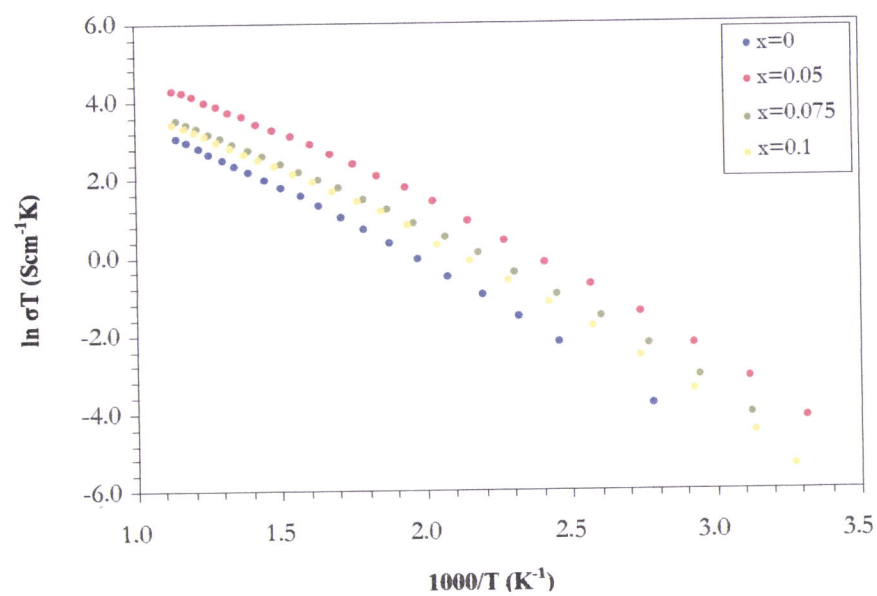


Figura 6.13 –Aplicação da equação de Arrhenius, na forma $\ln \sigma T$ vs. $1/T$ à série de compostos com $x=0, 0.05, 0.075$ e 0.1 , via citratos.

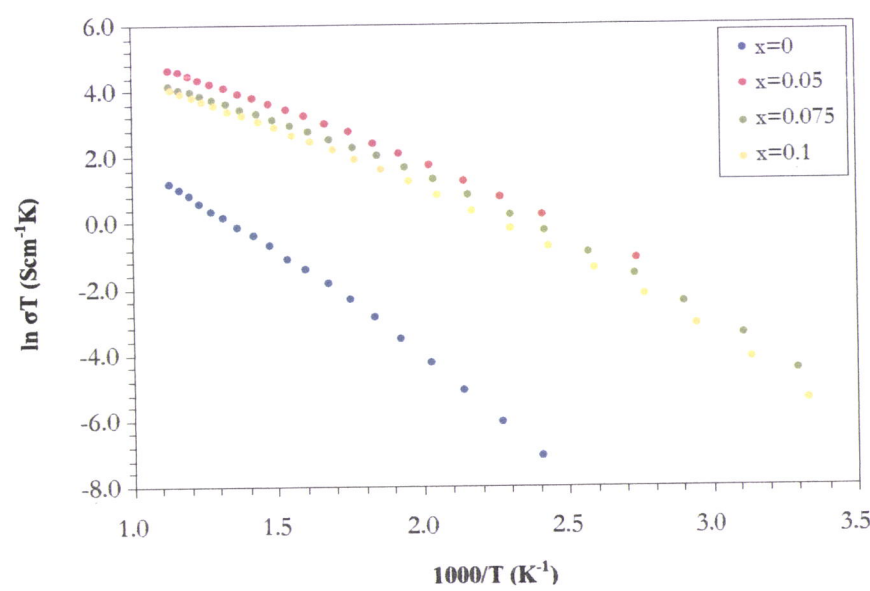


Figura 6.14 –Aplicação da equação de Arrhenius, na forma $\ln \sigma T$ vs. $1/T$ à série de compostos com $x=0, 0.05, 0.075$ e 0.1 , via ureia

Estes resultados evidenciam claramente que a substituição de alumínio por magnésio na fase $\text{Ca}_2\text{FeAlO}_5$ levou a um aumento da condutividade eléctrica do composto, diferença essa mais significativa no método via ureia.

Estas diferenças podem estar relacionadas com o facto de no composto $\text{Ca}_2\text{FeAlO}_5$ preparado via ureia, não se ter detectado qualquer Fe^{4+} , enquanto que na síntese deste mesmo composto, preparado via citratos, se ter conseguido detectar na titulação, a sua possível presença (vide tabela 3.8). Embora a presença de Fe^{4+} na fase $\text{Ca}_2\text{FeAlO}_5$ preparada via citratos seja discutível, visto que o valor é próximo do erro experimental, a variação da condutividade eléctrica desta amostra preparada pelos dois métodos parece apoiar os valores determinados na titulação do Fe^{4+} .

Esta análise evidencia claramente que, tal como foi determinado relativamente ao teor em Fe^{4+} , a condutividade eléctrica não aumenta gradualmente com a quantidade de magnésio. De facto, parece claro que a condutividade eléctrica das amostras com $x = 0.075$ e $x = 0.1$ parece ter piorado relativamente aos resultados da amostra com $x = 0.05$, facto este que pode estar relacionado com a não obtenção da fase pura para estas duas composições. O facto de se ter atingido o limite de solubilidade do magnésio, a par da presumível coexistência de uma segunda fase com estrutura tipo brownmillerite, mas sem magnésio, nas amostras com $x = 0.075$ e $x = 0.1$, pode assim ter provocado esta variação na condutividade eléctrica dos compostos preparados.

Capítulo 7

Análise morfológica das pastilhas por microscopia electrónica de varrimento

As amostras submetidas a análise por SEM foram as anteriormente preparadas sob a forma de pastilhas para as medidas eléctricas. A figura 7.1 é uma imagem que mostra o contacto eléctrico da amostra com $x = 0.05$, via ureia, com o fio de platina. A imagem foi obtida por um microscópio electrónico de varrimento, marca Jeol, modelo JSM 5200 LV, operando a 15 kV. A ampliação é de $200\times$.

As imagens representadas nas figuras 7.2 a 7.5 foram obtidas no Centro de Materiais da Universidade do Porto (CEMUP), recorrendo a um microscópio electrónico de varrimento, marca Jeol, modelo JSM35C, operando a um potencial de 20 kV. A digitalização foi efectuada através do sistema PAQI, desenvolvido pelo CEMUP. As imagens foram adquiridas em diversas ampliações, desde $480\times$ a $4800\times$.

Estas imagens referem-se aos compostos com $x = 0, 0.05, 0.075$ e 0.1 obtido pelas vias citratos e ureia e estão agrupados por composição.

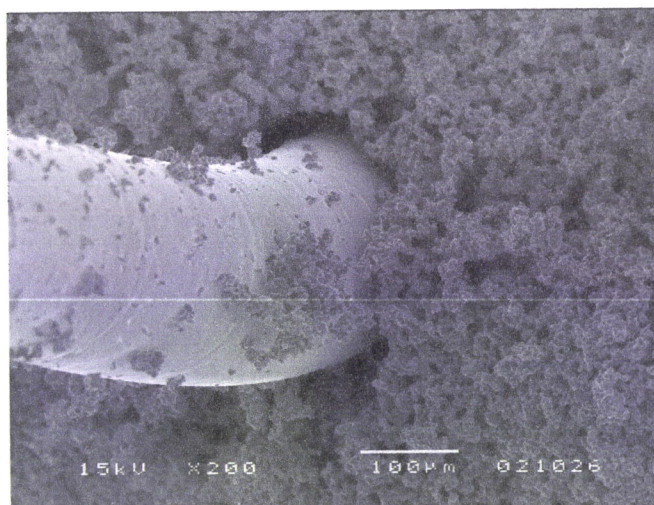


Figura 7.1 –Imagem SEM da região de contacto entre a amostra com $x = 0.05$, sintetizado por via ureia, em pastilha, e o fio de platina. A ampliação é de $200\times$.

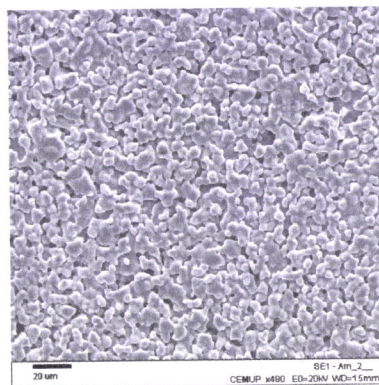
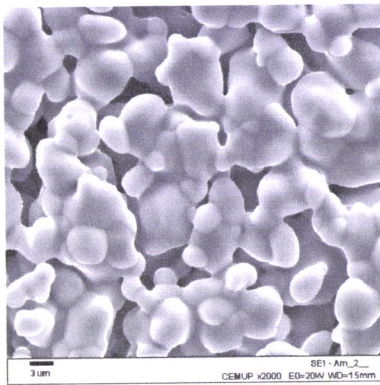
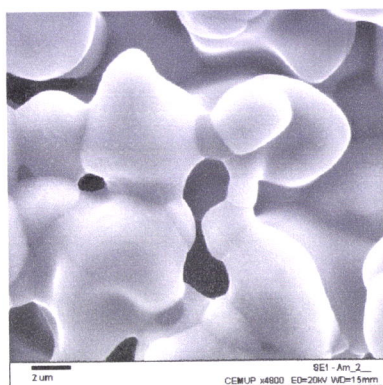
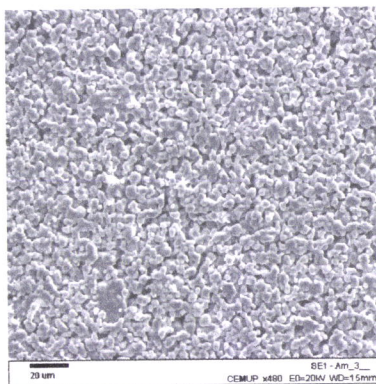
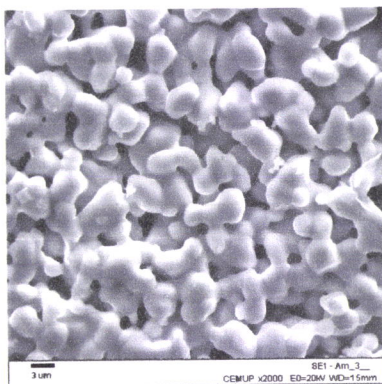
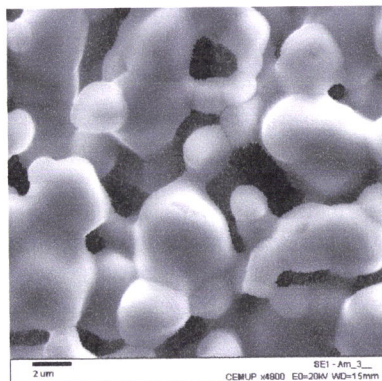
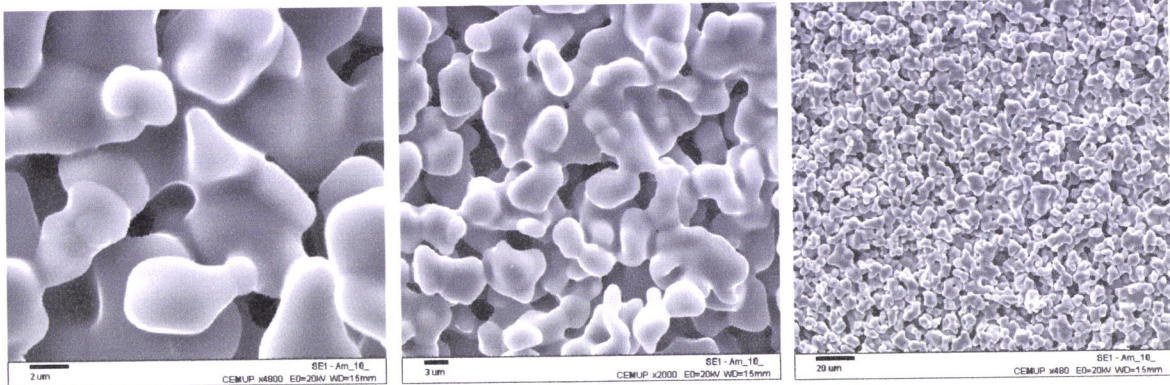
- Composto $\text{Ca}_2\text{FeAlO}_5$ ***Via citratos******Via ureia***

Figura 7.2 –Imagens SEM, com ampliações de 4800 $\times$, 2000 $\times$ e 480 $\times$ do composto com $x = 0$, sintetizado pelas vias citratos e ureia.

- Composto $\text{Ca}_2\text{FeAl}_{0.95}\text{Mg}_{0.05}\text{O}_{5+\delta}$

Via citratos



Via ureia

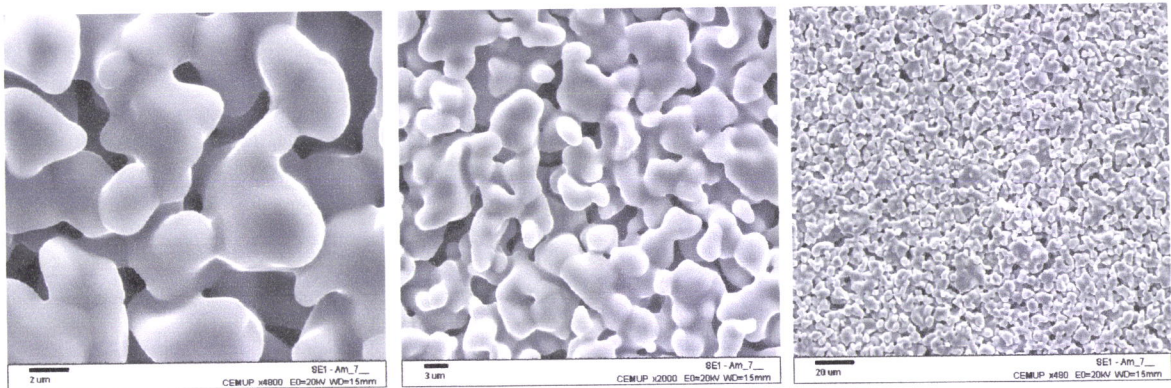


Figura 7.3 – Imagens SEM, com ampliações de 4800×, 2000× e 480× do composto com $x = 0.05$, sintetizado pelas vias citratos e ureia.

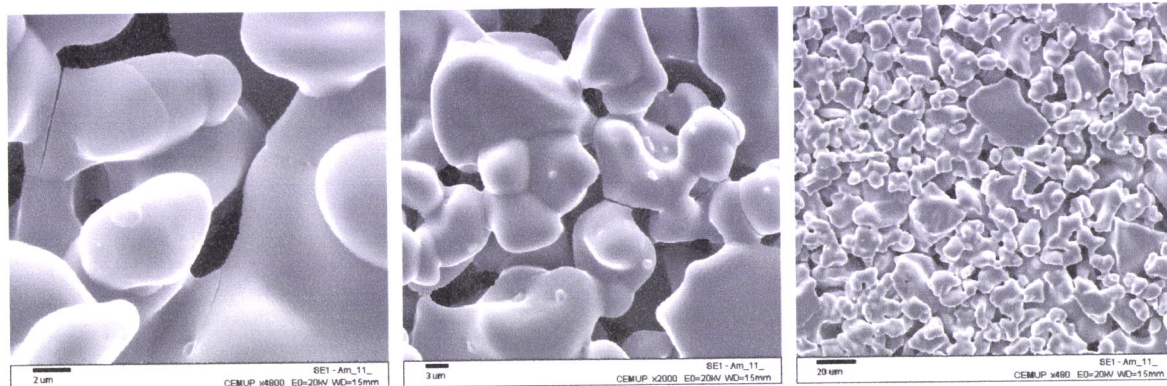
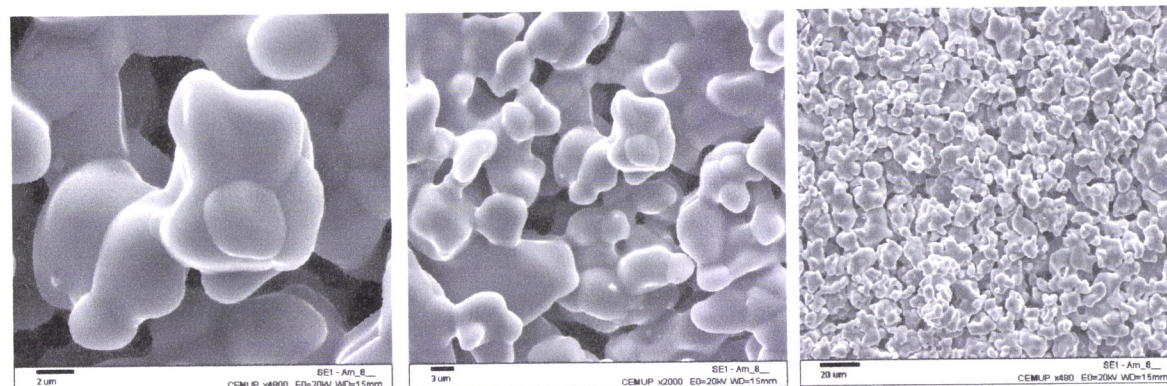
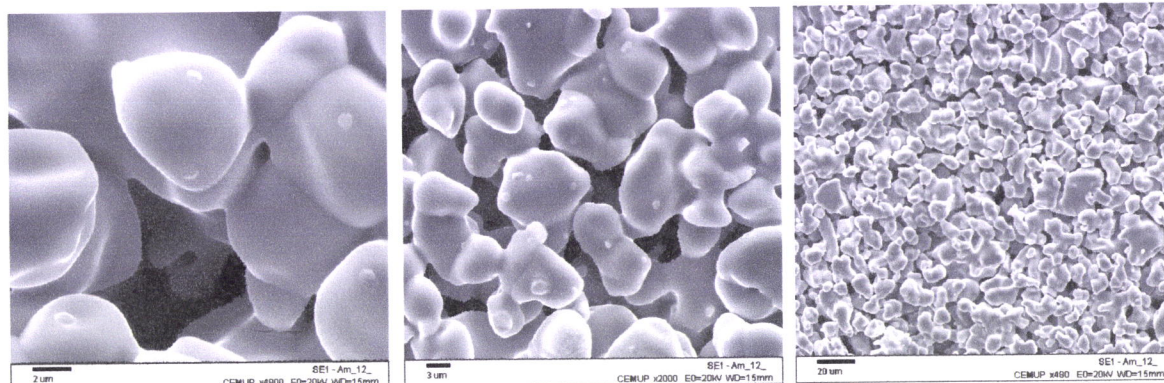
- Composto $\text{Ca}_2\text{FeAl}_{0.925}\text{Mg}_{0.075}\text{O}_{5+\delta}$ ***Via citratos******Via ureia***

Figura 7.4 – Imagens SEM, com ampliações de 4800×, 2000× e 480× do composto com $x=0.075$, sintetizado pelas vias citratos e ureia.

- Composto $\text{Ca}_2\text{FeAl}_{0.9}\text{Mg}_{0.1}\text{O}_{5+\delta}$

Via citratos



Via ureia

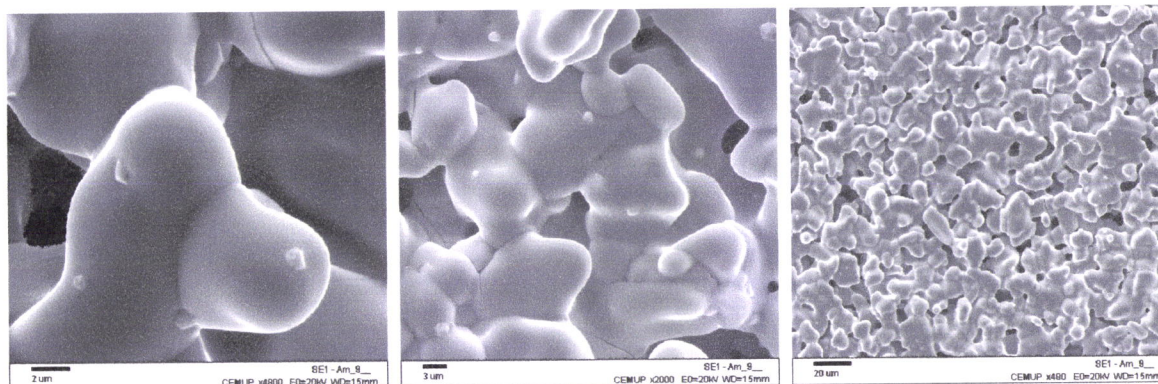


Figura 7.5 – Imagens SEM, com ampliações de 4800 $\times$, 2000 $\times$ e 480 $\times$ do composto com $x = 0.1$, sintetizado pelas vias citratos e ureia.

Os grãos observados por SEM, apresentados no presente trabalho, têm dimensões consideráveis (cerca de 3-5 μm) o que se deve ao facto de se terem efectuado tratamentos térmicos prolongados e a elevada temperatura, principalmente nos compostos com $x = 0.075$ e $x = 0.1$.

As imagens têm, de uma forma geral, um aspecto semelhante, verificando-se alguma homogeneidade no que diz respeito ao tamanho de grão e à porosidade. Os poros têm

dimensões reduzidas, o que se deve ao facto das imagens terem sido recolhidas em pastilhas comprimidas sob uma pressão de cerca de 60 bar e depois sinterizadas à temperatura de síntese. Sinais da sinterização são claramente visíveis, em todas as amostras, com especial relevância nas dos compostos com $x = 0.075$ e $x = 0.1$.

Comparando as imagens SEM com ampliações de $4800\times$ e $2000\times$, do composto com $x = 0$, constata-se que o tamanho de grão na amostra preparada por via citratos é superior ao da amostra preparada pela via ureia. Esse facto poderá estar relacionado com a diferença observada na condutividade eléctrica destas duas amostras. Assim, a melhor condutividade medida na amostra preparada pela via citratos pode ser parcialmente justificada por um tamanho de grão superior.

O composto com $x = 0.075$, produzido pela via citratos é o que apresenta maior dispersão de tamanho de grão, registando-se ainda a presença de cristais bastante mais pequenos. Esta constatação pode ter influenciado os maus resultados obtidos no refinamento da estrutura deste composto, pelo método de Rietveld (Capítulo 5).

Capítulo 8

Discussão e conclusões finais

No que diz respeito ao método de síntese utilizado, o da autocombustão de soluções dos catiões, recorrendo a combustíveis como o ácido cítrico ou a ureia, em meio oxidante, parece ser uma forma eficaz de produzir óxidos cerâmicos com a morfologia e estrutura pretendidos. Confirma-se assim, os resultados obtidos pelos inúmeros estudos feitos nos últimos anos, relegando-se para segundo plano a tradicional via sólida. De facto, nesta, apesar das prolongadas moagens, a perfeita homogeneização e distribuição dos catiões pela amostra não pode ser completamente assegurada, contrariamente ao que acontece na via húmida. A utilização de ácido cítrico ou ureia garante a distribuição homogénea dos catiões.

Das duas vias de combustão utilizadas, a via ureia parece ser a mais eficiente, muito provavelmente devido às temperaturas de combustão mais elevadas atingidas, e que permitem mais facilmente a obtenção de um produto intermédio com uma estrutura do tipo da desejada, e praticamente sem formação de outros óxidos, indesejáveis. Após a autocombustão, por esta via, a DRX confirmou sempre a presença de um composto com estrutura tipo brownmillerite, o que não aconteceu nas sínteses efectuadas pela via citratos. Apesar deste facto, o precursor obtido após o aquecimento a 873K, pela via citratos, é certamente muito reactivo, levando por isso à formação do produto desejado imediatamente depois do primeiro aquecimento à temperatura de síntese.

Face aos resultados apresentados neste trabalho, será conveniente que outros estudos sejam efectuados de forma a averiguar a possibilidade de formação dos compostos desejados, com estrutura tipo brownmillerite, a uma temperatura mais baixa.

Os resultados das titulações com solução de Mohr para doseamento de Fe^{4+} , que confirmaram a sua presença no caso das amostras contendo magnésio, assim como das medidas eléctricas efectuadas, permitiram verificar que os objectivos a atingir foram globalmente alcançados. A substituição de alumínio por magnésio melhorou a condutividade eléctrica total das amostras, apresentando, todas elas características semicondutoras, e, muito provavelmente, um mecanismo de condução por hopping de pequenos polarões.

A substituição de Al^{3+} por Mg^{2+} no composto com $x = 0.05$ foi plenamente conseguida. Tal reflectiu-se, como esperado, na criação de portadores de carga do tipo p (Fe^{4+}), produzidos em quantidade estequiométrica igual à do Mg^{2+} introduzido. Porém não foi possível a síntese dos compostos com $x = 0.075$ e 0.1 puros. A baixa solubilidade de Mg^{2+} na fase com a estrutura da brownmillerite terá, provavelmente, induzido a formação de uma pequena quantidade da fase não substituída ($\text{Ca}_2\text{FeAlO}_5$) e do óxido do catião não solubilizado, a par, obviamente do composto saturado em Mg^{2+} , supostamente com uma composição semelhante à de $x = 0.05$. Sendo a fase não substituída menos condutora e formando-se em quantidade crescente quando se aumenta a extensão da substituição, e simultaneamente a fase mais condutora, saturada em Mg^{2+} a formar-se em quantidade decrescente, condicionada pela quantidade de Al^{3+} presente que obviamente diminui à medida que é substituída por Mg^{2+} , é de se crer que, como foi constatado, a condutividade total diminua com a quantidade de Mg^{2+} utilizada nas sínteses.

Com o presente trabalho foi possível concluir que, embora a substituição de alumínio por magnésio seja possível na fase brownmillerite $\text{Ca}_2\text{FeAlO}_5$, a quantidade máxima substituída, foi pequena. No entanto, foi possível verificar o melhoramento significativo das propriedades eléctricas dos compostos substituídos, pelo que, na tentativa de introduzir mais magnésio na estrutura, outros métodos de síntese poderão ser ensaiados.

Apesar da melhoria atingida na condutividade eléctrica, os compostos preparados neste trabalho ainda não atingem valores adequados à sua utilização em materiais como eléctrodos. Apesar deste facto, espera-se que este trabalho seja um contributo válido para estudos futuros, e muito especialmente para a síntese de outros compostos com estrutura tipo brownmillerite.

Capítulo 9

Referências Bibliográficas

BIBLIOGRAFIA

BIBLIOGRAFIA REFERENCIADA

- [1] H.J.M. Bouwmeester, S. McIntosh, “Mixed ionic-electronic conduction perovskites”, proceedings of the 26th Risø International Symposium on Materials Science: “Solid State Electrochemistry”, Risø National Laboratory, Roskilde, Denmark, 2005.
- [2] T. Yokoyama C. C. Huang, *Kona, Powder and Particle*, nº 23, 2005.
- [3] S. Tanasescu, N. D. Totir, D. I. Marchidan, *Solid State Ionics*, **134** (2000) 265-270.
- [4] N. J. Shirtcliffe, S. Thompson, E. S. O’Keefe, S. Appleton, C. C. Perry, *Mater. Res. Bull.*, 2006. (Em publicação)
- [5] A. M. Abakumov, M. G. Rozova, E. V. Antipov, *Russian Chemical Reviews* **73** (9) (2004) 847-860.
- [6] P. S. Casey, D. Barker, M. A. Hayward, *J. Solid State Chem.*, **179** (2006) 1329-1336.
- [7] W. Kobayashi, A. Satake, I. Terasaki, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **41** (2002) 3025-3028.
- [8] H. M. Rietveld, *Acta Crystallogr.*, **22** (1967) 151-152.
- [9] H. M. Rietveld, *J. Appl. Crystallogr.*, **2** (1969) 65-71.
- [10] A. A. Colville, S. Geller, *Acta Crystallogr.*, **B27** (1971) 2311-2315.
- [11] G. Y. Kim, K. S. Roh, C. H. Yo, *Bull. Korean. Chem. Soc.*, **16** (1995) 934-938.
- [12] A. C. Jupe, J. K. Cockcroft, P. Barnes, S. L. Colston, G. Sankar, C. Hall, *J. Appl. Crystallogr.*, **34** (2001) 55-61.
- [13] V. V. Kharton, I. P. Marozau, N. P. Vyshato, A. L. Shaula, A. P. Viskup, E. N. Naumovich, F. M. B. Marques, *Mater. Res. Bull.* **38**, (2003) 773-782.
- [14] J. C. Waerenborgh, D. P. Rojas, N. P. Vyshatko, A. L. Shaula, V. V. Kharton, I. P. Morazau, E. N. Naumovich, *Mater. Lett.*, **57** (2003) 4388-4393.
- [15] G. J. Redhammer, G. Tippelt, G. Roth, G. Amthauer, *Am. Mineral.*, **89** (2004) 405-420.

- [16] P. Berastegui S.-G. Eriksson, S. Hull, *Mater. Res. Bull.*, **34** (1999) 2, 303-314.
- [17] V. L. Kozhevnikov, I. A. Leonidov, M. V. Patrakeev, E. B. Mitberg, *J. Solid State Chem.*, **158** (2000) 320-326.
- [18] A. J. Wright, H. M. Palmer, P. A. Anderson, C. Greaves, *J. Mater. Chem.*, **12**, (2002) 978-982.
- [19] C. E. Mohn, N. L. Allan, C. L. Freeman, P. Ravindran, A. Stolen, *Phys. Chem.*, **6** (2004) 3052-3055.
- [20] A. M. Abakumov, A. S. Kalyuzhnaya, M. G. Rozova, E. V. Antipov, J. Hadermann, G. V. Tendeloo, *Solid State Sciences*, **7** (2005) 801-811.
- [21] V. Kahlenberg, R. X. Fischer, C. S. J. Shaw, *Am. Mineral.*, **85** (2000) 1061-1065.
- [22] R. D. Shannon, *Acta Crystallogr.*, **A32** (1976) 751-767.
- [23] C. S. F. Gomes, “*Raios-X no estudo de materiais*”, Universidade de Aveiro, 1979.
- [24] A. K. Cheetham, P. Day, “*Solid-State Chemistry Techniques*”, Oxford University Press, 1987.
- [25] “Powder Diffraction File”, JCPDS, International Center for Diffraction Data, 1988.
- [26] “Fullprof: Rietveld Profile Matching & Integrated Intensities Refinement of X-ray and/or Neutron Data”, version 2.10, J. R. Carvajal, Laboratoire Léon Brillouin, Saclay (CEA-CNRS), Mar. 2002, LLB-JRC.
- [27] <http://chemistry.hull.ac.uk/lectures/mgf/Rietveld%20Method.pdf> (Consultado em Novembro de 2006)
- [28] K. Kakinuma, K. Yamakawa, S. Hasunuma, H. Yamamura, T. Atake, *Solid State Ionics*, **177** (2006) 1317-1322.
- [29] A. R. West, “*Basic solid state chemistry*”, John Wiley & Sons, 1984.
- [30] V. L., Mathe, K. K. Patankar, S. D. Lotke, P. B. Joshi, S. A. Patil, *Bull. Mater. Sci.*, **25** (2002) 347-350.
- [31] S. Fratini, S. Ciuchi, *Phys. Rev. Lett.*, **91**, 256403 (2003).
- [32] A. A. Dakhel, *Cryst. Res. Technol.*, **41** (2006) 800 – 802.
- [33] Y. Cui, H. Ge, Y. Han, G. Jia, X. Wang, Y. Cao, J. Zhang, *J. Zhejiang University Science*, **5** (2004) 603-608.

- [34] M. R. Nunes, “*Síntese e estudo de óxidos mistos tipo perovskite*”, Tese de Doutoramento, Universidade de Lisboa, 1988.
- [35] R. I. da Silva Maria, “*Efeitos da substituição de cério nas propriedades estruturais e eléctricas da fase CaMnO_3* ”, Relatório de Estágio da Licenciatura em Química, Universidade de Lisboa, 2004.
- [36] C. P. Moreira de Sá, “*Caracterização morfológica, microestrutural e microanalítica de materiais por: microscopia electrónica de varrimento – SEM e microanálise por raios-X – EPMA: EDS/WDS*”, Centro de Materiais da Universidade do Porto, 2002.
- [37] A. S. Mukasyan, P. Epstein, P. Dinka, *Proceedings of the Combustion Institute*, (em publicação), 2007.
- [38] S. Biamino, C. Badini, *J. Eur. Ceram. Soc.*, **24** (2004) 3021-3034.
- [39] K. C. Patil, S. T. Aruna, T. Mimani, *Curr. Opin. Solid State Mater. Sci.*, **6** (2002) 507-512.
- [40] T. Peng, X. Liu, K. Dai, J. Xiao, H. Song, *Mater. Res. Bull.*, **41** (2006) 1638-1645.
- [41] N. P. Bansal, Z. Zhong, *J. Power Sources*, **158** (2006) 148-153.
- [42] M. Pechini, *U. S. Patent n° 3.330.697*, July, 1967.
- [43] J. Laugier, B. Bochu, “Chekcell”, Laboratoire des Matériaux et du Génie Physique, Ecole Nationale Supérieure de Physique de Grenoble, France.
- [44] D. P. Karim, A. T. Aldred, *Phys. Rev. B*, **20** (6) (1979) 2255-2263.

BIBLIOGRAFIA GERAL

- http://library.thinkquest.org/C0126220/significance/compound1_e.htm
- C. M. C. Miguel, “*Síntese e caracterização estrutural da série $Ca_{1-x}Y_xMnO_{3-\delta}$* ”, Tese de Mestrado, Universidade de Lisboa, 2001.
- P. G. Gião, “*Estudo do efeito da substituição de manganês por vanádio na fase tipo perovskite $CaMnO_3$* ”, Relatório de Estágio da Licenciatura em Química, Universidade de Lisboa, 2003.
- H. M. Palmer, A. Snedden, A. J. Wright, C. Greaves, *Chem. Mater.*, **18** (2006) 1130-1133.
- M. Allix, P. D. Battle, P. P. C. Frampton, M. J. Rosseinsky, R. Ruiz-Bustos, *J. Solid State Chem.*, **179** (2006) 775-792.
- A. J. Wright, H. M. Palmer, P. A. Anderson, C. Greaves, *J. Mater. Chem.*, **11** (2001) 1324-1326.
- E. V. Tsipis, V. V. Kharton, N. V. Vyshatko, J. R. Frade, F. M. B. Marques, *Solid State Sciences*, **7** (2005) 257-267.
- N. Barrier, D. Pelloquin, N. Nguyen, M. Giot, F. Bourée, B. Baveau, *Chem. Mater.* **17** (2005) 6619-6623.
- J. Blasco, J. Stankiewicz, J. Garcia, *J. Solid State Chem.*, **179** (2006) 990-1000.
- A. Weber, E. Ivers-Tiffée, *J. Power Sources* **127** (2004) 273-283.
- A. Douy, *Int. J. Inorg. Mater.*, **3** (2001) 699-707.
- K. C. Patil, S. T. Aruna, T. Mimani, *Solid State & Materials Science*, **6** (2002) 507-512.
- A. M. Segadães, “*Oxide powder synthesis by the combustion route*”, DECV-CICECO, University of Aveiro.
- M. T. Weller, “*Inorganic Materials Chemistry*” Oxford University Press, 1994.
- N. M. Martins, “*A microscopia electrónica de varrimento na caracterização de materiais*”, Universidade de Trás-os-montes e Alto o Douro, 2006.
- I. A. Leonidov, V. L. Kozhevnikov, M. V. Patrakeev, E. B. Mitberg, K. R. Poeppelmeier, *Solid State Ionics*, **144** (2001) 361-369.

- H. Kamata, Y. Yonemura, J. Mizusaki, H. Tagawa, K. Naraya, T. Sasamoto., *J. Phys. Chem. Solids*, **56**, Nº 7 (1995) 943-950.
- G. D. Liu, G. C. Che, Z. X. Zhao, S. L. Jia, S. Q. Guo, Y. Z. Zhang, H. Chen, F. Wu, C. Dong, *J. Phys.: Condens. Matter*, **10** (1998) 8477-8484.
- A. L. Shaula, V. V. Kharton, N. P. Vyshatko, E. V. Tsipis, M. V. Patrakeev, F. M. B. Marques, J. R. Frade, *J. Eur. Ceram. Soc.*, **25** (2005) 489-499.
- A. Civera, M. Pavese, G. Sarocco, V. Specchia, *Catal. Today*, **83** (2003) 199-211.
- C. C. Hwang, T. Y. Wu, J. Wan, J. S. Tsai, *Mater. Sci. Eng.*, **B 111** (2004) 49-56.

Anexo I

Massas dos reagentes utilizados nas sínteses

Massas calculadas e medidas e volumes medidos dos reagentes utilizados nas sínteses dos compostos $\text{Ca}_2\text{FeAl}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}_{5+\delta}$ com $x = 0, 0.05, 0.075$ e 0.1

- Via cerâmica

Tabela 1 – Massas medidas e calculadas dos reagentes utilizados na síntese de $\text{Ca}_2\text{FeAlO}_5$, via cerâmica.

Reagentes	x = 0	
	Massa calculada/g	Valor medido/g
CaCO_3	1.64766	1.64778
Fe_2O_3	0.65721	0.65725
Al_2O_3	0.41963	0.41958

- Via citratos

Tabela 2 – Massas medidas e calculadas e volumes medidos dos reagentes utilizados na síntese de $\text{Ca}_2\text{FeAlO}_5$,

Reagentes	x = 0	
	Massa calculada	Massa e volume medidos
CaCO_3	4.11918 g	4.11911 g
$\text{FeC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	3.70186 g	3.70182 g
$\text{Al}(\text{HO})_3$	1.60515 g	1.60512 g
Ácido Cítrico ($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$)	34.5941 g	34.5943 g
HNO_3	—	30 mL

Tabela 3 – Massas medidas e calculadas e volumes medidos dos reagentes utilizados na síntese de $\text{Ca}_2\text{FeAl}_{0.95}\text{Mg}_{0.05}\text{O}_{5+\delta}$, via citratos.

Reagentes	x = 0.05	
	Massa calculada	Massa e volume medidos
CaCO_3	3.29706 g	3.2970 g
$\text{FeC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	2.96302 g	2.9630 g
$\text{Al}(\text{HO})_3$	1.22055 g	1.22052 g
Mg	0.02002 g	0.02002 g
Ácido Cítrico ($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$)	27.6896 g	27.6896 g
HNO_3	—	17 mL

Tabela 4 – Massas medidas e calculadas e volumes medidos dos reagentes utilizados na síntese de $\text{Ca}_2\text{FeAl}_{0.925}\text{Mg}_{0.075}\text{O}_{5+\delta}$, via citratos.

Reagentes	x = 0.075	
	Massa calculada	Massa e volume medidos
CaCO_3	3.29804 g	3.2980 g
$\text{FeC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	2.96391 g	2.9639 g
$\text{Al}(\text{HO})_3$	1.18879 g	1.18884 g
Mg	0.03003 g	0.03003 g
Ácido Cítrico ($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$)	27.6979 g	27.6980 g
HNO_3	—	20 mL

Tabela 5 – Massas medidas e calculadas e volumes medidos dos reagentes utilizados na síntese de $\text{Ca}_2\text{FeAl}_{0.9}\text{Mg}_{0.1}\text{O}_{5+\delta}$, via citratos

Reagentes	x = 0.1	
	Massa calculada	Massa e volume medidos
CaCO_3	3.29887 g	3.2989 g
$\text{FeC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	2.96465 g	2.9646 g
$\text{Al}(\text{HO})_3$	1.15694 g	1.15696 g
Mg	0.04006 g	0.04006 g
Ácido Cítrico ($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$)	27.7049 g	27.7049 g
HNO_3	—	18 mL

- Via ureia

Tabela 6 – Massas medidas e calculadas e volumes medidos dos reagentes utilizados na síntese de $\text{Ca}_2\text{FeAlO}_5$, via ureia.

Reagentes	x = 0	
	Massa calculada	Massa e volume medidos
CaCO_3	4.11918 g	4.11922 g
$\text{FeC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	3.70186 g	3.70185 g
$\text{Al}(\text{HO})_3$	1.60515 g	1.60518 g
Ureia	9.88708 g	9.88703 g
HNO_3	—	16 mL

Tabela 7 – Massas medidas e calculadas e volumes medidos dos reagentes utilizados na síntese de $\text{Ca}_2\text{FeAl}_{0.95}\text{Mg}_{0.05}\text{O}_{5+\delta}$, via ureia.

Reagentes	x = 0.05	
	Massa calculada	Massa e volume medidos
CaCO_3	4.12132 g	4.12126 g
$\text{FeC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	3.70378 g	3.70378 g
$\text{Al}(\text{HO})_3$	1.52569 g	1.52576 g
Mg	0.02502 g	0.02501 g
Ureia	9.89244 g	9.89245 g
HNO_3	—	17 mL

Tabela 8 – Massas medidas e calculadas e volumes medidos dos reagentes utilizados na síntese de $\text{Ca}_2\text{FeAl}_{0.925}\text{Mg}_{0.075}\text{O}_{5+\delta}$, via ureia.

Reagentes	x = 0.075	
	Massa calculada	Massa e volume medidos
CaCO_3	2.47353 g	2.4735 g
$\text{FeC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	2.22293 g	2.2229 g
$\text{Al}(\text{HO})_3$	0.89159 g	0.8916 g
Mg	0.02252 g	0.0225 g
Ureia	5.93725 g	5.9373 g
HNO_3	—	17.1 mL

Tabela 9 – Massas medidas e calculadas e volumes medidos dos reagentes utilizados na síntese de $\text{Ca}_2\text{FeAl}_{0.9}\text{Mg}_{0.1}\text{O}_{5+\delta}$, via ureia.

Reagentes	x = 0.1	
	Massa calculada	Massa e volume medidos
CaCO_3	4.12359 g	4.12361 g
$\text{FeC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	3.70582 g	3.70586 g
$\text{Al}(\text{HO})_3$	1.44618 g	1.44614 g
Mg	0.05007 g	0.05004 g
Ureia	9.89791 g	9.89782 g
HNO_3	—	17.5 mL

Anexo II

Listagens de picos e indexações

Resultados das indexações efectuadas pelo programa *Chekcell* à listagem de picos obtidos experimentalmente, relativamente à série de compostos $\text{Ca}_2\text{FeAl}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}_{5+6}$, com $x = 0, 0.05, 0.075$ e 0.1 .

- Via citratos, $x = 0$

Tabela 1 – Resultados das indexações dos picos experimentalmente obtidos, relativamente ao composto $\text{Ca}_2\text{FeAlO}_5$, via citratos.

h k l	Valores observados			$2\theta^\circ$ (calc.)	$\Delta 2\theta^\circ$
	$2\theta^\circ$	$d/\text{\AA}$	$I_{\text{rel}}/\%$		
0 2 0	12.230	7.2312	30.6	12.191	0.039
1 1 0	17.075	5.1887	2.5	17.053	0.022
1 3 0	24.395	3.6458	14.9	24.366	0.029
1 2 1	26.180	3.4012	3.7	26.160	0.020
2 0 0	32.160	2.7811	34.3	32.147	0.013
0 0 2	33.530	2.6705	45.9	33.509	0.021
1 4 1	33.915	2.6411	100	33.910	0.005
1 5 0	34.850	2.5723	12.0	34.843	0.007
2 1 1	36.925	2.4324	2.9	36.918	0.007
2 4 0	40.855	2.2070	7.1	40.846	0.009
0 4 2	41.965	2.1512	9.0	41.961	0.004
1 6 1	44.180	2.0483	25.9	44.180	0.000
2 0 2	47.115	1.9273	42.1	47.119	-0.004
2 2 2	48.850	1.8629	10.1	48.858	-0.008
0 8 0	50.265	1.8137	14.9	50.270	-0.005
3 3 0	52.815	1.7320	6.3	52.822	-0.007
3 4 1	58.440	1.5780	14.8	58.448	-0.008
1 4 3	60.155	1.5370	17.4	60.164	-0.009
0 8 2	61.770	1.5006	6.6	61.773	-0.003
3 6 1	65.750	1.4191	4.4	65.763	-0.013
2 8 2	71.345	1.3209	9.9	71.358	-0.013

- Via citratos, $x = 0.05$

Tabela 2 - Resultados das indexações dos picos experimentalmente obtidos, relativamente ao composto $\text{Ca}_2\text{FeAl}_{0.95}\text{Mg}_{0.05}\text{O}_{5+x}$, via citratos.

h k l	Valores observados			2 θ ° (calc.)	$\Delta 2\theta$ °
	2 θ °	d/Å	I _{rel} /%		
0 2 0	12.190	7.2548	23.8	12.170	0.020
1 1 0	17.020	5.2054	2.5	17.032	-0.012
1 3 0	24.345	3.6532	13.5	24.329	0.016
1 2 1	26.135	3.4069	3.8	26.135	-0.000
2 0 0	32.115	2.7849	31.6	32.110	0.005
0 0 2	33.510	2.6721	46.0	33.500	0.010
1 4 1	33.865	2.6449	100.0	33.867	-0.002
1 5 0	34.780	2.5773	11.3	34.785	-0.005
2 1 1	36.865	2.4362	2.9	36.881	-0.016
2 4 0	40.795	2.2101	5.8	40.788	0.007
1 3 2	41.830	2.1578	7.5	41.834	-0.004
1 6 1	44.100	2.0519	26.6	44.113	-0.013
2 0 2	47.080	1.9287	45.0	47.085	-0.005
2 2 2	48.820	1.8639	11.1	48.819	0.001
0 8 0	50.170	1.8169	15.9	50.177	-0.007
3 3 0	52.750	1.734	6.1	52.753	-0.003
3 4 1	58.375	1.5796	15.9	58.372	0.003
1 4 3	60.125	1.5377	17.8	60.126	-0.001
0 8 2	61.695	1.5023	6.3	61.686	0.009
3 6 1	65.680	1.4204	4.5	65.668	0.012
2 8 2	71.250	1.3225	10.0	71.256	-0.006

- Via citratos, $x = 0.075$

Tabela 3 - Resultados das indexações dos picos experimentalmente obtidos, relativamente ao composto $\text{Ca}_2\text{FeAl}_{0.925}\text{Mg}_{0.075}\text{O}_{5+\delta}$, via citratos.

h k l	Valores observados			2 θ ° (calc.)	$\Delta 2\theta$ °
	2 θ °	d/Å	I _{rel} /%		
0 2 0	12.230	7.2312	26.2	12.178	0.052
1 1 0	17.075	5.1887	2.7	17.039	0.036
1 3 0	24.370	3.6495	13.9	24.342	0.028
1 2 1	26.160	3.4037	2.9	26.141	0.019
2 0 0	32.120	2.7844	27.2	32.120	-0.000
0 0 2	33.515	2.6717	41.2	33.495	0.020
1 4 1	33.880	2.6437	100.0	33.880	0.000
1 5 0	34.815	2.5748	11.8	34.805	0.010
2 1 1	36.875	2.4356	2.9	36.890	-0.015
2 4 0	40.810	2.2094	6.3	40.806	0.004
0 4 2	41.840	2.1573	9.2	41.838	0.002
1 6 1	44.135	2.0503	20.2	44.135	0.000
2 0 2	47.085	1.9285	27.3	47.089	-0.004
2 2 2	48.835	1.8634	11.8	48.825	0.010
0 8 0	50.200	1.8159	15.9	50.210	-0.010
3 3 0	52.770	1.7333	7.6	52.773	-0.003
3 4 1	58.395	1.5791	15.7	58.394	0.001
1 4 3	60.115	1.5379	14.2	60.127	-0.012
0 8 2	61.720	1.5017	5.1	61.712	0.008
3 6 1	65.690	1.4203	4.3	65.697	-0.007
2 8 2	71.260	1.3223	9.5	71.286	-0.026

- Via citratos, $x = 0.1$

Tabela 4 - Resultados das indexações dos picos experimentalmente obtidos, relativamente ao composto $\text{Ca}_2\text{FeAl}_{0.9}\text{Mg}_{0.1}\text{O}_{5+\delta}$, via citratos.

h k l	Valores observados			2 θ ° (calc.)	$\Delta 2\theta$ °
	2 θ °	d/Å	I _{rel} /%		
0 2 0	12.250	7.2194	29.4	12.175	0.075
1 1 0	17.090	5.1842	2.7	17.049	0.041
1 3 0	24.390	3.6466	15.6	24.346	0.044
1 2 1	26.185	3.4005	3.8	26.152	0.033
2 0 0	32.165	2.7807	31.4	32.144	0.021
0 0 2	33.535	2.6701	39.7	33.512	0.023
1 4 1	33.905	2.6418	100.0	33.885	0.020
1 5 0	34.830	2.5738	15.0	34.803	0.027
2 1 1	36.935	2.4318	2.9	36.914	0.021
2 4 0	40.830	2.2083	5.9	40.821	0.009
0 4 2	41.870	2.1558	7.9	41.854	0.016
1 6 1	44.140	2.0501	27.6	44.134	0.006
2 0 2	47.105	1.9277	37.6	47.118	-0.013
2 2 2	48.850	1.8629	10.1	48.853	-0.003
0 8 0	50.175	1.8167	15.3	50.197	-0.022
3 3 0	52.785	1.7329	6.1	52.807	-0.022
3 4 1	58.420	1.5784	16.9	58.426	-0.007
1 4 3	60.135	1.5375	17.6	60.152	-0.017
0 8 2	61.715	1.5018	8.9	61.711	0.004
3 6 1	65.700	1.4201	3.7	65.723	-0.023
2 8 2	71.265	1.3222	10.3	71.298	-0.033

- Via ureia, $x = 0$

Tabela 5 - Resultados das indexações dos picos experimentalmente obtidos, relativamente ao composto $\text{Ca}_2\text{FeAlO}_5$, via ureia.

h k l	Valores observados			$2\theta^\circ$ (calc.)	$\Delta 2\theta^\circ$
	$2\theta^\circ$	$d/\text{\AA}$	$I_{\text{rel}}/\%$		
0 2 0	12.225	7.2342	29.6	12.191	0.034
1 1 0	17.080	5.1872	2.4	17.053	0.027
1 3 0	24.385	3.6473	15.4	24.366	0.019
1 2 1	26.175	3.4018	3.2	26.155	0.020
2 0 0	32.155	2.7815	33.7	32.147	0.008
0 0 2	33.510	2.6721	46.8	33.494	0.016
1 4 1	33.910	2.6414	100.0	33.906	0.004
1 5 0	34.855	2.572	12.0	34.842	0.013
2 1 1	36.920	2.4327	3.2	36.914	0.006
2 4 0	40.850	2.2073	6.4	40.845	0.005
0 4 2	41.960	2.1514	8.7	41.949	0.011
1 6 1	44.175	2.0486	24.9	44.176	-0.001
2 0 2	47.105	1.9277	40.1	47.107	-0.002
2 2 2	48.840	1.8632	10.0	48.846	-0.006
0 8 0	50.260	1.8139	16.5	50.269	-0.009
3 3 0	52.815	1.732	6.3	52.821	-0.006
3 4 1	58.435	1.5781	14.8	58.444	-0.009
1 4 3	60.130	1.5376	16.1	60.143	-0.013
0 8 2	61.760	1.5009	6.5	61.762	-0.002
3 6 1	65.750	1.4191	3.9	65.759	-0.009
2 8 2	71.340	1.321	9.5	71.348	-0.008

- Via ureia, $x = 0.05$

Tabela 6 - Resultados das indexações dos picos experimentalmente obtidos, relativamente ao composto $\text{Ca}_2\text{FeAl}_{0.95}\text{Mg}_{0.05}\text{O}_{5+8}$, via ureia.

h k l	Valores observados			2 θ ° (calc.)	$\Delta 2\theta$ °
	2 θ °	d/Å	I _{rel} /%		
0 2 0	12.225	7.2342	25.7	12.174	0.051
1 1 0	17.090	5.1842	2.5	17.045	0.045
1 3 0	24.370	3.6495	14.3	24.343	0.027
1 2 1	26.175	3.4018	3.8	26.148	0.027
2 0 0	32.145	2.7823	33.6	32.136	0.009
0 0 2	33.530	2.6705	46.7	33.508	0.022
1 4 1	33.890	2.643	100.0	33.882	0.008
1 5 0	34.820	2.5745	11.7	34.801	0.019
2 1 1	36.915	2.433	3.3	36.907	0.008
2 4 0	40.825	2.2086	6.7	40.814	0.011
0 4 2	41.950	2.1519	9.3	41.940	0.010
1 6 1	44.135	2.0503	25.4	44.131	0.004
2 0 2	47.105	1.9277	39.3	47.110	-0.005
2 2 2	48.830	1.8636	9.7	48.845	-0.015
0 8 0	50.185	1.8164	14.6	50.195	-0.010
3 3 0	52.795	1.7326	6.5	52.795	0.000
3 4 1	58.395	1.5791	15.8	58.415	-0.020
1 4 3	60.140	1.5373	18.1	60.145	-0.005
0 8 2	61.700	1.5022	6.7	61.707	-0.007
3 6 1	65.700	1.4201	4.1	65.712	-0.012
2 8 2	71.270	1.3221	10.1	71.291	-0.021

- Via ureia, $x = 0.075$

Tabela 7 - Resultados das indexações dos picos experimentalmente obtidos, relativamente ao composto $\text{Ca}_2\text{FeAl}_{0.925}\text{Mg}_{0.075}\text{O}_{5+8}$, via ureia.

h k l	Valores observados			2 θ ° (calc.)	$\Delta 2\theta$ °
	2 θ °	d/Å	I _{rel} /%		
0 2 0	12.255	7.2342	31.2	12.183	0.072
1 1 0	17.120	5.1752	2.5	17.058	0.062
1 3 0	24.405	3.6444	14.4	24.361	0.044
1 2 1	26.200	3.3986	3.9	26.165	0.035
2 0 0	32.190	2.7786	34.8	32.160	0.030
0 0 2	33.565	2.6678	43.9	33.526	0.039
1 4 1	33.930	2.6399	100.0	33.905	0.025
1 5 0	34.865	2.5712	12.2	34.827	0.038
2 1 1	36.960	2.4302	3.4	36.933	0.027
2 4 0	40.855	2.207	5.8	40.845	0.010
0 4 2	41.885	2.1551	8.1	41.875	0.010
1 6 1	44.180	2.0483	24.8	44.163	0.017
2 0 2	47.140	1.9264	37.0	47.141	-0.001
2 2 2	48.870	1.8622	9.1	48.877	-0.007
0 8 0	50.240	1.8145	12.7	50.233	0.007
3 3 0	52.810	1.7321	5.0	52.837	-0.027
3 4 1	58.445	1.5778	14.3	58.460	-0.015
1 4 3	60.165	1.5368	15.1	60.182	-0.017
0 8 2	61.725	1.5016	5.1	61.751	-0.026
3 6 1	65.730	1.4195	3.4	65.765	-0.035
2 8 2	71.310	1.3215	9.7	71.345	-0.035

- Via ureia, $x = 0.1$

Tabela 8 - Resultados das indexações dos picos experimentalmente obtidos, relativamente ao composto $\text{Ca}_2\text{FeAl}_{0.9}\text{Mg}_{0.1}\text{O}_{5+8}$, via ureia.

h k l	Valores observados			2 θ ° (calc.)	$\Delta 2\theta$ °
	2 θ °	d/Å	I _{rel} /%		
0 2 0	12.305	7.1873	29.4	12.183	0.122
1 1 0	17.165	5.1617	2.8	17.070	0.095
1 3 0	24.455	3.637	15.1	24.507	-0.052
1 2 1	26.275	3.3891	3.8	26.182	0.093
2 0 0	32.230	2.7752	31.5	32.186	0.044
0 0 2	33.610	2.6643	41.7	33.555	0.055
1 4 1	33.965	2.6373	100.0	33.919	0.046
1 5 0	34.885	2.5698	11.6	34.833	0.052
2 1 1	36.990	2.4283	4.4	36.963	0.027
2 4 0	40.900	2.2047	6.9	40.867	0.033
0 4 2	41.930	2.1529	7.2	41.905	0.025
1 6 1	44.200	2.0474	24.6	44.175	0.025
2 0 2	47.175	1.925	40.2	47.182	-0.007
2 2 2	48.910	1.8607	9.4	48.917	-0.007
0 8 0	50.265	1.8137	16.6	50.234	0.031
3 3 0	52.860	1.7306	6.8	52.876	-0.016
3 4 1	58.465	1.5773	17.1	58.502	-0.037
1 4 3	60.195	1.5361	14.4	60.229	-0.034
0 8 2	61.745	1.5012	5.3	61.771	-0.026
3 6 1	65.750	1.4191	3.6	65.804	-0.054
2 8 2	71.310	1.3215	10.5	71.378	-0.068

Anexo III

Resultados das medidas eléctricas

- Via citratos**Tabela 1 – Valores de resistência eléctrica e de temperatura registados para amostra $\text{Ca}_2\text{FeAlO}_5$, via citratos. Valores calculados de $1000/T$ e $\ln(\sigma T)$.**

T/K	R/ Ω	1/T*1000	$\ln(\sigma T)$
872.0	278.7	1.1468	3.0378
846.9	305.53	1.1808	2.9167
821.0	337.48	1.2180	2.7862
795.0	376.29	1.2579	2.6451
768.9	423.22	1.3006	2.4942
742.8	480.03	1.3463	2.3336
716.6	550.78	1.3955	2.1603
689.8	641.48	1.4496	1.9698
663.6	758.52	1.5069	1.7634
636.9	913.09	1.5700	1.5370
610.7	1122.74	1.6376	1.2881
584.8	1421.22	1.7099	1.0092
558.7	1850.73	1.7898	0.6994
533.0	2503.2	1.8761	0.3503
506.0	3733.8	1.9762	-0.1015
481.1	5427.5	2.0786	-0.5260
456.1	8380.2	2.1923	-1.0137
431.2	13829.1	2.3193	-1.5709
406.6	24682	2.4592	-2.2088
359.6	106312	2.7809	-3.7920

Tabela 2 – Valores de resistência eléctrica e de temperatura registados para amostra $\text{Ca}_2\text{FeAl}_{0.95}\text{Mg}_{0.05}\text{O}_{5+\delta}$, via citratos. Valores calculados de $1000/T$ e $\ln(\sigma T)$.

T/K	R/ Ω	1/T*1000	$\ln(\sigma T)$
883.7	80.932	1.1317	4.2876
858.5	86.225	1.1648	4.1954
832.6	92.99	1.2011	4.0892
807.0	101.076	1.2392	3.9746
781.4	110.503	1.2798	3.8531
755.0	121.937	1.3246	3.7203
728.5	135.809	1.3726	3.5769
702.0	152.936	1.4246	3.4210
675.9	174.12	1.4795	3.2534
648.7	201.63	1.5415	3.0657
622.8	236.65	1.6056	2.8648
596.1	284.67	1.6777	2.6362
569.5	352.13	1.7558	2.3779
543.8	447.91	1.8390	2.0911
518.2	585.12	1.9299	1.7756
492.1	792.87	2.0321	1.4201
466.2	1291.4	2.1450	0.8782
440.4	1978.24	2.2708	0.3948
414.5	3223.6	2.4123	-0.1539
389.7	5537.3	2.5663	-0.7569
365.2	10378.1	2.7383	-1.4499
341.5	21631	2.9284	-2.2514
320.4	50140	3.1209	-3.1558
300.9	126430	3.3237	-4.1436

Tabela 3 – Valores de resistência eléctrica e de temperatura registados para amostra $\text{Ca}_2\text{FeAl}_{0.925}\text{Mg}_{0.075}\text{O}_{5+8}$, via citratos. Valores calculados de $1000/T$ e $\ln(\sigma T)$.

T/K	R/ Ω	1/T*1000	$\ln(\sigma T)$
874.1	156.38	1.1440	3.4929
849.1	168.113	1.1777	3.3915
823.6	182.672	1.2142	3.2779
798.3	202	1.2527	3.1462
771.9	220.75	1.2954	3.0238
745.7	246.27	1.3410	2.8799
719.2	277.62	1.3905	2.7238
692.6	315.57	1.4439	2.5580
665.4	362.62	1.5028	2.3791
639.7	422.79	1.5631	2.1862
612.2	503.84	1.6335	1.9667
586.7	607.56	1.7044	1.7371
560.2	756.63	1.7850	1.4714
534.7	967.43	1.8701	1.1791
509.5	1282.06	1.9628	0.8491
483.5	1774.72	2.0681	0.4717
458.5	2562.6	2.1808	0.0512
433.7	3915.7	2.3059	-0.4285
408.3	6353.4	2.4489	-0.9727
384.7	10905	2.5993	-1.5725
361.6	20709	2.7655	-2.2758
339.2	44655	2.9483	-3.1083
319.9	107300	3.1262	-4.0435

Tabela 4 – Valores de resistência eléctrica e de temperatura registados para amostra $\text{Ca}_2\text{FeAl}_{0.9}\text{Mg}_{0.1}\text{O}_{5+8}$, via citratos. Valores calculados de $1000/T$ e $\ln(\sigma T)$.

T/K	R/ Ω	1/T*1000	$\ln(\sigma T)$
881.7	171.768	1.1341	3.4077
854.7	189	1.1700	3.2810
830.1	200.42	1.2046	3.1931
803.7	219.37	1.2442	3.0704
778.8	241.4	1.2841	2.9432
751.8	269.08	1.3302	2.7994
724.6	301.71	1.3801	2.6481
699.3	340.98	1.4300	2.4902
672.7	391	1.4866	2.3145
646.2	454.71	1.5474	2.1235
619.1	538.52	1.6153	1.9114
593.2	649.01	1.6858	1.6820
566.2	805.54	1.7663	1.4193
541.1	1022.14	1.8481	1.1359
514.8	1359.58	1.9424	0.8008
489.6	2149	2.0426	0.2928
463.7	3131	2.1566	-0.1379
438.0	4850	2.2831	-0.6326
413.0	8026	2.4216	-1.1951
388.0	14339	2.5773	-1.8378
364.6	28589	2.7428	-2.5900
341.6	64388	2.9273	-3.4670
318.6	170210	3.1384	-4.5088
305.1	390980	3.2779	-5.3839

- Via ureia**Tabela 5 – Valores de resistência eléctrica e de temperatura registados para amostra $\text{Ca}_2\text{FeAlO}_5$, via ureia. Valores calculados de $1000/T$ e $\ln(\sigma T)$.**

T/K	R/ Ω	1/T*1000	ln(σT)
885.7	1804.9	1.1290	1.1853
860.3	2116.99	1.1624	0.9966
834.9	2516.3	1.1977	0.7939
809.2	3020.4	1.2357	0.5801
783.4	3654.3	1.2764	0.3571
757.3	4473.8	1.3205	0.1209
730.7	5557.9	1.3685	-0.1318
704.3	7018.4	1.4198	-0.4020
677.9	9048.2	1.4751	-0.6942
649.9	12978.6	1.5387	-1.0971
624.1	17567.1	1.6023	-1.4404
597.1	25649	1.6747	-1.8630
570.9	39694	1.7516	-2.3446
545.0	65661	1.8349	-2.8943
519.6	119790	1.9246	-3.5433
493.1	237779	2.0279	-4.2812
467.0	520240	2.1414	-5.1186
440.0	1271000	2.2726	-6.0714
415.0	3300700	2.4096	-7.0842

Tabela 6 – Valores de resistência eléctrica e de temperatura registados para amostra $\text{Ca}_2\text{FeAl}_{0.95}\text{Mg}_{0.05}\text{O}_{5+\delta}$, via ureia. Valores calculados de $1000/T$ e $\ln(\sigma T)$.

T/K	R/ Ω	1/T*1000	ln(σT)
885.4	46.149	1.1294	4.6149
860.3	49.221	1.1624	4.5217
835.1	52.94	1.1975	4.4191
808.7	57.37	1.2365	4.3067
782.4	62.623	1.2782	4.1859
756.2	68.909	1.3224	4.0563
729.8	76.564	1.3703	3.9153
703.2	86.01	1.4221	3.7619
677.0	97.7	1.4770	3.5965
649.6	113.05	1.5395	3.4092
624.4	132.08	1.6016	3.2141
597.9	158.33	1.6725	2.9895
570.9	196.04	1.7517	2.7296
544.9	258.42	1.8351	2.4068
518.5	342.77	1.9286	2.0746
492.6	478.15	2.0299	1.6906
465.7	698.07	2.1471	1.2561
440.0	1084.65	2.2726	0.7585
413.7	1754.8	2.4170	0.2159
364.9	5730.7	2.7402	-1.0931

Tabela 7 – Valores de resistência eléctrica e de temperatura registados para amostra $\text{Ca}_2\text{FeAl}_{0.925}\text{Mg}_{0.075}\text{O}_{5+\delta}$, via ureia. Valores calculados de $1000/T$ e $\ln(\sigma T)$.

T/K	R/ Ω	1/T*1000	$\ln(\sigma T)$
881.4	117.97	1.1346	4.1313
855.4	125.966	1.1690	4.0358
829.9	135.538	1.2050	3.9323
804.1	146.874	1.2436	3.8204
778.2	160.065	1.2850	3.7017
750.8	176.559	1.3319	3.5678
724.2	195.909	1.3809	3.4276
697.5	219.6	1.4337	3.2760
671.4	248.73	1.4894	3.1132
645.3	285.52	1.5498	2.9356
619.1	333.69	1.6151	2.7384
592.8	398.29	1.6868	2.5180
566.6	486.94	1.7650	2.2717
540.6	614.56	1.8499	1.9920
514.1	804.15	1.9453	1.6728
488.8	1137.52	2.0459	1.2756
462.5	1682.37	2.1621	0.8290
434.2	2857.1	2.3031	0.2362
413.2	4598.9	2.4204	-0.2895
388.4	8058	2.5746	-0.9121
365.8	15372.5	2.7338	-1.6180
343.9	32870	2.9075	-2.4396
321.4	80693	3.1118	-3.4056
302.9	223900	3.3011	-4.4852

Tabela 8 – Valores de resistência eléctrica e de temperatura registados para amostra $\text{Ca}_2\text{FeAl}_{0.9}\text{Mg}_{0.1}\text{O}_{5+\delta}$, via ureia. Valores calculados de $1000/T$ e $\ln(\sigma T)$.

T/K	R/Ω	1/T*1000	$\ln(\sigma T)$
876.8	108.885	1.1405	3.9831
851.5	117.237	1.1744	3.8799
825.7	127.614	1.2112	3.7643
799.6	140.093	1.2506	3.6390
773.9	155.046	1.2922	3.5048
747.6	173.04	1.3376	3.3604
721.2	195.032	1.3866	3.2049
694.6	222.38	1.4396	3.0361
667.8	257.17	1.4975	2.8514
641.2	301.93	1.5595	2.6503
615.6	360.26	1.6245	2.4328
589.3	440.87	1.6969	2.1873
563.1	554.71	1.7758	1.9122
537.1	730.67	1.8617	1.5894
511.0	985.8	1.9570	1.2400
485.6	1440.6	2.0594	0.8097
459.8	2198	2.1751	0.3325
434.3	3524.6	2.3025	-0.1967
409.9	5974.3	2.4395	-0.7822
385.1	10867.3	2.5968	-1.4429
361.6	22054	2.7656	-2.2136
339.5	49754	2.9454	-3.0902
318.3	135522	3.1420	-4.1569
299.9	442140	3.3346	-5.3989