

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
FACULDADE DE ENGENHARIA QUÍMICA
ÁREA DE CONCENTRAÇÃO: SISTEMAS DE PROCESSOS QUÍMICOS E
INFORMÁTICA

**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DO SÓLIDO
GRANULAR MAGNÉTICO $\text{Fe-Al}_2\text{O}_3$**

Autor: **ARMINDO SANTOS**

orientador: Prof. Dr. **ELIAS B. TAMBOURGI**

Tese de Doutorado apresentada à Faculdade de Engenharia Química como parte dos requisitos exigidos para a obtenção do título de Doutor em Engenharia Química

Maio de 2000
Campinas – São Paulo – Brasil

UNICAMP
BIBLIOTECA CENTRAL
SEÇÃO CIRCULANTE

200012967



UNIDADE B.C.
 N.º CHAMADA:
T/Unicamp
Sa 59.1
 V. Ex.
 TOMBO BC/ 42123
 PROC. 96-278100
 C ☐ D ☒
 PREÇO R\$ 99,00
 DATA 19/09/00
 N.º CPD

CM-00144210-2

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA
 BIBLIOTECA DA ÁREA DE ENGENHARIA - BAE - UNICAMP

Sa 59.1
 K128r

Santos, Armindo

Síntese e caracterização do sólido granular magnético
 $\text{Fe-Al}_2\text{O}_3$ / Armindo Santos.--Campinas, SP: [s.n.], 2000.

Orientador: Elias B. Tambourgi.

Tese (doutorado) - Universidade Estadual de
 Campinas, Faculdade de Engenharia Química.

1. Materiais cerâmicos. 2. Materiais granulares. I.
 Tambourgi, Elias Basile. II. Universidade Estadual de
 Campinas. Faculdade de Engenharia Química. III. Título.

SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DO SÓLIDO GRANULAR MAGNÉTICO Fe-Al₂O₃

Armando Santos

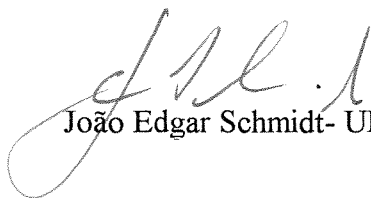
Trabalho realizado no Laboratório de Física Aplicada da Supervisão de Física Aplicada e Técnicas Especiais do Centro de Desenvolvimento da Tecnologia Nuclear – CDTN/CNEN, Belo Horizonte/MG, como parte das atividades do Projeto 04.02.02.04-95 “Síntese e Caracterização de Nanoestruturas Magnéticas”, do Programa de Materiais.

UNICAMP
BIBLIOTECA CENTRAL
SEÇÃO CIRCULANTE

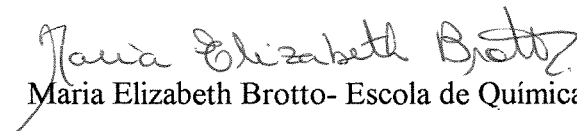
Tese de Doutorado , defendida em 05 de maio de 2000 , e aprovada pela banca julgadora constituída pelos seguintes Doutores:



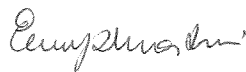
Waldemar Augusto de Almeida Macedo-CDTN



João Edgar Schmidt- UFRGS



Maria Elizabeth Brotto- Escola de Química Oswaldo Cruz



Enny Therezinha Martucci- FEA-UNICAMP



Elias Basile Tambourgi-FEQ-UNICAMP

UNICAMP
BIBLIOTECA CENTRAL
SEÇÃO CIRCULANTE

Esta versão corresponde a final da Tese de Doutorado defendida por Armindo Santos em maio de 2000.



Prof Dr Elias Basile Tambourgi

UNICAMP
BIBLIOTECA CENTRAL
SEÇÃO CIRCULANTE

Este trabalho tem muito de vocês:

- **Nhá-Nhá (Laura Cassiana dos Santos),**
- **Nenza (Angelina Santos),**
- **Enzo Rinaldini,**
- **Egídio Ferrari,**
- **Marie, Érika, Livia e Daniel.**

Obrigado pelo apoio incondicional.

AGRADECIMENTOS

A conclusão deste trabalho de tese só está sendo possível porque contou com inúmeras e decisivas parcerias internas e externas ao CDTN. Por causa disto, quero deixar registrado o meu muito obrigado a todos, mesmo àqueles que por ventura eu deixar de nominar a seguir.

Como parcerias internas no CDTN destaco:

- Solange Vaz Coelho, coordenadora da CT/CDTN no início deste trabalho de tese, responsável pela parceria CDTN-DEQ/UNICAMP, que está permitindo a elevação do nível de formação do quadro de funcionários do CDTN;
- Dr. Waldemar Augusto de Almeida Macedo que aceitou me orientar pelo difícil mundo científico, elevando o meu padrão de formação técnico-científico;
- Dr. José Domingos Ardisson que me orientou nos meandros e sutilezas de técnicas de caracterizações como Espectroscopia Mössbauer e Magnetometria, não me deixando perder o foco das questões básicas no meu trabalho;
- MSc. Maximiliano Delany Martins, Dra. Adriana Silva de Albuquerque, MSc. Pedro Lana Gastelois, Dr. Leandro H. F. de Andrade e Éder Barbosa Ferreira pelo apoio em Espectroscopia Mössbauer e pelas frutíferas discussões sobre o tema;
- Sebastião Luiz Machado, Maria das Graças Pinho, Ivan Dionízio Braga, Moacir Moreira Pio, Eng^o Odair Miranda, MSc. Gino de Assis, MSc. Ricardo A. N. Ferreira, Dr. Wilmar B. Ferraz e Dra. Ana Maria M. Matildes pelo suporte na execução das práticas de laboratório; e
- Walter de Brito, Zilmar Lima Lula, Renato César Santos Furtado, Teresa Cristina F. Duarte, Lenira Lúcia S. P. Ferreira e equipe, Luis Carlos da Silva, Milton Batista Franco, Eng^o José Gomes Soares Filho e equipe pelo suporte e presteza nas suas áreas de competência.

Como parcerias externas ao CDTN destaco:

- Dr. Elias Basile Tambourgi, FEQ/UNICAMP, que, junto a Solange Vaz Coelho, tiveram visão de futuro, estabelecendo uma frutífera parceria, além de desempenhar uma importante co-orientação no meu trabalho;
- Dr. João E. Schmidt e Dr. Alexandre D. C. Viegas, ambos da Universidade Federal do Rio Grande do Sul, pelo apoio na execução e discussão dos resultados de medidas de magnetoresistência gigante;
- Dr. Alan Dyer e Dr. Jon Newton, ambos da Universidade de Salford, Salford, England, pelo apoio na microscopia eletrônica de transmissão, durante a minha estadia nesta universidade; e
- Dr. Aba I. C. Persiano, Universidade Federal de Minas Gerais, pelo apoio nas medidas de propriedades magnéticas, envolvendo magnetometria de amostra vibrante.

Finalmente quero agradecer à direção do CDTN, na pessoa do coordenador da CT, Dr. Rubens Martins Moreira, por disponibilizar toda a infraestrutura do Centro para a execução deste trabalho de tese e por incentivar todos os servidores a elevar o seu nível de formação.

SUMÁRIO

	RESUMO	VI
	ABSTRACT	VIII
	LISTA DE TABELAS	X
	LISTA DE FIGURAS	XI
	ABREVIATURAS	XVI
1	INTRODUÇÃO	01
2	O PROCESSO SOL-GEL E A OBTENÇÃO DE Fe-Al₂O₃	05
3	PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL	22
3.1	Preparação Das Amostras	22
3.2	Caracterização Das Amostras	25
4	RESULTADOS EXPERIMENTAIS	32
5	CONCLUSÕES	131
6	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	134
	ANEXO 1	135
	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	137

RESUMO

Neste trabalho, investigamos a síntese e as propriedades estruturais e magnéticas do nanocompósito Fe-Al₂O₃, constituído de nanopartículas de Fe metálico embebidas na matriz Al₂O₃. Este nanocompósito pertence a uma classe de novos materiais mais conhecida como sólidos granulares magnéticos, materiais de grande potencial tecnológico e científico.

O desafio de sintetizar tais sólidos granulares está em inibir a percolação e crescimento das partículas metálicas, de modo a preservar as propriedades magnéticas singulares que tais sistemas apresentam. Métodos de síntese como “Sputtering” e Moagem mecânica têm usado o próprio Fe metálico “bulk” como precursor para obter, respectivamente, os sólidos granulares Fe-SiO₂ e Fe-Al₂O₃. Optamos, aqui, por usar o método químico conhecido por Processo Sol-gel para sintetizar Fe-Al₂O₃, partindo de óxidos de Fe como precursores para se obter as nanopartículas de Fe metálico dispersas na matriz de alumina. Teve-se, como hipótese básica, a introdução de uma mesoporosidade na estrutura inorgânica do gel de Fe-Al₂O₃. A função da mesoporosidade é inibir o processo de sinterização das partículas durante o tratamento térmico da rede inorgânica de Fe-Al₂O₃ bem como maximizar a taxa de conversão destes óxidos de Fe em Fe.

Foram obtidas amostras com frações volumétricas de Fe variando desde 0,9% até 62% em três diferentes séries de amostras: Série A, Série B e Série C, usando como precursores nitrato de alumínio e sulfato de Fe. O método de preparação utilizado produz, inicialmente, uma mistura de óxidos hidratados de Fe e de Al₂O₃ além de formadores de poros (os próprios ligantes salinos). Para a conversão dos óxidos de Fe para Fe os melhores resultados foram obtidos quando se realizou uma calcinação a 800 °C, por duas horas, ao ar ambiente, seguida de uma cuidadosa redução a 600 °C, por duas horas, em hidrogênio ultrapuro.

Caracterizações por Difractometria de Raios X e por Espectroscopia Mössbauer mostram que a matriz α -Al₂O₃, de baixíssima cristalinidade, após redução, para uma amostra típica contendo 51,3% em volume de Fe total, possui as seguintes fases de Fe: Fe (~77%), α -Fe₂O₃, γ -Fe₂O₃ e Fe₃O₄ (ambas totalizando ~17%) e íons de Fe³⁺(substitucional) e Fe²⁺(intersticial) na rede de α -Al₂O₃ (ambos totalizando ~6%). As partículas de Fe atingiram diâmetro médio máximo de ~730 Å, mostrando que a introdução de poros com diâmetro médio de 90 Å (determinado pelo Método BET) inibiu maiores crescimentos dessas partículas. Medidas de magnetometria de amostra vibrante, à temperatura ambiente, nas 3 faixas de concentração de Fe investigadas, mos-

tram elevados valores de coercividade (H_C) e valores de magnetização de saturação (M_S) abaixo do valor teórico esperado para amostras com porcentagens equivalentes de Fe e óxidos de Fe:

- na faixa de fração volumétrica de 0,9% a 2,3% de Fe em Al_2O_3 , com taxas de conversão igual a ~22% de Fe, obteve-se amostras com valor máximo de H_C de 816 Oe, de M_S 2,3 emu/g e diâmetro médio de Fe não mensurável;
- na faixa de fração volumétrica de 2,5% a 17% de Fe em Al_2O_3 , com taxas de conversão de 11 a 52%, obteve-se valores de H_C entre 540 e 800 Oe, de M_S entre 0,1 e 10 emu/g e faixa de diâmetro médio de Fe entre 120 e 520 Å; e
- na faixa de fração volumétrica de Fe em Al_2O_3 de 23% a 62%, com taxas de conversão entre 50 e 80%, obteve-se valores de H_C entre 400 Oe e 650 Oe, M_S entre 39 e 110 emu/g e faixa de diâmetro médio de Fe entre 530 e 800 Å.

Os valores de H_C aumentam com a diminuição do diâmetro da partícula de Fe; já com os valores de M_S acontece o contrário, diminuem. Ambos, H_C e M_S , mostram uma forte dependência da orientação dos spins eletrônicos das partículas Fe bem como da interação destas partículas de Fe com as de $\alpha-Al_2O_3$.

Medidas de magneto-transporte confirmam a ocorrência do fenômeno da magnetoresistência gigante ($\Delta R/R$) em pastilhas do sólido granular Fe- Al_2O_3 aqui obtido, tendo uma amostra (51,3% de Fe total e ~26% de α -Fe) atingido um expressivo valor de $\Delta R/R$ de ~2% à temperatura ambiente. Tal valor de magnetoresistência gigante tem a contribuição de dois processos. Um processo característico de partículas Fe de multidomínio magnético que aumenta o espalhamento dos elétrons de condução e, portanto, aumenta a resistência elétrica e diminui o valor de $\Delta R/R$. E um segundo processo, característico de partículas de Fe de monodomínio magnético, isoladas por um material isolante e diamagnético ($\alpha-Al_2O_3$), que maximiza a condução dos elétrons com auxílio do fenômeno de tunelamento destes elétrons através da barreira isolante e, portanto, aumenta o valor de $\Delta R/R$.

ABSTRACT

In this work, we have investigated the synthesis and the structural and magnetic properties of the Fe-Al₂O₃ nanocomposite which is formed by metallic Fe nanoparticles embedded into an Al₂O₃ matrix. This nanocomposite belongs to a new materials class that is more known as magnetic granular solids, materials that have a great technological and scientific potential.

The challenge to synthesize these granular solids has been to inhibit the percolation and the growth of the metallic particles, in a way to preserve the singular magnetic properties that such systems presents. Synthesis methods like Sputtering and Mechanical milling have used the own bulk metallic iron as a precursor to obtain, respectively, the granular solids Fe-SiO₂ and Fe-Al₂O₃. We have made a option, here, to use the chemical method known as Sol-gel method to synthesize Fe-Al₂O₃, starting from iron oxides as precursors to obtain the metallic Fe nanoparticles dispersed into alumina. We have, as a basic hypothesis, the introduction of a mesoporosity into the inorganic structure of the Fe-Al₂O₃. The function of the mesoporosity is to inhibit the particles sintering process during the heat treatment of the Fe-Al₂O₃ inorganic network as well to maximize the conversion rate of the Fe oxides to Fe.

It was obtained samples with Fe volumetric fractions ranging from 0.9% to 62% in three different samples series: A Series, B Series and C Series, using as precursors aluminum nitrate and iron sulfate. The preparation method used, produced in the beginning a mixture of hydrated oxides of Fe and aluminum besides pores former (the own salt ligands). To the conversion of iron oxides into Fe, the best results were obtained when it was made a calcination at 800 °C, during two hours, on air environment, followed by a careful reduction condition at 600 °C, during two hours, under ultra pure hydrogen.

Characterization by X-Ray Diffraction and by Mössbauer Spectroscopy showed that the α -Al₂O₃ matrix, a very low crystallinity material, after reduction, to a typical sample with 51,3% in volume of total iron, have the following iron phases: Fe (~77%), α -Fe₂O₃, γ -Fe₂O₃ and Fe₃O₄ (both in a total of ~17%) and ions of Fe³⁺ (substitutional) and Fe²⁺ (interstitial) into the α -Al₂O₃ network (both in a total of ~6%). The Fe particles have reached a maximal diameter of ~730 Å, showing that the introduction of pores with medium diameter of 90 Å (as determined by BET method) have inhibited higher growth of these particles. Vibrating samples magnetometry measures, at room temperature, in the three investigated ranges of iron concentration, have

showed high coercivity (H_c) values and saturation magnetization (M_s) values lesser than the expected theoretical value to the samples with equivalent percentage of Fe and iron oxides:

- in the Fe volumetric fraction range of 0.9% to 2.3% of Fe in Al_2O_3 with conversion rate equal to 22% of Fe, it was obtained samples with H_c maximal value of 816 Oe, M_s value of 2.3 emu/g and Fe medium diameter not measurable;
- in the volumetric fraction range of Fe in Al_2O_3 of 2.5% to 17%, with conversion rate between 11 and 52% of Fe, it was obtained H_c values between 540 and 800 Oe, M_s values between 0.1 and 10 emu/g and Fe medium diameter between 120 and 520 Å; and
- in the Fe in Al_2O_3 volumetric fraction range of 23% to 62%, with conversion rate between 50 and 80%, it was obtained H_c values between 400 and 650 Oe, M_s values between 39 and 110 emu/g and Fe medium diameter between 530 and 800 Å.

The H_c values have grown with the decrease of the Fe particle diameter; now with the M_s values happen in a opposite way, its values decrease. Both, H_c and M_s , have showed a strong dependence of the electronic spins orientation of the Fe particles as well of the interaction between these Fe particles with the $\alpha-Al_2O_3$ particles.

Magnetotransport measures sustain the occurrence of the giant magnetoresistance ($\Delta R/R$) phenomenon in the tablet of Fe- Al_2O_3 granular solid here obtained, having a sample with 51,3% of total Fe and ~26% of Fe reached an expressive value of $\Delta R/R$ of ~2% at room temperature. Such giant magnetoresistance value have the contribution of two processes. One, characteristic process of magnetic multidomain Fe particles that increase the conduction electrons scattering, and then, increase the electrical resistance, and decrease the $\Delta R/R$ value. The other one, characteristic process of magnetic monodomain Fe particles, isolated by a insulator and diamagnetic material ($\alpha-Al_2O_3$), that maximize the electrons conduction with the help of tunneling phenomenon of these electrons across the insulator barrier, and then, increase the $\Delta R/R$ value.

LISTA DE TABELAS

Nº.	Descrição	Página
I	Fases cristalinas identificadas nas amostras da Série A por DRX, após secagem	32
II	Caracterização dos materiais secos da Série A por FRX	32
III	Fases identificadas nas amostras da Série B, após secagem a 80 °C	33
IV	Fases identificadas no material seco da Série C	33
V	Parâmetros Mössbauer, a 300 K das amostras secas da Série A	40
VI	Parâmetros Mössbauer a 300 K das amostras secas da Série B	41
VII	Parâmetros Mössbauer a 300 K das amostras secas da Série C	42
VIII	Evolução das fases cristalinas nas amostras calcinadas AC1-AC12 da Série A.	44
IX	Caracterizações nas amostras calcinadas da Série B	44
X	Resultados da análise DRX dos materiais calcinados da Série C	47
XI	Teores de Fe total das amostras da Série C previamente calcinadas a 800 °C.	51
XII	Resultados da análise BET dos materiais calcinados da Série C.	52
XIII	Parâmetros Mössbauer a 300 K das amostras calcinadas da Série C	58
XIV	Evolução das fases cristalinas nas amostras reduzidas da Série A	59
XV	Fases identificadas nas amostras reduzidas da Série B.	67
XVI	Resultados da análise DRX dos materiais reduzidos da Série C.	72
XVII	Parâmetros Mössbauer das amostras reduzidas da Série A: 300 K e 4 K (01 amostra).	78
XVIII	Parâmetros Mössbauer das amostras reduzidas da Série B: 300 K e 14 K (01 amostra).	88-89
XIX	Parâmetros Mössbauer das amostras reduzidas da Série C: 300 K e 20 K (05 amostra).	95-96
XX	Propriedades magnéticas dos materiais da Série A.	110
XXI	Propriedades magnéticas dos materiais reduzidos da Série B.	119
XXII	Propriedades magnéticas das amostras da Série C, calcinadas a 800 °C e redu- zidas a 600 °C, 700 °C e 800 °C.	122

LISTA DE FIGURAS

Nº	Descrição	Página
1	Fluxograma do processamento sol-gel aplicado na obtenção do sólido granular Fe-Al ₂ O ₃ .	26
2	Principais diferenças de processamento entre as três séries de amostras de Fe-Al ₂ O ₃ .	27
3	Visualização gráfica das condições de redução dos óxidos de Fe para Fe metálico aplicadas nas três séries de amostras Fe-Al ₂ O ₃ .	27
4	Difratogramas das amostras secas da Série B: (a) BA; (b) BB; (c) BC; (d) BD; e (e) BE. SA = (NH ₄) ₂ SO ₄ e M = magnetita.	34
5	Difratogramas das amostras secas da Série C: (a) CA; (b) CB; (c) CC; (d) CD; e (e) CE. N4=(NH ₄) ₄ (NO ₃) ₂ SO ₄ , N5=(NH ₄) ₅ (NO ₃) ₃ SO ₄ , NA=NH ₄ NO ₃ , SA=(NH ₄) ₂ SO ₄ e FN=NH ₄ Fe(SO ₄) ₂ .	35
6	Espectros Mössbauer a 300 K do material seco da Série A com frações volumétricas crescentes de Fe total, amostras: (a) AA; (b) AB; e (c) AC.	37
7	Espectros Mössbauer a 300 K do material seco da Série B com frações volumétricas crescentes de Fe total, amostras: (a) BA; (b) BB; (c) BC; (d) BD; e (e) BE.	38
8	Espectros Mössbauer a 300 K do material seco da Série C com frações volumétricas crescentes de Fe total, amostras: (a) CA; (b) CB; (c) CC; (d) CD; e (e) CE	39
9	Espectros Mössbauer a 300 K do material seco da Série C, amostra CD, com fração volumétrica de Fe total de 51,3 %: (a) a 300 K e (b) a 20 K	43
10	Difratogramas das amostras calcinadas da Série B: (a) BAC; (b) BBC; (c) BCC; (d) BDC; e (e) BEC. F = α-Fe ₂ O ₃ e Al = α-Al ₂ O ₃ .	45
11	Difratogramas das amostras calcinadas a 300 °C da Série C: (a) CA3; (b) CB3; (c) CC3; (d) CD3; e (e) CE3. TS = NH ₄ Al(SO ₄) ₂ 12H ₂ O, NF = NH ₄ Fe(SO ₄) ₂ , F = α-Fe ₂ O ₃ , MG = γ-Fe ₂ O ₃ e CH = Fe ₁₄ O ₃ (SO ₄) ₁₈ 63H ₂ O.	48
12	Difratogramas das amostras calcinadas a 600 °C da Série C: (a) CA6; (b) CB6; (c) CC6; (d) CD6; e (e) CE6. AG = Al ₂ (SO ₄) ₃ 17H ₂ O e F = α-Fe ₂ O ₃ .	49
13	Difratogramas das amostras calcinadas a 800 °C da Série C: (a) CA8; (b) CB8; (c) CC8; (d) CD8; e (e) CE8. F = α-Fe ₂ O ₃ .	50

14	Curva típica de adsorção/dessorção dos materiais calcinados da Série C (amostra CE8), sendo p a pressão parcial de adsorção do nitrogênio e p_0 a pressão parcial do vapor do nitrogênio líquido.	52
15	Análise termogravimétrica e termodiferencial das amostras da Série C: (a) CA, (b) CB, (c) CC, (d) CD e (e) CE	53
16	Espectros Mössbauer do material calcinado a 300 °C da Série C com frações volumétricas crescentes de Fe total: (a) CA, (b) CB, (c) CC, (d) CD e (e) CE.	55
17	Espectros Mössbauer do material calcinado a 600 °C da Série C com frações volumétricas crescentes de Fe total: (a) CA, (b) CB, (c) CC, (d) CD e (e) CE.	56
18	Espectros Mössbauer do material calcinado a 800 °C da Série C com frações volumétricas crescentes de Fe total: (a) CA, (b) CB, (c) CC, (d) CD e (e) CE	57
19	Difratogramas de amostras da Série A, com 2,3% em volume de Fe, após redução: (a) ACR6; (b) ACR10; (c) AC1R; (d) AC2R; (e) AC3R; (f) AC4R; (g) AC5R; (h) AC6R; (i) AC7R; (j) AC8R; (k) AC9R; (l) AC10R; (m) AC11R; e (n) AC12R. Al = α -Al ₂ O ₃ e I = α -Fe.	60
20	Difratogramas dos materiais reduzidos a 300 °C da Série B: (a) BAC3; (b) BBC3; (c) BCC3; (d) BDC3; e (e) BEC3. Al = α -Al ₂ O ₃ , F = α -Fe ₂ O ₃ e M = Fe ₃ O ₄ .	62
21	Difratogramas dos materiais reduzidos a 600 °C da Série B: (a) BAC6; (b) BBC6; (c) BCC6; (d) BDC6; e (e) BEC6. Al = α -Al ₂ O ₃ , M = Fe ₃ O ₄ e I = α -Fe.	63
22	Difratogramas dos materiais reduzidos a 800 °C da Série B: (a) BAC8; (b) BBC8; (c) BCC8; (d) BDC8; e (e) BEC8. Al = α -Al ₂ O ₃ e I = α -Fe.	64
23	Difratogramas dos materiais reduzidos a 1100 °C da Série B: (a) BAC11; (b) BBC11; (c) BCC11; (d) BDC11; e (e) BEC11. Al = α -Al ₂ O ₃ e I = α -Fe.	65
24	Difratogramas da amostra BDC reduzida nas temperaturas de: (a) 300 °C; (b) 600 °C; (c) 800 °C; e (d) 1100 °C. Al = α -Al ₂ O ₃ , F = α -Fe ₂ O ₃ , M = Fe ₃ O ₄ e I = α -Fe.	66
25	Difratogramas das amostras calcinadas a 300 °C e reduzidas a 600 °C: (a) CA3; (b) CB3; (c) CC3; (d) CD3; e (e) CE3. I = α -Fe, M = Fe ₃ O ₄ e S = FeAl ₂ O ₄ .	69
26	Difratogramas das amostras calcinadas a 600 °C e reduzidas a 600 °C: (a) CA6; (b) CB6; (c) CC6; (d) CD6; e (e) CE6. I = α -Fe, M = Fe ₃ O ₄ , E = FeS _{1-x} e S = FeAl ₂ O ₄ .	70

27	Difratogramas das amostras calcinadas a 800 °C e reduzidas a 600 °C: (a) CA8; (b) CB8; (c) CC8; (d) CD8; e (e) CE8. $I = \alpha\text{-Fe}$ e $M = \text{Fe}_3\text{O}_4$.	71
28	Variação do diâmetro da partícula de Fe metálico com X_v e com a $T_{\text{Calcinação}}$.	73
29	Difratogramas das amostras calcinadas a 800 °C e reduzidas: (a) 600 °C, CD8R6a; (b) 600 °C, CD8R6b; (c) 600 °C, CD8R6c; (d) 700 °C, CD8R7; e (e) 800 °C, CD8R8. $I = \alpha\text{-Fe}$ e $M = \text{Fe}_3\text{O}_4$.	74
30	Espectro EDS da amostra reduzida CE8R.	75
31	Variação de X_v passando por X_p segundo CHIEN [02], onde X_p representa a fração volumétrica na qual as partículas de Fe começam a percolar.	76
32	Espectros Mössbauer das amostras secas e reduzidas da Série A: (a) ACR6 a 300 K; (b) ACR10 a 300 K; e (c) ACR10 a 4 K.	79
33	Variação da taxa de conversão em amostras previamente calcinadas e reduzidas da Série A.	80
34	Espectros Mössbauer das amostras calcinadas e reduzidas da Série A, a 300 K: (a) AC1R; (b) AC2R; (c) AC3R; (d) AC4R; (e) AC5R; e (f) AC6R.	81
35	Espectros Mössbauer das amostras calcinadas e reduzidas da Série A, a 300 K: (g) AC7R; (h) AC8R; (i) AC9R; (j) AC10R; (k) AC11R; e (l) AC12R.	82
36	Espectros Mössbauer das amostras calcinadas a 800 °C e reduzidas a 300 °C, Série B, a 300 K: (a) BAC3; (b) BBC3; (c) BCC3; (d) BDC3; e (e) BEC3.	84
37	Espectros Mössbauer das amostras calcinadas a 800 °C e reduzidas a 600 °C, Série B: (a) BAC6 a 300 K; (b) BBC6 a 300 K; (c) BCC6 a 300 K; (d) BDC6 a 300 K; (e) BEC6 a 300 K; e (f) BEC6 a 14 K.	85
38	Espectros Mössbauer das amostras calcinadas a 800 °C e reduzidas a 800 °C, Série B, a 300 K: (a) BAC8; (b) BBC8; (c) BCC8; (d) BDC8; e (e) BEC8.	86
39	Espectros Mössbauer das amostras calcinadas a 800 °C e reduzidas a 1100 °C, Série B, a 300 K: (a) BAC11; (b) BBC11; (c) BCC11; (d) BDC11; e (e) BEC11.	87
40	Espectros Mössbauer a 300 K da amostra BEC, 16,3% Fe, Série B, calcinada a 800 °C e reduzida a : (a) 300 °C; (b) 600 °C; (c) 800 °C; e (d) 1100 °C.	90
41	Variação típica da taxa de conversão na amostra BEC, 16,3% Fe, Série B, previamente calcinada a 800 °C e reduzida em temperaturas crescentes.	91
42	Espectros Mössbauer a 300 K das amostras da Série C calcinadas a 300 °C e re-	92

	duzidas a 600 °C: (a) CA3R; (b) CB3R; (c) CC3R; (d) CD3R; e (e) CE3R.	
43	Espectros Mössbauer a 300 K das amostras da Série C calcinadas a 600 °C e reduzidas a 600 °C: (a) CA6R; (b) CB6R; (c) CC6R; (d) CD6R; e (e) CE6R.	93
44	Espectros Mössbauer a 300 K das amostras da Série C calcinadas a 800 °C e reduzidas a 600 °C: (a) CA8R; (b) CB8R; (c) CC8R; (d) CD8R; e (e) CE8R.	94
45	Variação da taxa de conversão dos óxidos de Fe para Fe com o aumento de X_v e da temperatura de calcinação nas amostras da Série C, a uma temperatura de redução fixa de 600 °C: (a) calcinadas a 300 °C; (b) calcinadas a 600 °C; e (c) calcinadas a 800 °C, medidas a 300 K.	97
46	Espectros Mössbauer a 20 K das amostras da Série C calcinadas a 800 °C e reduzidas a 600 °C: (a) CA8R; (b) CB8R; (c) CC8R; (d) CD8R; e (e) CE8R.	99
47	Variação da taxa de conversão dos óxidos de Fe para Fe com o aumento de X_v nas amostras da Série C, calcinadas a 800 °C e reduzidas a 600 °C, com taxas obtidas a 20 K.	100
48	Espectros Mössbauer a 20 K da amostra CD, 51,3% de Fe, calcinada a 800 °C e reduzida em temperaturas diferentes: (a) CD8R6a; (b) CD8R6b; (c) CD8R6c; (d) CD8R7; e (e) CD8R8.	101
49	Variação da taxa de conversão dos óxidos de Fe para Fe com o aumento da temperatura de redução na amostra CD8, 51,3% de Fe, calcinada a 800 °C e reduzida a 600 °C, com taxas obtidas a 20 K.	102
50	Espectros Mössbauer da amostra CD, 51,3% de Fe, calcinada a 800 °C e reduzida em diferentes temperaturas: (a) 300 °C, 300 K; (b) 600 °C, 300 K; (c) 800 °C, 300 K, e (d) 800 °C, 20 K.	103
51	Ilustração do processo de calcinação e redução de partículas de Fe em Al_2O_3 segundo modelo do “núcleo não reagido” descrito por LEVENSPIEL [68]	104
52	Comportamento de magnetização das amostras da Série A, secas e reduzidas: (a) e (c) histerese, 80 °C/600 °C e 80 °C/1000 °C; (b) e (d) superparamagnetismo, 80 °C/600 °C e 80 °C/1000 °C.	106
53a	Comportamento de magnetização das amostras da Série A, calcinadas e reduzidas: histerese ((a) 100 °C/600 °C; (c) 300 °C/600 °C; (e) 500 °C/600 °C) e superparamagnetismo ((b) 100 °C/600 °C; (d) 300 °C/600 °C; (f) 500 °C/600 °C).	107

53b	Comportamento de magnetização das amostras da Série A, calcinadas e reduzidas: histerese ((g) 700 °C/600 °C; (i) 800 °C/600 °C; (k) 900 °C/600 °C) e superparamagnetismo ((h) 700 °C/600 °C; (j) 800 °C/600 °C; (l) 900 °C/600 °C).	108
53c	Comportamento de magnetização das amostras da Série A, calcinadas e reduzidas: histerese ((m) 1000 °C/600 °C; (o) 1100 °C/600 °C; (q) 1200 °C/600 °C) e superparamagnetismo ((n) 1000 °C/600 °C; (p) 1100 °C/600 °C; (r) 1200 °C/600 °C).	109
54	Propriedades magnéticas obtidas com o auxílio da análise VSM das amostras da Série A: (a) Coercividade, H_C (Oe) e (b) Magnetização de saturação, M_S (emu/g).	111
55	Variação da coercividade intrínseca (H_{Ci}) da partícula com seu diâmetro (D), segundo CULLITY [14].	112
56	Comportamento de magnetização das amostras da Série B, calcinadas a 800 °C e reduzidas a 300 °C, com o aumento de X_v : (a) 2,5% Fe; (b) 5,2% Fe; (c) 8,1% Fe; (d) 16,6% Fe; e (e) 16,3% Fe.	115
57	Comportamento de magnetização das amostras da Série B, calcinadas a 800 °C e reduzidas a 600 °C, com o aumento de X_v : (a) 2,5% Fe; (b) 5,2% Fe; (c) 8,1% Fe; (d) 16,6% Fe; e (e) 16,3% Fe.	116
58	Comportamento de magnetização das amostras da Série B, calcinadas a 800 °C e reduzidas a 800 °C, com o aumento de X_v : (a) 2,5% Fe; (b) 5,2% Fe; (c) 8,1% Fe; (d) 16,6% Fe; e (e) 16,3% Fe.	117
59	Comportamento de magnetização das amostras da Série B, calcinadas a 800 °C e reduzidas a 1100 °C, com o aumento de X_v : (a) 2,5% Fe; (b) -; (c) 8,1% Fe; (d) 16,6% Fe; e (e) 16,3% Fe.	118
60	Propriedades magnéticas obtidas com o auxílio da análise VSM das amostras da Série B: (a) Coercividade, H_C (Oe) e (b) Magnetização de saturação, M_S (emu/g).	120
61	Comportamento de magnetização das amostras da Série C, calcinadas a 800 °C e reduzidas a 600 °C, com o aumento de X_v : (a) 23,4% Fe; (b) 30,3% Fe, (c) 39,6% Fe; (d) 51,3% Fe; e (e) 61,5% Fe.	121
62a	Propriedades magnéticas obtidas com o auxílio da análise VSM das amostras da Série C: Coercividade, H_C (Oe).	122
62b	Propriedades magnéticas obtidas com o auxílio da análise VSM das amostras da	124

Série C: Magnetização de saturação, M_s (emu/g).

63	Variação da resistência elétrica em amostras do sistema Fe-Al ₂ O ₃ : - calcinadas, reduzidas e prensadas [(a) CB8R, (c) CC8R, (d) CA8R e (h) CD8R] e – calcinadas, prensadas e reduzidas [(b) CD8R, (e) CC8R, (f) CB8R e (g) CA8R].	125
64	Variação da resistência elétrica com a aplicação de campo magnético na pastilha proveniente da calcinação, prensagem e redução da amostra CC8R.	126
65	Efeito magnetoresistivo obtido na pastilha proveniente da calcinação, prensagem e redução da amostra CC8R, medido a 100μA.	126
66	Variação da resistência elétrica com a aplicação de campo magnético na pastilha proveniente da calcinação, redução e prensagem da amostra CD8R.	128
67	Efeito magnetoresistivo obtido na pastilha proveniente da calcinação, redução e prensagem da amostra CD8R, medido a 10mA.	128

ABREVIATURAS

T_c	Temperatura crítica.
GMR	Magnetoresistência gigante.
DRX	Difratometria de raios x.
FRX	Fluorescência de raios x.
MOS	Espectroscopia Mössbauer.
TG/DTA	Análise termogravimétrica/Análise termodiferencial.
EAA	Espectroscopia de absorção atômica.
BET	Método BET (medida de superfície específica através da adsorção/dessorção de um gás. Iniciais BET: Brunauer, Emmet e Teller).
MEV	Microscopia eletrônica de varredura.
MET	Microscopia eletrônica de transmissão.
EDS	Espectroscopia de energia dispersiva.
VSM	Magnetometria de amostra vibrante.
X_v (%)	Fração volumétrica de Fe
X_p (%)	Fração volumétrica no limite de percolação das partículas de Fe.
B_r	Magnetização remanente; expressa em emu/g ou em emu/cm ³ ou em Weber/m ² , onde 1 Weber/m ² = $(10^4/4\pi)$ emu/cm ³ = $0,08 \times 10^4$ emu/cm ³ .

M_s	Magnetização de saturação; expressa como B_r .
H	Campo magnético; expresso em A/m ou em Oe (Oersted) ou em T (Tesla) onde $1 \text{ A/m} = 4\pi \times 10^{-3} \text{ Oe} \equiv 1 \text{ Oe} = 79.7 \text{ A/m}$ e $1 \text{ Oe} = 10^{-4} \text{ T}$.
B	Densidade de fluxo magnético; expresso em Weber/m ² ou em G (Gauss) ou em T (Tesla), onde $1 \text{ Weber/m}^2 = 10^4 \text{ G} = 1 \text{ T}$.
H_c	Campo magnético coercivo; expresso em Oe ou em T.
$(B_r \times H_c)_{\text{máx.}}$	Produto BH máximo; expresso em MGOe (10^6GOe).
Γ (mm/s)	Largura da linha espectral.
δ (mm/s)	Desvio isomérico
Δ (mm/s)	Desdobramento quadrupolar elétrico
B_{hf}	Campo magnético hiperfino; expresso em T ou em Oe.

Sistema MKS: A /m; Weber/m² e T. **Sistema CGS:** Oe; G; emu/cm³; e emu/g.

1 INTRODUÇÃO

Em novos materiais, o acelerado desenvolvimento tecnológico tem promovido uma rápida diminuição do tamanho de dispositivos e/ou de componentes, sendo que há hoje intensa atividade tanto na pesquisa básica como tecnológica, e mesmo para o desenvolvimento de produtos, em uma nova área chamada *nanotecnologia*. Essa área experimenta forte e crescente demanda por sistemas de baixa dimensionalidade com novas e específicas propriedades estruturais, magnéticas, químicas e elétricas, entre outras.

Como consequência da demanda acima citada, tem havido grande estímulo para novas abordagens de procedimentos de síntese de novos materiais nanoestruturados. Nessas novas abordagens de sínteses, os mais diferentes materiais vêm sendo pesquisados; podemos citar, por exemplo, supercondutores com alto valor de T_c , materiais luminescentes, diferentes compostos com magnetoresistência gigante e mesmo colossal, catalisadores, polímeros e compósitos, sendo que todos esses diferentes materiais possuem promissoras aplicações industriais [1-8].

Em novos materiais magnéticos, o maior exemplo do recente desenvolvimento é dado pelo efeito de magnetoresistência gigante em sistemas magnéticos nanoestruturados. Descoberta em 1988, inicialmente em sistemas multicamadas de Fe/Cr [9], ela ocorre, também, em sistemas magnéticos granulados [10], sendo que tal fenômeno já é hoje empregado na indústria de armazenamento de informações. Não bastasse este estímulo da aplicação tecnológica imediata, existe o estímulo científico de pesquisar fenômenos que ocorrem em sistemas com dimensões reduzidas, os quais podem ser fabricados em condições altamente controladas. É o caso típico de heteroestruturas e outros sistemas envolvendo o crescimento de filmes ultrafinos depositados sobre diferentes substratos, onde fenômenos de interfaces desempenham papel fundamental [1-10].

Sistemas tão interessantes quanto aqueles formados por filmes ultrafinos, no tocante aos estudos de fenômenos de interfaces, são os sólidos granulares. Sólidos granulares representam uma classe especial de materiais nanoestruturados artificialmente. Tais sólidos são formados por partículas metálicas ultrafinas, dispersas num meio imiscível, o qual pode ser metálico ou cerâmico. De maneira geral, são considerados sólidos granulares aqueles com partículas ultrafinas, com diâmetro da ordem de poucos nanômetros, uniformemente dispersas em um meio imiscível [11-12].

O tamanho tão pequeno das partículas metálicas faz com que os sólidos metálicos granulares experimentem duas situações [3-4, 11-13]. A primeira diz respeito à criação de inter-

faces. Nestas interfaces os arranjos atômicos locais são diferentes daqueles de um material sólido homogêneo ordenado (do tipo sólido cristalino) ou desordenado (do tipo líquido, vidro). Assim, a diminuição do tamanho desta partícula ultrafina promove o aumento das interfaces e, conseqüentemente, aumenta a fração de átomos nestas interfaces, a qual fica, então, comparável à dos átomos da rede cristalina. Deste modo, as propriedades resultantes nestes sólidos metálicos granulares são uma função das interações atômicas na rede cristalina, com uma contribuição adicional das interfaces criadas. A segunda situação diz respeito à modificação da estrutura atômica dentro dos nanocristalitos, causada pela introdução de defeitos; de campos de deformação; ou pelo deslocamento de curto alcance, estático ou dinâmico, de átomos a partir de suas posições ideais na rede cristalina. Logo, muitas das propriedades físicas singulares do sólido metálico granular podem originar do efeito combinado dessas duas situações: criação de interfaces e modificação da estrutura atômica na partícula metálica. Como conseqüência disto, este sólido granular pode apresentar propriedades físicas, químicas e magnéticas singulares e com substanciais diferenças de valores, quando se compara com os valores dessas propriedades determinados em sólidos compactos (sólidos “bulk”) de mesma composição.

Interfaces e modificações da estrutura atômica das partículas metálicas resultam numa nanoestrutura complexa dos sólidos granulares, a qual tem marcante dependência em dois parâmetros [2]: (i) a fração volumétrica X_v , e (ii) o tamanho médio D das partículas metálicas, características que permitem que as propriedades de tais materiais possam ser grandemente alteradas e mesmo “esculpidas”. A essas duas características nanoestruturais deve-se incluir outras, tais como: fases presentes, formação de solução sólida substitucional e/ou intersticial, formato das partículas metálicas, conectividade das partículas metálicas entre si e com a matriz, estrutura de poros, tamanho médio de partícula da(s) fase(s) constituinte(s) da matriz, etc.

O conhecimento dessa nanoestrutura permite compreender as mudanças observadas nas propriedades gerais dos sólidos granulares, particularmente em propriedades magnéticas extrínsecas, tais como superparamagnetismo, magnetização remanente (B_r), coercividade (H_c) e Produto ($B_r \times H_c$); na propriedade magnética intrínseca, a magnetização de saturação (M_s), no tocante ao formato da curva de magnetização e não da sua magnitude; e em propriedades de magneto-transporte, como magnetoresistência gigante (GMR) [1-14].

Para obter sólidos granulares magnéticos com uma nanoestrutura apropriada à otimização de uma dada propriedade magnética desejada, vários processos de síntese são reportados:

deposição de filmes por “sputtering” [15-16], moagem mecânica [17-20] e evaporação [21-22]. Em tais processos se obtém as nanopartículas de α -Fe diretamente a partir do Fe “bulk”. Diferentes métodos químicos são, também, utilizados para sintetizar os sólidos granulares, entre eles o Processo Sol-gel, só que as nanopartículas metálicas são obtidas a partir de partículas óxidas de Fe, através de uma etapa adicional de redução dos óxidos de Fe para α -Fe, em temperatura e atmosfera controlada.

O Processo Sol-gel foi usado para obter, por exemplo, nanocompósitos magnéticos de: Fe-SiO₂ [23]; Ni-SiO₂ [24]; Fe-Al₂O₃ [25]; e (Ni_{0.5}Zn_{0.5})Fe₂O₃-SiO₂ [26]. Para o sistema Fe-SiO₂ [23] a redução dos óxidos de Fe foi feita a 350 °C e resultou em baixa taxa de redução. Para o sistema Ni-SiO₂ [24], conseguiu-se completa redução dos óxidos de Ni para Ni numa faixa de temperatura de 600 – 900 °C, mantendo os diâmetros das nanopartículas de Ni na faixa de 4 a 10 nm. Em relação ao Ni, o Fe apresenta menor potencial de oxirredução e maior afinidade com a matriz de alumina (formação de soluções sólidas), duas características complicadoras da etapa de redução. Foi possível constatar esta dificuldade de redução ao se investigar a síntese e caracterização de Fe-Al₂O₃ [25] com frações volumétricas de Fe variando entre 1 e 3,3%. Para estas amostras, a redução sob hidrogênio ultrapuro, em temperaturas variando entre 600 e 1000 °C, atingiu valor da ordem de 67%. Tais amostras de Fe-Al₂O₃ apresentaram expressivos valores de coercividade, à temperatura ambiente, atingindo um máximo de 816 Oe. Amostras de Fe-Al₂O₃ obtidas pelo método de moagem mecânica [20], numa larga faixa de concentração volumétrica de Fe, atingiram valores de coercividade numa faixa máxima de 230 Oe a 550 Oe.

Qualquer que seja o método de síntese empregado, tem-se que enfrentar o problema do fenômeno da percolação das partículas metálicas, o qual é inerente aos sólidos metálicos granulares [27]. Este fenômeno leva as partículas metálicas a sinterizarem e crescerem e torna proibitiva a tarefa dos métodos de síntese de obter as nanopartículas metálicas numa faixa estreita de diâmetro [2].

Neste trabalho, investigamos a síntese, a partir do processamento sol-gel, e as propriedades estruturais e magnéticas do sistema granular magnético Fe-Al₂O₃. Deste modo, o grande desafio na síntese do sólido Fe-Al₂O₃, particularmente usando métodos químicos, está em inibir a ocorrência de um processo de sinterização que é danoso tanto para a obtenção de partículas metálicas com tamanho característico da ordem de poucos nanômetros quanto para maximizar a conversão dos óxidos de Fe em α -Fe. Apesar das dificuldades da proposta, o método sol-gel, em

geral, apresenta a grande vantagem de fácil "scale up" do processamento de bancada, de pequenas quantidades, para a produção de grandes quantidades, se for o caso.

Será demonstrado ao longo deste trabalho que, utilizando o Processo Sol-gel e a introdução de adequada porosidade na rede inorgânica do sistema, para Fe-Al₂O₃, consegue-se inibir o crescimento das partículas de Fe e maximizar a taxa de conversão dos óxidos de Fe em α -Fe. Considera-se, portanto, como objetivos específicos deste trabalho os seguintes:

- desenvolver o procedimento de síntese, via Processo Sol-gel, de Fe_x-(Al₂O₃)_{1-x}, onde $x < 0,6$ e representa a fração volumétrica, procurando obter partículas de α -Fe com tamanho de poucas dezenas de nanômetros e ainda com características de monodomínio magnético;
- desenvolver o procedimento de redução das fases óxidas de ferro, tendo como meta a maximização da fração volumétrica da fase α -Fe em Al₂O₃; e
- caracterizar adequadamente os materiais resultantes nas diversas etapas da síntese, de modo a determinar as propriedades estruturais, magnéticas e/ou de magneto-transporte do sólido granular Fe-Al₂O₃ e a permitir a determinação da correlação destas propriedades com a nanoestrutura final deste sólido.

2 O PROCESSO SOL-GEL E A OBTENÇÃO DE $\text{Fe-Al}_2\text{O}_3$

O Processo Solução-Sol-Gel, mais conhecido por Processo Sol-Gel, é uma técnica de precipitação química de um composto, que possui duas características importantes: - alta reprodutibilidade e - grande facilidade de adaptar os procedimentos de síntese de uma escala de laboratório para escala piloto ou mesmo industrial. Esta técnica faz parte de uma nova abordagem de controle das propriedades das partículas de óxidos metálicos e, conseqüentemente, também das partículas metálicas. As propriedades referidas estão relacionadas com [28-31]:

- composição,
- controle de impurezas,
- tamanho de partícula,
- tamanho e resistência mecânica do aglomerado e
- formato das partículas e/ou dos aglomerados de partículas.

O Processo Sol-Gel significa a síntese de uma rede inorgânica através de uma reação química, em solução, normalmente em baixas temperaturas de precipitação do composto. Tem-se, nesta reação química, uma transição de um líquido (uma solução verdadeira ou uma coloidal denominada sol) para um sólido de aspecto gelatinoso, denominado gel. Ele consiste essencialmente em [28-31]:

- misturar soluções de baixa viscosidade de precursores metálicos, com o objetivo de promover uma mistura homogênea a nível molecular. Tais precursores podem ser compostos metálicos inorgânicos (nitratos, sulfatos, etc.) ou orgânicos (carbonatos, acetatos, alcóxidos, etc.) ou um sol do óxido metálico ou misturas destes vários tipos de precursores;
- fazer a transformação sol-gel durante ou após a conformação desejada no produto final (pós, esferas, fibras, cobertura de superfícies, filmes finos, monolitos, etc.);
- realizar tratamento de lavagem, se necessário, para eliminar subprodutos da reação química;
- tratar termicamente o produto obtido; e
- caracterizar quanto a impurezas, fases presentes, tamanho de partícula, forma da partícula, superfície específica, propriedades físicas e químicas, etc.

ESCOLHA E PREPARAÇÃO DOS PRECURSORES METÁLICOS

Uma importante etapa do Processo Sol-gel é a escolha e preparação dos precursores metálicos, com grau de solubilidade conhecido, de modo a se ter um sistema monofásico ou um multifásico [28-31]. No caso da síntese do sistema Fe-Al₂O₃, deseja-se ter um sistema multifásico, constituído de partículas individuais de óxidos hidratados de alumínio e óxidos hidratados de ferro. Neste sistema, deseja-se evitar a formação de compostos de Fe e alumínio, do tipo FeAl₂O₄ e Al₂Fe₂O₆ [22]. A presença de tais compostos dificultaria a conversão total dos compostos de ferro para α -Fe, quando do tratamento térmico sob atmosfera de hidrogênio de alta pureza, como bem demonstrado em trabalhos relacionados com a síntese de catalisadores e/ou suporte de catalisadores [5, 22, 32-38]. A presença, porém, de uma tal fase de Fe e Al pode apresentar interessantes e desejados efeitos de aumento da coercividade do sistema. Tendo isto em mente, não há necessidade de se preocupar com a compatibilidade da solubilidade dos precursores de alumínio e ferro no meio de precipitação do sistema ferro-alumina, onde a transformação sol-gel acontece. Tem-se, porém, de garantir total solubilidade dos precursores de Fe e Al num solvente comum, antes da precipitação do sistema ferro-alumina acontecer, para que a distribuição de tamanho dos precipitados seja a mais estreita possível. Em experimentos de síntese de aluminossilicatos de ferro (denominados zeólitas modificadas com ferro [39-40]), onde a presença do ferro como constituinte da rede da zeólita é desejada, a questão da solubilidade de ferro é fundamental. Para esses casos da zeólita contendo ferro, é importante a escolha de precursores de Si e Al com o menor grau de polimerização possível, bem como a escolha de formas complexadas de Fe solúveis nas condições de precipitação da zeólita de ferro.

Formas complexadas dos precursores são importantes não só na questão da solubilidade do precursor, mas também no tocante ao tamanho final desejado na partícula, no seu estado de agregação e no seu formato final. Este assunto será explorado um pouco mais, para tornar esta relação clara e bem exemplificada. Para fazer esta exploração é preciso considerar que tais precursores são compostos de coordenação [39-42].

Compostos de coordenação são convencionalmente considerados serem formados de um átomo ou íon central circundado por uma série, usualmente 2 a 9, de outros átomos, íons ou pequenas moléculas, série esta denominada ligante (L). Este conjunto de átomos é denominado de complexo e se carregado, de íon complexo [41-42].

A série de ligantes coordenada ao átomo central pode ser formada por átomos simples; por conjuntos de átomos; ou por arranjos elaborados de átomos. Os compostos SiF_6^{2-} , $\text{Co}(\text{NH}_3)_6^{3+}$, PF_6^- , $\text{Cr}(\text{NH}_3)_6^{3+}$, CoCl_4^{2-} são denominados de complexos. Já o composto $\text{Cr}(\text{CO})_6$ pode ser considerado um complexo ou uma molécula. Outros exemplos de moléculas são SiF_4 e SF_6 . A diferença entre uma molécula e um complexo está no fato de ser carregada ou não. Mas esta diferenciação é irrelevante, já que existem outros complexos sem cargas, tais como $\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2$. Pode-se dizer que moléculas são, na realidade, complexos que possuem carga nula, ao invés de carga positiva ou negativa. Pode-se, então, definir um complexo, num sentido mais amplo, como qualquer espécie química, carregada ou não, na qual um átomo central é circundado por uma série de átomos estranhos ou átomos ligantes [41-42].

Os complexos têm estruturas dependentes do número de coordenação (que é o número de ligantes unidos ao átomo central) e da geometria da coordenação (que engloba o arranjo geométrico destes átomos ligantes e a conseqüente simetria do complexo) [41-42]:

- Para um número de coordenação igual a 2, existem duas possibilidades geométricas, uma linear e a outra encurvada, com suas simetrias definidas. Este número de coordenação é encontrado em numerosos compostos moleculares de elementos divalentes. Em função da estequiometria, no entanto, pode acontecer que os ligantes formem pontes entre dois átomos centrais, aumentando o número de coordenação;
- Para um número de coordenação igual a 3, existem dois arranjos simétricos, um planar e outro piramidal. São encontrados entre moléculas formadas por elementos centrais trivalentes. Entre complexos dos elementos metálicos este número de oxidação é raro, porque em compostos tipo MX_3 as estruturas formadas têm ligantes compartilhantes do mesmo metal, o que eleva o número de coordenação;
- Para um número de coordenação igual a 4, existem três geometrias principais, uma tetraédrica (a mais comum), uma quadrática e a outra com arranjo irregular. Este tipo de coordenação é característico dos elementos que não são de transição, incluindo aí, na sua maioria, compostos com carbono;
- Para um número de coordenação igual a 5, existem duas geometrias caracterizadas por poliedros definidos pelos ligantes, os quais podem formar uma bipirâmide trigonal ou uma pirâmide quadrática;

- Para um número de coordenação igual a 6, este é, talvez, o número de coordenação mais comum, onde os ligantes estão localizados nos vértices de um octaedro ou no de um octaedro distorcido, o qual pode ser tetraédrico ou rômboico ou trigonal distorcido. Pode acontecer, também, uma geometria de um prisma trigonal;
- Para um número de coordenação igual a 7, existem três importantes arranjos geométricos, um bipiramidal pentagonal, um octaédrico encoberto e outro formado de um prisma trigonal encoberto;
- Para um número de coordenação igual a 8, os arranjos geométricos existentes são os de um cubo e aqueles originados de sua distorção (antiprisma quadrado e dodecaedro triangulado). Outros arranjos existentes são: hexagonal bipiramidal, prisma trigonal duplamente encoberto e antiprisma trigonal duplamente encoberto; e
- Para um número de coordenação igual a 9, existem dois arranjos geométricos: prisma trigonal triplamente encoberto e antiprisma quadrado encoberto.

Números de coordenação superiores a 9 são raros e restritos aos íons metálicos de maior tamanho, com geometria ainda não tão bem delineada.

O Al, um dos elementos do sistema em estudo, tem coordenação 6, com alguns compostos tendo coordenação 4, formando o tetraedro, AlO_4^- , se estiver em meio fortemente básico [39-40]. O Fe se encaixa no caso da coordenação 6, podendo ter a geometria de um tetraedro distorcido [41].

Na formação de um complexo, um ligante, que pode ser uma molécula ou um íon, tem, no mínimo, um par de elétrons que pode ser doado, por isto é chamado de base de Lewis ou nucleófilo, segundo a química orgânica. Exemplos de ligantes da química inorgânica são H^- , F^- , Cl^- , NO_3^- e SO_4^{2-} e da química orgânica são CH_3^- e C_6H_5^- [41-42]. Como será visto mais adiante, o tamanho desses ligantes tem uma importância decisiva na obtenção de partículas finas, ao dificultar a aglomeração destas partículas em partículas maiores.

Existem duas classes principais de ligantes [41]:

- ligantes clássicos ou simples doadores, os quais atuam como doadores de pares eletrônicos a um íon ou molécula receptores, formando complexos com todos os tipos de ácidos de Lewis, íons metálicos ou moléculas e

- ligantes não clássicos, também denominados ligantes de ligação π ou ligantes ácidos π , os quais formam complexos, basicamente, com átomos de metais de transição. Esta interação ocorre por causa das propriedades especiais de ambos, metal e ligante. O metal tem o orbital d que pode ser utilizado na ligação; o ligante tem ambos, orbitais com capacidade doadora e receptora.

Ligantes podem, também, ser classificados eletronicamente, isto é, de acordo com o número de elétrons com que eles contribuem para um átomo central quando, então, estes ligantes são vistos como espécies neutras. Assim, os átomos ou grupos de átomos que podem formar uma ligação covalente simples são vistos como doadores de um elétron, por exemplo, F, SH e CH_3 . Qualquer composto com um par de elétrons é um doador de 2 elétrons, por exemplo, :NH_3 e H_2O . Grupos que podem formar uma ligação simples e ao mesmo tempo doar podem ser considerados um doador de 3 elétrons, por exemplo, íon acetato, o qual pode ser, também, doador de apenas 1 elétron. Uma molécula com dois pares de elétrons, por exemplo, $\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$, pode ser considerada como um doador de 4 elétrons e assim por diante [41].

Um terceiro modo de classificar ligantes é através da estrutura formada, isto é, o número de conexões formadas com o átomo central. Onde somente um átomo se torna ligado, o ligante é denominado unidentado, por exemplo, $\text{Co}(\text{NH}_3)_6^{3+}$, AlCl_4^- e $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$. Quando o ligante torna-se ligado por dois ou mais átomos ele é bidentado, tridentado, tetradentado, etc. Os ligantes bidentados, quando ligados completamente a um átomo são denominados quelatos, por exemplo, $\text{CH}_2\text{-H}_2\text{N - M - NH}_2\text{-CH}_2$ [41].

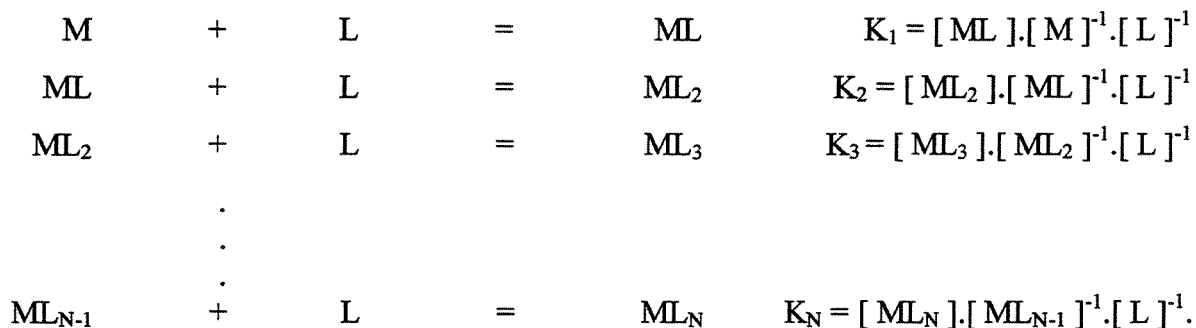
O ligante pode funcionar como formadores de pontes. Em muitos casos eles servem como ligantes de pontes unidentados. Isto significa que há somente um átomo ligante que forma duas ou mesmo três ligações com diferentes átomos do metal [41].

Uma outra classificação do ligante pode ser feita de acordo com a natureza do átomo doador do ligante. Tais átomos doadores podem ser carbono (como nos compostos CO, $\text{n-C}_5\text{H}_5$, $\text{CH}_3\text{CH=CH}_2$), nitrogênio (NO_2^- e NO), oxigênio (H_2O ; Ph_3PO , onde Ph = Phenyl = C_6H_5 ; e SO_4^{2-}), enxofre, etc. [41].

Pode-se ver a formação dos precursores provenientes de um sal (nitratos, sulfatos, acetatos, carbonatos) do metal, de um alcóxido do metal ou de um sol do metal, como se fosse a formação de complexos, sendo esta etapa importante na formação final de um sol, a qual influenciará decisivamente o tamanho, a forma e o estado de agregação das partículas do precipitado que

se deseja. Assim, um íon metálico dissolvido em água é um complexo, formando, pois, um aqua-íon [41].

A estabilidade termodinâmica de uma espécie complexada é uma medida da extensão até onde esta espécie se forma a partir de outras espécies ou até onde é transformada em outra espécie sob certas condições, quando o sistema atinge o equilíbrio químico. O sistema em equilíbrio químico pode ser descrito esquematicamente do seguinte modo [41-42]:



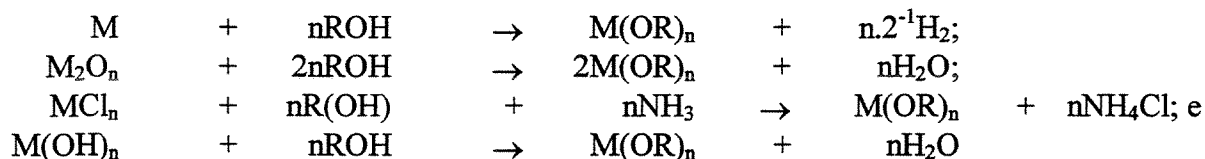
onde N representa o número máximo de coordenação do íon metal M com o ligante L e K é a constante de equilíbrio da reação. Existirão N situações de equilíbrio, sendo que N pode variar de um ligante para outro. Na representação acima, de formação de um complexo, omitiu-se as moléculas de água e os sinais do ligante e do metal.

Na formação de um complexo, à medida que o ligante L é adicionado à solução de M, forma-se primeiro o complexo ML numa velocidade de reação muito maior que a dos outros complexos na sequência mostrada acima. Mais e mais adição de L leva à formação de ML_2 cuja velocidade de reação é maior do que a dos outros complexos que o seguem e assim por diante, até atingir o complexo de mais alta coordenação ML_N , onde altas concentrações de L garantem, na prática, a inexistência dos outros complexos. A estabilidade desses complexos contendo ligantes bidentados quelando o metal é maior do que a daquele que contém ligantes unidentados. Por sua vez, ligantes macrocíclicos n-dentados dão complexos mais estáveis do que aqueles formados por ligantes n-dentados em cadeia aberta [41-42]. Esta estabilidade do complexo formado na transformação sol-gel pode ser inferida através da existência ou não de perda de compostos de ferro no sistema Fe-Alumina, por lixiviação, durante a etapa de lavagem do composto para eliminar subprodutos, a priori, indesejáveis (por exemplo, $(NH_4)_2SO_4$), resultantes da reação de neutralização a qual o sistema venha a ser submetido. Esta perda de composto, obviamente, não é desejada, por alterar a fração volumétrica projetada no sistema. Lavar ou não o complexo precipitado,

torna-se uma etapa importantíssima do Processo Sol-Gel por esta e outras razões que serão evidenciadas neste trabalho.

Dos precursores provenientes de um sal, cuja formação consiste numa simples dissolução num solvente adequado, o nitrato do metal é o precursor inorgânico mais adequado, porque decompõe em baixas temperaturas sem deixar traços aniônicos no produto final, como acontece com os cloretos e os sulfatos do metal. Os nitratos apresentam, no entanto, o inconveniente de serem fortes agentes oxidantes, podendo causar explosão na presença de um excesso de materiais orgânicos oxidáveis. Entre os sais de ácidos orgânicos, os acetatos têm sido os mais usados, embora tenham outros como os formiatos, citratos, tartaratos e carbonatos dos metais [28-31, 43]. A inconveniência do uso destes sais orgânicos está na possibilidade de degradação durante o tratamento térmico, deixando resíduos orgânicos no produto final. Para Fe-Al₂O₃, tanto a presença de resíduos orgânicos quanto a de enxofre, proveniente dos íons sulfato, podem levar à formação de compostos com Fe e Al, os quais podem se tornar, a priori, indesejáveis, dependendo do efeito que venham a causar na coercividade do sistema. Neste estudo, em função do uso dos precursores nitrato de alumínio e sulfato de ferro bem como do interesse de introduzir porosidade na rede inorgânica de Fe-Al₂O₃, será avaliada a influência da etapa de lavagem sobre as características finais do composto precipitado.

Outro tipo de precursor metálico é o alcóxido de um metal. Alcoxido é um composto orgânico proveniente da reação de um álcool com um metal, com um óxido metálico, com um cloreto metálico ou com um hidróxido metálico, segundo as reações [28-31]:



onde M é o metal desejado, R é o radical alquila de um álcool e n é a valência do metal.

Os alcóxidos metálicos apresentam vantagens interessantes sobre os precursores provenientes de um sal. Eles admitem maior controle sobre a contaminação das amostras com impurezas, bem como inibem melhor a aglomeração e o crescimento das partículas finas, deixando os aglomerados mais macios, em função do uso de um solvente de menor tensão interfacial do que a água durante a transformação sol-gel [28-31].

Como desvantagens os alcóxidos apresentam: - facilidade de hidrolisar, o que requer manuseio protegido contra moléculas de água; - alto custo; e - diferenças significativas de velocidade de reação entre diferentes alcóxidos metálicos, o que pode levar à formação de um sistema multifásico indesejável [28-31].

Outro tipo de precursor metálico é denominado de sol. Ele é um tipo de dispersão coloidal, cuja principal característica é ter as partículas óxidas, dispersas em um meio solvente, com tamanho na faixa de 1 a 100 nm. Essa faixa ampla de diâmetro de partícula pode complicar a obtenção de partículas finais com faixa de tamanho estreita e com diâmetro médio de uns poucos nanômetros, como é o objetivo final neste estudo.

A matéria prima para formação de um sol pode ser um sal, um óxido ou oxalato do metal desejado. Vários processos são conhecidos para preparar um sol [28-31, 44-45]:

- Desnitretação térmica de um sal, segundo o qual ocorre uma decomposição de, por exemplo, um nitrato e, ao mesmo tempo, crescimento dos cristalitos, os quais precisarão, posteriormente, de apenas uma pequena quantidade do íon nitrato para estabilizar o sol;
- Remoção dos ânions por eletrodíálise, segundo o qual processa-se uma diálise em temperaturas elevadas, para eliminar parcialmente os ânions e promover crescimento simultâneo dos cristalitos;
- Remoção dos ânions por troca iônica;
- Remoção dos ânions por extração por solvente; e
- Peptização de um precipitado gel.

Com exceção do precursor alcóxido, todos os outros precursores possuem cargas superficiais que impedem a coagulação e precipitação das partículas num momento indesejável, podendo ser manuseados na presença de moléculas de água sem ocorrer precipitação das partículas metálicas, como acontece com os alcóxidos.

Cada um desses precursores, individualmente ou associados, apresentam características interessantes, que podem viabilizar a obtenção do sistema Fe-Al₂O₃ com o controle de tamanho de partícula desejado e com maximização da posterior conversão dos óxidos de Fe para Fe. Neste trabalho, a exploração desta potencialidade será centrada nos precursores metálicos provenientes de um sal.

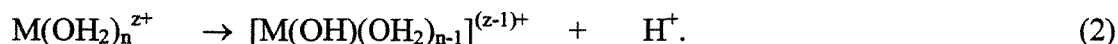
TRANSFORMAÇÃO SOL-GEL

Na química do Processo Sol-Gel estão envolvidas reações de polimerização inorgânica, tanto para reações envolvendo soluções aquosas de um sal inorgânico quanto para soluções de um alcóxido metálico ou ainda para um sol. Estas reações de polimerização passam por uma reação de hidroxilação (hidrólise) e de condensação [28-31, 44-45].

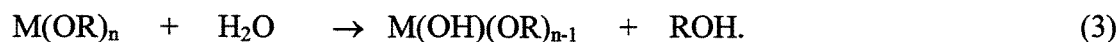
A reação de hidroxilação do precursor, levando à formação de ligações M-OH, é realizada pela modificação do pH da solução aquosa contendo o sal do metal desejado, causando uma protonação dos íons oxo-aniônicos, como mostra a reação [28-31]:



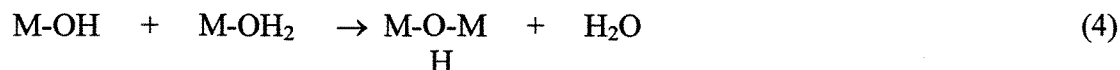
ou uma desprotonação dos íons aquo catiônicos, segundo a reação :



Para o caso de uma solução de um alcóxido num solvente orgânico, a hidroxilação é realizada por moléculas de água segundo a reação [28-31]:



A reação de condensação pode ser realizada por oxidação segundo a reação:



ou por oxolação segundo as reações:



onde pontes de oxigênio ou de hidrogênio são formadas, resultando em espécies condensadas.

No processo final de condensação os átomos de oxigênio formam pontes, resultando numa rede inorgânica óxida hidratada. Para se chegar a esta rede óxida, a transformação sol-gel verificada acontece: ou por crescimento de moléculas poliméricas ligadas entre si ao acaso, sendo característica dos precursores alcóxidos; ou por crescimento das partículas individuais do sol até um tamanho grande o suficiente para precipitar; ou por estabilização das cargas superficiais dos colóides, implicando na mudança do potencial zeta e num processo de condensação entre partículas que leva à formação do gel [28-31].

Pode-se dizer que a trajetória da reação química bem como as propriedades resultantes no precipitado são fortemente afetadas pelas seguintes variáveis do processo de síntese [28-31, 44-45]:

- Tipo de precursor: sais, óxidos, alcóxidos, sol, etc. Cada um tem uma velocidade de reação que tem que ser conhecida, sobretudo quando se deseja um precipitado multicomponente em um solvente comum específico. Isto para não promover diferenças na composição que levem a um sistema multifásico indesejável. Também a estrutura e o tamanho do cristalito variam com o tipo de precursor que se está usando;
- Condições de reação: solvente, temperatura, catalisador e pH. O tipo de solvente afeta a velocidade de reação, bem como as características de conformação do precursor, o ponto de gelação e o estado de aglomeração das partículas. A temperatura atua fortemente na velocidade de reação e é determinante na reação de crescimento das partículas gerando ou uma estrutura de alta ou de baixa cristalinidade. O catalisador atua na velocidade de reação e pode ser determinante na obtenção de uma estrutura de alta ou de baixa cristalinidade numa determinada temperatura. O pH tem um efeito catalítico, variando de acordo com o favorecimento das hidroxilas, OH⁻, ou dos íons H⁺, com reflexos no ponto isoelétrico da reação, na estrutura do precipitado e mesmo na estabilidade do sol; e
- Variáveis mecânicas: agitação, refluxo e tratamento ultrassônico. A agitação de um sistema em reação afeta o ponto de gelação, o tamanho da partícula e o estado de aglomeração destas partículas. O tratamento ultrassônico afeta a miscibilidade, o conteúdo de sólidos no sol e a distribuição de componentes no sistema em reação.

Alguns exemplos dessas influências, em especial nas sínteses envolvendo compostos SiO₂, os mais bem estudados quando o procedimento de síntese é via alcóxidos, são dados a seguir.

A reatividade de um alcóxido metálico pode ser mudada através da sua complexação parcial com outro radical alquila (R'), bastando para isto mudar o solvente, por exemplo [28-31]:

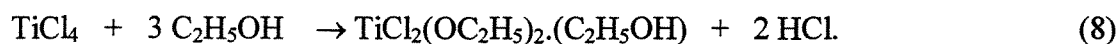


Esta complexação, ou reação de alcoólise, é maior à medida que o caráter nucleófilo do radical alquila nos álcoois diminui, o que acontece na seqüência: CH₃O > C₂H₅O > C₃H₇O > C₄H₉O > ... > C_nH_{2n+1}O. Deste modo, é possível aumentar ou diminuir a velocidade de hidrólise na trans-

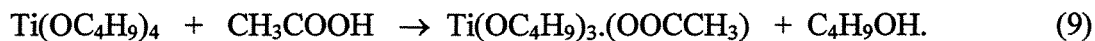
formação sol-gel, simplesmente tendo precursores metálicos na forma de alcóxidos, onde a cadeia carboxílica do radical alquila ligado ao metal seja pequena (para aumentar) ou grande (para diminuir).

A reatividade de um alcóxido metálico na transformação sol-gel pode ser alterada com o tipo de solvente presente. É reportado que a hidrólise ácida de $\text{Si}(\text{OCH}_3)_4$ pode levar a uma gelação que acontece em 44 h quando o solvente é CH_4O e em 152 h quando o solvente é $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$. A mesma situação acontece para $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$, 108 h para o solvente CH_4O e 242 h para o solvente $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$. Nos dois casos observa-se uma reação de alcoólise, resultando em alcóxidos com radicais alquila duplos com reflexos na velocidade de hidrólise do alcóxido resultante. Esta reação de alcoólise afeta, também, as características do óxido metálico obtido. Os pós de sílica provenientes do sistema $\text{Si}(\text{OCH}_3)_4/\text{CH}_4\text{O}$ têm um valor de superfície específica de $305 \text{ m}^2/\text{g}$ contra $169 \text{ m}^2/\text{g}$ para o sistema $\text{Si}(\text{OCH}_3)_4/\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$ [28-31]. Chama-se a atenção para o fato do álcool de maior cadeia carbônica resultar em menor valor de superfície específica. Este menor valor de superfície específica está relacionado diretamente a uma estrutura de poros de tamanho médio maior. Tal tamanho de poro pode vir a ser extremamente desejado, quando se pensa que o tratamento térmico de redução do sistema ferro-alumina leva a uma eliminação dos poros pelo processo de sinterização e que a difusão do hidrogênio necessitará de uma estrutura de poros sobrevivente para a sua difusão e para inibir o crescimento das partículas de Fe metálico.

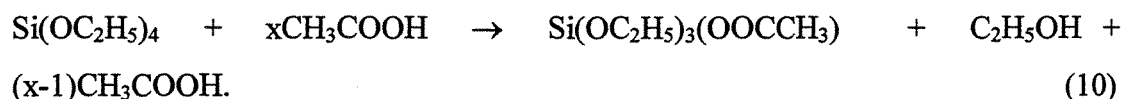
A complexação de um alcóxido com haletos ou com haletos de hidrogênio promove alterações mais severas na reatividade do alcóxido. Como resultado, pode-se obter uma nova classe de reagentes cuja estabilidade química é superior à dos alcóxidos. Um exemplo é a obtenção do cloro alcóxido de titânio [28-31]:



Catalisadores ácidos são frequentemente utilizados no processamento sol-gel de sílica para aumentar a velocidade de hidrólise. Por exemplo, a adição de HCl numa solução de $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ decresce o tempo necessário para hidrólise de 1000 h para cerca de 92 h. Este efeito é ainda mais forte quando se usa ácido acético, cujo tempo cai para 72 h. Ácido acético, no entanto, retarda a hidrólise de alcóxidos de titânio. E a explicação dada reside no aumento do número de coordenação do titânio, resultando em acilatos alcoxo de titânio, como é o caso do composto obtido pela reação [28-31]:



Nesta situação o grupo acetato CH_3COO^- comporta-se como um ligante bidentado, quelando o metal e criando ponte de ligação. Qualitativamente pode-se dizer que o alcóxido de titânio, sem a complexação do ácido acético, hidrolisa em uns poucos minutos e quando complexado, necessitaria de dias para hidrolisar. Ácido acético, por outro lado, adicionado em $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ a quente sob refluxo, dá a reação:



Nestas condições o álcool gerado na reação pode reagir com CH_3COOH presente em excesso, formando o éster etil acetato ($\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5$) e H_2O . A água desta reação por sua vez reage com $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ formando espécies hidrolisadas e deslocando o equilíbrio da reação acima para a direita.

Acetilacetona ($\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{COCH}_3$) tem sido frequentemente citado como um ligante quelante, responsável por estabilização de soluções de alcóxidos metálicos. Outro forte agente quelante é o grupo de íons peróxi O^{2-} da água oxigenada, H_2O_2 . Tais íons reagem com o metal e aumentam o seu número de coordenação. De tal reação obtém-se um gel que exhibe uma coloração amarelo alaranjada, proveniente da complexação do íon metal pela molécula H_2O_2 , demonstrando que complexos peróxi estão envolvidos no processo de polimerização durante a gelação [28-31]. Conseqüentemente, como já falado, a eliminação de tais ligantes peróxi influenciará não só o tamanho da menor partícula que forma o aglomerado mas, também, a resistência mecânica deste aglomerado, em função da porosidade criada com a sua saída, recurso que será explorado neste trabalho, como ficará explicitado posteriormente.

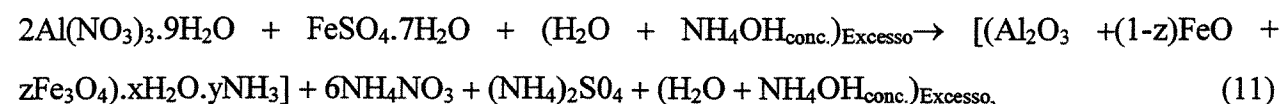
Outro exemplo da presença de ligantes no produto complexado final é dado na técnica de cristalização de um sal complexo de ferritas de níquel, de cobalto, de manganês e de magnésio. Esta técnica consiste, essencialmente, em cristalizar certos sais complexos a partir de soluções quentes de piridina. No caso, por exemplo, da ferrita de níquel, obtém-se o acetato duplo $\text{Ni}_4\text{Fe}_9(\text{CH}_3\text{CO}_2)_{26}(\text{OH})_9 \cdot 23\text{H}_2\text{O}$ a partir de soluções de $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, de $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ e de $\text{NaCH}_3\text{COO} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. O acetato duplo de Ni e Fe é dissolvido em piridina quente ($\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$), resultando, do resfriamento da solução, os cristais $\text{Ni}_3\text{Fe}_6(\text{CH}_3\text{CO}_2)_{17}\text{O}_3 \cdot \text{OH} \cdot 12\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$. Estes cristais são moídos e cuidadosamente aquecidos para eliminar os materiais orgânicos. O pó resultante é

calcinado a 1000 °C ao ar e novamente moído e recalcinado a 1000 °C por 48 h para resultar na ferrita [43].

Outro efeito da complexação, agora relativo à forma do cristal precipitado, é bem exemplificado por MATIJEVIC [46]. Para os materiais Al_2O_3 , Fe_3O_4 , TiO_2 , ThO_2 e $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ele consegue obter partículas na forma esférica. Consegue, também, obter partículas na forma de agulha de $\beta\text{-FeOOH}$ e na forma cúbica para Co_3O_4 . Sais de alumínio na presença de uréia ($\text{CO}(\text{NH}_2)_2$) e sob aquecimento resultam em partículas esféricas óxidas hidratadas de alumínio. No estudo proposto, também se espera obter partículas esféricas no sistema ferro-alumina, em função do uso do precursor $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ e das condições de síntese utilizadas.

Outras influências da escolha do tipo de ligante são mostradas na obtenção de ferritas por técnicas de precipitação de um composto. Nesta técnica, reagentes numa forma solúvel, tipo nitrato ou sulfato, são dissolvidos e coprecipitados como hidróxidos, carbonatos ou oxalatos. O precipitado é, em seguida, lavado, filtrado, seco, moído e tratado termicamente. O precipitado hidróxido normalmente é volumoso e gelatinoso e tende a adsorver impurezas, o que é uma limitação para a obtenção de produtos de alta pureza química. Já os precipitados provenientes da precipitação da solução contendo os íons desejados com oxalato de amônio e ácido oxálico, podem apresentar diferenças estequiométricas entre os metais precipitados, não desejáveis, devido a pequenas diferenças de solubilidade e à tendência dos oxalatos de formarem soluções supersaturadas. O problema da adsorção de impurezas, no entanto, é perfeitamente controlável a partir do uso de matéria prima de pureza analítica e de condições operacionais e ambientais isentas de contaminantes [43].

Também se pode ver na reação de transformação sol-gel a formação de um complexo, a qual passa pelo deslocamento das moléculas de água ou outras moléculas que estão coordenando e complexando o metal. Neste trabalho, são usados como reagentes os precursores de Al e Fe, respectivamente, $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ e $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ e amônia (NH_3), a qual está presente numa solução aquosa concentrada. Esta solução amoniacal funciona como meio de precipitação de pH extremamente básico. A reação destes reagentes resulta na formação de complexos estáveis de óxidos hidratados de Fe e Al, segundo a seguinte reação esquemática [46]:



onde x e y representam os números de moles de H_2O e NH_3 e z representa o número de moles de transformação de FeO em Fe_3O_4 , variáveis com parâmetros da reação de transformação sol-gel, tais como temperatura, pH e concentração.

Nas condições de síntese (pH, temperatura, tipo de reagentes, etc.) usadas neste trabalho, pode-se vir a ter géis de alumina de baixíssima cristalinidade do tipo bohemita ($\alpha-Al_2O_3 \cdot H_2O$) e, sobretudo, nordstrandita (nova $\beta-Al_2O_3 \cdot 3H_2O$) e bayerita ($\beta-Al_2O_3 \cdot 3H_2O$), cujos teores de água são da ordem de 2,5 a 3,0 moles de H_2O /mol de Al_2O_3 . Tais géis têm uma superfície específica variando entre 400 e 500 m^2/g , dependendo da temperatura de aquecimento. Do tratamento térmico dos géis de alumina, tanto dos monohidratados quanto dos trihidratados, advém formas de transição da alumina que antecedem a sua forma final e estável, conhecida como alumina alfa, $\alpha-Al_2O_3$, ou coríndon. A seguir, exemplifica-se duas dessas transformações [47].

No caso da bohemita pura, o seu aquecimento a 400 °C, ao ar ou no vácuo, leva a uma transformação progressiva para a fase γ (fase gama), de estrutura cúbica. Desta temperatura até 900 °C, a fase γ transforma-se progressivamente na fase δ (fase delta), de estrutura ortorrômbica. A mesma situação se verifica na transformação da fase δ para a fase $\alpha-Al_2O_3$, de estrutura romboédrica, quando a temperatura atinge 1100/1200 °C [47].

O aquecimento da bayerita pura a 200 °C, ao ar, já mostra o aparecimento da fase η (fase neta) que tem uma estrutura cristalina cúbica, sendo que toda transformação para esta fase acontece por volta de 400 °C. A partir desta temperatura a fase η transforma-se lentamente na fase θ (fase theta), de estrutura monoclinica, completando-se a transformação a 900 °C. Desta temperatura até chegar a 1100/1200 °C tem-se a transformação total da fase θ para a fase $\alpha-Al_2O_3$. Aquecendo a bayerita sob vácuo tem-se as seguintes transformações: fase ρ (fase rô, baixíssima cristalinidade, 200 °C a 400 °C) $\rightarrow$ fase η (400 °C a 500 °C) $\rightarrow$ fase θ (500 °C a 900 °C) $\rightarrow$ $\alpha-Al_2O_3$ (900 °C a 1100/1200 °C) [47].

As temperaturas de transformação de fase da alumina são abaixadas substancialmente, devido à presença de compostos de ferro. Aqui tem-se um efeito conhecido por semeamento isoestrutural, causado por sementes de $\alpha-Fe_2O_3$ presentes na matriz alumina. Este semeamento promove aumento da sinterabilidade da alumina, com conseqüente eliminação da porosidade, cuja existência nos aglomerados do sólido granular é vital para o processo de redução dos óxidos

de ferro introduzidos na matriz de alumina bem como para a preservação do tamanho final da partícula de Fe, como ficará evidenciado [48-50].

Géis de óxido de ferro são, também, precipitados no sistema estudado. Por ser o precursor de Fe usado, $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, formado de Fe^{2+} , a probabilidade real é que se esteja obtendo um hidróxido de Fe^{2+} , $\text{Fe}(\text{OH})_2 \equiv \text{FeO} \cdot \text{H}_2\text{O}$. A precipitação deste hidróxido de ferro é incompleta na presença de NH_4OH , que está presente no meio aquoso de precipitação do sólido granular Fe- Al_2O_3 . Esta precipitação é inibida à medida que se forma um sal de amônio. Isto ocorre em função da complexação do íon de Fe(II), formando uma amina do íon Fe(II). Como consequência, a solubilidade normal deste hidróxido de Fe(II) aumenta substancialmente, em comparação com seu valor de solubilidade normal, o qual é igual a 0,00067g/100g de H_2O . Este hidróxido de ferro é instável, transformando-se, lentamente, em Fe_3O_4 , H_2O e H_2 . Outro hidróxido de ferro existente, é o hidróxido de Fe^{3+} , $2\text{Fe}(\text{OH})_3 \equiv \text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. Este hidróxido de ferro é obtido a partir da neutralização de soluções de Fe^{3+} por um álcali, sendo, por isto, pouco provável de estar sendo formado nas condições de síntese do sistema Fe-Alumina [51].

LAVAGEM DO PRECIPITADO GEL

Na lavagem do precipitado gel de Fe-Alumina, pode vir a ser desejável eliminar os íons sulfatos. Deve-se, portanto, estar atento à perda de Fe, já que as condições de síntese empregadas favorecem a formação de um complexo solúvel de ferro, na forma de uma amina de Fe(II). Esta lavagem é, normalmente, realizada com auxílio de uma solução aquosa levemente amoniacal.

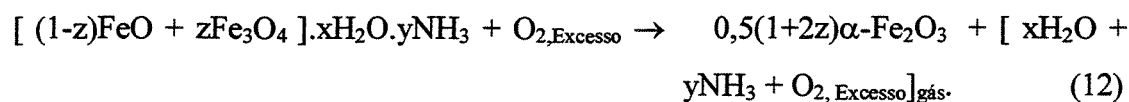
SECAGEM, CALCINAÇÃO E REDUÇÃO

De maneira geral, uma vez obtido o precipitado gelatinoso, lavado ou não, é preciso submetê-lo a um determinado tratamento térmico, de acordo com a aplicação projetada para o material sintetizado. No caso do material Fe-Alumina, deseja-se promover uma secagem (máximo 100 °C), calcinação (máximo 1200 °C) e redução (máximo 1200 °C). Nestes três estágios de tratamento térmico pode estar ocorrendo um processo de sinterização do material, danoso tanto para a conversão de todos os óxidos de ferro em ferro metálico quanto para o crescimento das partículas magnéticas de ferro.

O objetivo na secagem é eliminar o excesso de solvente (no caso, a água), aprisionado na estrutura da rede inorgânica do material, preferencialmente sem colapsar a estrutura de po-

ros, o que, também, promove a aproximação das partículas e facilita a sua colagem e crescimento, mesmo em baixas temperaturas. Para evitar a falência da estrutura de poros, alguns artifícios são usados. Um deles envolve a adição de aditivos químicos (por exemplo, formamida (NH_2CHO) e ácido oxálico ($\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4$)) ao líquido presente no poro, visando reduzir a energia interfacial e, portanto, decrescer as tensões de capilaridade, presentes no processo de evaporação do líquido no poro [31]. Neste estudo, em particular, é promovida a troca da água presente nos poros por álcool etílico. Outro artifício envolve a secagem supercrítica, também chamada secagem hipercrítica, do material gelatinoso [31]. Neste tipo de secagem o líquido é removido dos poros numa temperatura e pressão acima da temperatura e pressão críticas do líquido. Este procedimento de secagem envolve a utilização de autoclaves. Obtém-se, deste modo, um aerogel, que é um sólido volumoso com a estrutura original de poros preservada. Neste trabalho com Fe-Alumina, as condições de secagem hipercrítica foram simuladas, promovendo uma alcoólise do gel com álcool etílico absoluto, enquanto se faz uma evaporação controlada de uma mistura azeotrópica de água-álcool etílico (95,6% de $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ com 4,4% de H_2O a $78,2^\circ\text{C}$) em um sistema de destilação sob refluxo. Um terceiro artifício é conhecido como secagem por congelamento [31], o qual envolve congelar o líquido dentro dos poros e sublimá-lo sob vácuo.

Na seqüência da secagem, o material é submetido a uma calcinação, que envolve o aquecimento do material numa atmosfera oxidante, em temperaturas elevadas, de modo a eliminar compostos residuais de carbono e/ou de enxofre, gerando com isto uma estrutura de poros grandes. Durante este processo, está acontecendo, também, uma mudança contínua de fases tanto da alumina hidratada quanto dos óxidos hidratados de ferro, como já descrito anteriormente. No caso da alumina a tendência é a obtenção da fase $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$. No caso do ferro pode-se vir a obter [47, 51]:

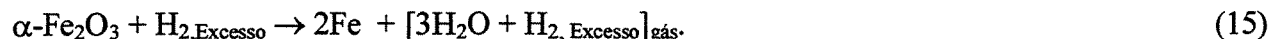
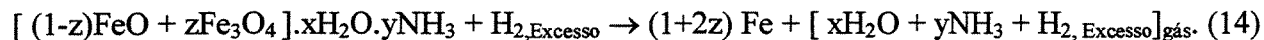


Como tem-se Fe_3O_4 (magnetita, estrutura cúbica) em quantidades crescentes no material seco, a sua oxidação durante a calcinação pode levar à formação de $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, maghemita, cuja estrutura também é cúbica, segundo a seguinte reação [51]:

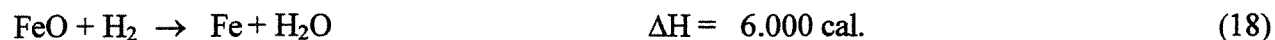
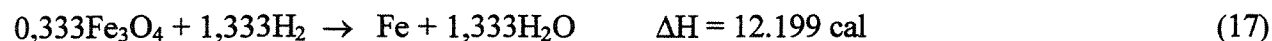


A maghemita ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$), por sua vez, é instável quando aquecida ao ar acima de 400 °C, transformando-se em hematita ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$), de estrutura romboédrica [51].

Com a redução, deseja-se transformar os óxidos de Fe dos materiais secos ou calcinados em Fe. As seguintes reações são possíveis [51]:



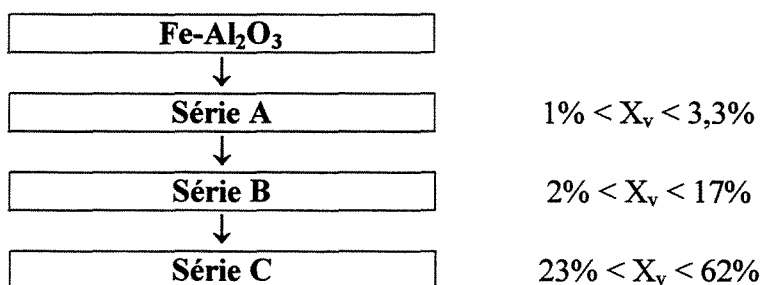
Estequiometricamente, as reações e os seus calores de reação (ΔH), a uma temperatura máxima de 927 °C e a 1 atm. de pressão, para os óxidos de Fe são as seguintes [51]:



O Fe metálico, puro, tem cor branca prateada, com estrutura cúbica de corpo centrado, sendo estável da temperatura ambiente até 910 °C e de 1400 °C até 1540 °C, temperatura na qual tem-se Fe líquido. Entre 910 °C e 1400 °C a estrutura do Fe muda para cúbica de face centrada. Este metal combina prontamente com O_2 e com S, formando compostos. Outra informação de interesse é que ele possui quatro (4) isótopos com as massas 54 (6,04%), 56 (91,57%), 57 (2,11%) e 58 (0,28%). Destes isótopos, será usado o de massa 57 como sonda para determinar as propriedades magnéticas hiperfinas do sistema Fe- Al_2O_3 , quando da sua caracterização por Espectroscopia Mössbauer [51-54].

3 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

A estratégia empregada neste trabalho consistiu em investigar a obtenção controlada de teores crescentes de partículas de Fe metálico embebidas na matriz de alumina. Para tanto, três séries de amostras foram investigadas: Séries A, B e C, com frações volumétricas nominais de Fe total variando de 1 a 3,3%, de 2,0 a 17% e de 23 a 62%, respectivamente, conforme o seguinte esquema de desenvolvimento do trabalho de obtenção de Fe-Al₂O₃:



A seguir, são descritos os detalhes de preparação e caracterização das amostras estudadas.

3.1 Preparação Das Amostras

Nas três séries, usou-se como precursores de Al e Fe, respectivamente, os seguintes sais: nitrato de alumínio ((Al(NO₃)₃.9H₂O), PA) e sulfato ferroso ((FeSO₄.7H₂O), PA). A homogeneidade da distribuição dos íons de ferro e de alumínio na cerâmica foi garantida pela mistura dos sais em um solvente comum, a água deionizada, a uma temperatura de ~10 °C, formando uma solução de volume constante e igual a 1200 ml. Em seguida, esta solução homogênea foi submetida a uma reação química de precipitação de óxidos hidratados de Fe e Al, através do seu lento gotejamento a uma solução NH₃-mín. 25% em peso (700 ml), vigorosamente agitada e a uma temperatura de ~10 °C. Ao longo de toda a precipitação, a temperatura foi mantida entre 20 °C e 25 °C. Tal procedimento resultou na precipitação de um gel com uma estrutura de rede inorgânica, contendo água em excesso. A reação de transformação sol-gel foi realizada em um balão de vidro de 6 litros resfriado por um banho-maria termostatizado. Para tanto, foi acoplado ao balão um sistema de agitação, um funil gotejador e um termômetro de haste longa. O precipitado gel formado apresentou coloração ferruginosa.

Após envelhecer por cerca de 12 horas no meio de precipitação, à temperatura ambiente, o precipitado foi filtrado (Série A e B) no funil de Büchner, sob vácuo, sendo, então, sub-

metido a diferentes procedimentos de lavagem. Para a SÉRIE A, foram realizadas cinco lavagens com água deionizada e três lavagens com álcool etílico absoluto. Para a SÉRIE B, foi assumido idêntico procedimento de lavagem, porém diminuindo as cinco lavagens com água para três, para todos os materiais com exceção de uma amostra, a qual foi lavada apenas com álcool etílico absoluto, por três vezes. Na SÉRIE C não foram realizadas lavagens, mas sim uma destilação de parte substancial da solução amoniacal do meio de precipitação, seguida de uma troca da água restante (em excesso e na estrutura da rede inorgânica do gel) por álcool etílico absoluto. Para esta troca, foi promovida uma destilação azeotrópica cuidadosa (78,2 °C, 95,6% Etanol-4,4% H₂O), procurando garantir a completa troca da água pelo álcool na estrutura do gel. Procurou-se, com este procedimento de evaporação controlada da mistura azeotrópica, simular parcialmente as condições de obtenção de um aerogel, cuja estrutura de poros é melhor preservada em tratamentos térmicos subsequentes.

Os teores de Fe₂O₃ projetados (%Fe₂O₃-%Al₂O₃) nas séries foram:

- SÉRIE A: 5%, 10% e 15% em termos de Fe₂O₃, equivalendo a um teor de Fe de 3,6%, 7,2% e 11,0% e uma fração volumétrica final total de Fe (X_v), respectivamente, de 1,0%, 2,1% e 3,3%;
- SÉRIE B: 11,5%, 22,0%, 31,3%, 50,7% e 50,2% em termos de Fe₂O₃, equivalendo a um teor de Fe de 8,3%, 16,5%, 24,2%, 41,9% e 41,3% e uma fração volumétrica final total de Fe (X_v), respectivamente, de 2,5%, 5,2%, 8,1%, 16,6% e 16,3%; e
- SÉRIE C: 61,2%, 69,2%, 77,3%, 84,5% e 89,3% em termos de Fe₂O₃, equivalendo a um teor de Fe de 52,5%, 61,1%, 70,4%, 79,3% e 85,3% e uma fração volumétrica final total de Fe (X_v), respectivamente, de 23,4%, 30,3%, 39,6%, 51,3% e 61,6%.

Parte do solvente presente na rede inorgânica das amostras foi eliminada através de uma secagem lenta, realizada numa estufa sem circulação de ar, a 80 °C, por cerca de 12 horas. Em seguida, o precipitado seco foi moído manualmente com auxílio de um gral de ágata, obtendo-se um pó fino.

O solvente bem como os subprodutos da reação de transformação sol-gel remanescentes no material seco foram eliminados, parcial ou totalmente, no tratamento térmico de calcinação. Este tratamento objetiva determinar uma temperatura ótima, onde se tenha o menor crescimento das partículas óxidas de Fe e a máxima eliminação dos contaminantes da atmosfera reductora no tratamento de redução dos óxidos de Fe para Fe, nas três faixas de teores de Fe pesqui-

sadas. Usou-se cadinhos de platina para conter o pó seco, preservando o material de qualquer contaminação. Contaminação externa, proveniente da estrutura do forno (tipo mufla, temperatura máxima de 1200 °C) usado, é impedida, cobrindo adequadamente o cadinho/amostra (cerca de 20 gramas). As temperaturas de calcinação (ao ar ambiente, por 2 horas de patamar, resfriamento lento por cerca de 12 horas) nas três séries foram:

- SÉRIE A (apenas na amostra com 3,3% de Fe): 100 °C, 200 °C, 300 °C, 400 °C, 500 °C, 600 °C, 700 °C, 800 °C, 900 °C, 1000 °C, 1100 °C e 1200 °C;
- SÉRIE B: 800 °C; e
- SÉRIE C: 300 °C, 600 °C e 800 °C.

A conversão dos óxidos de Fe para Fe metálico foi executada no tratamento térmico de redução. Neste tratamento objetiva-se: - maximizar o teor de Fe metálico e - impedir um substancial crescimento do diâmetro médio das partículas de Fe metálico. As amostras secas e/ou calcinadas são colocadas em cadinhos de platina e reduzidas. Este tratamento de redução foi diferente para as três séries.

Na Série A, a redução foi feita apenas na amostra com maior teor de Fe (3,3%), de duas maneiras: - redução do material seco a 600 °C e a 1000 °C, sob H₂ ultrapuro (vazão de 1 l/min.), por duas horas de patamar e – redução das amostras calcinadas somente a 600 °C/2 h/H₂ ultrapuro (vazão de 1 l/min.). O resfriamento em ambas as reduções foi feito sob H₂ ultrapuro (0,12 l/min.) até a temperatura ambiente. A redução foi realizada em um forno tipo mufla, adaptado com tubo de alumina recristalizada para trabalhar com atmosfera controlada.

O tratamento térmico de redução na Série B foi feito a 300, 600, 800 e 1100 °C, mantendo constantes as outras condições de redução usadas na Série A.

Na Série C, a montagem do forno para o tratamento de redução foi adaptada dentro de uma câmara “glove box”, objetivando minimizar os riscos de contaminação externa da atmosfera redutora pelo oxigênio do ar ambiente bem como prevenir a piroforicidade das amostras reduzidas, quando resfriadas inadequadamente. Para isto, foi feito vácuo na câmara “glove box”, seguindo sua inundação com argônio. Foram alteradas, também, as condições de redução. Começou-se fluindo argônio durante o aquecimento da amostra até 300 °C, aí permanecendo por 2 horas. Em seguida, trocou-se o argônio por hidrogênio até atingir a temperatura de redução (~30 minutos, 600 °C), aí permanecendo por 2 horas. Após isto, a amostra foi resfriada sob hidrogênio

até atingir a temperatura de 300 °C. O hidrogênio, então, foi substituído por argônio até a temperatura da amostra atingir a temperatura ambiente. Tratamento térmico de redução ainda mais criterioso foi aplicado na amostra contendo 51,3% de Fe, objetivando melhorar a taxa de conversão dos óxidos de Fe para Fe metálico bem como para atestar a reprodutibilidade do tratamento térmico aplicado. Foi testada a piroforicidade das amostras nas condições de manuseio em atmosfera de argônio e sob atmosfera ambiente.

Visando facilitar a visualização do processo global de síntese e caracterização do nanocompósito Fe-Al₂O₃, mostramos, na Figura 1, o fluxograma do processamento sol-gel aplicado na obtenção do referido nanocompósito. Na Figura 2, resumimos as principais diferenças de processamento entre as três séries de amostras de Fe-Al₂O₃. Na Figura 3, mostramos graficamente as condições do tratamento térmico de redução, aplicadas nas três séries de amostras de Fe-Al₂O₃.

3.2 Caracterização Das Amostras

Relaciona-se, a seguir, as técnicas de caracterização empregadas neste trabalho, limitando-se a enfatizar a justificativa da sua utilização em cada tipo de amostra (seca, calcinada e reduzida).

ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA E ANÁLISE TERMODIFERENCIAL (TG/DTA)

Estas análises mostram que mudança física e de energia o material seco está sofrendo, quando é submetido a tratamento térmico[55]. Especificamente, porém, deseja-se saber qual a máxima perda de massa da amostra e em qual temperatura ela acontece.

Este tipo de análise auxilia na compreensão das diferenças de comportamento de redução dos óxidos de ferro para Fe entre os materiais, tenha sido ele calcinado previamente em diferentes temperaturas ou não.

ESPECTROSCOPIA MÖSSBAUER DE ⁵⁷Fe (MOS)

Neste trabalho, quando analisamos um composto contendo Fe por MOS, desejamos saber:

- se o Fe faz parte da rede estrutural do composto ou não;
- quais fases de Fe estão presentes;
- em qual percentagem cada fase está presente; e

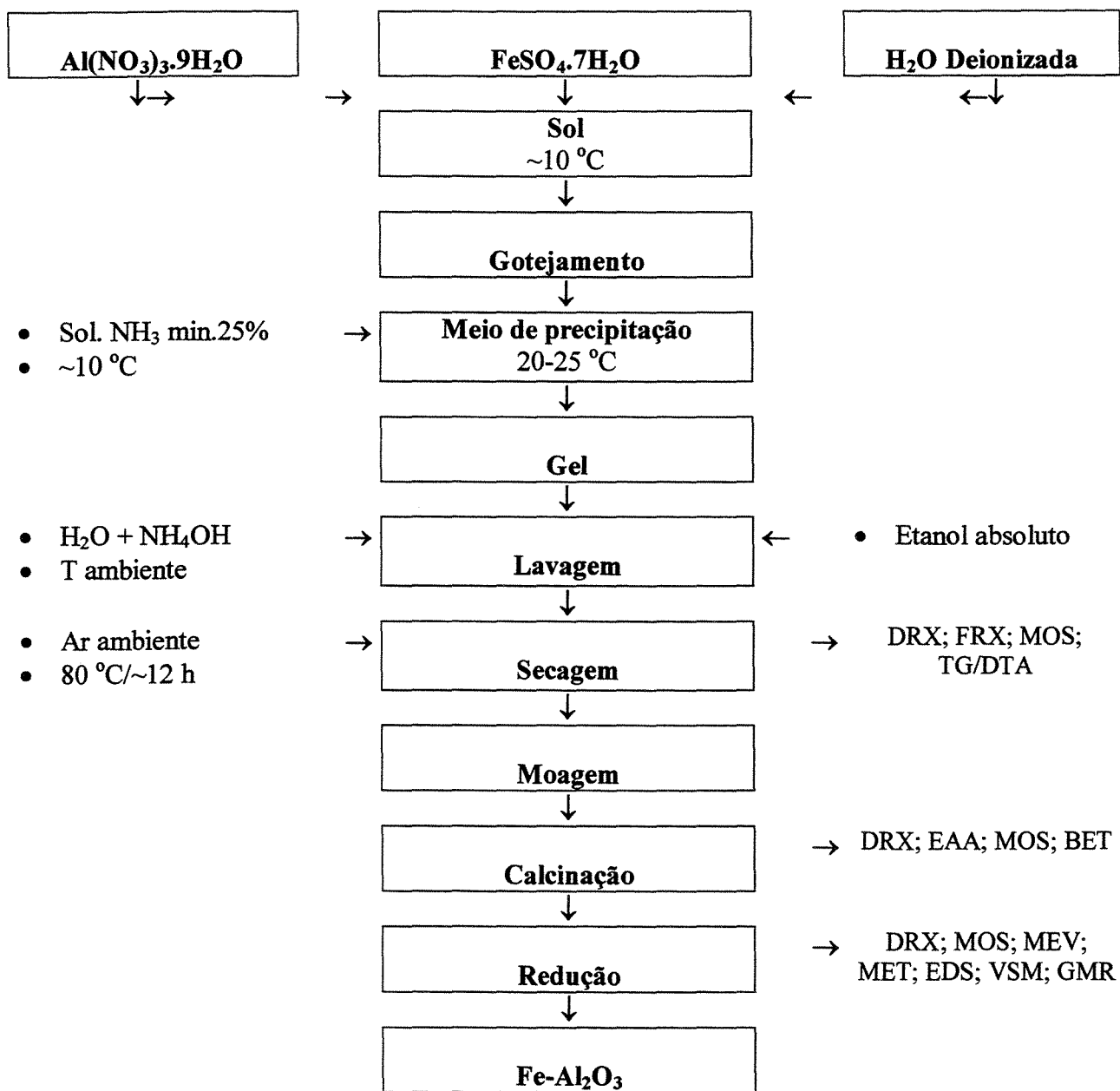


Figura 1 Fluxograma do processamento sol-gel aplicado na obtenção do sólido granular Fe-Al₂O₃

- Com lavagem;
- Calcinação: 100 °C a 1200 °C; e
- Redução: 600 °C e 1000 °C (amostra seca) e 600 °C (amostra calcinada)

- Com lavagem parcial;
- Calcinação: 800 °C; e
- Redução: 300 °C, 600 °C, 800 °C e 1100 °C (amostra calcinada)

- Sem lavagem, mas com destilação azeotrópica;
- Calcinação: 300 °C, 600 °C e 800 °C; e
- Redução: 600 °C (amostra calcinada)

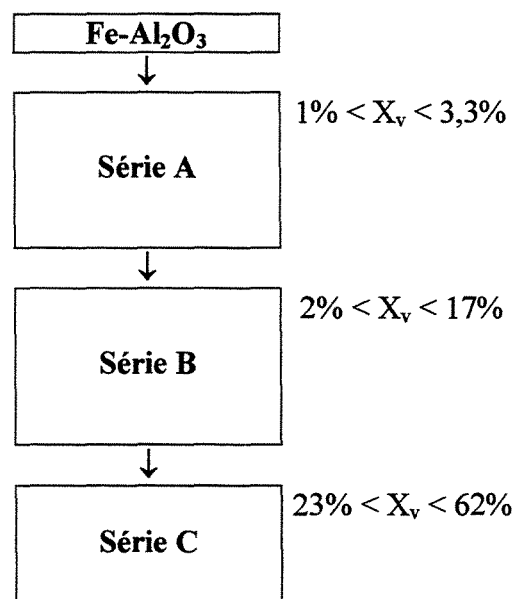


Figura 2 Principais diferenças de processamento entre as três séries de amostras de Fe-Al₂O₃.

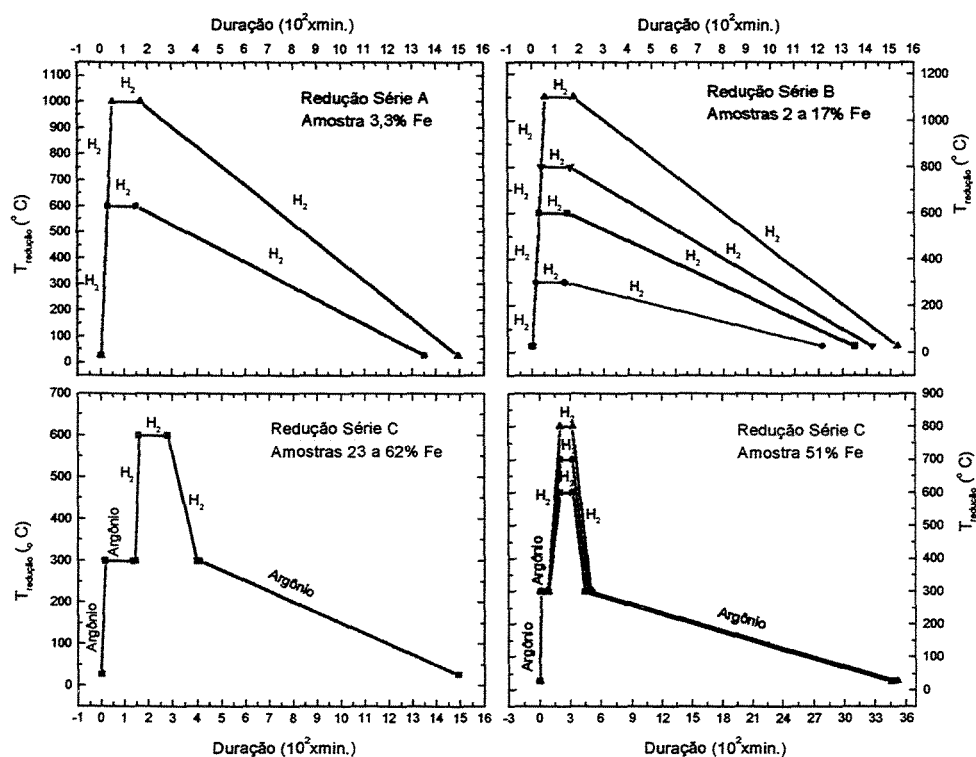


Figura 3 Visualização gráfica das condições de redução dos óxidos de Fe para Fe metálico aplicadas nas três séries de amostras Fe-Al₂O₃.

- indiretamente, determinamos também qual o estado de cristalização das fases e seu comportamento magnético (superparamagnético, ferro ou ferrimagnético e antiferromagnético).

A Espectroscopia Mössbauer proporciona essas informações a respeito do estado do átomo de Fe, quer ele esteja altamente disperso numa matriz quer ele esteja formando compostos. Essas informações são inferidas da avaliação do espectro Mössbauer fornecido por esta análise, o qual é típico para cada material analisado [52-54].

Para as amostras em questão, basicamente o que se vê nos espectros Mössbauer são dubletos e/ou sextetos. Ambos apresentam parâmetros magnéticos hiperfinos (desvio isomérico, δ (mm/s), desdobramento quadrupolar elétrico, Δ (mm/s), campo magnético hiperfino, B_{hf} (Tesla) e alargamento da linha espectral, Γ (mm/s)) que permitem identificar as fases de Fe e seu meio ambiente. Por ajuste matemático da área dos espectros, pode-se determinar a percentagem de cada fase presente. A determinação das áreas espectrais é de fundamental importância para as medidas da taxa de conversão dos óxidos de Fe para Fe metálico, durante o tratamento de redução.

A obtenção dos espectros Mössbauer foi feita numa geometria de transmissão, com auxílio de um transdutor com aceleração constante e uma fonte de $^{57}\text{Co/Rh}$. Usou-se o programa NORMOS para o processamento dos dados Mössbauer. A determinação dos espectros é feita em temperaturas variando entre 4 K e 300 K. Normalmente usou-se um tempo de medida de aproximadamente 24 h, o que permitiu uma boa definição no espectro Mössbauer. As medidas foram realizadas sem a aplicação de um campo magnético externo, o que poderia favorecer uma melhor resolução dos espectros [56].

DIFRATOMETRIA DE RAIOS X (DRX)

Quando se trata de identificar fases bem cristalizadas de um composto, sem dúvida nenhuma a Difractometria de Raios X se constitui na técnica preferida e correntemente usada. Além da identificação das fases presentes, interessa neste estudo determinar o tamanho das partículas de Fe metálico, em especial, e de $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$. Isto é feito com o auxílio adicional da equação modificada de Scherrer [57-58]:

$$D(\text{\AA}) = 0,90\lambda / \cos\theta(\beta^2 - \beta^{*2})^{1/2} \quad (19)$$

onde

- $D(\text{\AA})$ é o diâmetro da partícula em ângstrons;
- β é o valor da largura a meia altura do pico de maior intensidade da fase de Fe analisada, expresso em radianos;
- β^* é o valor da largura a meia altura do pico de maior intensidade da amostra tomada como padrão, normalmente pó de silício, expresso em radianos;
- θ é o ângulo correspondente ao pico de maior intensidade da amostra; e
- λ é o comprimento de onda da radiação usada, expresso em ângstrons.

ESPECTROSCOPIA DE ABSORÇÃO ATÔMICA (EAA)

Usou-se esta técnica para determinar a composição elementar das amostras calcinadas, obtendo-se com ela os teores de Fe total e de $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ bem como das principais impurezas encontradas. Esta técnica foi usada principalmente na Série C. As medidas experimentais realizadas neste estudo levam em conta a possibilidade de um erro relativo da técnica de $\pm 2,5\%$ [59].

FLUORESCÊNCIA DE RAIOS X (FRX)

Usou-se esta técnica para determinar a composição elementar das amostras calcinadas, obtendo-se com ela os teores de Fe total e de Al_2O_3 bem como das principais impurezas encontradas. Esta técnica foi usada principalmente nas Séries A e B. As medidas experimentais realizadas neste estudo levam em conta a possibilidade de um erro relativo da técnica de $\pm 5\%$ [57].

MÉTODO BET

Ao sintetizar a rede inorgânica de $\text{Fe-Al}_2\text{O}_3$ está se produzindo um sólido poroso, cuja estrutura de poros deseja-se preservar, porque ela poderá influenciar decisivamente a difusão do hidrogênio através de todas as partículas de óxidos de Fe e, conseqüentemente, influenciar a redução destes óxidos de Fe a Fe.

Uma visão fractal simplificada da formação de um sólido poroso informa que o aglomerado de um sólido poroso pode estar constituído de três tipos de partículas: - partículas primárias, normalmente chamadas de cristalitos (cujo arranjo forma uma estrutura de poros com tamanho característico); - partículas de tamanho médio, proveniente da “colagem” dos cristalitos (cujo arranjo também gera uma segunda estrutura de poros de tamanho característico maior do que o daquele formado pelos cristalitos); e – partículas grandes, provenientes da “colagem” das

partículas médias (que gera uma terceira estrutura de poros com tamanho característico maior do que o daquele gerado pelas partículas de tamanho médio). O tamanho e forma dos poros estão, geralmente, relacionados com a distribuição de tamanho e forma dos cristalitos e/ou das partículas médias [60].

Para verificar a sobrevivência de uma estrutura de poros na rede inorgânica de Fe-Al₂O₃ calcinado, determinou-se as características de adsorção de um gás, no caso nitrogênio, na superfície destes poros (Método BET). Assim fazendo, foi possível obter: - isotermas de adsorção/dessorção; - uma distribuição dos tamanhos dos poros, permitindo a sua classificação em microporos (diâmetro < 20 Å), em mesoporos (diâmetro entre 20 e 500Å) ou em macroporos (diâmetro superior a 500 Å); e o valor da superfície específica (S_g) dos poros, expressa em m² por grama dos aglomerados analisados [61-62].

MAGNETOMETRIA DE AMOSTRA VIBRANTE (VSM)

A caracterização das propriedades magnéticas das amostras de Fe-Al₂O₃ envolve, também, a determinação da curva de magnetização. Deste modo, através do circuito de histerese, pode-se determinar a magnetização de saturação (M_s) atingida, a magnetização remanente (B_r) e o campo coercivo (H_c) do sistema Fe-Al₂O₃. Usou-se o método da amostra vibrante, com campo magnético máximo aplicado de 2 Tesla e sem orientação magnética prévia das amostras [14].

MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV) E DE TRANSMISSÃO (MET)

Na caracterização estrutural da cerâmica magnética Fe-Al₂O₃, há interesse em obter informações topográficas, tais como:

- morfologia das partículas de Fe;
- modo de distribuição das partículas de Fe na matriz alumina;
- distribuição de tamanho das partículas de Fe; e
- analisar possíveis defeitos/interações entre partículas de diferentes fases de Fe,

facilitando, assim, uma correlação microestrutura versus propriedades magnéticas observadas nesse sistema magnético. Na tentativa de obter essas características microestruturais, recorreu-se à Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Transmissão (MET) [58, 63], em função da alta

resolução requerida para observar partículas nanométricas, como é o caso das partículas de Fe metálico.

ESPECTROSCOPIA DE ENERGIA DISPERSIVA (EDS)

Foi feita uma avaliação da composição elementar final, presente na cerâmica magnética reduzida, com o auxílio da Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS) [58, 63]. O dispositivo desta microsonda já vem associado ao microscópio eletrônico de varredura.

MEDIDAS DE MAGNETO-TRANSPORTE

Foi determinada a magnetoresistência somente nas amostras de alto teor de ferro da Série C. Para isto, foram preparadas pastilhas cilíndricas destes materiais. As pastilhas foram obtidas de dois modos. Um, envolveu prensar o material calcinado a 800 °C (cerca de 5 ton/cm², sem auxílio de aglomerantes, diâmetro final de 23 mm e espessura de aproximadamente 2 mm) e submetê-lo a uma redução a 600 °C/2 h de patamar/ H₂/ resfriamento sob H₂. O outro modo consistiu em prensar o material já reduzido (pressão 4 ton/cm², sem uso de aglomerantes, diâmetro final de 11 mm e espessura de aproximadamente 2 mm). Foi necessário, também, conectar quatro fios metálicos à superfície das pastilhas, seguindo o procedimento de VALDES [64]. A fixação foi feita com auxílio de pasta de prata, com os cuidados necessários para evitar curto circuito na amostra.

4 RESULTADOS EXPERIMENTAIS

MATERIAL SECO

Nas Séries A, B e C, os materiais secos (80 °C) foram caracterizados por Difração de Raios X (DRX), por Fluorescência de Raios X (FRX, só a Série A) e por Espectroscopia Mössbauer (MOS).

Difratometria de raios x e fluorescência de raios x das amostras secas

Na Série A, há uma clara predominância e reprodutibilidade das fases de transição da alumina com grau de cristalização detectável por DRX (nova β - $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, nordstrandita; β - $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, bayerita; e α - $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, bohemita). As únicas fases de Fe identificadas com algum grau de cristalização foram Fe_3O_4 (magnetita) e α - Fe_2O_3 (hematita) (Tabela I), mesmo assim como traços, devido ao pequeno tamanho e elevado grau de diluição das partículas destas fases na matriz de alumina. Não foi detectada a presença de fases salinas (por exemplo, NH_4NO_3 e $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$), demonstrando a eficiência do procedimento de lavagem utilizado.

Tabela I Fases cristalinas identificadas por DRX nas amostras da Série A por DRX, após secagem.

Amostra	X _v (%Fe total)	Fases identificadas*
AA	1,0	Nova β - $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (p); β - $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (p).
AB	2,1	Nova β - $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (p); β - $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (p); α - $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (t).
AC	3,3	nova β - $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (p); β - $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (p); α - $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (t); α - Fe_2O_3 (t); Fe_3O_4 (t).

* p: predominante, >30%; m: maior, 10-30%; me: menor, 3-10% ; e t: traços, <3%

Para as amostras da Série A, os resultados da análise por FRX mostram teores de Fe total significativamente menores, quando se compara com os valores projetados, resultando em frações volumétricas de Fe variando entre 0,9% e 2,3%, conforme mostra a Tabela II. Este resultado sugere perda de Fe estimada entre 16 e 29% de Fe, muito provavelmente por lixiviação da

Tabela II Caracterização dos materiais secos da Série A por FRX.

Amostra	Teores (%)			
	α - Al_2O_3	α - Fe_2O_3	X _v (%Fe total resultante)	Δm^*
AA	56,6±2,8	4,3±0,2	0,9±0,1	39,1±0,4
AB	53,6±2,7	8,3±0,4	1,7±0,1	38,1±0,4
AC	50,4±2,5	11,2±0,6	2,3±0,1	38,4±0,4

* Δm : perda de massa ao fogo.

fase $\text{Fe}(\text{OH})_2 \equiv \text{FeO} \cdot \text{H}_2\text{O}$ [51] durante as etapas de lavagem. As amostras desta série apresentam uma perda de massa por ignição (Δm) aproximadamente constante de cerca de 39%.

Na Série B, com o aumento do teor de Fe, as fases de Fe passam a predominar (Tabela III), estando a magnetita inquestionavelmente identificada por DRX, mesmo apresentando baixíssimo grau de cristalinidade, como pode ser observado nos difratogramas mostrados na Figura 4. A presença de somente traços de fases salinas mostra a eficiência da lavagem empregada, mesmo quando efetuada apenas com álcool etílico absoluto, como na amostra BE.

Tabela III Fases identificadas nas amostras da Série B, após secagem a 80 °C.

Amostra	X _v (%Fe total)	Fases identificadas*
BA	2,5	$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}(\text{p})$; $\beta\text{-Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}(\text{t})$; e $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4(\text{t})$
BB	5,2	$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}(\text{p})$
BC	8,1	$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}(\text{p})$
BD	16,6	$\text{Fe}_3\text{O}_4(\text{p})$, $\text{FeAl}_2\text{O}_4(\text{t})$, $\gamma\text{-FeOOH}(\text{t})$; $\alpha\text{-FeOOH}(\text{t})$ e $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4(\text{t})$
BE	16,3	$\text{Fe}_3\text{O}_4(\text{p})$ e $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4(\text{t})$

* p: predominante, >30%; m: maior, 10-30%; me: menor, 3-10% ; e t: traços, <3%

Na Série C, a análise por DRX mostra a presença predominante de sais complexos (sulfatos) contendo amônio, nitrato, Fe e/ou Al, sem nenhuma presença detectável das fases óxidas de Fe, como pode ser visto na Tabela IV e na Figura 5. A presença desses sais confirma a importância do procedimento de lavagem na eliminação dos íons NH_4^+ , NO_3^- e SO_4^{2-} . Um problema adicional é que esses sais apresentam comportamento higroscópico, não podendo as amostras ficarem expostas à umidade ambiente. A presença intencional desses sais objetivou gerar uma porosidade grosseira ao serem decompostos e eliminados da estrutura do sistema Fe- Al_2O_3 , durante a calcinação. Esta porosidade inibiu o crescimento das fases precursoras de Fe metálico, basicamente as fases $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ e Fe_3O_4 bem como favoreceu a difusão de hi-

Tabela IV Fases identificadas no material seco da Série C.

Amostra	X _v (%Fe total)	Fases identificadas*
CA	23,4	$(\text{NH}_4)_5(\text{NO}_3)_3\text{SO}_4(\text{p})$; $\text{NH}_4\text{NO}_3(\text{m})$; $\text{NH}_4(\text{NO}_3)_2\text{SO}_4(\text{m})$
CB	30,3	$(\text{NH}_4)_5(\text{NO}_3)_3\text{SO}_4(\text{p})$; $\text{NH}_4\text{NO}_3(\text{m})$; $\text{NH}_4(\text{NO}_3)_2\text{SO}_4(\text{m})$
CC	39,6	$(\text{NH}_4)_4(\text{NO}_3)_2\text{SO}_4(\text{p})$; $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4(\text{m})$; $\text{NH}_4\text{NO}_3(\text{me})$; $\text{NH}_4\text{Fe}(\text{SO}_4)_2(\text{t})$
CD	51,3	$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4(\text{p})$; $(\text{NH}_4)_4(\text{NO}_3)_2\text{SO}_4(\text{m})$; $\text{NH}_4\text{NO}_3(\text{m})$; $(\text{NH}_4)_5(\text{NO}_3)_3\text{SO}_4(\text{m})$; e $\text{Fe}_3\text{O}_4(\text{t})$
CE	61,6	$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4(\text{p})$; $(\text{NH}_4)_4(\text{NO}_3)_2\text{SO}_4(\text{m})$

* p: predominante, >30%; m: maior, 10-30%; me: menor, 3-10% ; e t: traços, <3%

Fe-Al₂O₃ Série B: Após secagem a 80 ° C.

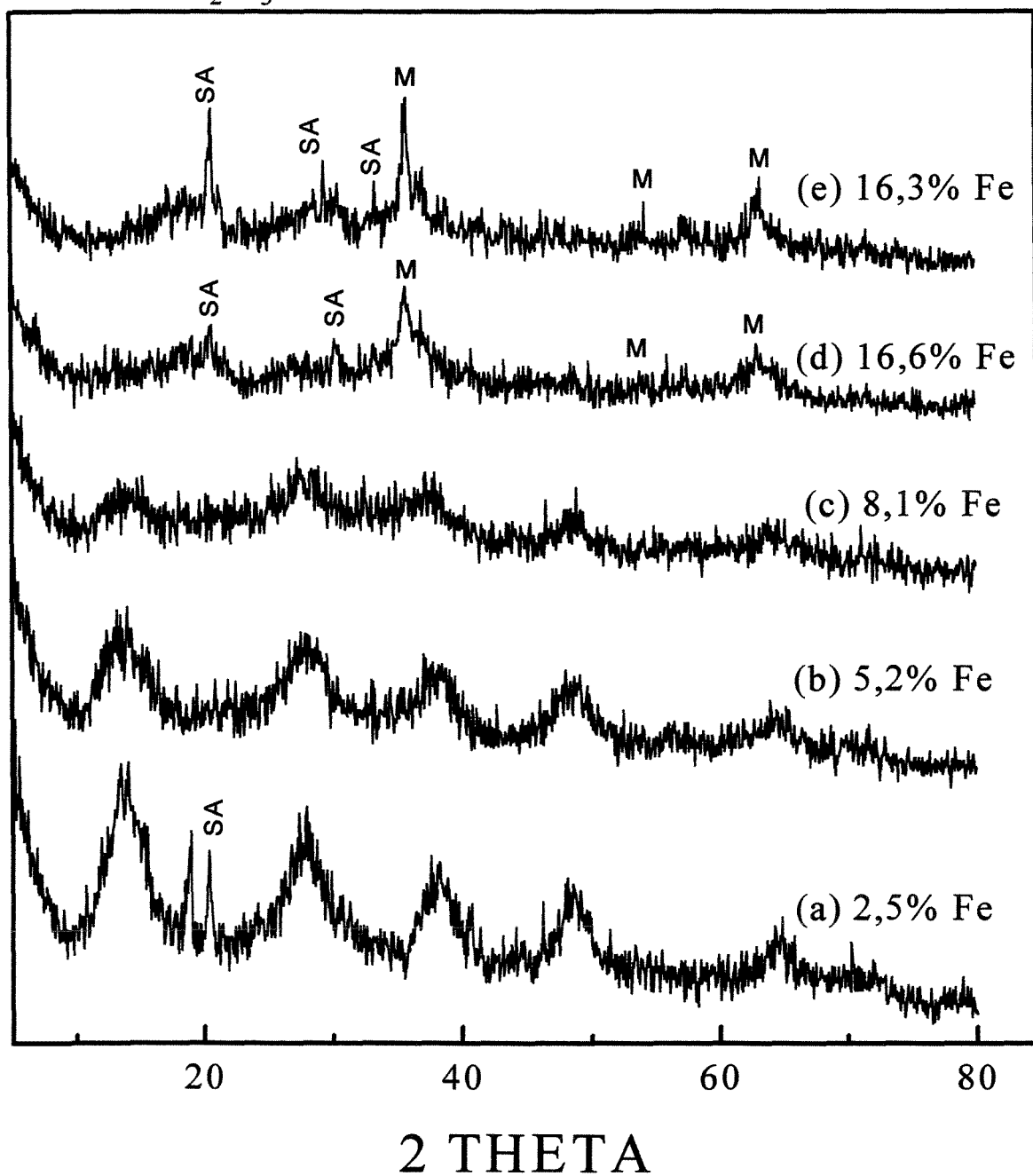


Figura 4 Difrátogramas das amostras secas da Série B: (a) BA; (b) BB; (c) BC; (d) BD e (e) BE. SA = (NH₄)₂SO₄ e M = magnetita.

Fe-Al₂O₃ Série C: Após secagem a 80 °C.

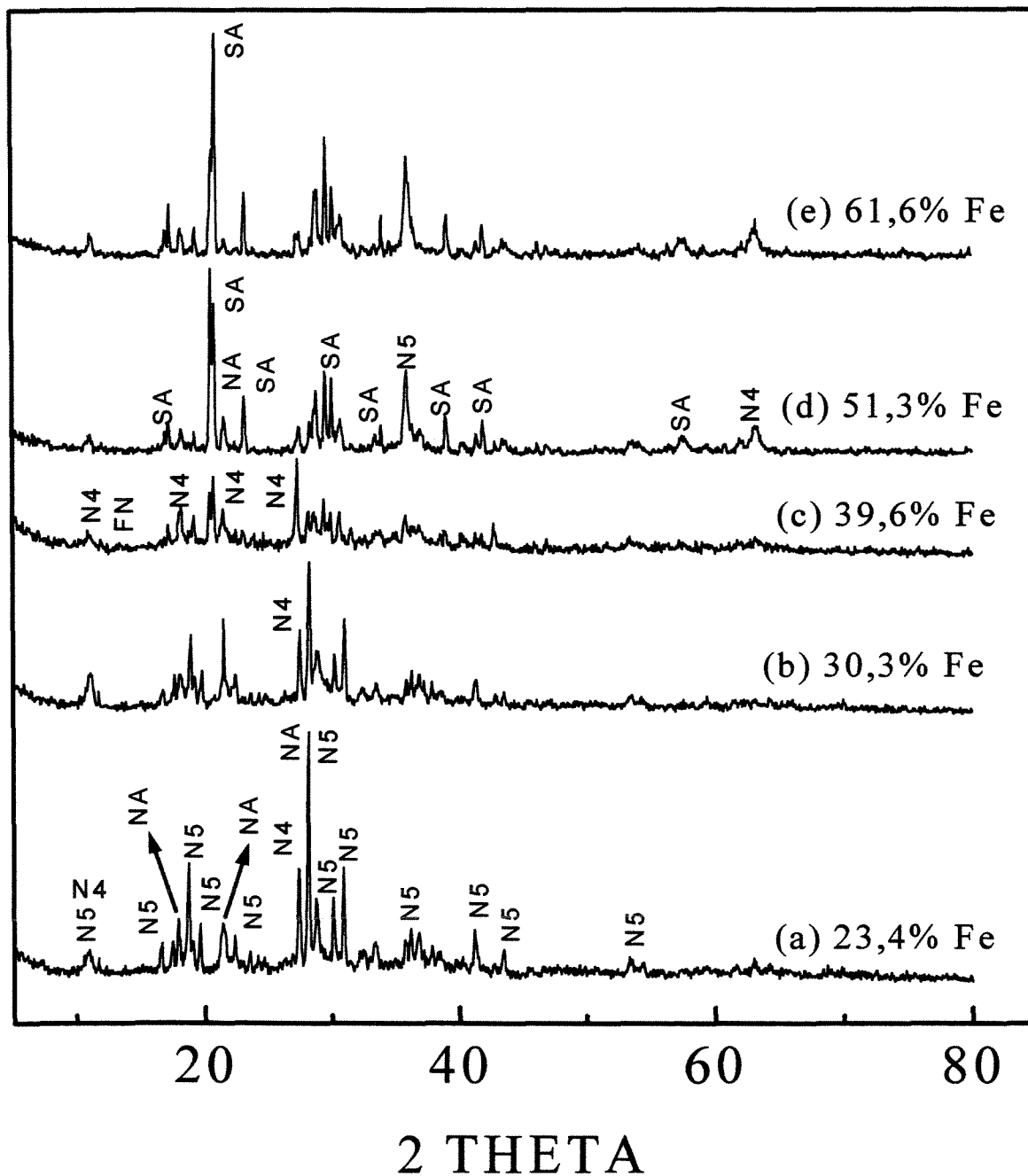


Figura 5 Difrátogramas das amostras secas da Série C: (a) CA, (b) CB, (c) CC, (d) CD e (e) CE. N4 = (NH₄)₄(NO₃)₂SO₄, N5 = (NH₄)₅(NO₃)₃SO₄, NA = NH₄NO₃, SA = (NH₄)₂SO₄ e FN = NH₄Fe(SO₄)₂.

drogênio o que, conseqüentemente, aumentou a taxa de conversão destes óxidos de Fe para Fe, como ficará evidenciado mais adiante.

Espectroscopia Mössbauer das amostras secas

Outras fases de Fe (incluindo as fases de baixíssima cristalinidade) foram identificadas com auxílio da espectroscopia Mössbauer, conforme discutido abaixo.

Para as amostras das Séries A, B e C após secagem, os resultados da espectroscopia Mössbauer a 300 K mostram que as fases de Fe presentes no sistema Fe-Al₂O₃ apresentam relaxação magnética. Em tais sistemas, os campos magnéticos hiperfinos das nanopartículas dessas fases têm seus valores drasticamente reduzidos pelo efeito da agitação térmica [52-53]. Isto leva a um colapso dos sextetos característicos das fases magnéticas de Fe em dubletos.

A relaxação magnética mostrou ser um complicador no ajuste matemático dos espectros com fases de Fe pouco cristalinas, mas inquestionavelmente confirmadas por outra técnica, por exemplo DRX, mesmo quando as medidas Mössbauer foram realizadas em temperaturas tão baixas quanto 4,2 K. Diante disto, o ajuste desses espectros foi feito pelo uso de duas distribuições de campo magnético hiperfino (B_{hf}) [52-54], como mostram as Figuras 6 a 8 para as amostras da Série A, B e C, respectivamente. O ajuste dos espectros resultou na determinação:

- de uma fase bem definida (dubleto, cor magenta);
- de uma mistura de fases óxidas (linha azul e área azul, 10 a 55 T); e
- de átomos de Fe diluídos na matriz de alumina, Fe em Al₂O₃, (linha verde e área verde, até 10 T).

Em cada uma dessas três figuras referidas, o subespectro representado por um dubleto, com desvio isomérico variando entre 0,70 e 0,80 mm/s e desdobramento quadrupolar variando entre - 0,14 e - 0,20 mm/s é atribuído às nanopartículas de magnetita [65, 66]. MØRUP e TØPSOE [65] mostram que nanopartículas de Fe₃O₄ de dimensões compatíveis com aquelas deste trabalho, porém, não aprisionadas numa matriz, apresentam valores de desvio isomérico menores (desvio isomérico igual a 0,12 mm/s e 0,61 mm/s, respectivamente sítios A e B) do que aqueles característicos de tal fase bem cristalizada (desvio isomérico igual a 0,30 mm/s e 0,66 mm/s, respectivamente sítios A e B). O desvio isomérico aqui encontrado para as nanopartículas de magnetita é comparável, também, ao valor médio apresentado por esta fase abaixo da temperatura de Verwey, 119 K, [66], onde ocorre uma transição estrutural, passa de cúbica para ortorrômbica. Nessas

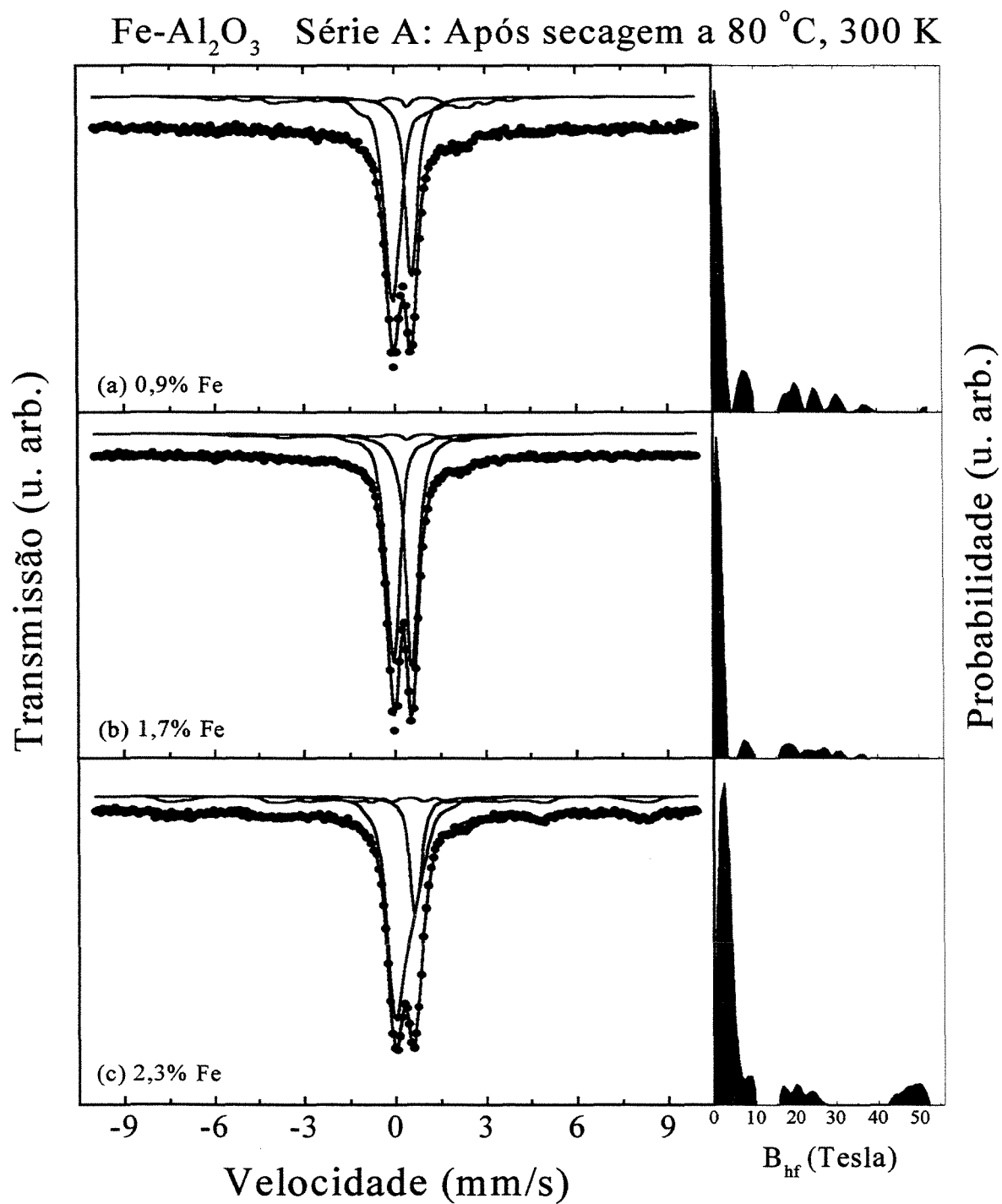


Figura 6 Espectros Mössbauer a 300 K do material seco da Série A com frações volumétricas crescentes de Fe total, amostras: (a) AA; (b) AB; e (c) AC.

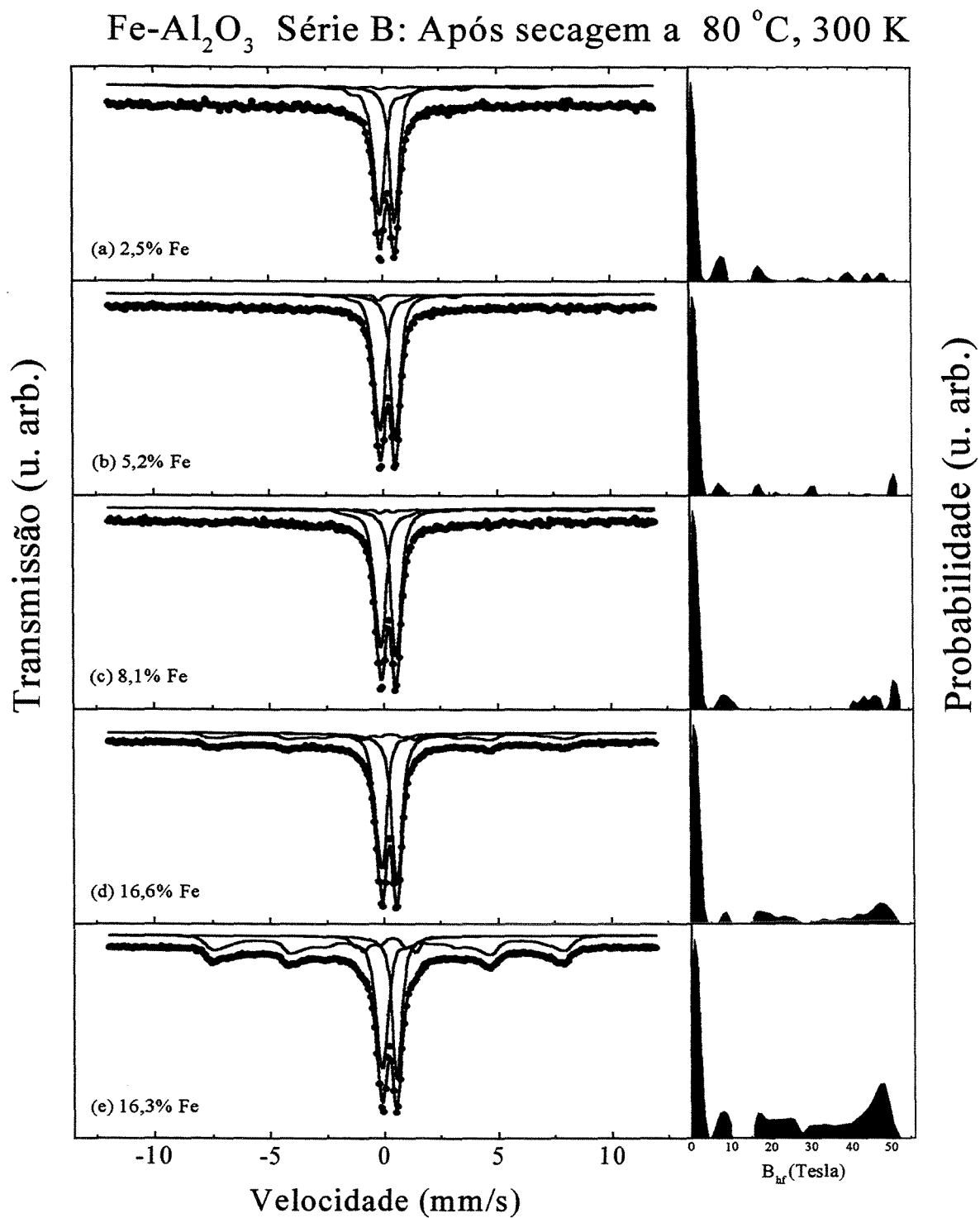


Figura 7 Espectros Mössbauer do material seco da Série B com frações volumétricas crescentes de Fe total, amostras: (a) BA; (b) BB; (c) BC; (d) BD; e (e) BE.

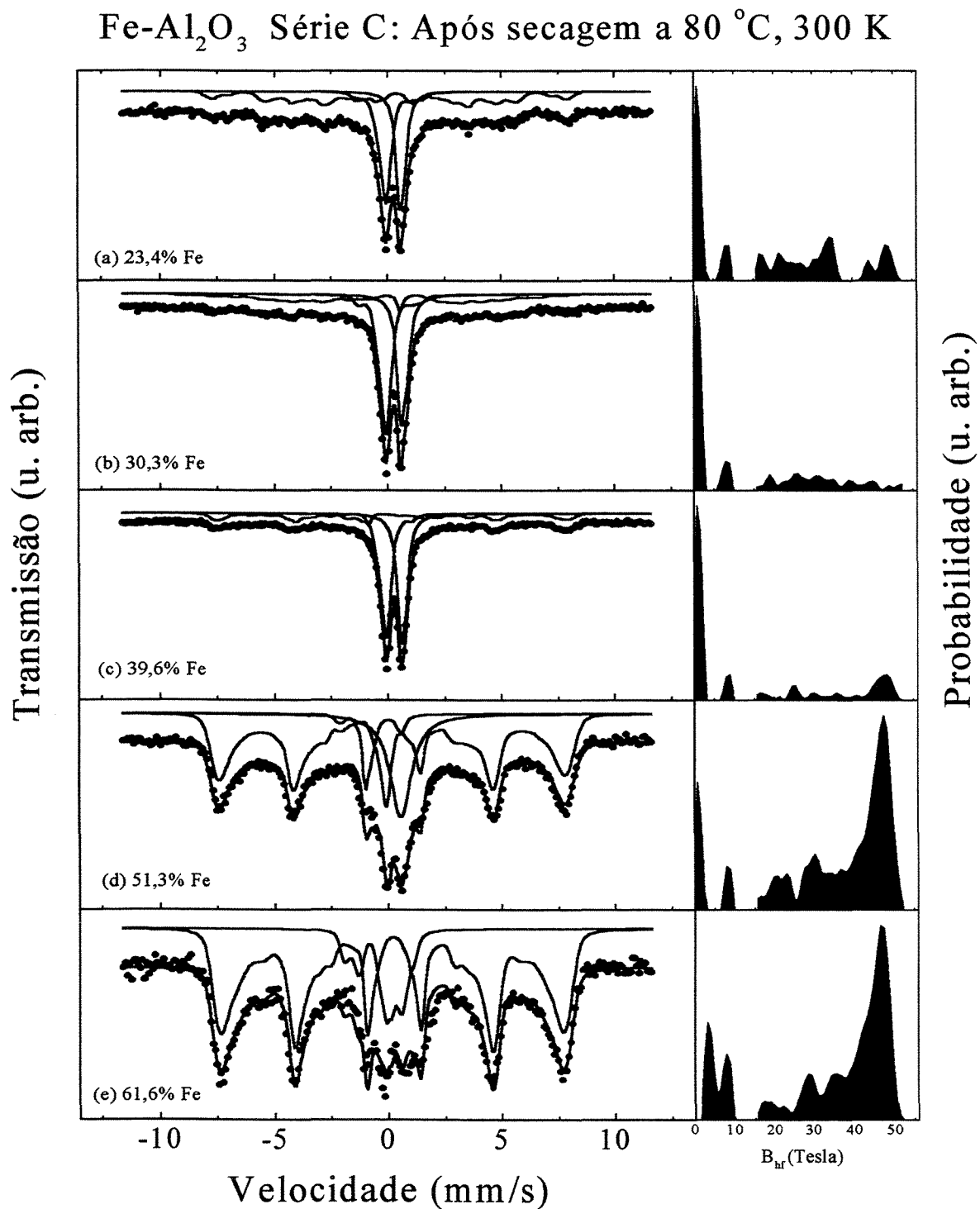


Figura 8 Espectros Mössbauer do material seco da Série C com frações volumétricas crescentes de Fe total, amostras: (a) CA; (b) CB; (c) CC; (d) CD; e (e) CE.

condições, o espectro Mössbauer dessa fase de Fe é caracterizado por um desvio isomérico médio igual a 0,73 mm/s [66]. Em nossas amostras, as nanopartículas de Fe_3O_4 , firmemente ligadas à matriz de alumina, estão similarmente afetadas pela matriz de Al_2O_3 , o que justificaria os valores de desvio isomérico encontrados.

As distribuições de campo magnético hiperfino mostradas na Figura 6 decorrem das diferentes fases de Fe presentes nas amostras secas. A faixa de baixo campo hiperfino, 0 a 10 Tesla (área verde) corresponde a valores de desdobramento quadrupolar menores ou iguais a 1 mm/s (implicando valores de campo hiperfino de até 3,3 Tesla), valores estes típicos de compostos contendo o íon Fe^{3+} . Os valores em torno de 2 mm/s (implicando valores de campo hiperfino de 3,3 a 6,6 Tesla), são típicos para fases contendo o íon Fe^{2+} [53]. Esses íons de Fe estariam ocupando, respectivamente, posições substitucionais (Fe^{3+} substituindo Al^{3+}) e intersticiais (Fe^{2+}) na rede da matriz alumina, tendo, portanto, comportamento paramagnético. A faixa de alto campo hiperfino, 10 a 55 Tesla (área azul), engloba diferentes óxidos de Fe (Fe_3O_4 , γ - e α - Fe_2O_3) com partículas de maior tamanho e comportamento mudando de superparamagnético para ferrimagnético (Fe_3O_4 e γ - Fe_2O_3) e antiferromagnético (α - Fe_2O_3). Na Tabela V mostra-se as áreas espectrais dos diferentes subespectros da Série A, como já citados. Deve ser notado que o colapso do campo hiperfino total das partículas de óxidos de Fe extremamente pequenas resulta, à temperatura ambiente, na superposição de espectros na região de baixos campos magnéticos hiperfinos, dificultando a quantificação dos mesmos. Tal superposição só é resolvida a baixa temperatura, como será demonstrado adiante com uma medida de uma amostra seca (amostra CD).

Tabela V Parâmetros Mössbauer a 300 K das amostras secas da Série A

Amostra	Parâmetros Hiperfinos				Fases	Área espectral
	B_{hf} (Tesla)	δ (mm/s)	Δ (mm/s)	Γ (mm/s)		
AA	-	0,70±0,01	-0,16±0,01	0,38±0,01	Fe_3O_4	33
	0 a 10	-	-	-	Fe em Al_2O_3	49
	10 a 53	-	-	-	Óxidos de Fe	18
AB	-	0,68±0,01	-0,14±0,01	0,43±0,01	Fe_3O_4	49
	0 a 10,35	-	-	-	Fe em Al_2O_3	48
	10,53 a 53	-	-	-	Óxidos de Fe	3
AC	-	0,78±0,01	-0,19±0,01	0,34±0,01	Fe_3O_4	18
	0 a 10	-	-	-	Fe em Al_2O_3	66
	10 a 53	-	-	-	Óxidos de Fe	16

Na Tabela VI e Figura 7 mostra-se o resultado da análise Mössbauer, a 300 K, para as amostras da Série B. À medida que o teor de Fe aumenta, o único subespectro bem definido con-

tinua sendo o dubleto referente a Fe_3O_4 superparamagnético. Observa-se, nesta série, uma tendência de diminuição da área espectral de Fe em Al_2O_3 e crescimento da área espectral de óxidos de Fe, ficando evidente tanto o crescimento das partículas precursoras de $\alpha\text{-Fe}$ (Fe_3O_4 , $\alpha\text{-e}$ /ou $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$), como a saturação do teor de Fe em Al_2O_3 .

Tabela VI Parâmetros Mössbauer a 300 K das amostras secas da Série B.

Amostra	Parâmetros Hiperfinos				Fases	Área espectral (%)
	B_{hf} (Tesla)	δ (mm/s)	Δ (mm/s)	Γ (mm/s)		
BA	-	$0,71 \pm 0,01$	$-0,18 \pm 0,01$	$0,39 \pm 0,01$	Fe_3O_4	44
	0 a 10,35	-	-	-	Fe em Al_2O_3	49
	10,53 a 53	-	-	-	Óxidos de Fe	7
BB	-	$0,73 \pm 0,01$	$-0,17 \pm 0,01$	$0,37 \pm 0,01$	Fe_3O_4	44
	0 a 10,35	-	-	-	Fe em Al_2O_3	46
	10,53 a 53	-	-	-	Óxidos de Fe	10
BC	-	$0,72 \pm 0,01$	$-0,19 \pm 0,01$	$0,44 \pm 0,01$	Fe_3O_4	46
	0 a 10,35	-	-	-	Fe em Al_2O_3	45
	10,53 a 53	-	-	-	Óxidos de Fe	9
BD	-	$0,72 \pm 0,01$	$-0,20 \pm 0,01$	$0,44 \pm 0,01$	Fe_3O_4	41
	0 a 10,35	-	-	-	Fe em Al_2O_3	38
	10,53 a 53	-	-	-	Óxidos de Fe	21
BE	-	$0,72 \pm 0,01$	$-0,20 \pm 0,01$	$0,38 \pm 0,01$	Fe_3O_4	26
	0 a 10,35	-	-	-	Fe em Al_2O_3	31
	10,53 a 53	-	-	-	Óxidos de Fe	43

A Figura 8 apresenta os espectros Mössbauer, a 300 K, para as amostras da Série C, sendo que o resultado do ajuste de tais espectros é apresentado na Tabela VII. Deve-se observar o grande aumento da fração de óxidos de Fe com campos hiperfinos razoavelmente resolvidos (>20 T), devido ao crescimento das partículas das fases presentes. Conseqüentemente, a área dos subespectros referentes a Fe^{3+} e Fe^{2+} em Al_2O_3 , mostra a tendência de diminuir, devido à menor superposição de sinais, como já observado também na Série B.

A Figura 9b ilustra, com a amostra CD, a remoção da relaxação superparamagnética a 20 K, com a resolução dos espectros referentes aos óxidos de Fe. Com isto, como se pode ver na Tabela VII, para a amostra CD, a área espectral referente a Fe em Al_2O_3 cai sensivelmente ($\sim 7\%$). A área espectral da fase bem definida (41%) agora está representada por um sexteto, cujos parâmetros hiperfinos se ajustam bem aos valores esperados para a fase $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ a esta temperatura de medida. A fração de área espectral da magnetita que à temperatura ambiente era ajustada por um dubleto, passa, a 20 K, a aumentar o teor das fases óxidas (52%).

Tabela VII Parâmetros Mössbauer a 300 K das amostras secas da Série C

Amostra	Parâmetros Hiperfinos				Fases	Área (%)
	B _{hf} (Tesla)	δ (mm/s)	Δ (mm/s)	Γ (mm/s)		
CA	-	0,73±0,01	-0,20±0,01	0,36±0,01	Fe ₃ O ₄	30
	0 a 10	-	-	-	Fe em Al ₂ O ₃	35
	10 a 53	-	-	-	Óxidos de Fe	35
CB	-	0,79±0,01	-0,27±0,01	0,38±0,01	Fe ₃ O ₄	31
	0 a 10	-	-	-	Fe em Al ₂ O ₃	37
	10 a 53	-	-	-	Óxidos de Fe	32
CC	-	0,76±0,01	-0,20±0,01	0,39±0,01	Fe ₃ O ₄	41
	0 a 10	-	-	-	Fe em Al ₂ O ₃	43
	10 a 53	-	-	-	Óxidos de Fe	17
CD a 20 K	-	0,66±0,01	0,00±0,00	1,08±0,01	Fe ₃ O ₄	20
	0 a 10	-	-	-	Fe em Al ₂ O ₃	10
	10 a 53	-	-	-	Óxidos de Fe	69
	52,2	0,48±0,01	0,27±0,01	0,65±0,01	α-Fe ₂ O ₃	41
	0 a 10	-	-	-	Fe em Al ₂ O ₃	7
	10 a 53	-	-	-	Óxidos de Fe	52
CE	-	-	-	-	-	-
	0 a 10	-	-	-	Fe em Al ₂ O ₃	19
	10 a 53	-	-	-	Óxidos de Fe	81

MATERIAL CALCINADO

Na Série A, somente a amostra de maior teor de Fe, amostra AC, foi submetida a tratamento térmico de calcinação, em temperaturas variando de 100 °C a 1200 °C, o que resultou em doze (12) amostras, identificadas por AC1 a AC12. Em consequência dos resultados da Série A, como descrito à frente, à Série B foi aplicada uma única temperatura de calcinação, 800 °C. Este tratamento resultou em cinco amostras, identificadas por BAC, BBC, BCC, BDC e BEC. Na Série C foram usadas três (3) temperaturas de calcinação, 300 °C, 600 °C e 800 °C, tratamento que resultou em quinze (15) amostras, identificadas por CA3, CB3, CC3, CD3 e CE3 (300 °C); CA6, CB6, CC6, CD6 e CE6 (600 °C); e CA8, CB8, CC8, CD8 e CE8 (800 °C).

As amostras calcinadas da Série A foram caracterizadas apenas por DRX. As amostras da Série B foram caracterizadas por DRX, Espectroscopia de Absorção Atômica (EAA) e BET. As amostras da Série C foram caracterizadas por DRX, BET, Análise Termogravimétrica/Análise Termodiferencial (TG/DTA), Espectroscopia Mössbauer (MOS) e EAA.

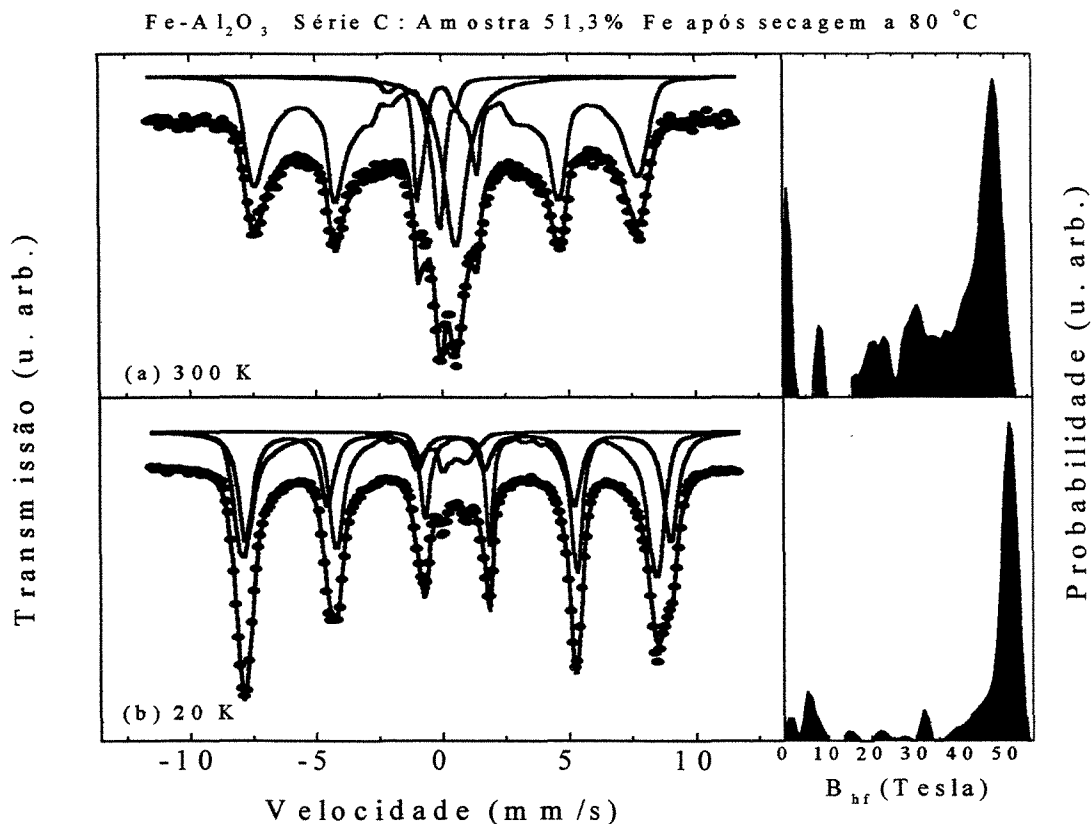


Figura 9 Espectros Mössbauer do material seco da Série C, amostra CD, com fração volumétrica de Fe total de 51,3%: (a) a 300 K e (b) a 20 K.

Difratometria de raios x das amostras calcinadas

Na Série A, como mostra a Tabela VIII, o aumento da temperatura de calcinação privilegia a transformação das fases intermediárias da alumina para a fase estável α -Al₂O₃, sem haver formação da fase FeAl₂O₄, uma fase possível para o sistema Fe-Al₂O₃ [22, 33]. Até a temperatura de calcinação de 800 °C predominam fases intermediárias de alumina com baixíssimo grau de cristalinidade. A partir dessa temperatura, cresce a cristalização da fase α -Al₂O₃. Nota-se, também, uma transformação crescente das fases hidratadas de ferro para a fase estável α -Fe₂O₃ (hematita). O grau de cristalização desta fase, no entanto, continua muito baixo, justificando sua detecção a nível de traço.

Na Série B, a calcinação das amostras a 800 °C resulta, essencialmente, na obtenção da hematita (α -Fe₂O₃) e da fase estável de alumina, α -Al₂O₃, como determinado por DRX, cujos

resultados são mostrados na Tabela IX e na Figura 10. Em tais amostras, a presença de α - Al_2O_3 sugere um forte efeito de densificação da matriz de alumina a 800 °C, crescente com o aumento do teor de Fe. Isto porque as nanopartículas de α - Fe_2O_3 presentes na matriz de α - Al_2O_3 atuam como sementes isoestruturais, onde são nucleadas várias alterações estruturais na matriz de alumina, que levam as nanopartículas desta matriz a sinterizarem mais facilmente. Semeamento isoestrutural é um dos artifícios para aumentar a sinterabilidade de pós cerâmicos. As alterações estruturais referidas são [49-50, 67]:

Tabela VIII Evolução das fases cristalinas nas amostras calcinadas AC1-AC12 da Série A.

Amostras	T _{Calc.} (°C)	Fases presentes*
AC1	100	α - $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}^{**}(\text{p})$; β - $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}(\text{p})$; α - $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}(\text{t})$
AC2	200	α - $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}^{**}(\text{p})$; nova β - $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}(\text{m})$; α - $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}(\text{t})$; α - $\text{FeOOH}^{***}(\text{t})$
AC3	300	γ/η - Al_2O_3 (p)
AC4	400	γ/η - Al_2O_3 (p); α - Fe_2O_3 (t)
AC5	500	γ/η - Al_2O_3 (p); α - Fe_2O_3 (t)
AC6	600	γ/η - Al_2O_3 (p); α - Fe_2O_3 (t)
AC7	700	γ/η - Al_2O_3 (p); α - Fe_2O_3 (t)
AC8	800	γ/η - Al_2O_3 (p); α - $\text{Al}_2\text{O}_3(\text{me})$; α - Fe_2O_3 (t)
AC9	900	α - Al_2O_3 (p); δ/θ - Al_2O_3 (me); α - Fe_2O_3 (t)
AC10	1000	α - Al_2O_3 (p); δ/θ - Al_2O_3 (t); α - Fe_2O_3 (t)
AC11	1100	α - Al_2O_3 (p); α - Fe_2O_3 (t)
AC12	1200	α - Al_2O_3 (p); α - Fe_2O_3 (t)

*p: predominante, >30 %; m: maior, 10-30 %; me: menor, 3-10 %; t: traços, <3 %

Gibbsita; *Goethita;

Tabela IX Caracterizações nas amostras calcinadas da Série B.

Amostras	Análise DRX			Análise EAA		Análise BET
	Fases*	Diâmetro médio (nm)		%Al ₂ O ₃ - %Fe	X _V (%)	S _g (m ² /g)
		α-Fe ₂ O ₃	α-Al ₂ O ₃			
BAC	η/γ-Al ₂ O ₃ (p); α-Fe ₂ O ₃ (me)	-	-	91,7-8,3	2,5±0,1	201±10
BBC	α-Fe ₂ O ₃ (p); α-Al ₂ O ₃ (me); η/γ-Al ₂ O ₃ (me)	89	41	83,5-16,5	5,2±0,1	130±7
BCC	α-Fe ₂ O ₃ (p); α-Al ₂ O ₃ (me); θ-Al ₂ O ₃ (me)	56	54	75,8-24,2	8,1±0,2	101±5
BDC	α-Fe ₂ O ₃ (p); α-Al ₂ O ₃ (me)	66	96	58,2-41,8	16,6±0,4	72±4
BEC	α-Fe ₂ O ₃ (p); α-Al ₂ O ₃ (me)	66	55	58,7-41,3	16,3±0,4	38±2

* p: predominante, >30%; m: maior, 10-30%; me: menor, 3-10% ; e t: traços, <3%

Fe-Al₂O₃ Série B: Após calcinação a 800 °C

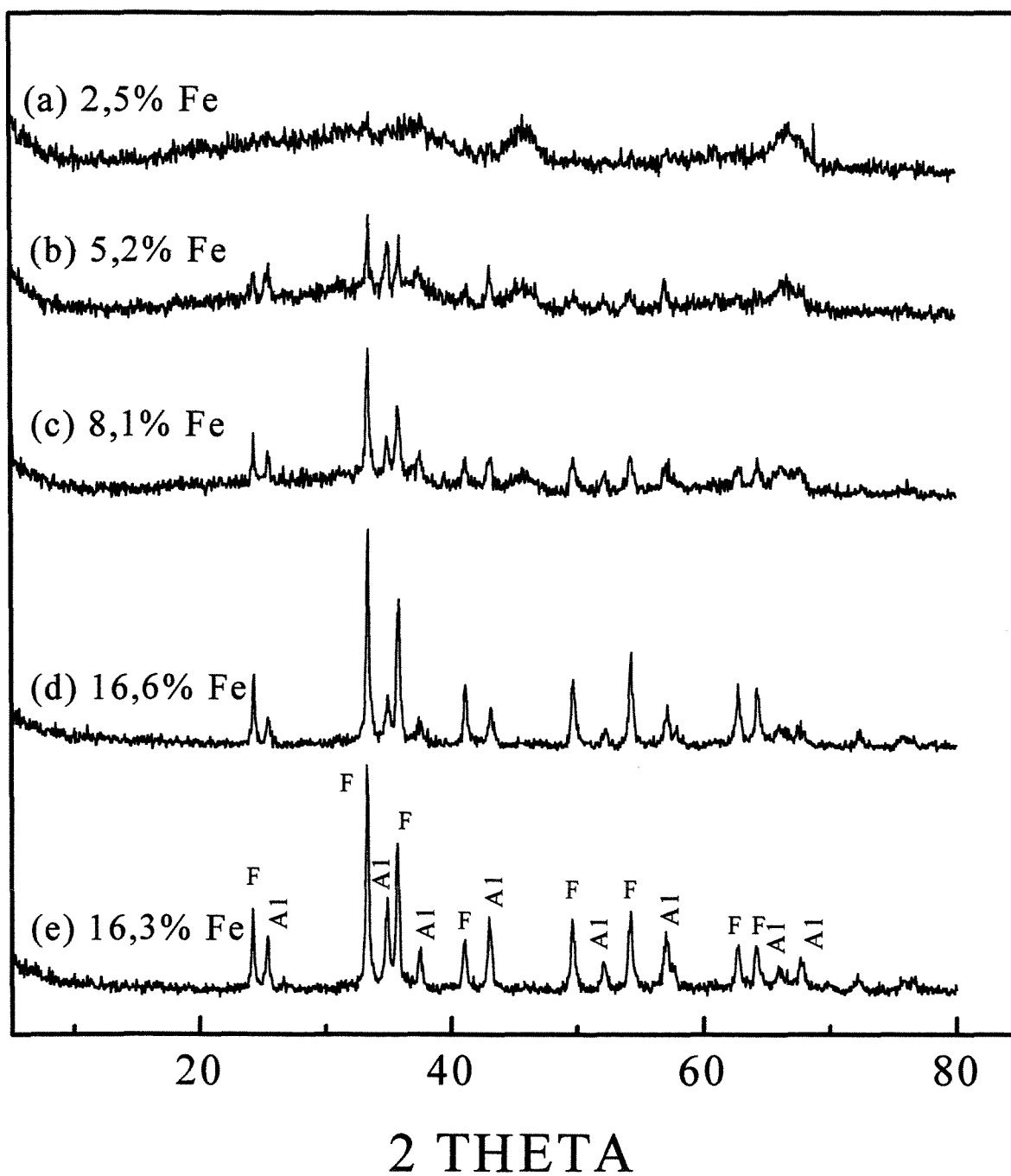


Figura 10 Difrátogramas das amostras calcinadas da Série B: (a) BAC; (b) BBC; (c) BCC; (d) BDC; e (e) BEC, onde F = α -Fe₂O₃ e Al = α -Al₂O₃.

- a temperatura de transformação de fases da alumina na direção da fase estável $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ é abaixada significativamente;
- a estrutura de poros da matriz alumina muda de uma estrutura de poros labiríntica ou vermicular para uma estrutura de poros pequenos e localizados nos pontos tríplexes dos grãos de alumina; e
- o tamanho médio das partículas de alumina é reduzido.

Essas três mudanças estruturais referidas fazem parte dos aspectos-chaves procurados neste trabalho, entre eles:

- ter como fase não magnética a fase estável $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, para não propiciar nenhuma reação de oxidação das nanopartículas de $\alpha\text{-Fe}$ devido a transformações de fases remanescentes da alumina;
- favorecer a migração da porosidade da matriz de alumina para os pontos tríplexes dos grãos de alumina, de modo a contribuir para o isolamento das partículas de $\alpha\text{-Fe}$, inibindo o seu crescimento por sinterização; e
- diminuir o tamanho do grão de $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ de modo a resultar no espaçamento ideal entre as partículas de $\alpha\text{-Fe}$, favorecendo a maximização da propriedade de magneto-transporte, a magnetoresistência, como será avaliado oportunamente neste trabalho.

Sistemas similares ao investigado aqui, $\text{Fe-Al}_2\text{O}_3$, reportados por YEH e SACHS [49] e SUWA e ROY [50], apresentam completa densificação da matriz alumina a 1150 °C, significando completa eliminação da porosidade, o que leva a limitar, neste trabalho, a temperatura de calcinação a temperaturas muito mais baixas que 1150 °C, particularmente nos mais elevados teores de Fe.

A ordem de grandeza do tamanho médio de partícula de $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ e $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, como determinada por DRX, guarda razoável semelhança, talvez pelo caráter isoestrutural destas duas fases. O valor médio de 66 nm determinado para $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ é significativamente maior que o valor esperado para as fases precursoras de $\alpha\text{-Fe}$ (aproximadamente 20 nm), sugerindo a inadequação da temperatura de calcinação usada nesta série de amostras e/ou do tipo de porosidade existente antes da calcinação. De fato, os valores decrescentes de superfície específica, S_g , com o aumento do teor de Fe (Tabela IX), atestam a reestruturação dos poros ultrafinos destas amostras em poros

de tamanho médio maior, numa clara indicação de que o sistema está sofrendo sinterização, levando à reestruturação das partículas de $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ e de $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$. Nesta reestruturação, as partículas de Fe tendem a crescer e as de alumina tendem a diminuir. Logo, é fundamental evitar o colapso da estrutura de poros no material seco e/ou induzir a formação de uma porosidade grosseira apropriada, por exemplo, através da incorporação de formadores de poros grandes no material durante a síntese, formadores estes do tipo álcool de cadeia carbônica longa, fuligem com partículas nanométricas ou mesmo a preservação dos ligantes dos sais de Al e Fe.

Na Série C, foi feita uma indução de uma porosidade grosseira como acima discutido. Foi incorporada uma etapa de destilação de uma mistura azeotrópica no processamento da estrutura gel, preservando os ligantes dos sais de Al e Fe, como será explicitado mais adiante.

Para a Série B, os resultados da análise EAA (Tabela IX) demonstram que a mudança do procedimento de lavagem em relação à Série A foi eficiente na preservação dos teores de Fe, permitindo obter teores projetados para a fração volumétrica de Fe.

Para a Série C, onde as amostras foram calcinadas a 300 °C, 600 °C e a 800 °C, os resultados da análise DRX são mostrados na Tabela X e Figuras 11, 12 e 13. Tais resultados revelam a presença predominante de sulfatos contendo Fe ou Al nas amostras calcinadas a 300 °C e a 600 °C (onde igualmente predomina a fase $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$). Já na temperatura de 800 °C predomina a fase $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, com traços das fases FeAl_2O_4 e Fe_{1-x}S .

Tabela X Resultados da análise DRX dos materiais calcinados da Série C.

Amostras	T(°C)	X _v (%)	Fases identificadas*	Diâmetro médio de $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (nm)
CA3	300	23,4	$\text{NH}_4\text{Al}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}(\text{p})$; $\text{NH}_4\text{Fe}(\text{SO}_4)_2(\text{me})$; $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3(\text{t})$	-
CA6	600		$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3(\text{p})$, $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 17\text{H}_2\text{O}(\text{me})$	$28,3 \pm 1,4$
CA8	800		$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3(\text{p})$, $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3(\text{me})$, $\text{FeAl}_2\text{O}_4(\text{t})$	$47,3 \pm 2,4$
CB3	300	30,3	$\text{NH}_4\text{Fe}(\text{SO}_4)_2(\text{p})$, $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3(\text{m})$, $\text{NH}_4\text{Al}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}(\text{me})$	-
CB6	600		$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3(\text{p})$, $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 17\text{H}_2\text{O}(\text{me})$, $\text{Fe}_{14}\text{O}_3(\text{SO}_4)_{18} \cdot 63\text{H}_2\text{O}(\text{t})$	$26,8 \pm 1,3$
CB8	800		$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3(\text{p})$, $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3(\text{me})$, $\text{FeAl}_2\text{O}_4(\text{t})$, $\text{Fe}_{1-x}\text{S}(\text{t})$	$46,1 \pm 2,3$
CC3	300	39,6	$\text{NH}_4\text{Fe}(\text{SO}_4)_2(\text{p})$, $\text{NH}_4\text{Al}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}(\text{me})$, $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3(\text{t})$	-
CC6	600		$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3(\text{p})$, $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 17\text{H}_2\text{O}(\text{m})$, $\text{Fe}_{14}\text{O}_3(\text{SO}_4)_{18} \cdot 63\text{H}_2\text{O}(\text{t})$	$34,5 \pm 1,7$
CC8	800		$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3(\text{p})$, $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3(\text{t})$, $\text{FeAl}_2\text{O}_4(\text{t})$, $\text{Fe}_{1-x}\text{S}(\text{t})$	$59,2 \pm 3,0$
CD3	300	51,3	$\text{Fe}_{14}\text{O}_3(\text{SO}_4)_{18} \cdot 63\text{H}_2\text{O}(\text{p})$, $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3(\text{me})$, $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3(\text{t})$	-
CD6	600		$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3(\text{p})$, $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3(\text{m})$, $\text{Fe}_{14}(\text{SO}_4)_{18} \cdot 63\text{H}_2\text{O}(\text{t})$, $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 17\text{H}_2\text{O}(\text{t})$	$44,7 \pm 2,2$
CD8	800		$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3(\text{p})$, $\text{FeAl}_2\text{O}_4(\text{t})$, $\text{Fe}_{1-x}\text{S}(\text{t})$, $\text{Fe}_3\text{O}_4(\text{t})$	$65,6 \pm 3,3$
CE3	300	61,6	$\text{Fe}_{14}\text{O}_3(\text{SO}_4)_{18} \cdot 63\text{H}_2\text{O}(\text{p})$, $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3(\text{t})$	-
CE6	600		$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3(\text{p})$, $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3(\text{t})$, $\text{Fe}_{14}\text{O}_3(\text{SO}_4)_{18} \cdot 63\text{H}_2\text{O}(\text{t})$, $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 17\text{H}_2\text{O}(\text{t})$	$42,4 \pm 2,1$
CE8	800		$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3(\text{p})$, $\text{FeAl}_2\text{O}_4(\text{t})$	$72,6 \pm 3,6$

*p-predominante (>30%); m-maior (10-30%); me- menor (3-10%); e t-traços (<3%)

Fe-Al₂O₃ Série C: Após calcinação a 300 °C

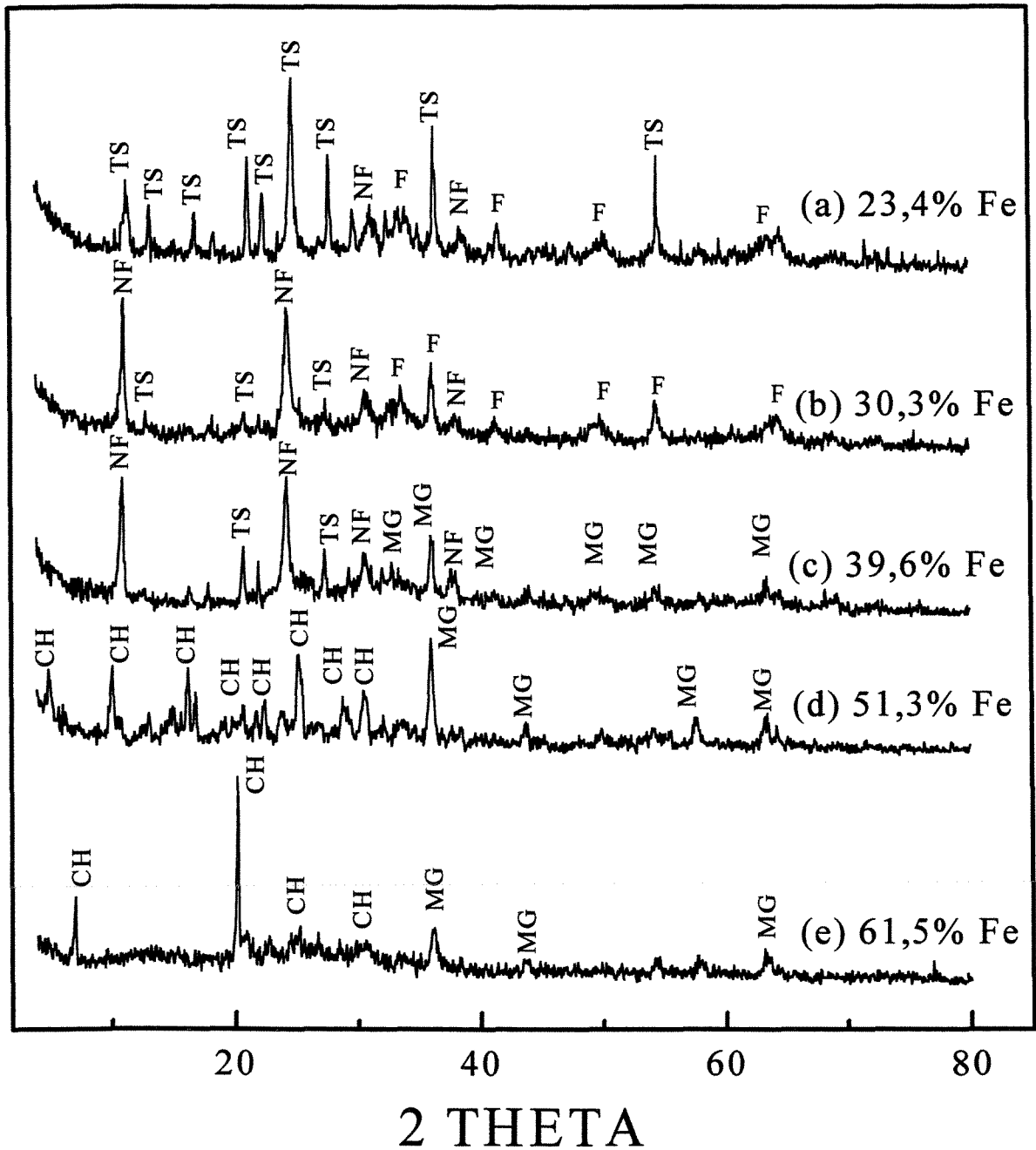


Figura 11 Difratomogramas das amostras calcinadas a 300 °C da Série C: (a) CA3, (b) CB3, (c) CC3 (d) CD3 e (e) CE3. TS= NH₄Al(SO₄)₂·12H₂O, NF = NH₄Fe(SO₄)₂, F = α-Fe₂O₃, MG = γ-Fe₂O₃ e CH = Fe₁₄O₃(SO₄)₁₈·63H₂O.

Fe-Al₂O₃ Série C: Após calcinação a 600 °C

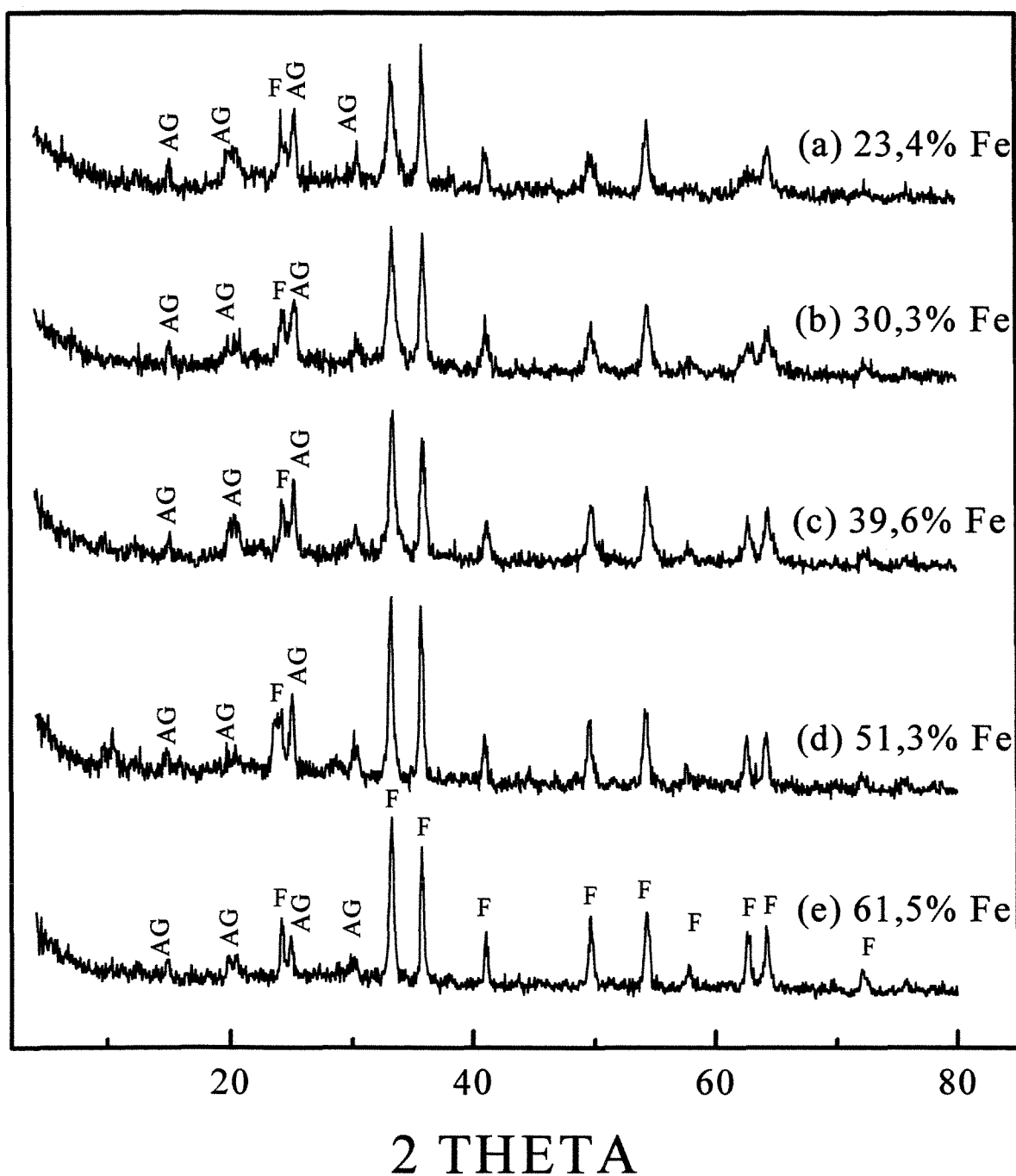


Figura 12 Difrátogramas das amostras calcinadas a 600 °C da Série C: (a) CA6, (b) CB6, (c) CC6, (d) CD6 e (e) CE6. AG = Al₂(SO₄)₃·17H₂O e F = α-Fe₂O₃.

Fe-Al₂O₃ Série C: Após calcinação a 800 °C

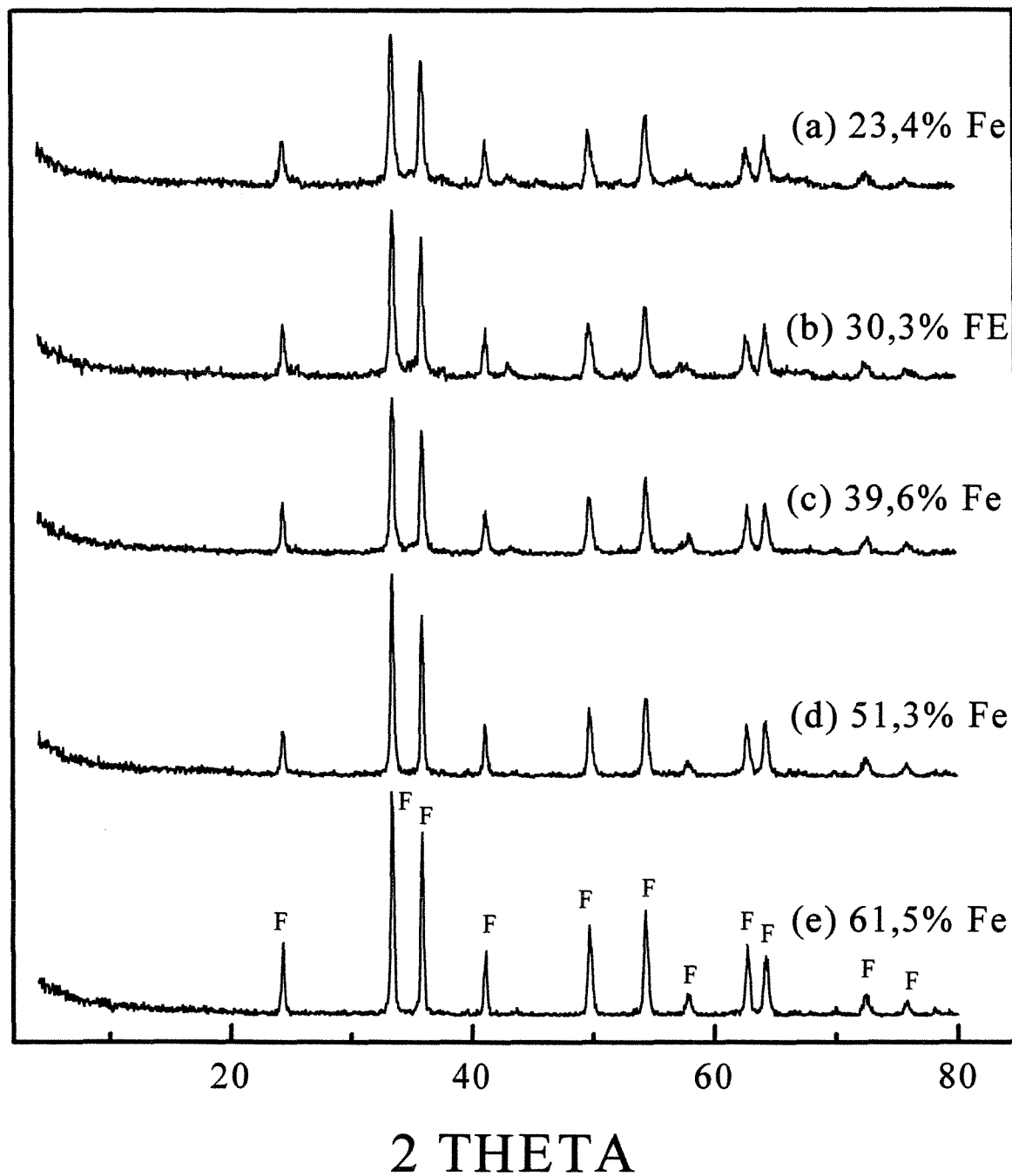


Figura 13 Difratomogramas das amostras calcinadas a 800 °C da Série C: (a) CA8, (b) CB8, (c) CC8, (d) CD8 e (e) CE8. F = α -Fe₂O₃.

Apesar das alterações no processo de síntese, não foi obtido o sucesso esperado de redução significativa do tamanho médio das partículas de Fe, concomitantemente ao aumento da fração volumétrica de Fe em Al_2O_3 , a qual foi obtida nos valores projetados (23% a 62%), conforme pode ser visto na Tabela XI. Assim, deve-se registrar que a atuação dos ligantes dos precursores salinos não foi suficientemente eficiente na indução de uma adequada porosidade grossiera, capaz de inibir a sinterização das partículas de Fe nesta etapa de tratamento térmico. Outros formadores de porosidade grosseira deverão ser pesquisados na continuidade deste trabalho. Nota-se, no entanto, que, em comparação com a Série B, há um aumento menor do diâmetro médio das partículas de $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, crescente com o aumento da concentração de Fe e da temperatura de calcinação. O valor máximo observado desse diâmetro é de 73 nm para as amostras calcinadas a 800 °C.

Tabela XI Teores de Fe total das amostras da Série C previamente calcinadas a 800 °C.

Amostra	Teores determinados		% Al_2O_3 -%Fe	X_v	
	% Al_2O_3	% Fe_2O_3		% Al_2O_3	%Fe
CA8	37,8±0,9	59,7± 1,5	47,5± 1,2-52,5± 1,3	76,6± 1,9	23,4± 0,6
CB8	30,7± 0,8	69,0± 1,7	38,9± 1,0-61,1± 1,5	69,7± 1,7	30,3± 0,8
CC8	22,4± 0,6	76,0± 1,9	29,7± 0,7-70,3± 1,8	60,4± 1,5	39,6± 1,0
CD8	15,0± 0,4	81,9± 2,0	20,8± 0,5-79,2± 2,0	48,7± 1,2	51,3± 1,3
CE8	10,7± 0,3	88,5± 2,2	14,7± 0,4-85,3± 2,1	38,5± 1,0	61,5± 1,5

Análises BET e termogravimétrica das amostras calcinadas da Série C

Em relação à estrutura de poros induzida nas amostras da Série C calcinadas, deve-se ressaltar que os resultados da análise BET (Tabela XII) mostram existir uma estrutura de mesoporos (implica poros com diâmetro médio entre 20 e 500 Å [61-62]), com curvas típicas de adsorção/dessorção como a mostrada na Figura 14. Nem o diâmetro médio desses poros e nem os valores da superfície específica, no entanto, apresentam uma variação sistemática com o aumento do teor de Fe e com o aumento da temperatura de calcinação. Contudo, é interessante observar a preservação de uma porosidade com tamanho médio de poro de ~90 Å, na amostra de maior teor de Fe, calcinada a 800 °C. A influência desta porosidade no comportamento de redução dos óxidos de Fe e no tamanho final das partículas de Fe em temperaturas de redução superiores a 600 °C, na Série C, é discutida mais adiante.

Para as amostras em questão, o comportamento de decomposição das fases salinas foi avaliado com auxílio da análise termogravimétrica [55]. Os resultados de TG/DTA mostram a

Tabela XII Resultados da análise BET dos materiais calcinados da Série C.

Amostras	300 °C		600 °C		800 °C	
	$S_g(m^2/g)$	Diâmetro(Å)	$S_g(m^2/g)$	Diâmetro(Å)	$S_g(m^2/g)$	Diâmetro(Å)
CA	11,0±0,2	86,3±1,7	ND*	ND	50,8±1,0	68,5± 1,4
CB	15,8±0,3	64,6±1,3	15,4± 0,3	51,3±1,0	ND	ND
CC	13,9±0,3	55,9±1,1	10,2±0,2	72,8±1,5	19,9±0,4	47,6±1,0
CD	5,5± 0,1	75,9±1,5	4,5±0,1	97,9±2,0	ND	ND
CE	3,3±0,1	63,2±1,3	3,9±0,1	152,4±3,0	14,9±0,3	87,3±1,7

ND: Não Determinado.

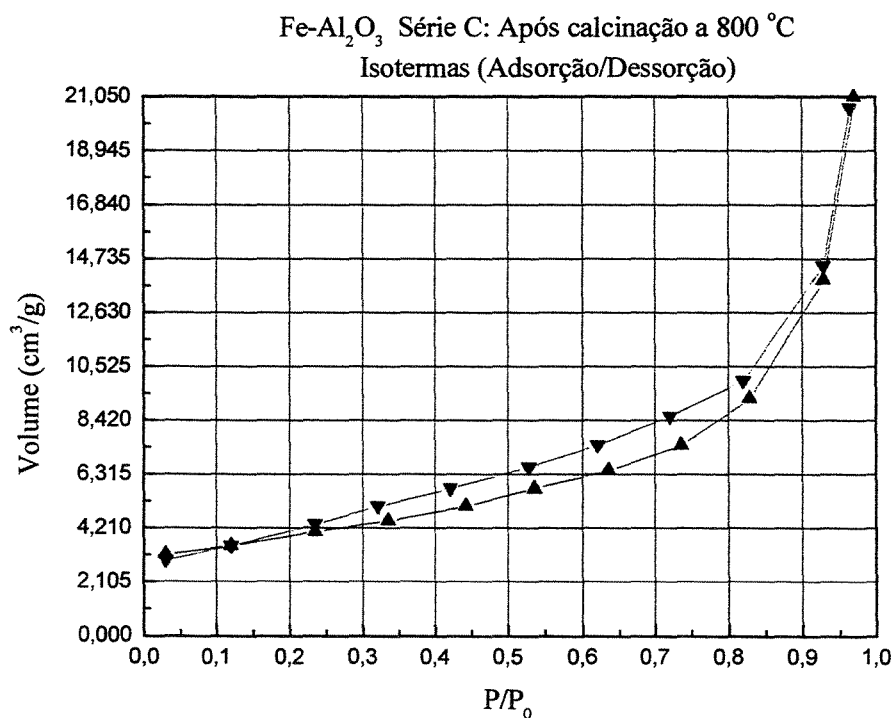


Figura 14 Curva típica de adsorção/dessorção dos materiais calcinados da Série C (amostra CE8), sendo p a pressão parcial de adsorção do nitrogênio e p_0 a pressão parcial do vapor do nitrogênio líquido.

ocorrência de significativas perdas de massa até a temperatura de 900 °C, num valor médio de 45% (veja Figura 15). Esta perda de massa está relacionada com reações de desidratação, em função da eliminação de água física e quimicamente ligada, como demonstram os picos endotérmicos existentes entre 50 °C e 300 °C e de decomposição de compostos sulfatados, como demonstram os picos pequenos em temperaturas superiores a 200 °C. Note que as amostras CD e CE, de maior teor de Fe, apresentam picos endotérmicos na faixa de temperatura de 650 °C a 750 °C,

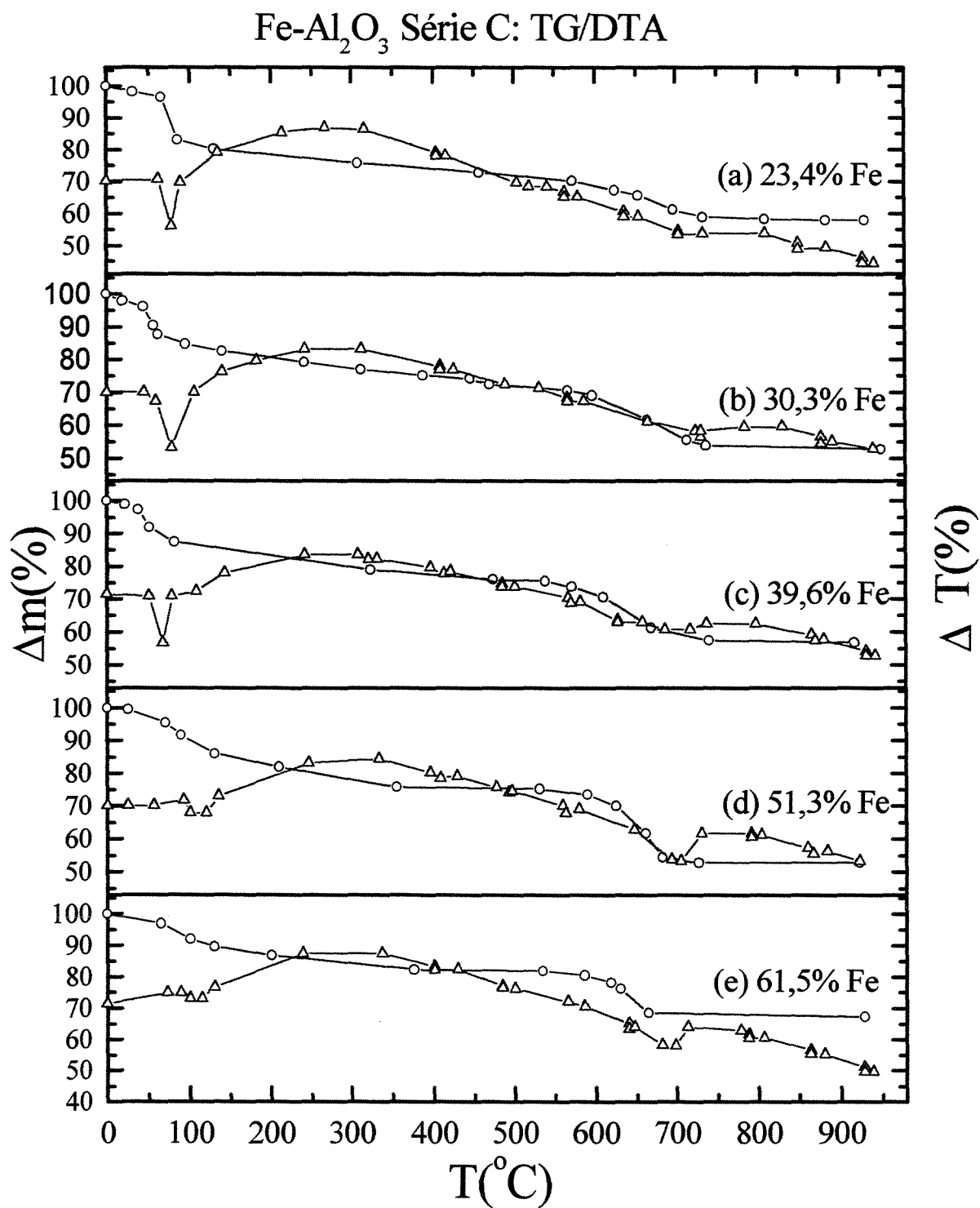


Figura 15 Análise termogravimétrica e termodiferencial das amostras da Série C: (a) CA, (b) CB, (c) CC, (d) CD e (e) CE.

indicadores da eliminação de compostos contendo S ou C. O comportamento global de perda de massa nas amostras interferiu nas condições de redução, como será mostrado adiante.

Espectroscopia Mössbauer das amostras calcinadas da Série C

Para as amostras calcinadas da Série C, os espectros Mössbauer são mostrados nas Figuras 16 a 18, sendo que o procedimento de ajuste a 300 K foi o mesmo empregado nas amostras secas, adotando duas distribuições de campo magnético hiperfino. Nota-se que mesmo as amostras calcinadas a 800 °C ainda preservam íons de Fe na matriz de alumina (substitucional e intersticial), os quais não são identificados por DRX. Como se pode ver nas Figuras 16 a 18, o teor dos íons de Fe em Al_2O_3 (área verde) é decrescente com o aumento da temperatura de calcinação. Amostras calcinadas a 300 °C ainda apresentam significativa fração de magnetita, caracterizada por dubleto, devido ao superparamagnetismo, como encontrado no material seco desta série.

Dos resultados apresentados na Tabela XIII, fica claro que, com o aumento da concentração de Fe em Al_2O_3 e da temperatura de calcinação, o teor de Fe em Al_2O_3 decresce de cerca de 8% para as amostras 23,4%Fe- Al_2O_3 para ~2% para as amostras 61,6%Fe- Al_2O_3 , mostrando que a calcinação a 800 °C favorece a segregação do Fe fora da matriz de alumina.

Portanto, os resultados até aqui apresentados mostram que a calcinação a 800 °C permitiu a obtenção de ~62% em volume de Fe em Al_2O_3 , sem que haja significativa formação de fases de Fe-Al. Tais amostras podem, então, ser submetidas à redução, visando a formação do sólido granular Fe- Al_2O_3 .

MATERIAL REDUZIDO

A redução dos óxidos de Fe presentes nas amostras das Séries A, B e C foi feita conforme descrito no item de procedimento experimental.

Na Série A, apenas amostras com 2,3% de Fe foram reduzidas (i) em duas temperaturas distintas, 600 °C e 1000 °C, diretamente após a secagem, gerando as amostras ACR6 e ACR10 e (ii) reduzidas a 600 °C após calcinação a diferentes temperaturas (100 - 1200 °C), gerando doze amostras (AC1R a AC12R).

Na Série B, foram estudadas amostras reduzidas nas temperaturas de 300 °C, 600 °C, 800 °C e 1100 °C, num total de 20 amostras (BAC3 - BEC3, BAC6 - BEC6, BAC8- BEC8 e BAC11 - BEC11).

Na Série C, as amostras foram reduzidas a 600 °C (15 amostras: CA3R - CE3R,

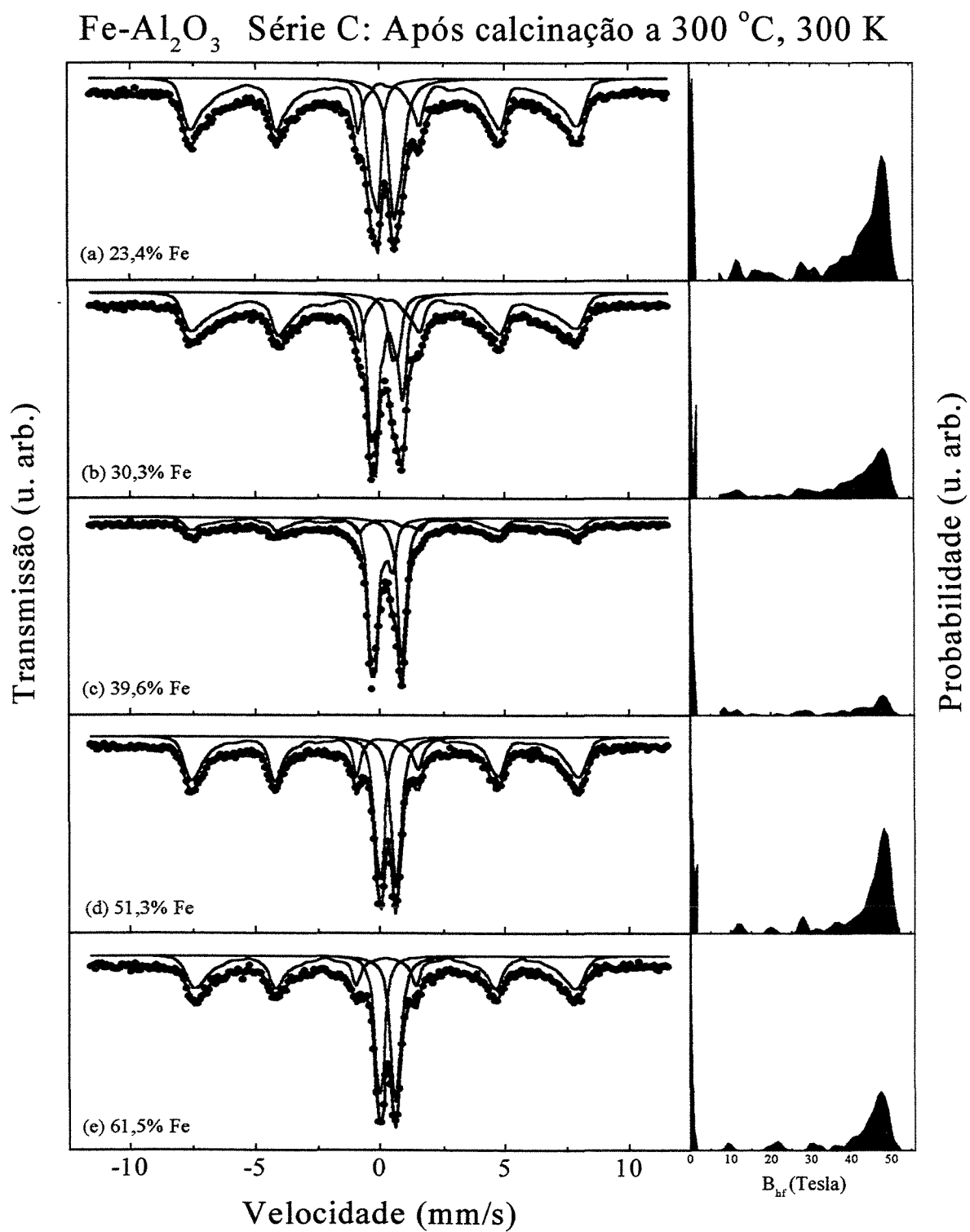


Figura 16 Espectros Mössbauer do material calcinado a 300 °C da Série C com frações volumétricas crescentes de Fe total: (a) CA; (b) CB; (c) CC; (d) CD; e (e) CE.

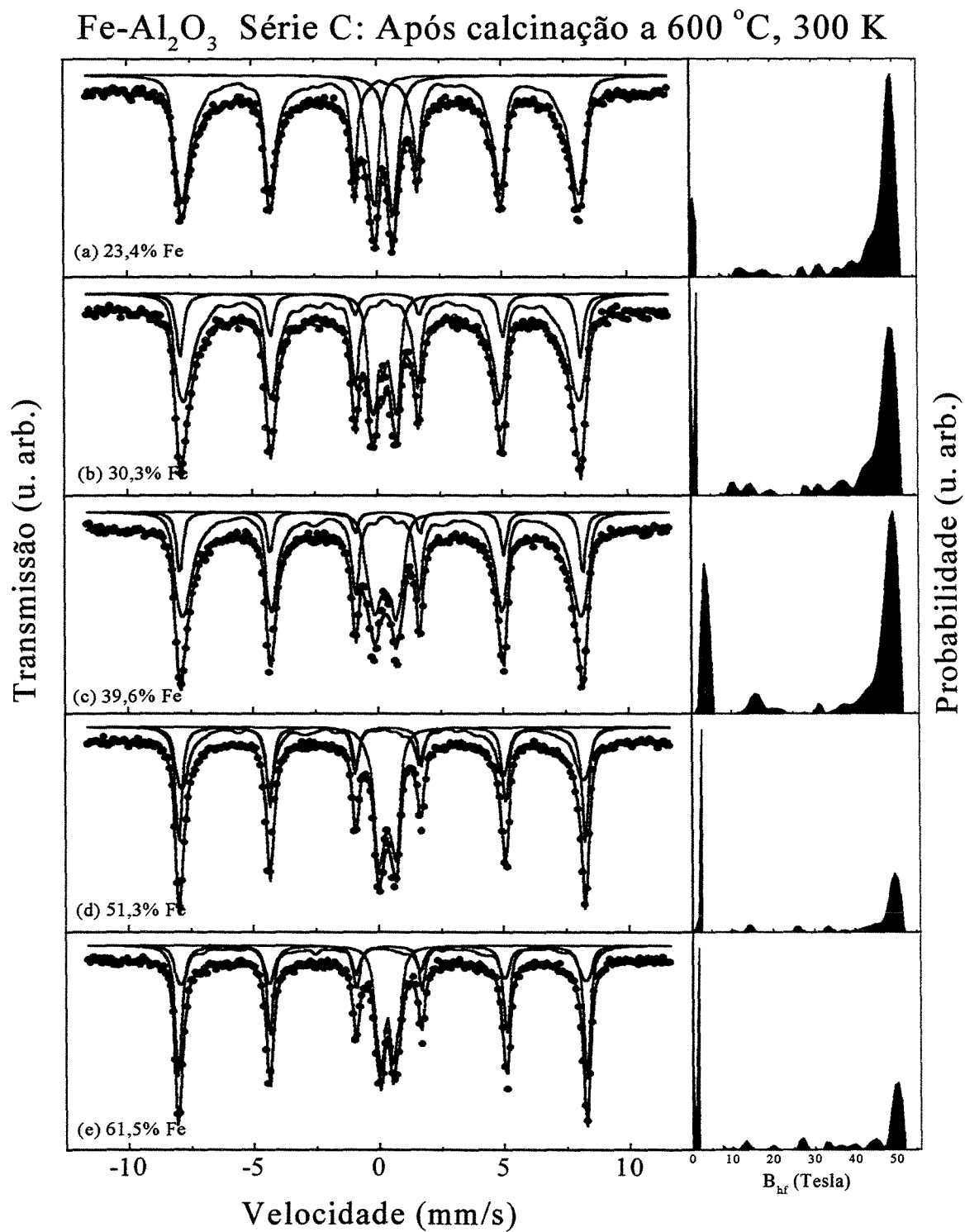


Figura 17 Espectros Mössbauer do material calcinado a 600 °C da Série C com frações volumétricas crescentes de Fe total: (a) CA; (b) CB; (c) CC; (d) CD; e (e) CE.

Tabela XIII Parâmetros Mössbauer a 300 K das amostras calcinadas da Série C

Amostra	Parâmetros Hiperfinos				Fases	Área (%)
	B _{hf} (Tesla)	δ (mm/s)	Δ (mm/s)	Γ (mm/s)		
CA3	-	0,81±0,01	-0,29±0,01	0,46±0,01	Fe ₃ O ₄	22
	0 a 2,43	-			Fe em Al ₂ O ₃	17
	2,43 a 53	-			Óxidos de Fe	61
CA6	-	0,77±0,01	-0,20±0,01	0,42±0,01	Fe ₃ O ₄	14
	0 a 2,43	-			Fe em Al ₂ O ₃	12
	2,43 a 53	-			Óxidos de Fe	74
CA8	49,8	0,38±0,01	-0,25±0,01	0,33±0,01	α-Fe ₂ O ₃	24
	0 a 2,43	-			Fe em Al ₂ O ₃	9
	2,43 a 53	-			Óxidos de Fe	68
CB3	-	0,80±0,01	0,41±0,01	0,36±0,01	Fe ₃ O ₄	15
	0 a 2,43	-			Fe em Al ₂ O ₃	26
	2,43 a 53	-			Óxidos de Fe	59
CB6	49,7	0,37±0,01	-0,27±0,01	0,33±0,01	α-Fe ₂ O ₃	17
	0 a 2,43	-			Fe em Al ₂ O ₃	20
	2,43 a 53	-			Óxidos de Fe	63
CB8	50,0	0,37±0,01	-0,27±0,01	0,27±0,01	α-Fe ₂ O ₃	22
	0 a 2,43	-			Fe em Al ₂ O ₃	5
	2,43 a 53	-			Óxidos de Fe	73
CC3	-	0,98±0,01	-0,11±0,01	0,35±0,01	Fe ₃ O ₄	27
	0 a 2,43	-			Fe em Al ₂ O ₃	40
	2,43 a 53	-			Óxidos de Fe	33
CC6	50,0	0,37±0,01	-0,25±0,01	0,27±0,01	α-Fe ₂ O ₃	13
	0 a 6,48	-			Fe em Al ₂ O ₃	21
	6,48 a 53	-			Óxidos de Fe	66
CC8	50,1	0,37±0,01	-0,24±0,01	0,33±0,01	α-Fe ₂ O ₃	41
	0 a 2,43	-			Fe em Al ₂ O ₃	2
	2,43 a 53	-			Óxidos de Fe	57
CD3	-	0,77±0,01	-0,19±0,01	0,36±0,01	Fe ₃ O ₄	23
	0 a 2,43	-			Fe em Al ₂ O ₃	21
	2,43 a 53	-			Óxidos de Fe	56
CD6	50,4	0,37±0,01	-0,25±0,01	0,29±0,01	α-Fe ₂ O ₃	37
	0 a 3,24	-			Fe em Al ₂ O ₃	29
	3,24 a 53	-			Óxidos de Fe	34
CD8	49,3	0,37±0,01	-0,23±0,01	0,32±0,01	α-Fe ₂ O ₃	50
	0 a 2,43	-			Fe em Al ₂ O ₃	1
	2,43 a 53	-			Óxidos de Fe	49
CE3	-	0,75±0,01	-0,19±0,01	0,36±0,01	Fe ₃ O ₄	25
	0 a 2,43	-			Fe em Al ₂ O ₃	21
	2,43 a 53	-			Óxidos de Fe	54
CE6	50,6	0,37±0,01	-0,24±0,01	0,29±0,01	α-Fe ₂ O ₃	47
	0 a 2,43	-			Fe em Al ₂ O ₃	25
	2,43 a 53	-			Óxidos de Fe	28
CE8	50,0	0,37±0,01	-0,21±0,01	0,42±0,01	α-Fe ₂ O ₃	50
	0 a 8,1	-			Fe em Al ₂ O ₃	2
	8,1 a 53	-			Óxidos de Fe	48

CA6R - CE6R e CA8R - CE8R). Adicionalmente, a amostra CD8 foi submetida a reduções nas temperaturas de 600, 700 e 800 °C, sendo introduzido um patamar de 1 h de permanência na temperatura de 300 °C sob argônio. Aumentou-se, também, o tempo para atingir a temperatura de 600 °C, de ~30 minutos para ~2 horas, já tendo sido trocado o argônio por hidrogênio. Após isto, as amostras permaneceram na temperatura de redução por 2 horas. Foram resfriadas sob hidrogênio até 300 °C e sob argônio até a temperatura ambiente (amostras CD8R6a, CD8R6b e CD8R6c, CD8R7 e CD8R8). Além da caracterização estrutural e magnética, foram investigadas propriedades de magneto-transporte de amostras da Série C com os maiores teores de Fe.

Difratometria de raios x das amostras reduzidas

Para a Série A, os resultados de DRX (Tabela XIV e Figura 19) dão uma forte indicação da interferência prejudicial dos produtos de decomposição presentes nas amostras (traços dos ligantes salinos, água e produtos orgânicos), contaminando a atmosfera redutora, sobre o resultado final da conversão dos óxidos de Fe em Fe metálico. Na redução a 600 °C, amostras secas ou previamente calcinadas até 300 °C apresentam teor de Fe metálico de no máximo 3%. Em temperaturas de calcinação superiores a 300 °C, esta fase aparece em um teor cada vez maior (entre 3% e 30%), sem que, em ambas as situações, seja observado um crescimento apreciável do diâmetro médio das partículas de Fe metálico. Quando a temperatura de redução é elevada de 600 °C para

Tabela XIV Evolução das fases cristalinas nas amostras reduzidas da Série A.

Amostra	T _{Red.} (°C)	Fases presentes*
ACR6	600	$\gamma/\eta\text{-Al}_2\text{O}_3(\text{p})$; FeO(t)
ACR10	1000	$\alpha\text{-Fe}(\text{p})$; $\delta/\theta\text{-Al}_2\text{O}_3(\text{m})$; $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3(\text{p})$; $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3(\text{t})$
AC1R	600	$\gamma/\eta\text{-Al}_2\text{O}_3(\text{p})$; $\delta\text{-Al}_2\text{O}_3(\text{p})$; $\alpha\text{-Fe}(\text{t})$; $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3(\text{t})$
AC2R	600	$\eta\text{-Al}_2\text{O}_3(\text{p})$; $\alpha\text{-Fe}(\text{p})$
AC3R	600	$\gamma/\eta\text{-Al}_2\text{O}_3(\text{p})$; $\alpha\text{-Fe}(\text{t})$; $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3(\text{t})$
AC4R	600	$\eta\text{-Al}_2\text{O}_3(\text{p})$; $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3(\text{m})$; $\alpha\text{-Fe}(\text{me})$
AC5R	600	$\eta\text{-Al}_2\text{O}_3(\text{p})$; $\alpha\text{-Fe}(\text{m})$
AC6R	600	$\delta/\theta\text{-Al}_2\text{O}_3(\text{p})$; $\alpha\text{-Fe}(\text{m})$; $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3(\text{t})$
AC7R	600	$\eta\text{-Al}_2\text{O}_3(\text{p})$; $\alpha\text{-Fe}(\text{m})$; $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3(\text{t})$
AC8R	600	$\gamma/\eta\text{-Al}_2\text{O}_3(\text{p})$; $\alpha\text{-Fe}(\text{m})$; $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3(\text{t})$; $\alpha\text{-FeOOH}(\text{t})$
AC9R	600	$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3(\text{p})$; $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3(\text{m})$; $\alpha\text{-Fe}(\text{m})$
AC10R	600	$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3(\text{p})$; $\alpha\text{-Fe}(\text{m})$; $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3(\text{t})$; $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3(\text{m})$
AC11R	600	$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3(\text{p})$; $\alpha\text{-Fe}(\text{m})$
AC12R	600	$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3(\text{p})$; $\alpha\text{-Fe}(\text{m})$

*p-predominante (>30%); m-maior (10-30%); me (3-10%); e t-traços (<3%)

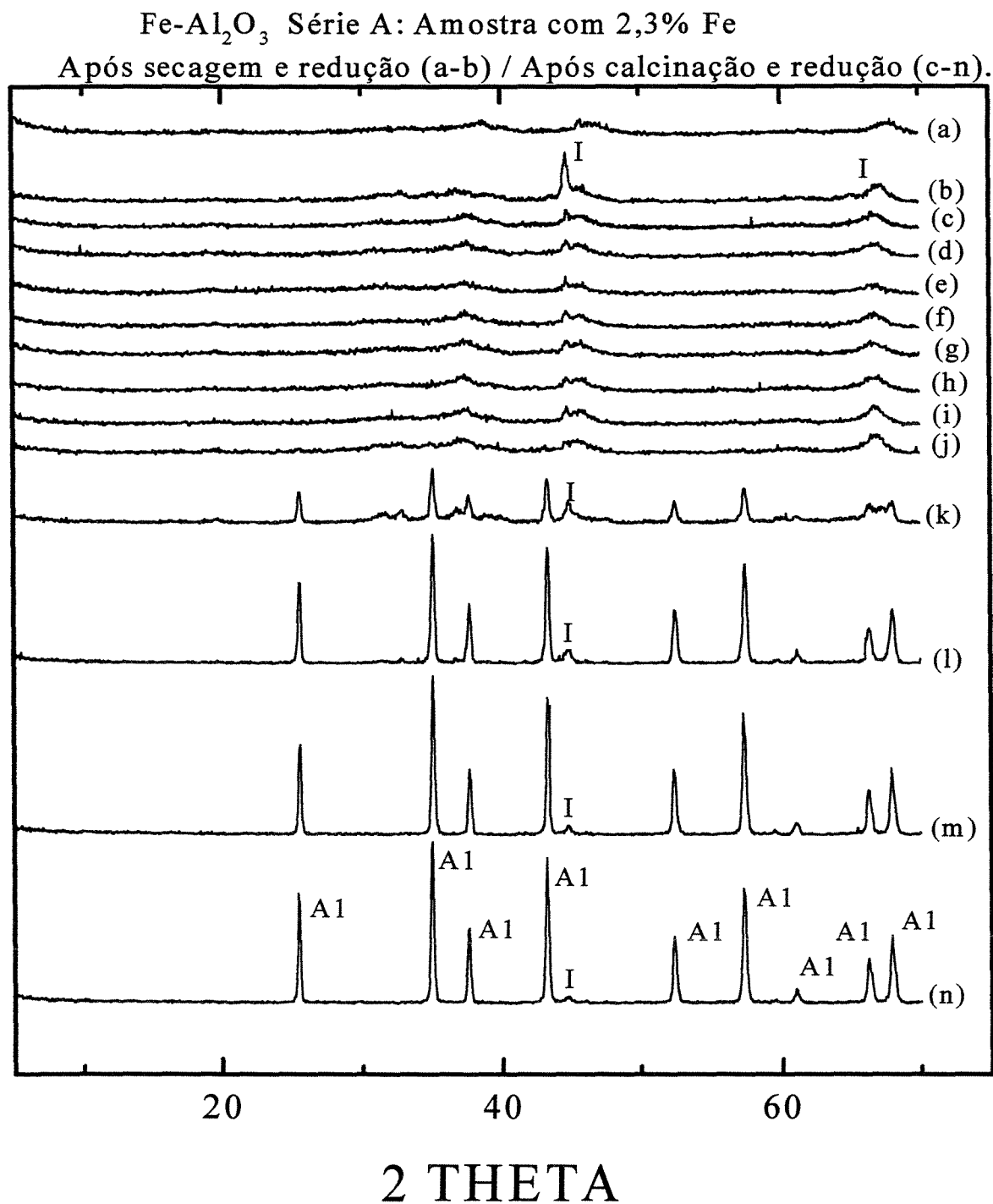


Figura 19 Difratomogramas de amostras da Série A, com 2,3% em volume de Fe, após redução: (a) ACR6; (b) ACR10; (c) AC1R; (d) AC2R; (e) AC3R; (f) AC4R; (g) AC5R; (h) AC6R; (i) AC7R; (j) AC8R; (k) AC9R; (l) AC10R; (m) AC11R; e (n) AC12R. Al = $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ e I = $\alpha\text{-Fe}$.

1000 °C (amostra ACR10, Figura 19b) há um significativo aumento da conversão dos óxidos de Fe para Fe (67%), tendo as partículas de Fe atingido um diâmetro médio de 45 nm, como determinado por DRX.

No caso da amostra ACR10 o aumento da temperatura de redução compensou a diminuição da taxa de redução causada pela decomposição dos subprodutos do processamento químico da matriz inorgânica Fe-Al₂O₃. Por outro lado, a decomposição prévia destes subprodutos traz o benefício de gerar uma estrutura de poros, a qual favorece a individualização das partículas de Fe.

Outro resultado interessante a salientar é a verificação do efeito do sementeamento isoestrutural, levando à obtenção de α -Al₂O₃ com tamanho de partícula pequeno mas ainda detectável por DRX. Na prática, tal efeito só é observável nas amostras previamente calcinadas (amostras AC9R a AC12R, Figuras 19(k) a 19(n), onde se tem, previamente, a fase α -Fe₂O₃ com a mesma estrutura de α -Al₂O₃ e não na amostra ACR10, Figura 19(b), onde a fase precursora α -Fe₂O₃ é imediatamente reduzida para α -Fe, que não é isoestrutural com α -Al₂O₃.

Consideramos serem dois os fatores inibidores do crescimento das partículas de Fe nas amostras previamente calcinadas da Série A: a geração de uma porosidade suficientemente grosseira na matriz e o crescimento prévio das partículas óxidas precursoras do Fe. Este crescimento prévio faz com que tais partículas precursoras apresentem menor energia superficial e, portanto, menor sinterabilidade e menor crescimento das partículas Fe resultantes. Da Figura 19, nota-se que a partir de 900 °C as partículas de α -Al₂O₃ apresentam crescente grau de cristalização, indicador de um significativo efeito de sinterização no sistema.

Como a elevação do teor de Fe aumenta esse efeito de sinterização, como acima mostrado, na Série B optamos por calcinar as amostras apenas a 800 °C, uma temperatura alta o suficiente para decompor os traços de orgânicos, mantendo as partículas de α -Al₂O₃ com baixa cristalinidade, visando a maximização do valor da magnetoresistência do sistema granular Fe-Al₂O₃, como ficará evidenciado mais adiante.

Para a Série B, onde as amostras foram calcinadas apenas a 800 °C, investigamos a redução a diferentes temperaturas: 300, 600, 800 e 1100 °C. Os resultados de DRX (Figuras 20-24; Tabela XV) mostram que o tratamento de redução a 300 °C favorece nitidamente a formação de Fe₃O₄ com grau de cristalização crescente com o aumento do teor de Fe total na amostra. A esta temperatura, a presença de α -Fe (não identificada na Figura 20) é detectada a um nível de

Fe-Al₂O₃ Série B: Após calcinação a 800 °C e redução a 300 °C.

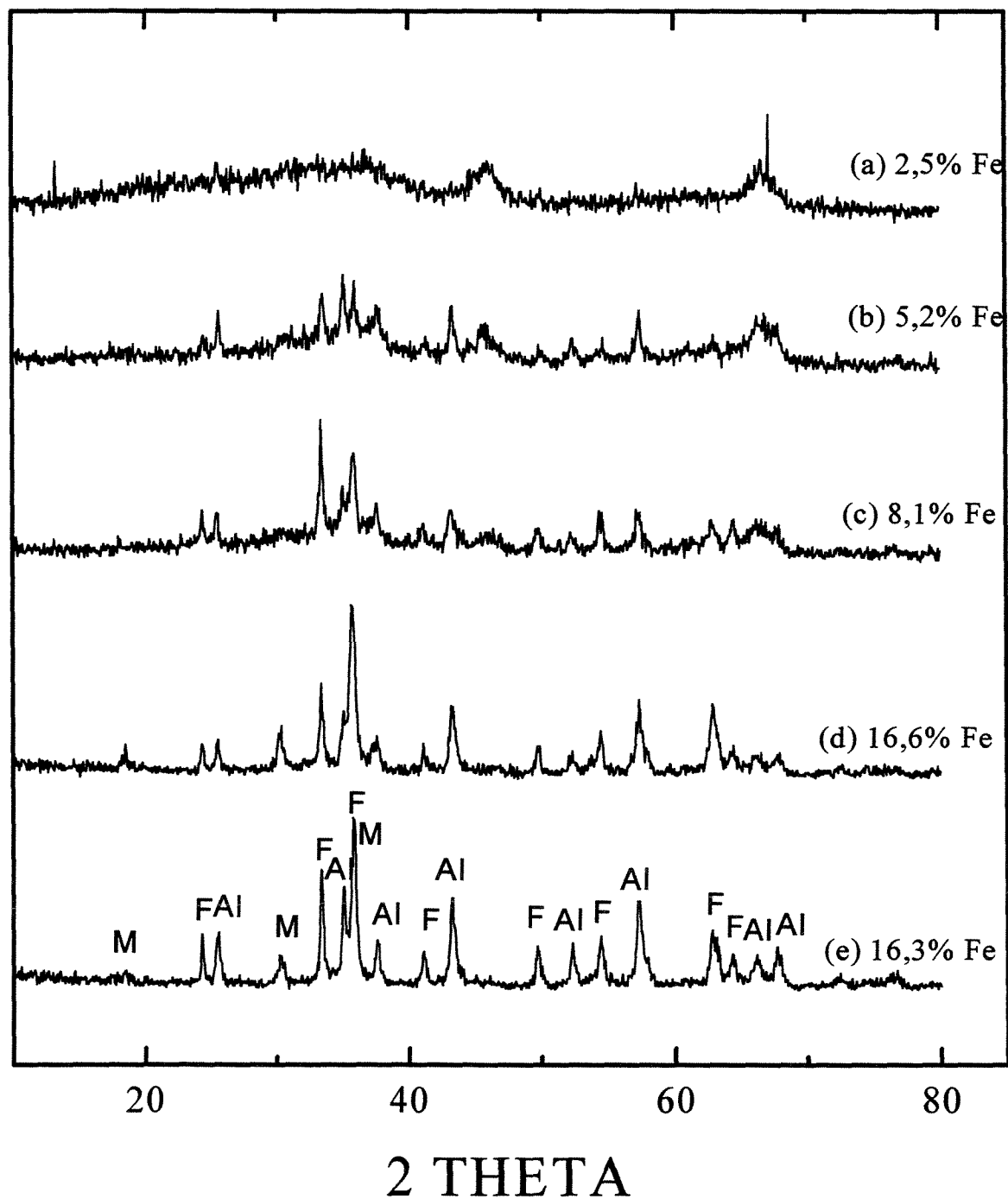


Figura 20 Difratomogramas dos materiais reduzidos a 300 °C da Série B: (a) BAC3; (b) BBC3; (c) BCC3; (d) BDC3; e (e) BEC3. Al = α -Al₂O₃, F = α -Fe₂O₃ e M = Fe₃O₄.

Fe-Al₂O₃ Série B: Após calcinação a 800 °C e redução a 600 °C.

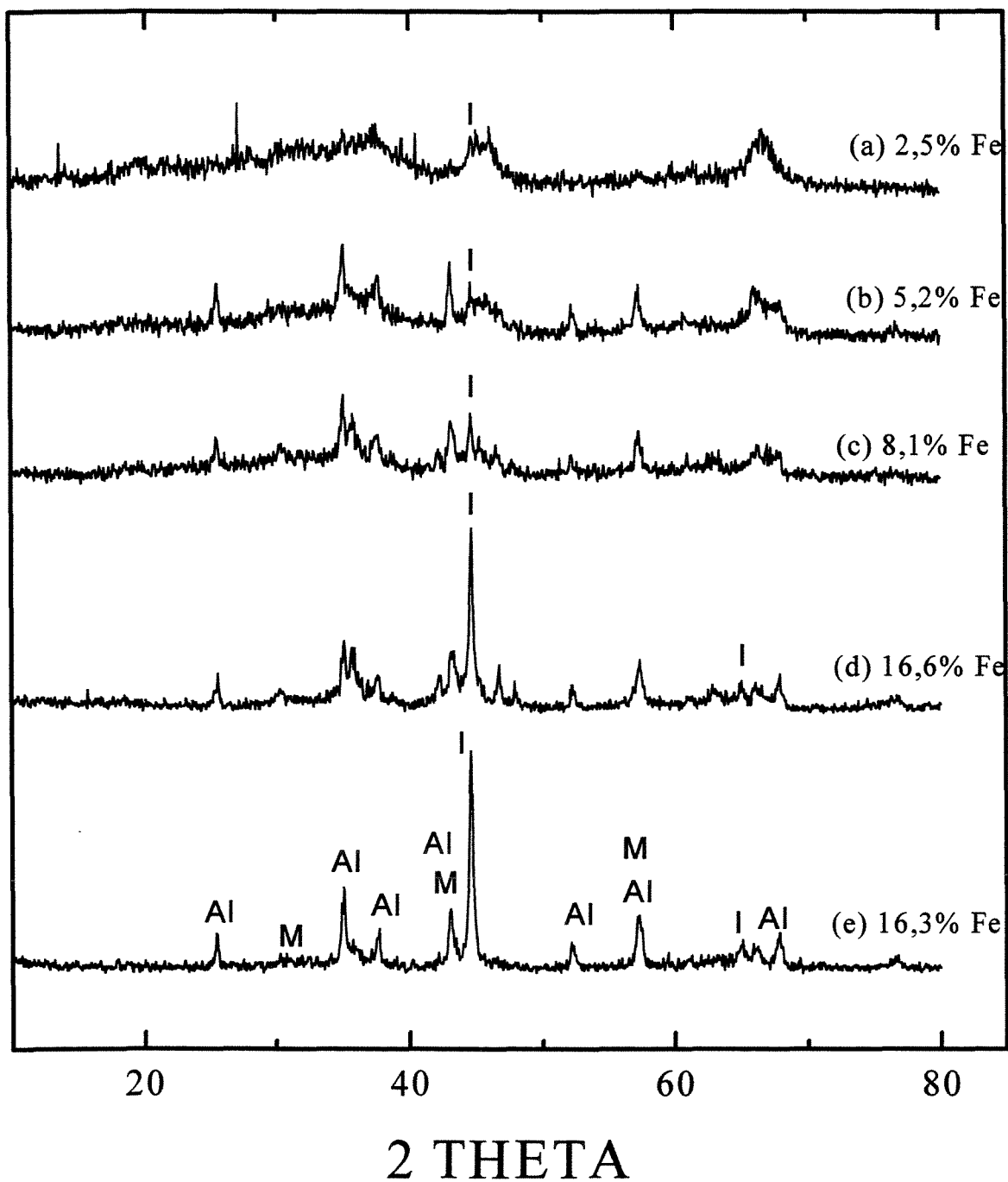


Figura 21 Difratoogramas dos materiais reduzidos a 600 °C da Série B: (a) BAC6; (b) BBC6; (c) BCC6; (d) BDC6; e (e) BEC6. Al = α -Al₂O₃, M = Fe₃O₄ e I = α -Fe.

Fe-Al₂O₃ Série B: Após calcinação a 800 °C e redução a 800 °C.

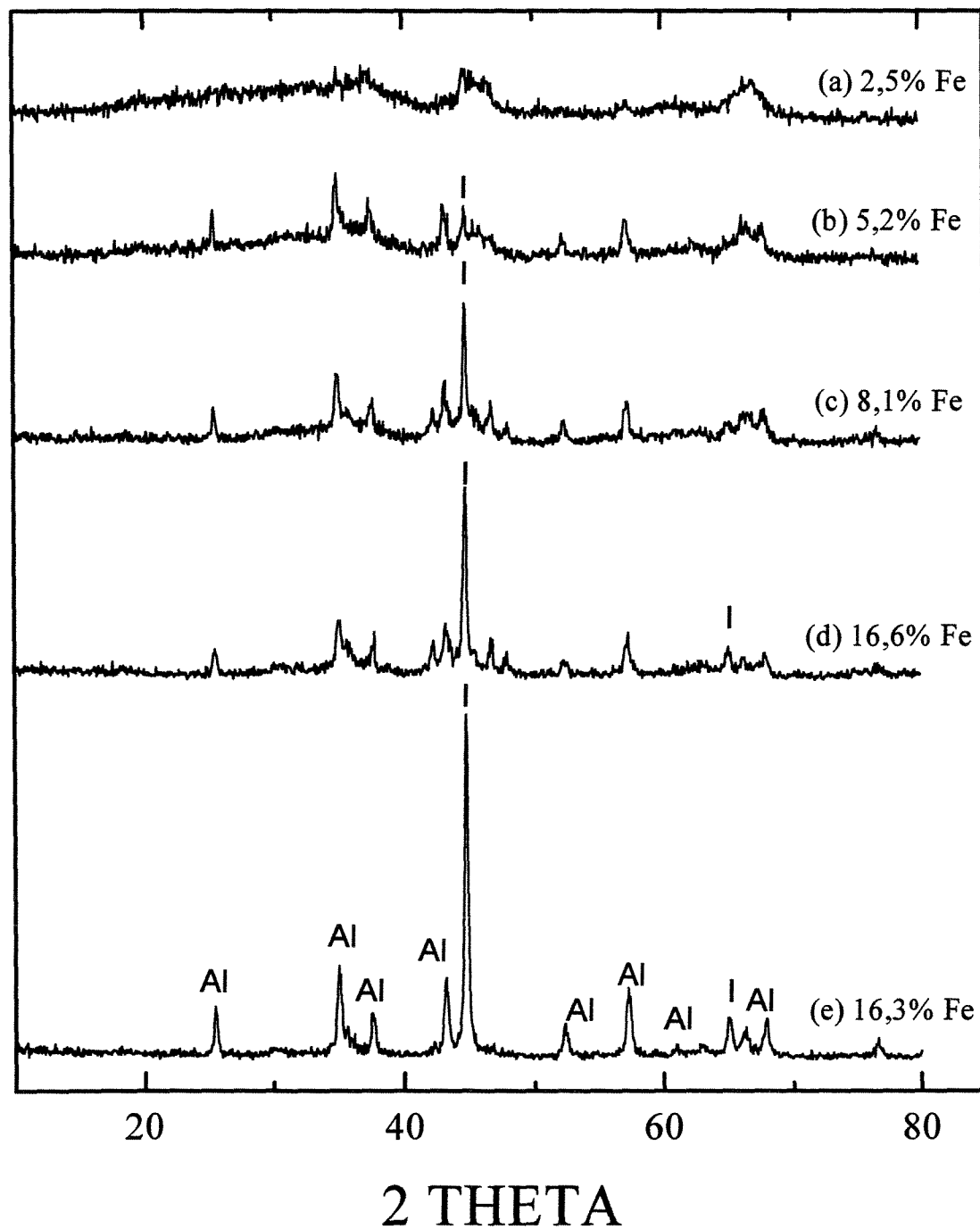


Figura 22 Difratomogramas dos materiais reduzidos a 800 °C da Série B: (a) BAC8; (b) BBC8; (c) BCC8; (d) BDC8; e (e) BEC8. Al = α -Al₂O₃ e I = α -Fe.

Fe-Al₂O₃ Série B: Após calcinação a 800 °C e redução a 1100 °C.

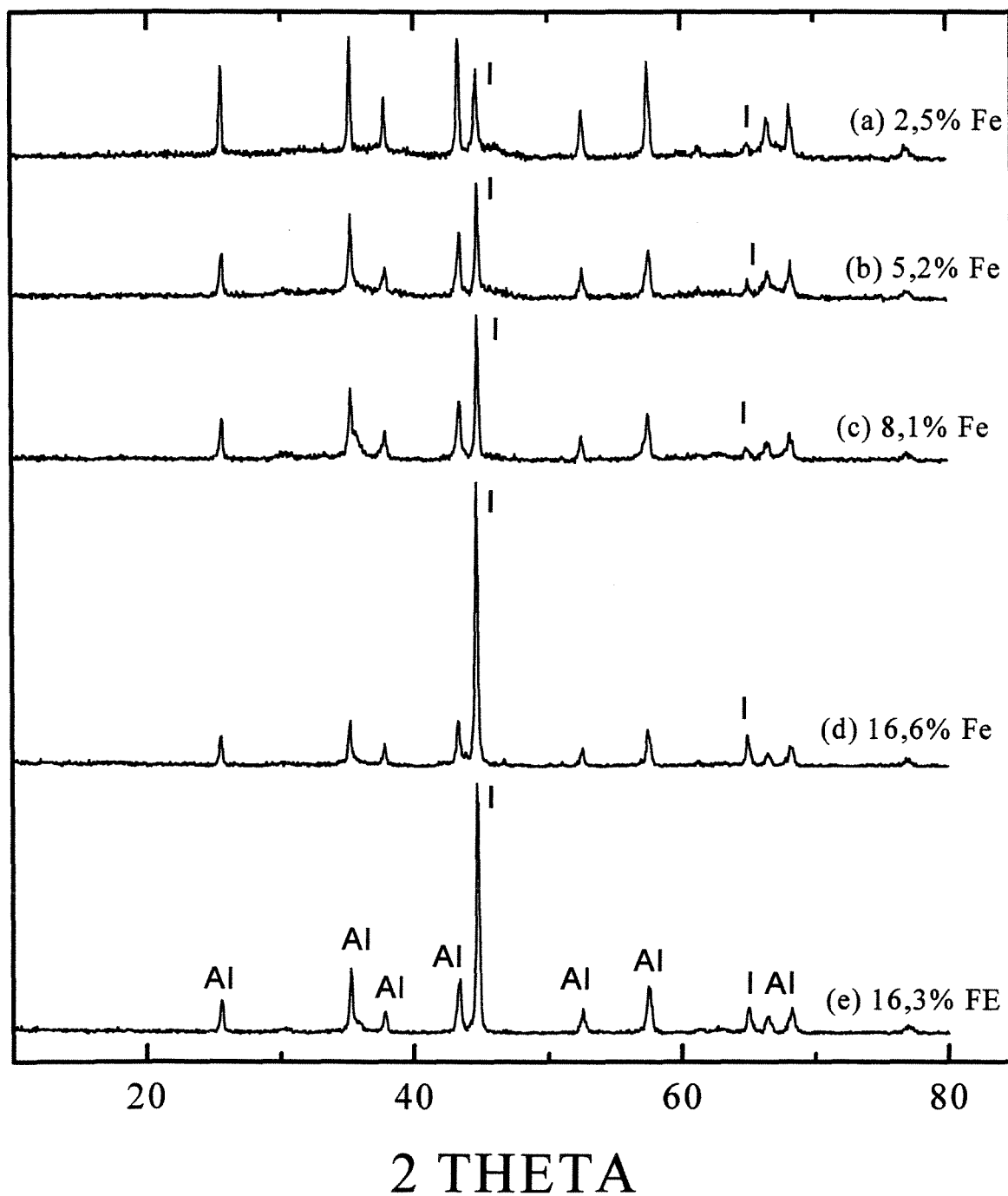


Figura 23 Difratogramas dos materiais reduzidos a 1100 °C da Série B: (a) BAC11; (b) BBC11; (c) BCC11; (d) BDC11; e (e) BEC11. Al = α-Al₂O₃ e I = α-Fe.

Fe-Al₂O₃ Série B: Amostra 16,3% Fe após calcinação a 800 °C e redução (300 a 1100 °C)

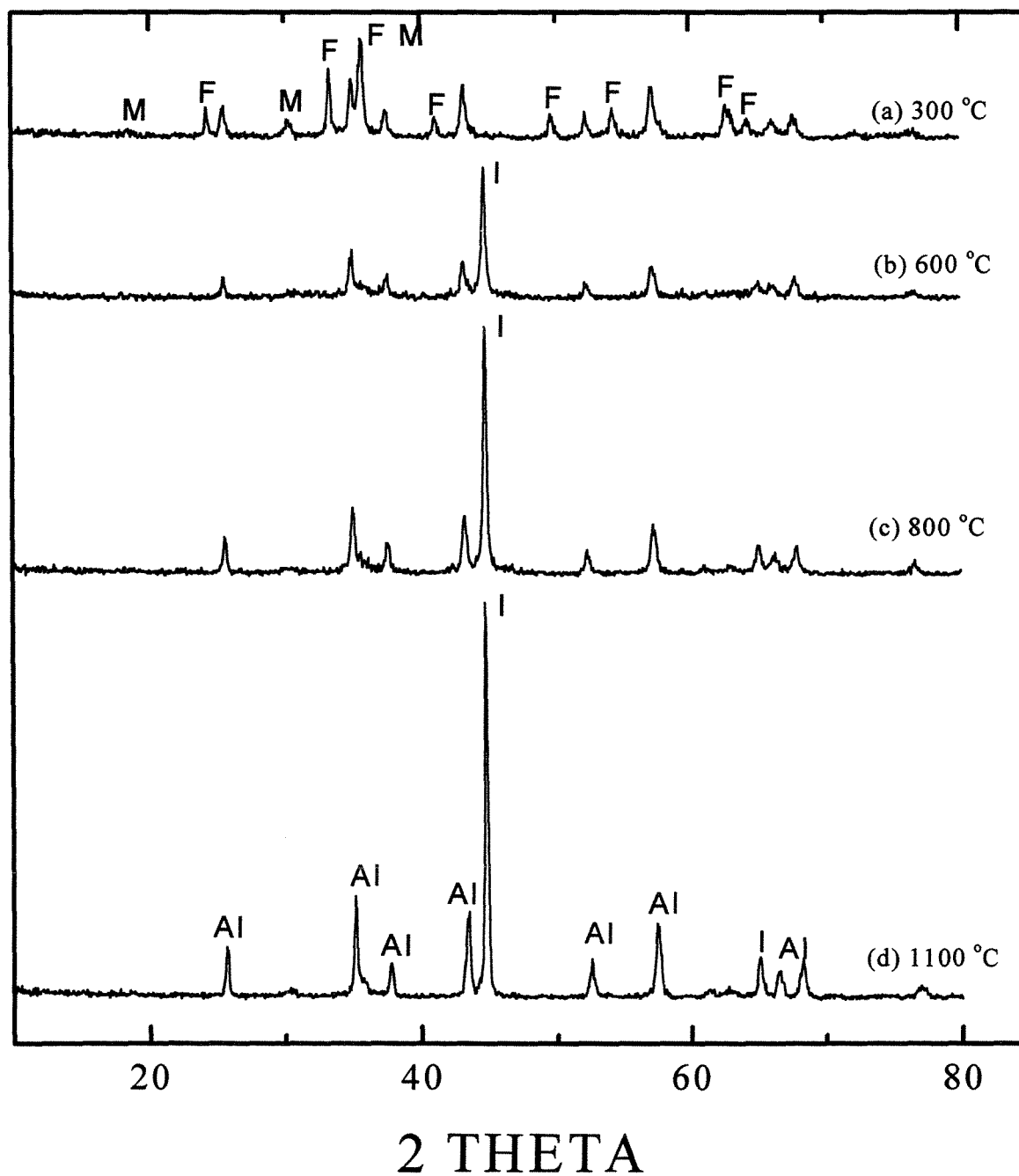


Figura 24 Difratogramas da amostra BDC reduzida nas temperaturas de: (a) 300 °C; (b) 600 °C; (c) 800 °C; e (d) 1100 °C. Al = α -Al₂O₃, F = α -Fe₂O₃, M = Fe₃O₄ e I = Fe.

Tabela XV Fases identificadas nas amostras reduzidas da Série B.

Amostras	Fases identificadas*	Diâm. Fe (nm)
BAC3	$\gamma/\eta\text{-Al}_2\text{O}_3(\text{m}); \alpha\text{-Al}_2\text{O}_3(\text{me}); \alpha\text{-Fe}(\text{t})$	-
BAC6	$\gamma/\eta\text{-Al}_2\text{O}_3(\text{m}); \alpha\text{-Al}_2\text{O}_3(\text{me}); \theta\text{-Al}_2\text{O}_3(\text{me}); \alpha\text{-Fe}(\text{me})$	-
BAC8	$\gamma/\eta\text{-Al}_2\text{O}_3(\text{p}); \alpha\text{-Al}_2\text{O}_3(\text{me}); \alpha\text{-Fe}(\text{me})$	-
BAC11	$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3(\text{p}); \alpha\text{-Fe}(\text{m})$	66,0 $\pm$ 0,7
BBC3	$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3(\text{m}); \gamma/\eta\text{-Al}_2\text{O}_3(\text{m}); \alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3(\text{p}); \text{Fe}_3\text{O}_4(\text{me}); \alpha\text{-Fe}(\text{t})$	-
BBC6	$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3(\text{m}); \gamma/\eta\text{-Al}_2\text{O}_3(\text{m}); \theta\text{-Al}_2\text{O}_3(\text{m}); \text{Fe}_3\text{O}_4(\text{me}); \alpha\text{-Fe}(\text{me}); \text{FeO}(\text{me}); \alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3(\text{t})$	-
BBC8	$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3(\text{m}); \gamma/\eta\text{-Al}_2\text{O}_3(\text{me}); \theta\text{-Al}_2\text{O}_3(\text{me}); \text{Fe}_3\text{O}_4(\text{me}); \alpha\text{-Fe}(\text{me}); \text{FeO}(\text{t})$	53,0 $\pm$ 0,5
BBC11	$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3(\text{m}); \gamma/\eta\text{-Al}_2\text{O}_3(\text{me}); \theta\text{-Al}_2\text{O}_3(\text{me}); \alpha\text{-Fe}(\text{p}); \text{Fe}_3\text{O}_4(\text{me}); \alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3(\text{t})$	100,0 $\pm$ 1
BCC3	$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3(\text{m}); \theta\text{-Al}_2\text{O}_3(\text{me}); \alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3(\text{p}); \text{Fe}_3\text{O}_4(\text{me}); \alpha\text{-Fe}(\text{t})$	-
BCC6	$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3(\text{m}); \theta\text{-Al}_2\text{O}_3(\text{me}); \text{Fe}_3\text{O}_4(\text{m}); \alpha\text{-Fe}(\text{me}) \text{FeO}(\text{t})$	91,0 $\pm$ 0,9
BCC8	$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3(\text{m}); \alpha\text{-Fe}(\text{p}); \text{Fe}_3\text{O}_4(\text{me}); \text{FeO}(\text{me})\text{C}$	101,0 $\pm$ 1
BCC11	$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3(\text{m}); \alpha\text{-Fe}(\text{p}); \text{Fe}_3\text{O}_4(\text{m}); \alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3(\text{me})$	90,0 $\pm$ 0,9
BDC3	$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3(\text{m}); \alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3(\text{m}); \text{Fe}_3\text{O}_4(\text{m})$	-
BDC6	$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3(\text{me}); \alpha\text{-Fe}(\text{p}); \text{Fe}_3\text{O}_4(\text{me}); \text{FeO}(\text{t})$	62,0 $\pm$ 0,6
BDC8	$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3(\text{me}); \alpha\text{-Fe}(\text{p}); \text{Fe}_3\text{O}_4(\text{me}); \text{FeO}(\text{me})$	70,0 $\pm$ 0,7
BDC11	$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3(\text{m}); \theta\text{-Al}_2\text{O}_3(\text{t}); \alpha\text{-Fe}(\text{p}); \text{FeO}(\text{me})$	90,0 $\pm$ 0,9
BEC3	$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3(\text{m}); \alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3(\text{p}); \text{Fe}_3\text{O}_4(\text{p})$	-
BEC6	$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3(\text{m}); \alpha\text{-Fe}(\text{p}); \text{Fe}_3\text{O}_4(\text{m})$	57,0 $\pm$ 0,6
BEC8	$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3(\text{m}); \alpha\text{-Fe}(\text{p}); \text{Fe}_3\text{O}_4(\text{me})$	66,0 $\pm$ 0,7
BEC11	$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3(\text{m}); \alpha\text{-Fe}(\text{p}); \text{Fe}_3\text{O}_4(\text{me})$	88,0 $\pm$ 0,9

*p-predominante (>30%); m-maior (10-30%); me-menor (3-10%); e t-traços (<3%)

traços (no máximo 3% da fase $\alpha\text{-Fe}$) nas amostras com os menores teores de Fe. Acima de 300 °C (Figuras 21-24), há um nítido favorecimento da redução do Fe, sendo que foi atingida uma conversão máxima de 72% a 1100 °C.

Portanto, na Série B observamos uma cristalização crescente com o aumento do teor de Fe em Al_2O_3 (Figuras 20-23) e com o aumento da temperatura de redução (veja exemplo típico na Figura 24). Em função da baixa cristalinidade das partículas de Fe metálico, verificada principalmente a 300 °C para todas as concentrações de Fe analisadas, não foi possível determinar o tamanho médio das mesmas (veja Tabela XV).

Dos resultados apresentados na Tabela XV, notamos ainda que as partículas de Fe metálico preservam aproximadamente o mesmo tamanho médio das partículas de $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ para reduções até a temperatura de 800 °C. A 1100 °C há um substancial crescimento dessas partículas, o que demonstra a necessidade de otimização da temperatura de calcinação e, conseqüentemente, da estrutura de poros do sistema $\text{Fe-Al}_2\text{O}_3$, de modo a conciliar a necessidade de se ter crescimento controlado da partícula de Fe, maximização da taxa de redução dos óxidos de Fe, manutenção da natureza granular do sólido (não percolação das partículas de Fe) e preservação das características de monodomínios magnéticos, características essas determinantes das proprie-

dades magnéticas (coercividade) e de magneto-transporte do sistema em estudo. Consideramos, no entanto, que a manutenção do diâmetro da partícula de Fe metálico em torno do valor de 60 nm, na temperatura de redução de 600 °C, nas amostras de maior teor de Fe, já se constitui num excelente resultado preliminar.

Para a Série C, onde o teor de Fe total variou de 23 a 62% em volume, os resultados da análise por DRX das amostras reduzidas (Figuras 25-27) mostram a ocorrência da formação de FeAl_2O_4 (solução sólida) e de FeS_{1-x} nas amostras previamente calcinadas a 300 °C e a 600 °C. Ao lado dessas fases predominam $\alpha\text{-Fe}$ e Fe_3O_4 (veja Tabela XVI). Como se pode ver na Figura 27, calcinação prévia a 800 °C resulta em uma significativa melhora na taxa de redução dos óxidos de Fe para $\alpha\text{-Fe}$, mesmo tendo os materiais calcinados tanto a 300 °C como a 600 °C e a 800 °C, essencialmente, a mesma estrutura de mesoporos.

Aqui, consideramos que o fator determinante para a melhoria obtida na taxa de redução é a prévia e completa decomposição dos sais complexos e/ou outros compostos contendo S presentes nas amostras, eliminando a contaminação da atmosfera redutora por, por exemplo, oxigênio. Dos resultados de DRX fica ainda evidente que o grau de contaminação das amostras é maior para calcinação a 600 °C (Figura 27) que para amostras previamente calcinadas a 300 °C (Figura 25). Logo, uma calcinação prévia a 800 °C se confirma como uma boa condição para minimizar a contaminação da atmosfera redutora e melhorar a taxa de redução dos óxidos de Fe.

Outro aspecto nanoestrutural interessante revelado pela análise DRX é o comportamento do tamanho médio das partículas de $\alpha\text{-Fe}$ com a variação da fração volumétrica nominal de Fe e com a temperatura de calcinação (veja Figura 28). Nas amostras previamente calcinadas a 800 °C, o tamanho das partículas tende a diminuir com o aumento da concentração de Fe. Nas amostras previamente calcinadas a 300 e a 600 °C, há uma tendência contrária, de crescimento das partículas, passando por um máximo na fração volumétrica de 51,3% de Fe total. Este fato tem estreita ligação com o grau da decomposição parcial dos compostos de sais complexos contendo Fe nas temperaturas de 300 e 600 °C, o que mantém as partículas contendo Fe inicialmente muito pequenas e com alta energia superficial, características essas propícias para promover a sinterização (crescimento) dessas partículas na continuidade do tratamento térmico, numa atmosfera redutora.

Efeito contrário ao acima citado se dá nos materiais previamente calcinados a 800 °C, numa atmosfera oxidante. Embora as partículas óxidas resultantes, nesta temperatura de 800 °C,

Fe-Al₂O₃ Série C: Após a calcinação a 300 °C e redução 600 °C.

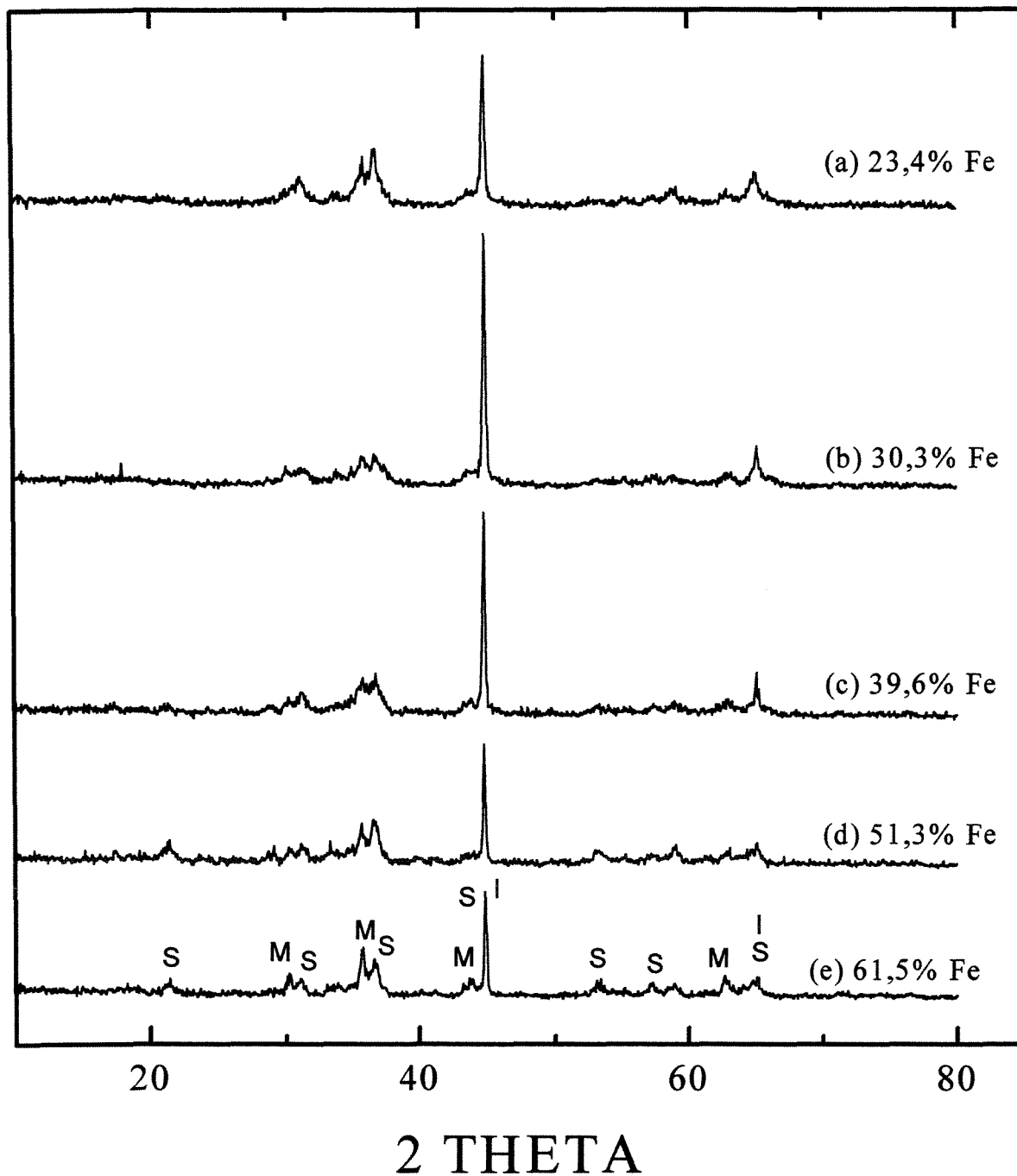


Figura 25 Difratomogramas das amostras calcinadas a 300 °C e reduzidas a 600 °C: (a) CA3; (b) CB3; (c) CC3; (d) CD3; e (e) CE3, onde I = α-Fe, M = Fe₃O₄ e S = FeAl₂O₄.

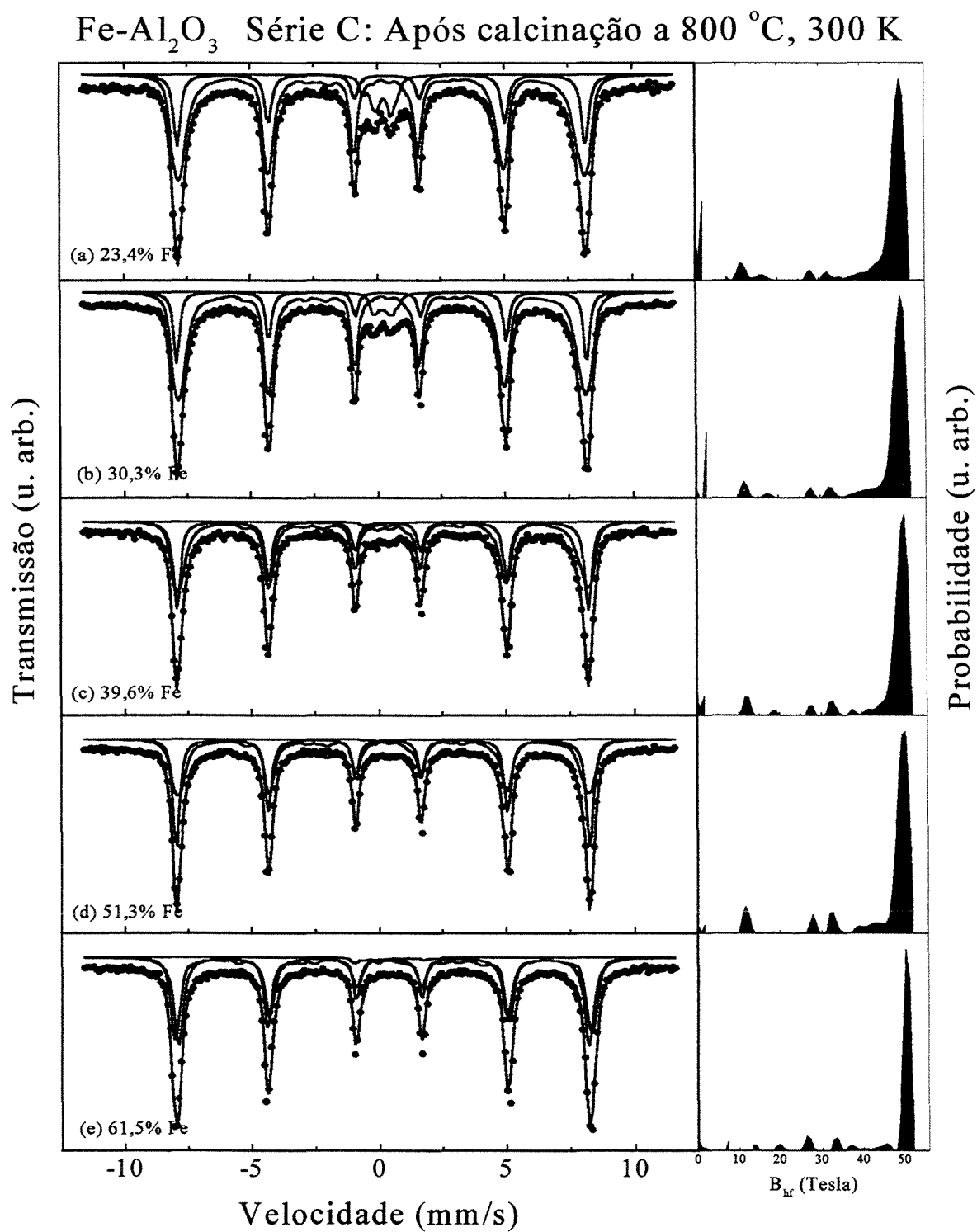
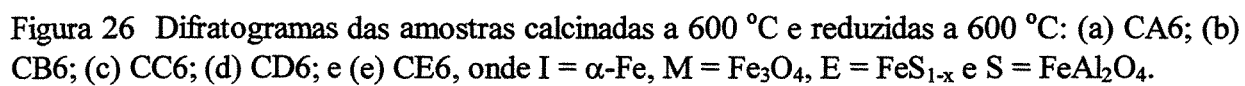


Figura 18 Espectros Mössbauer do material calcinado a 800 °C da Série C com frações volumétricas crescentes de Fe total: (a) CA; (b) CB; (c) CC; (d) CD; e (e) CE.



Fe-Al₂O₃ Série C: Após calcinação a 800 °C e redução a 600 °C.

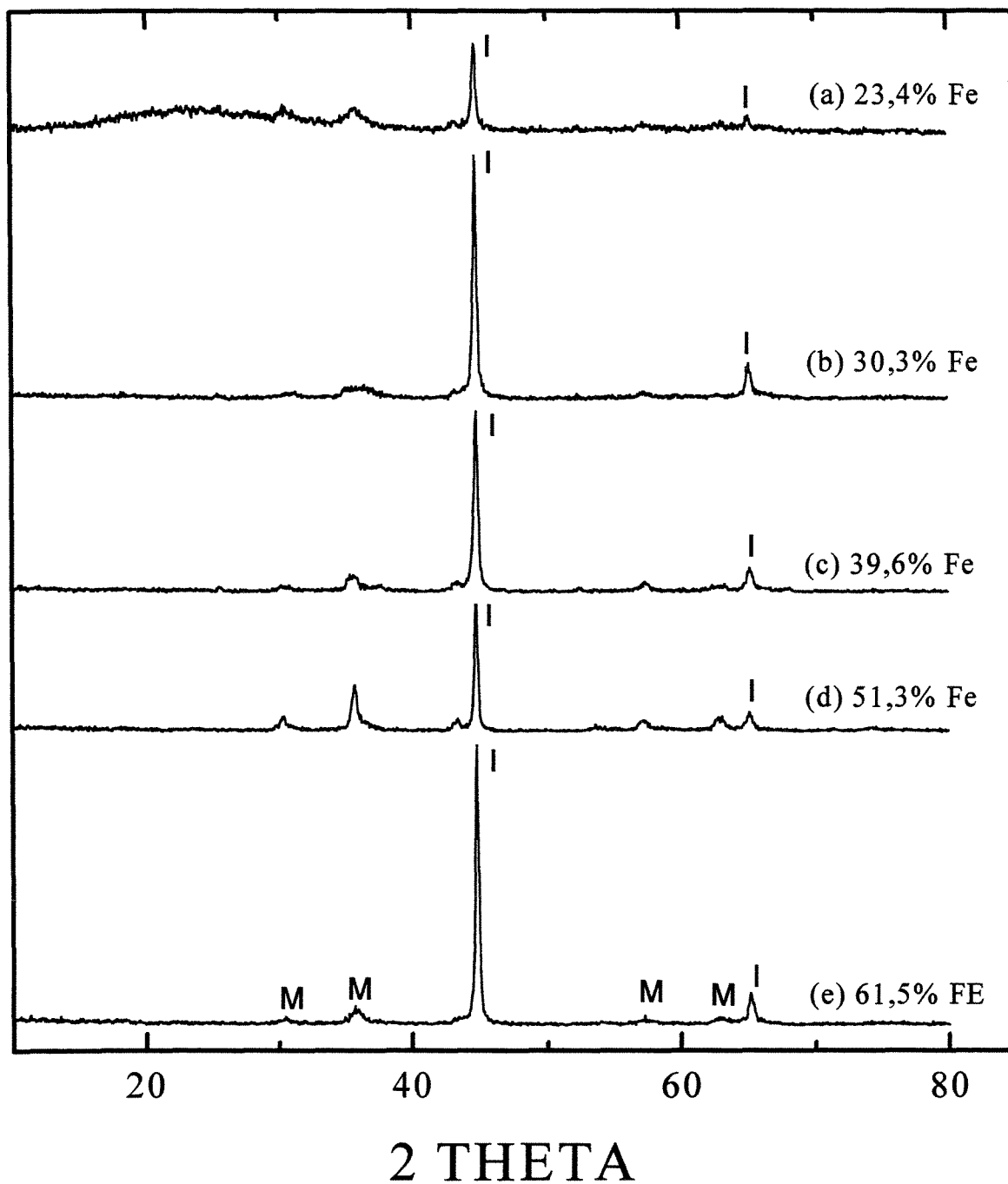


Figura 27 Difrátogramas das amostras calcinadas a 800 °C e reduzidas a 600 °C: (a) CA8; (b) CB8; (c) CC8; (d) CD8; e (e) CE8, onde I = α-Fe e M = Fe₃O₄.

Tabela XVI Resultados da análise DRX dos materiais reduzidos da Série C.

Amostra	Temp. (°C)		Fases identificadas	D _{Fe met.} (nm)
	Cal- cin.	Redu- ção		
CA8R	800	600	α -Fe(p), Fe ₃ O ₄ (me), α -Al ₂ O ₃ (t)	77,7±0,8
CA6R	600	600	α -Fe(p), Fe ₃ O ₄ (me), FeAl ₂ O ₄ (me), FeS _{1-x} (me)	76,7±0,8
CA3R	300	600	α -Fe(p), Fe ₃ O ₄ (me), FeAl ₂ O ₄ (me), FeS _{1-x} (t)	80,7±0,8
CB8R	800	600	α -Fe(p), Fe ₃ O ₄ (me), α -Al ₂ O ₃ (t)	61,8±0,6
CB6R	600	600	α -Fe(p), Fe ₃ O ₄ (me), FeAl ₂ O ₄ (me), FeS _{1-x} (me)	88,0±0,9
CB3R	300	600	α -Fe(p), Fe ₃ O ₄ (me), FeAl ₂ O ₄ (me), FeS _{1-x} (t), Fe ₂ O ₃ (t)	99,3±1,0
CC8R	800	600	α -Fe(p), Fe ₃ O ₄ (me), α -Al ₂ O ₃ (t)	53,5±0,5
CC6R	600	600	α -Fe(m), Fe ₃ O ₄ (p), FeAl ₂ O ₄ (me), FeS _{1-x} (me)	106,6±1,1
CC3R	300	600	α -Fe(p), Fe ₃ O ₄ (me), FeAl ₂ O ₄ (me), FeS _{1-x} (t)	120,0±1,2
CD8R	800	600	α -Fe(p), Fe ₃ O ₄ (m)	73,0±0,7
CD6R	600	600	α -Fe(p), Fe ₃ O ₄ (me), FeAl ₂ O ₄ (me), FeS _{1-x} (me)	172,0±1,7
CD3R	300	600	α -Fe(p), Fe ₃ O ₄ (me), FeAl ₂ O ₄ (me), FeS _{1-x} (t), Fe ₂ O ₃ (t)	135,2±1,4
CD8R6a	800	600	α-Fe(p), Fe₃O₄(me), FeAl₂O₄(t), α-Al₂O₃(t), χ-Al₂O₃(t)	71,3±0,7
CD8R6b	800	600	α-Fe(p), Fe₃O₄(me), FeAl₂O₄(t), α-Al₂O₃(t), χ-Al₂O₃(t)	70,8±0,7
CD8R6c	800	600	α-Fe(p), Fe₃O₄(me), FeAl₂O₄(t), α-Al₂O₃(t), χ-Al₂O₃(t)	77,1±0,8
CD8R7	800	700	α-Fe(p), Fe₃O₄(me), FeAl₂O₄(t), α-Al₂O₃(t), χ-Al₂O₃(t)	91,0±0,9
CD8R8	800	800	α-Fe(p), Fe₃O₄(me), FeAl₂O₄(t), α-Al₂O₃(t), γ/η-Al₂O₃(t)	93,5±0,9
CE8R	800	600	α -Fe(p), Fe ₃ O ₄ (me)	67,6±0,7
CE6R	600	600	α -Fe(p), Fe ₃ O ₄ (me), FeAl ₂ O ₄ (me), FeS _{1-x} (me)	123,2±1,2
CE3R	300	600	α -Fe(p), Fe ₃ O ₄ (me), FeAl ₂ O ₄ (me), FeS _{1-x} (t), Fe ₂ O ₃ (t)	108,5±1,1

*p-predominante(>30%); m-maior(10-30%); me-menor(3-10%); e t-traços(<3%)

cresçam mais no início do processo de calcinação, elas passam a ter uma energia superficial insuficiente para eliminar a estrutura de poros que se forma com a concomitante decomposição dos sais complexos e outros produtos de decomposição contendo S, C e H₂O e, por isso mesmo, crescem menos ao final do processo de calcinação e da própria redução. É interessante observar que as partículas de α -Fe, nas amostras de maior fração volumétrica de Fe total, mantêm, basicamente, a mesma ordem de grandeza do tamanho das partículas precursoras, significando partículas com diâmetro médio máximo em torno de 73 nm (veja Tabela XVI). Este valor médio do tamanho das partículas de Fe é quase quatro vezes maior do que o diâmetro necessário para que partículas de α -Fe mantenham características de monodomínio magnético, que é de ~20 nm [02].

Na Tabela XVI constam ainda os resultados das reduções adicionais a 600, 700 e 800 °C feitas na amostra CD8 (amostras **CD8R6 (a, b, c)**, **CD8R7** e **CD8R8**), conforme obtido por DRX. Estas amostras continuam a apresentar α -Fe como fase predominante, Fe₃O₄ como fase menor e traços de FeAl₂O₄, α -Al₂O₃, χ -Al₂O₃ e γ/η -Al₂O₃. No caso das fases de alumina, o importante e esperado é a confirmação da diminuição do tamanho médio das partículas de α -Al₂O₃

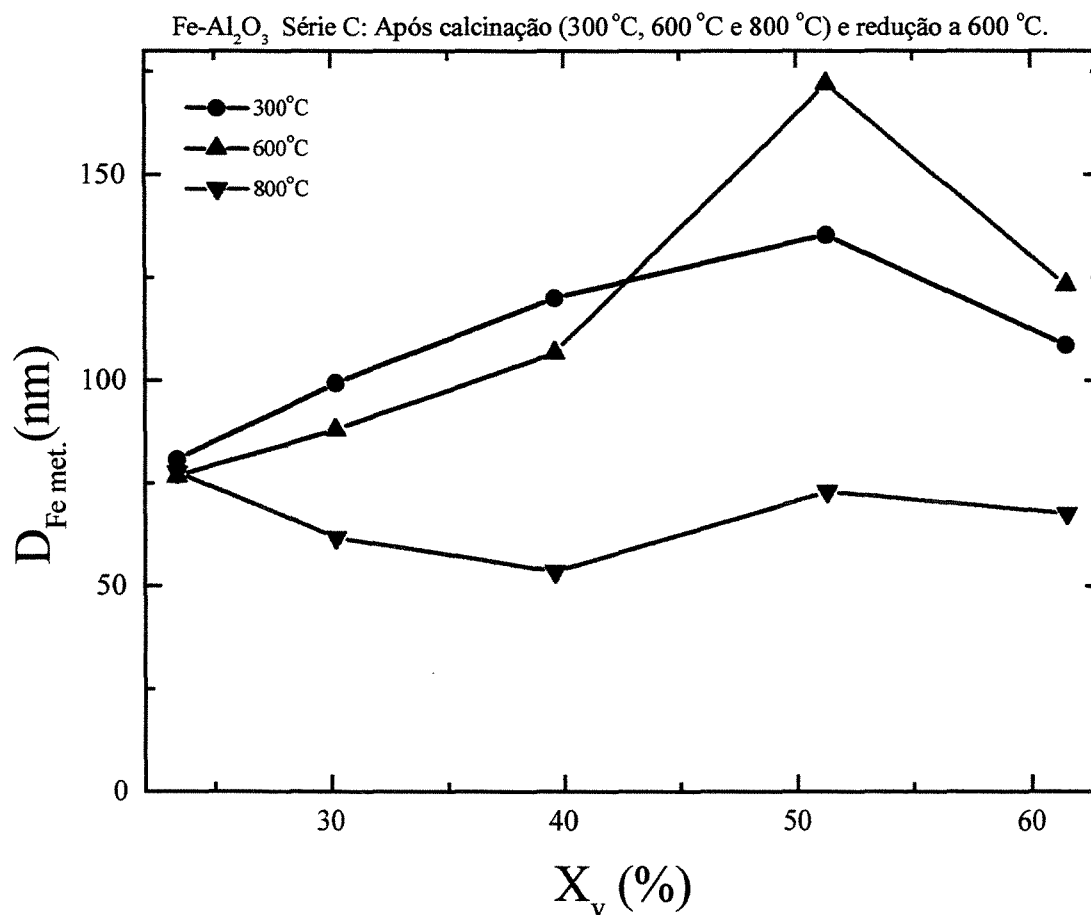


Figura 28 Variação do diâmetro da partícula de Fe metálico com X_v e com a T_{Calcinação}

com o aumento do teor de Fe nas amostras, tornando-o não mensurável por DRX. Os picos da fase metálica α -Fe mostram-se muito mais bem definidos (veja Figura 29), sugerindo uma maior conversão dos óxidos de Fe para α -Fe, nas três temperaturas pesquisadas. Na temperatura de redução de 600 °C, o diâmetro médio das partículas de Fe metálico nas três amostras varia entre 70 nm e 78 nm. A média dos diâmetros destas três amostras reduzidas a 600 °C é de 73 nm, valor este igual ao atingido pela amostra CD8 (Tabela XVI). Este resultado atesta a reprodutibilidade do procedimento de redução das amostras de Fe-Al₂O₃. Nas temperaturas de redução de 700 °C e 800 °C, o valor do diâmetro médio da partícula de Fe metálico cresce discretamente, assumindo valores respectivamente iguais a 91 nm e 93 nm. Com base neste resultado de tamanho da partícula de Fe metálico e da baixa cristalinidade de α -Al₂O₃, consideramos 600 °C uma temperatura

Fe-Al₂O₃ Série C: Amostra 51,3% Fe após calcinação a 800 °C e redução (600 °C, 700 °C e 800 °C).

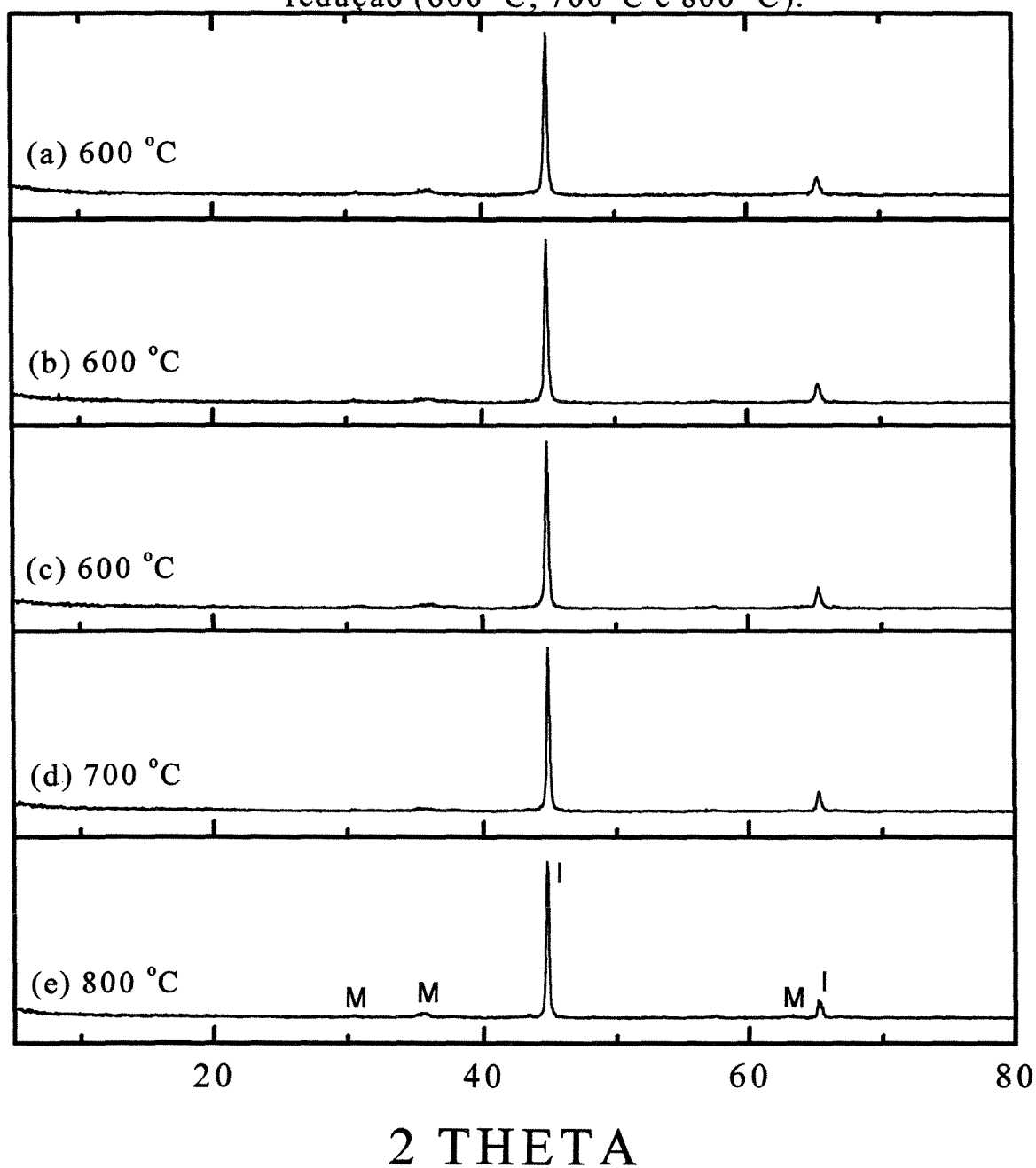


Figura 29 Difratogramas das amostras calcinadas a 800 °C e reduzidas: (a) 600 °C, CD8R6a; (b) 600 °C, CD8R6b; (c) 600 °C, CD8R6c; (d) 700 °C, CD8R7; e (e) 800 °C, CD8R8. I = α -Fe e M = Fe₃O₄.

apropriada para a redução com a atual estrutura de mesoporos gerada nas amostras de Fe-Al₂O₃.

Análises EDS, MEV e MET

Considerando que a decomposição e eliminação dos subprodutos da reação química de formação da rede inorgânica contendo Fe e Al tende a se completar somente a 900 °C, conforme determinado por TG/DTA, e que a presença de tais elementos pode contribuir para contaminar a atmosfera redutora e diminuir a taxa de redução, a possível presença de traços de outros elementos químicos na matriz Fe-Al₂O₃, após calcinação a 800 °C seguida de redução a 600 °C, foi investigada com o auxílio da Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS). Os resultados dessa análise (Figura 30) mostram claramente a presença de contaminantes, principalmente S e de C (os picos de Cu presentes na Figura 30 são provenientes do porta-amostras) na nanoestrutura das amostras. Entretanto, como quantificado por Espectroscopia Mössbauer, a presença desses contaminantes residuais não impede a obtenção de taxas de conversão mais elevadas a 600 °C.

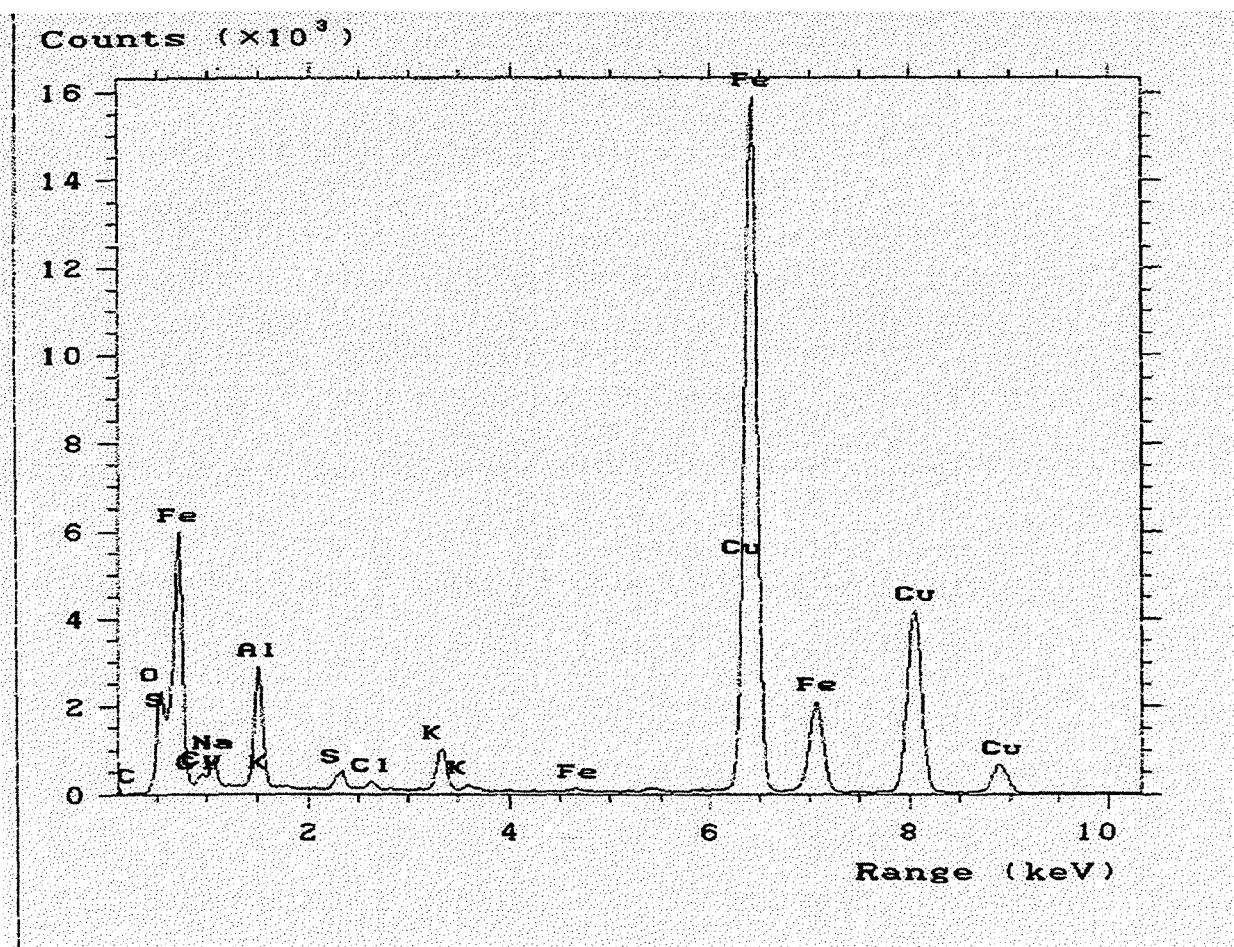
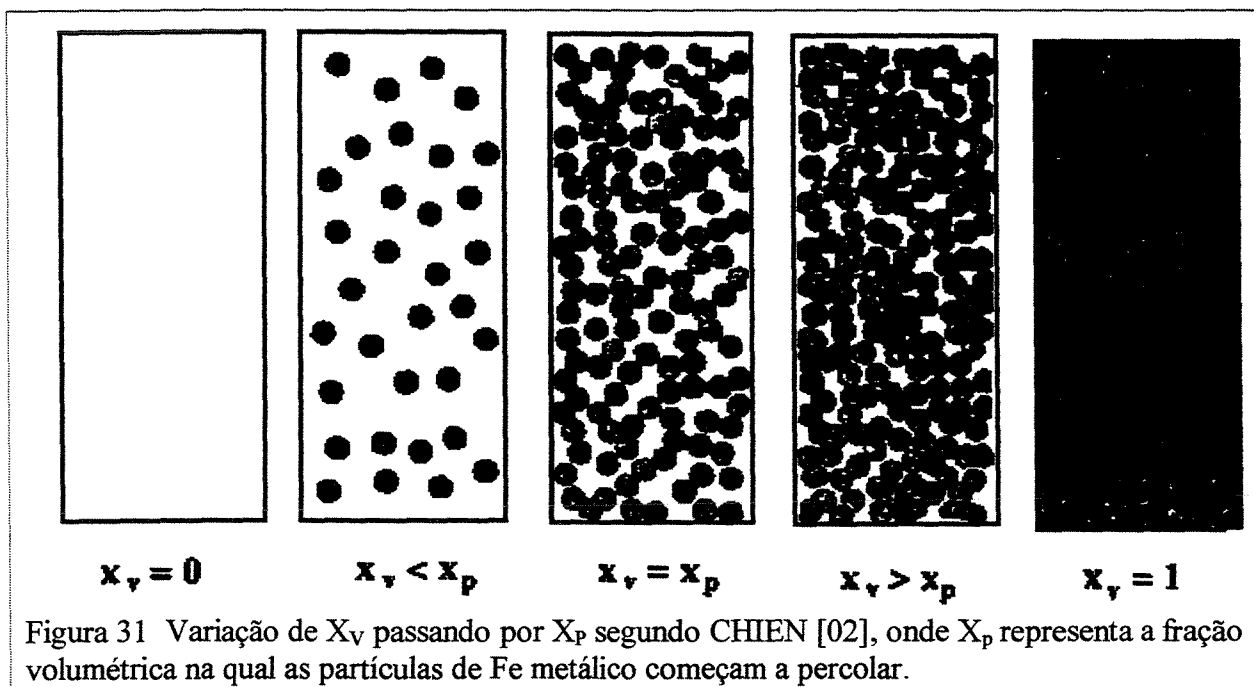


Figura 30 Espectro EDS da amostra reduzida CE8R.

Foram realizadas caracterizações nanoestruturais referentes à forma, distribuição de tamanho e grau de dispersão das partículas de Fe na matriz de $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ de amostras calcinadas a 800 °C e reduzidas a 600 °C, com auxílio da microscopia eletrônica de varredura (MEV) e de transmissão (MET). Apesar da alta resolução dos equipamentos utilizados, os resultados conseguidos não foram suficientes para obter informações topográficas nítidas sobre o aglomerado das amostras. Com o MEV, os maiores aglomerados observados (menores que 1 μm) eram associações de aglomerados ainda menores, não admitindo uma determinação precisa da distribuição de tamanho das partículas. Tampouco foi possível precisar a forma das mesmas. Da mesma forma, o melhor resultado conseguido com a microscopia eletrônica de transmissão (MET) não permitiu distinguir com clareza as partículas de Fe metálico individuais e/ou percoladas na matriz de alumina, nas várias concentrações volumétricas de Fe analisadas, nos moldes da ilustração de um sólido granular mostrada na Figura 31. Portanto, novos procedimentos de preparação da



amostra para a análise MET deverão ser pesquisados na continuidade deste trabalho. Salienta-se, no entanto, que nos sólidos metálicos granulares reais as partículas metálicas ultrafinas têm as seguintes características [2]:

- não são esféricas, mas equiaxiais;
- não possuem distribuição estreita de tamanho;

- não são monodispersas; e
- são protegidas contra oxidação pela matriz cerâmica.

Espectroscopia Mössbauer das amostras reduzidas

Os resultados Mössbauer obtidos para as amostras das Séries A, B e C, após redução, ajustados por duas distribuições de campos magnéticos hiperfinos, como já discutido, e por um sexteto correspondente ao Fe metálico, são apresentados a seguir.

Para amostras com 2,3% Fe (Serie A), a maior taxa de conversão dos óxidos de Fe para Fe, cerca de 67% de conversão, foi obtida a 1000 °C, quando se realizou redução direta do material seco, como mostrado na Tabela XVII. Tal procedimento inibiu o processo de sinterização, o qual é responsável pela reestruturação e/ou eliminação dos poros, o que dificulta ou impede o acesso do gás hidrogênio até as partículas de óxidos de Fe. A 1000 °C, o efeito prejudicial da contaminação da atmosfera redutora é amplamente compensado, o que não acontece na temperatura de redução de 600 °C, onde a taxa de redução cai para cerca de 20%. Além de α -Fe, com uma pequena fração superparamagnética quando a medida Mössbauer é realizada a 300 K (teor de α -Fe passa de ~65% a 300 K, Figura 32(b), para ~67% a 4 K, Figura 32(c)), as amostras secas e reduzidas sem calcinação prévia apresentam Fe em Al_2O_3 (subespectros e distribuições verdes), paramagnético, e óxidos de Fe (subespectros e distribuições azuis), fases ferrimagnéticas (Fe_3O_4 e $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) e antiferromagnéticas ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$); tais fases óxidas apresentam relaxação superparamagnética a 300 K (Figura 32 (a) e (b)).

Nessa série, as amostras de 2,3% Fe- Al_2O_3 calcinadas antes da redução apresentaram um máximo de Fe metálico de 26%, obtido para calcinação a 1000 °C (veja Tabela XVII e Figura 33). O crescimento da taxa de conversão dos óxidos de Fe com o aumento da temperatura de calcinação, passando por um máximo a 1000 °C, é resultado do efeito de reestruturação dos poros e grãos das partículas de Fe e de alumina, nos moldes já discutidos acima, em função da sinterização a que a amostra está submetida. Por causa disto, o acesso do hidrogênio às partículas de óxido de Fe fica cada vez mais prejudicado à medida que a temperatura de calcinação ultrapassa os 1000 °C. Além da consequência de diminuição da taxa de conversão, tem-se, também, um favorecimento para o isolamento das partículas de Fe pela alumina. Como mostrado na Figura 33, essas partículas isoladas se encaixam nas características de Fe na estrutura de alumina, formando, majoritariamente e de maneira crescente, solução sólida intersticial e/ou substitucional em tempe-

Tabela XVII Parâmetros Mössbauer das amostras reduzidas da Série A: 300 K e 4 K (01 amostra).

Amostra	Parâmetros Hiperfinos				Fases	Área (%)
	B _{hf} (Tesla)	δ(mm/s)	Δ(mm/s)	Γ(mm/s)		
ACR6	33,0±0,1	0,05±0,01	-0,02±0,01	0,27±0,01	α-Fe	20
	0 a 8,1	-	-	-	Fe em Al ₂ O ₃	76
	8,1 a 53	-	-	-	Óxidos de Fe	4
ACR10	33,4±0,1	0,0±0,0	0,00±0,01	0,33±0,01	α-Fe	65
	0 a 8,1	-	-	-	Fe em Al ₂ O ₃	20
	8,1 a 53	-	-	-	Óxidos de Fe	15
ACR10 a 4K	34,3±0,1	0,11±0,01	-0,012±0,001	0,31±0,01	α-Fe	67
	0 a 2,7	-	-	-	Fe em Al₂O₃	10
	2,7 a 53	-	-	-	Óxidos de Fe	23
AC1R	33,2±0,1	0,05±0,01	0,03±0,01	0,30±0,01	α-Fe	18
	0 a 8,1	-	-	-	Fe em Al ₂ O ₃	67
	8,1 a 53	-	-	-	Óxidos de Fe	15
AC2R	33,2±0,1	0,05±0,01	0,01±0,01	0,27±0,01	α-Fe	16
	0 a 24,3	-	-	-	Fe em Al ₂ O ₃	73
	24,3 a 53	-	-	-	Óxidos de Fe	11
AC3R	33,2±0,1	0,05±0,01	-0,03±0,01	0,30±0,01	α-Fe	24
	0 a 3,24	-	-	-	Fe em Al ₂ O ₃	67
	3,24 a 53	-	-	-	Óxidos de Fe	9
AC4R	33,2±0,1	0,05±0,01	0,03±0,01	0,33±0,01	α-Fe	21
	0 a 12,15	-	-	-	Fe em Al ₂ O ₃	73
	12,15 a 53	-	-	-	Óxidos de Fe	6
AC5R	33,1±0,1	0,05±0,01	0,01±0,01	0,36±0,01	α-Fe	21
	0 a 16,2	-	-	-	Fe em Al ₂ O ₃	72
	16,2 a 53	-	-	-	Óxidos de Fe	7
AC6R	33,1±0,1	0,05±0,01	0,01±0,01	0,34±0,01	α-Fe	20
	0 a 16,2	-	-	-	Fe em Al ₂ O ₃	76
	16,2 a 53	-	-	-	Óxidos de Fe	4
AC7R	33,1±0,1	0,05±0,01	-0,01±0,01	0,31±0,01	α-Fe	21
	0 a 12,15	-	-	-	Fe em Al ₂ O ₃	68
	12,15 a 53	-	-	-	Óxidos de Fe	11
AC8R	33,1±0,1	0,05±0,01	0,02±0,01	0,42±0,01	α-Fe	22
	0 a 12,15	-	-	-	Fe em Al ₂ O ₃	67
	12,15 a 53	-	-	-	Óxidos de Fe	11
AC9R	33,4±0,1	0,05±0,01	-0,01±0,01	0,29±0,01	α-Fe	25
	0 a 12,15	-	-	-	Fe em Al ₂ O ₃	68
	12,15 a 53	-	-	-	Óxidos de Fe	7
AC10R	33,2±0,1	0,05±0,01	-0,01±0,01	0,34±0,01	α-Fe	26
	0 a 16,2	-	-	-	Fe em Al ₂ O ₃	70
	16,2 a 53	-	-	-	Óxidos de Fe	4
AC11R	33,2±0,1	0,05±0,01	-0,01±0,01	0,40±0,01	α-Fe	16
	0 a 8,1	-	-	-	Fe em Al ₂ O ₃	35
	8,1 a 53	-	-	-	Óxidos de Fe	49
AC12R	33,2±0,1	0,05±0,01	-0,04±0,01	0,27±0,01	α-Fe	11
	0 a 14,58	-	-	-	Fe em Al ₂ O ₃	87
	14,58 a 53	-	-	-	Óxidos de Fe	3

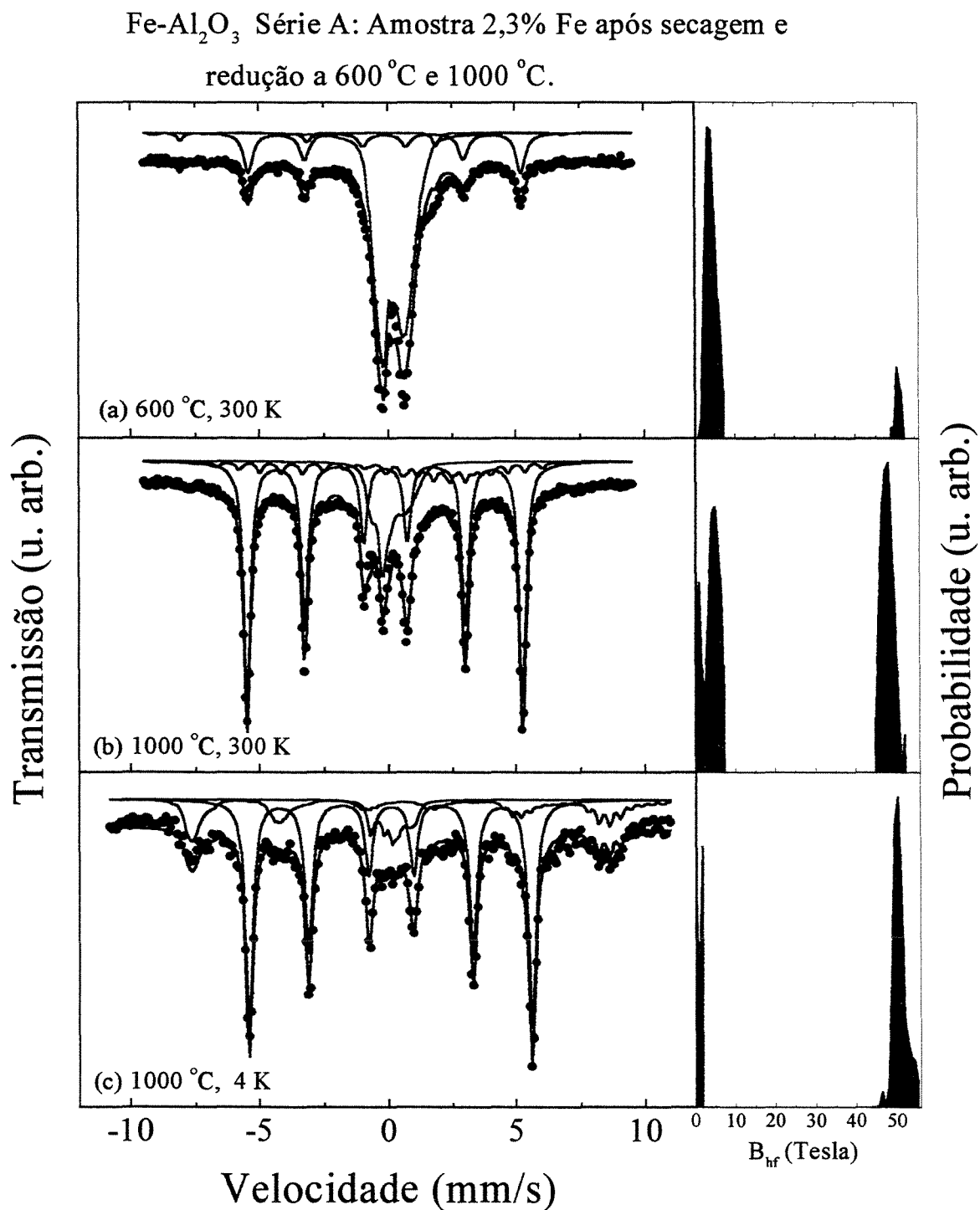


Figura 32 Espectros Mössbauer das amostras secas e reduzidas da Série A: (a) ACR6 a 300 K; (b) ACR10 a 300 K; e (c) ACR10 a 4 K.

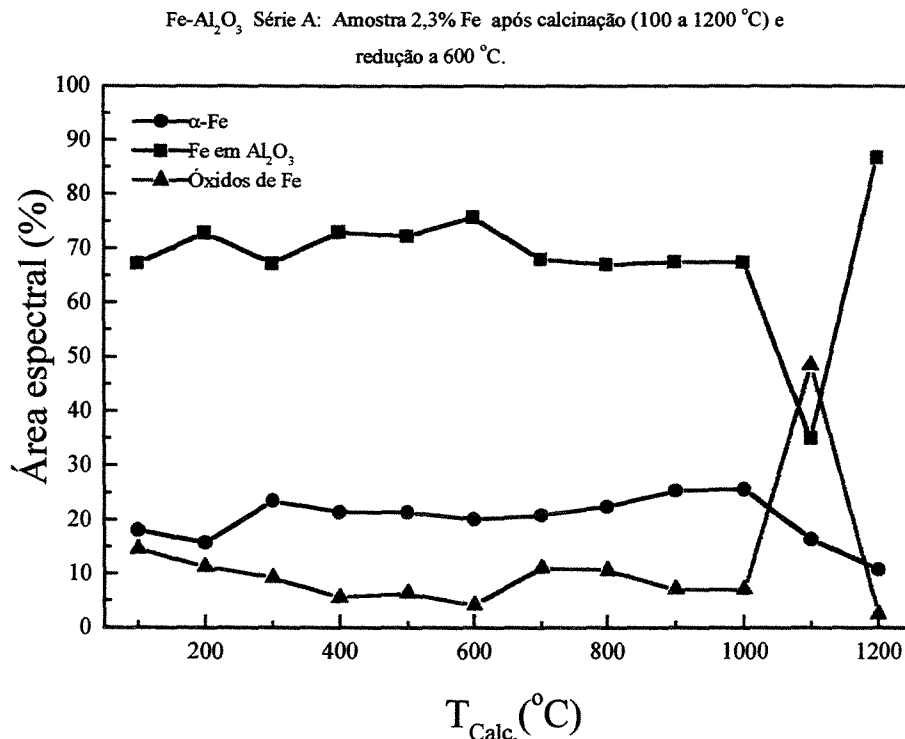


Figura 33 Variação da taxa de conversão em amostras previamente calcinadas e reduzidas da Série A.

raturas de calcinação crescentes.

Como característica, as amostras de 2,3%Fe-Al₂O₃ previamente calcinadas e posteriormente reduzidas, apresentam elevado teor de Fe em Al₂O₃ (Figuras 34 e 35), basicamente em função da baixa fração de Fe e do elevado grau de dispersão de Fe em Al₂O₃ propiciado pelo método de fabricação empregado. Assim, a taxa de redução dos óxidos de Fe foi significativamente reduzida com o aumento da temperatura de calcinação acima de 1000 °C, como consequência, também, das modificações estruturais que acontecem na matriz de alumina. Tais modificações estruturais ocorreram, basicamente, em função da decomposição de produtos voláteis, do favorecimento das transformações sucessivas das fases intermediárias de alumina para a fase α-Al₂O₃ com a presença de sementes de α-Fe₂O₃ e dos mecanismos de sinterização que atuam no sistema. Estas observações estão de acordo com a listagem de alguns dos parâmetros influentes na redutibilidade de um íon de transição [05, 22, 31-37, 47]:

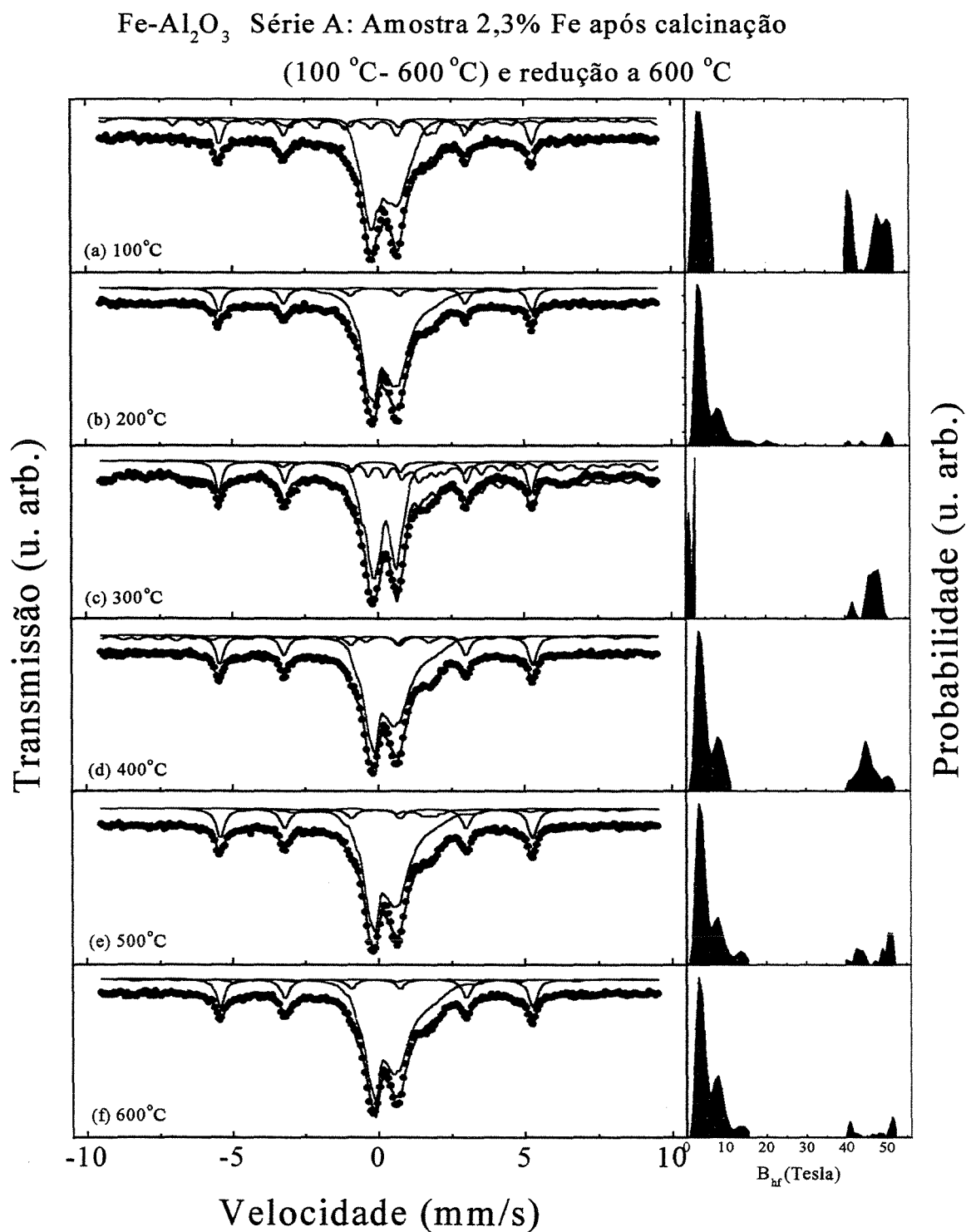


Figura 34 Espectros Mössbauer das amostras calcinadas e reduzidas da Série A, a 300 K: (a) AC1R; (b) AC2R; (c) AC3R; (d) AC4R; (e) AC5R; e (f) AC6R.

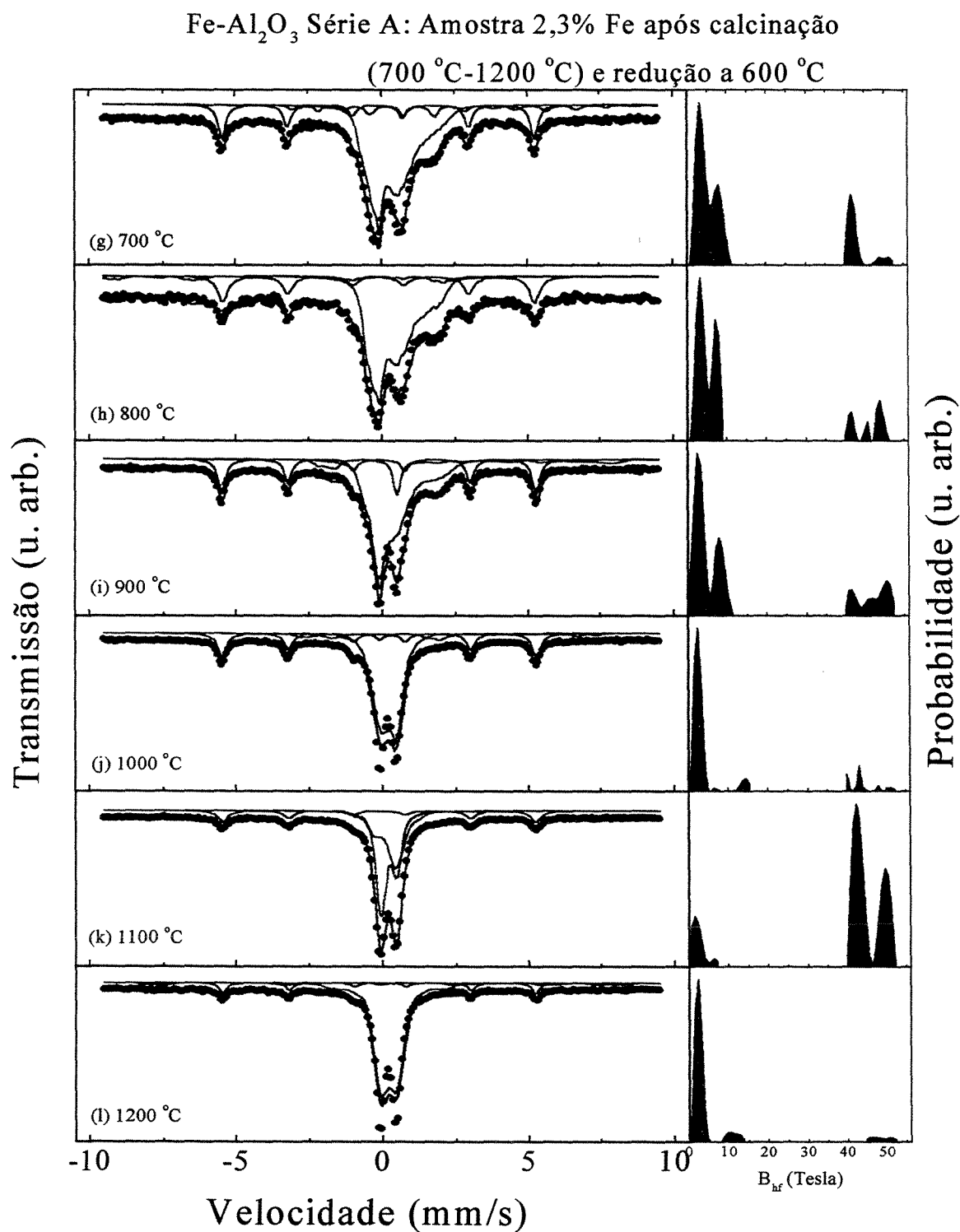


Figura 35 Espectros Mössbauer das amostras calcinadas e reduzidas da Série A, a 300 K: (g) AC7R; (h) AC8R; (i) AC9R; (j) AC10R; (k) AC11R; e (l) AC12R.

- Potencial de oxirredução: quanto mais positivo for o valor do potencial-padrão de redução do íon metálico maior será sua redutibilidade. Neste caso, o Fe^{2+} apresenta uma das menores redutibilidade quando se compara com outros íons metálicos: $\text{Zn}^{2+}(-0.76 \text{ volts}) < \text{Fe}^{2+}(-0.44 \text{ volts}) < \text{Co}^{2+}(-0.28 \text{ volts}) < \text{Ni}^{2+}(-0.25 \text{ volts}) < \text{Cu}^{2+}(+0.34 \text{ volts}) < \text{Ag}^{+}(+0.80 \text{ volts})$;
- Localização do cátion de Fe: se o cátion está formando uma solução sólida com a matriz alumina (substitucional e/ou intersticial) há uma maior estabilização do cátion de Fe, diminuindo significativamente a sua redutibilidade. Assim, o grau de redução que se observa numa amostra é uma boa medida indireta da quantidade de partículas de óxido de Fe precipitadas fora da rede estrutural da alumina e, por isto mesmo, mais acessíveis e mais redutíveis;
- Pureza do gás redutor: se o hidrogênio contiver alguns ppm's de O_2 será o bastante para oxidar parcialmente as partículas de Fe metálico, levando-as a ter uma forte ligação com a matriz de alumina, ao ponto de formar uma solução sólida. Na realidade, este parâmetro é um dos muitos listados que influenciam os mecanismos de sinterização envolvidos na sinterização de um sólido como a alumina e que pode dificultar a migração das nanopartículas de Fe, isolando-as e dificultando a acessibilidade do gás redutor até elas.

Como será visto a seguir, o aumento do teor de Fe nas Séries B e C leva à saturação de íons de Fe (substitucional e intersticial) em Al_2O_3 e ao conseqüente favorecimento da formação de óxidos de Fe precipitados fora da estrutura de rede da matriz alumina, os quais podem, então, ser reduzidos.

Os resultados da análise Mössbauer das amostras da Série B, onde o teor de Fe em Al_2O_3 varia entre 2,5 e 16,6% (Figuras 36 a 39), estão apresentados na Tabela XVIII. Nessa série, para as amostras reduzidas a 300 °C, o ajuste dos espectros Mössbauer medidos à temperatura ambiente não permite uma clara identificação de $\alpha\text{-Fe}$, como se pode ver na Figura 36, embora apareça uma pequena área espectral na faixa de campos hiperfinos em torno de 33 Tesla, o valor de B_{hf} do Fe metálico. A redutibilidade dos óxidos de Fe é inquestionavelmente favorecida com o aumento do teor de Fe na amostra e com o aumento da temperatura de redução, como pode ser observado. Em função do aumento da taxa de redução dos óxidos de Fe e do crescimento das partículas de $\alpha\text{-Fe}$, como determinado por DRX, o comportamento magnético das amostras passa a ser essencialmente ferromagnético.

A comparação dos espectros (e) e (f) da Figura 37, referentes aos espectros Mössbauer à temperatura ambiente e a 14 K para uma amostra com 16,3% Fe em Al_2O_3 , exem-

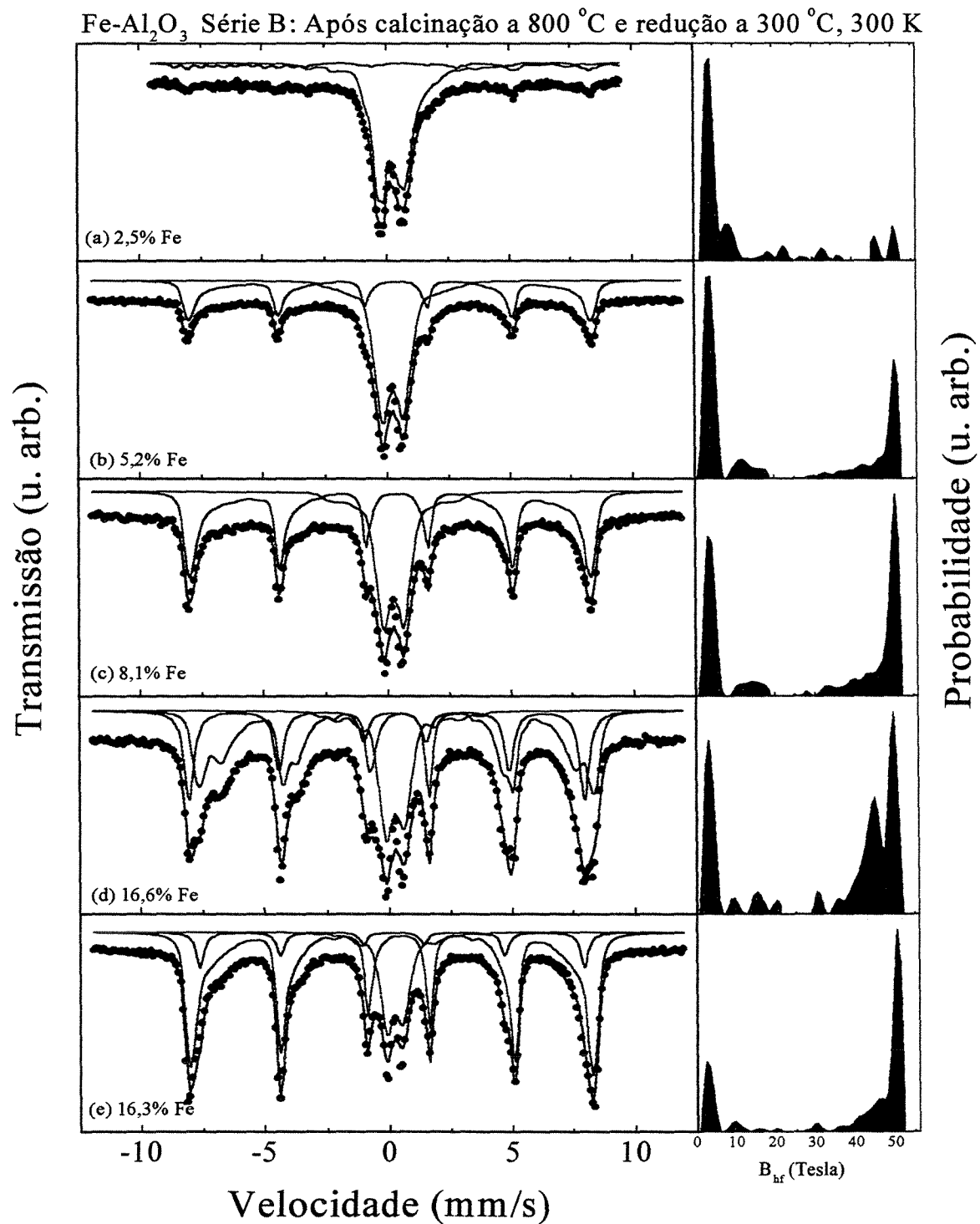


Figura 36 Espectros Mössbauer das amostras calcinadas a 800 °C e reduzidas a 300 °C, Série B, a 300 K: (a) BAC3; (b) BBC3; (c) BCC3; (d) BDC3; e (e) BEC3.

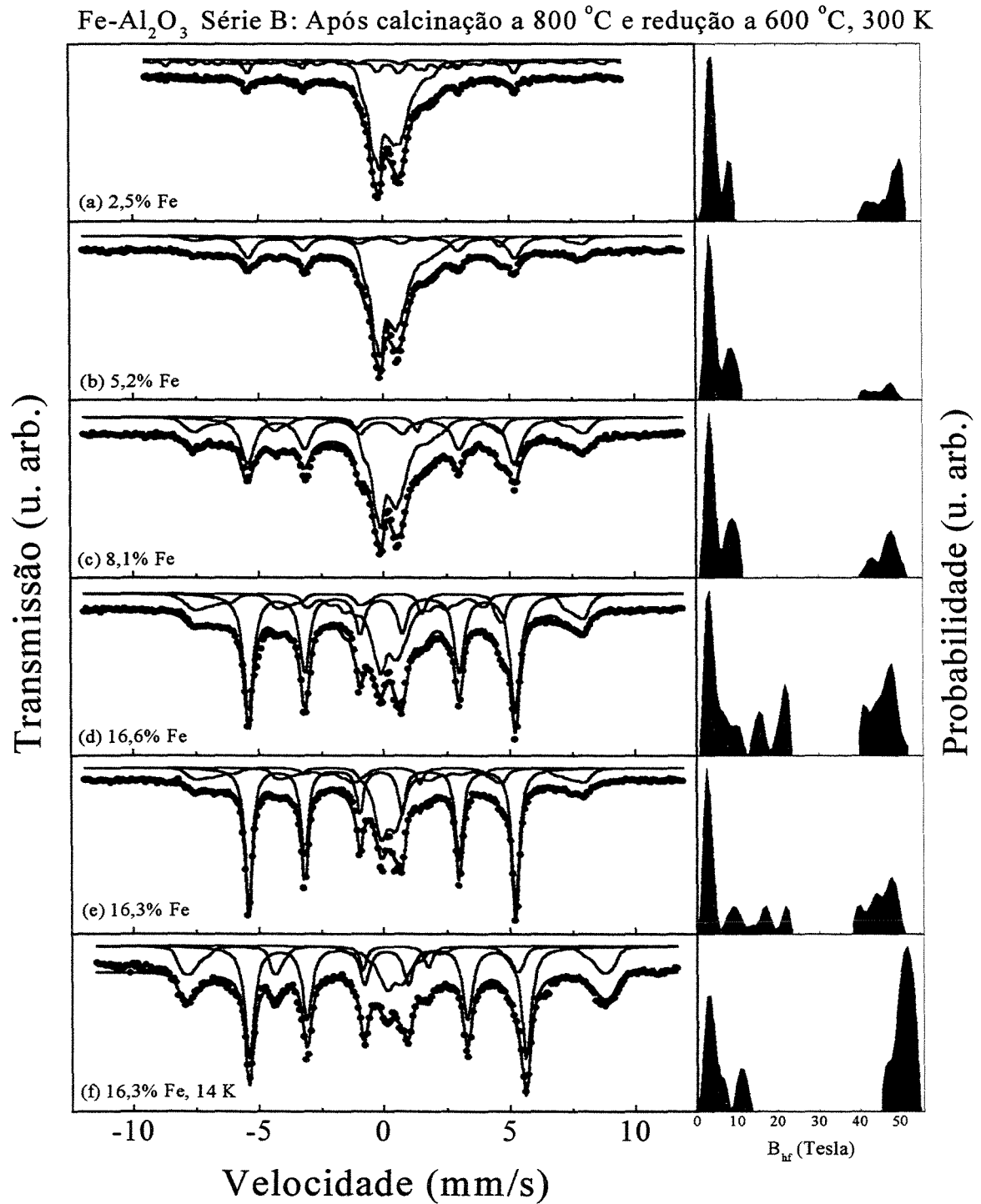


Figura 37 Espectros Mössbauer das amostras calcinadas a 800°C e reduzidas a 600°C , Série B: (a) BAC6 a 300 K; (b) BBC6 a 300 K; (c) BCC6 a 300 K; (d) BDC6 a 300 K; (e) BEC6 a 300 K; e (f) BEC6 a 14 K.

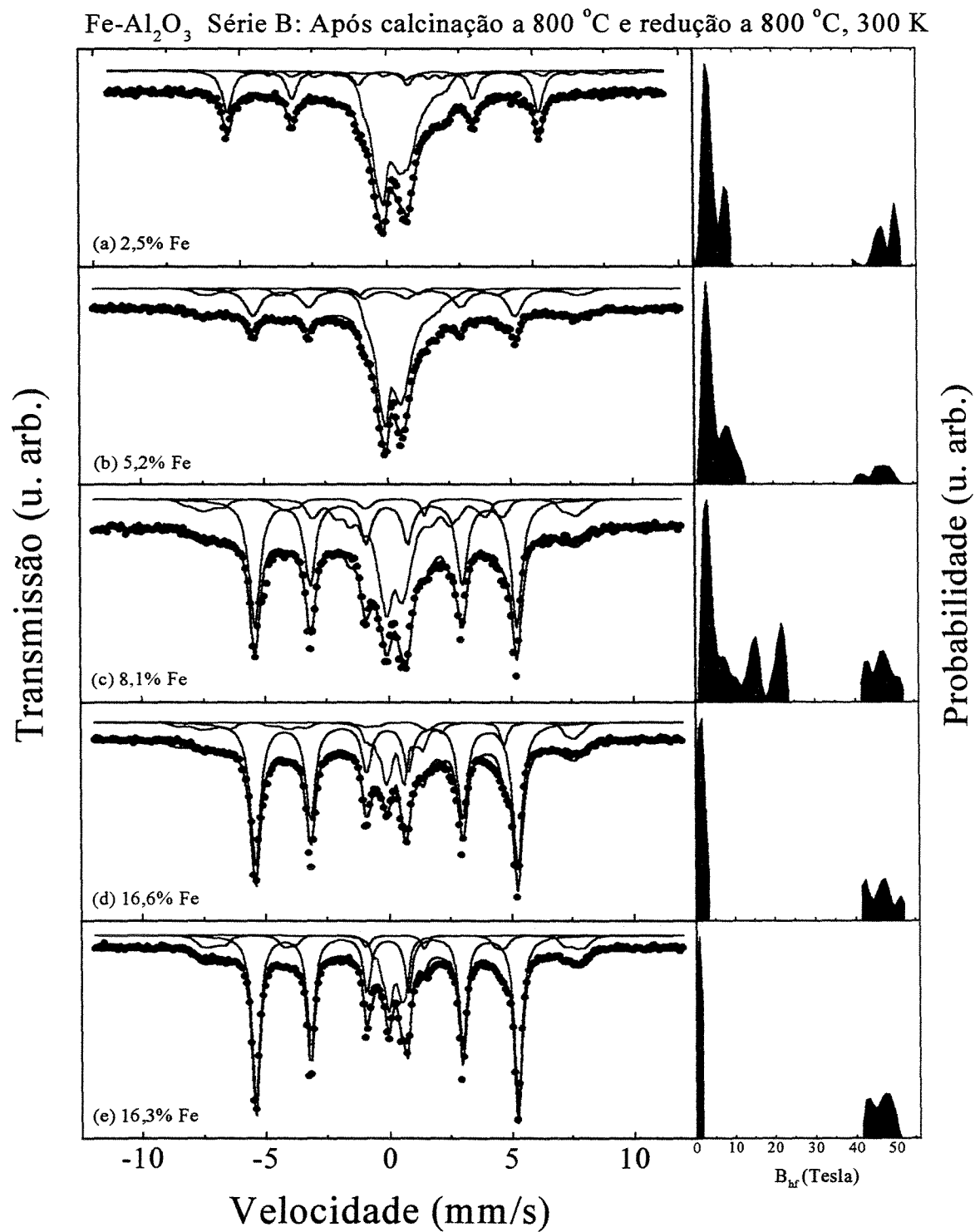


Figura 38 Espectros Mössbauer das amostras calcinadas a 800°C e reduzidas a 800°C , Série B, a 300 K: (a) BAC8; (b) BBC8; (c) BCC8; (d) BDC8; e (e) BEC8.

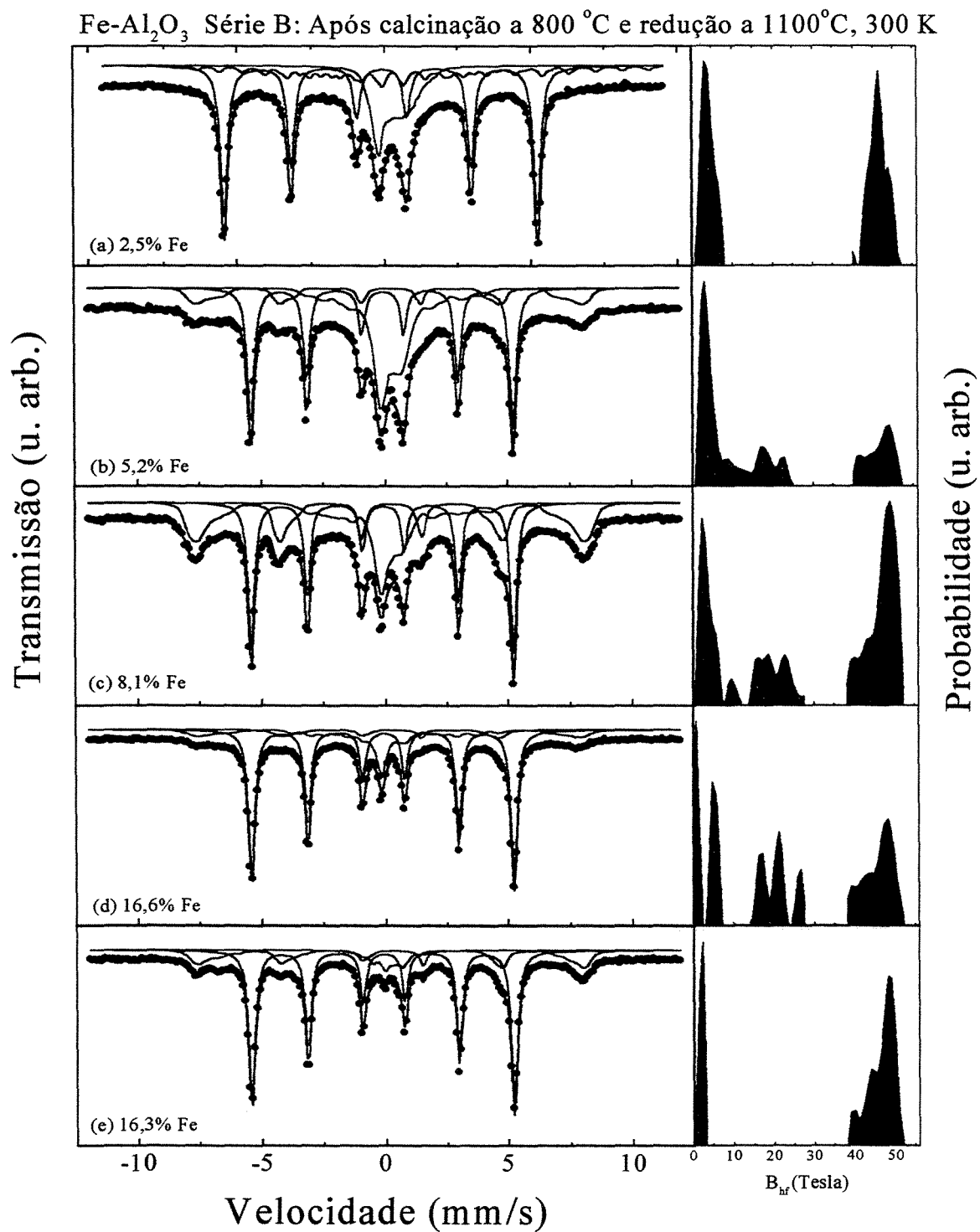


Figura 39 Espectros Mössbauer das amostras calcinadas a 800°C e reduzidas a 1100°C , Série B, a 300 K: (a) BAC11; (b) BBC11; (c) BCC11; (d) BDC11; e (e) BEC11.

... continuação BDC8	33,0	0,00±0,00	-0,02±0,01	0,46±0,01	α-Fe	65
	0 a 4,05	-	-	-	Fe em Al ₂ O ₃	17
	4,05 a 53	-	-	-	Óxidos de Fe	18
BEC8	33,0	0,00±0,00	-0,02±0,01	0,46±0,01	α-Fe	65
	0 a 2,43	-	-	-	Fe em Al ₂ O ₃	16
	2,43 a 53	-	-	-	Óxidos de Fe	19
BAC11	33,0	0,00±0,00	-0,001±0,001	0,29±0,01	α-Fe	59
	0 a 8,91	-	-	-	Fe em Al ₂ O ₃	26
	8,91 a 53	-	-	-	Óxidos de Fe	15
BBC11	33,0	0,00±0,00	0,01±0,01	0,32±0,01	α-Fe	44
	0 a 28,35	-	-	-	Fe em Al ₂ O ₃	39
	28,35 a 53	-	-	-	Óxidos de Fe	17
BCC11	33,0	0,00±0,00	-0,004±0,001	0,29±0,01	α-Fe	41
	0 a 28,35	-	-	-	Fe em Al ₂ O ₃	28
	28,35 a 53	-	-	-	Óxidos de Fe	31
BDC11	33,0	0,00±0,00	-0,001±0,001	0,30±0,01	α-Fe	72
	0 a 28,35	-	-	-	Fe em Al ₂ O ₃	18
	28,35 a 53	-	-	-	Óxidos de Fe	10
BEC11	33,0	0,00±0,00	0,002±0,001	0,30±0,01	α-Fe	70
	0 a 8,91	-	-	-	Fe em Al ₂ O ₃	8
	8,91 a 53	-	-	-	Óxidos de Fe	22

plifica bem o comportamento superparamagnético a 300 K de parte das partículas de α-Fe e dos óxidos de Fe. Nota-se ainda que, mesmo na temperatura de 14 K, não é possível remover completamente o comportamento superparamagnético de parte das partículas. Com isto, pode acontecer uma imprecisão do ajuste tanto nas amostras medidas a 300 K quanto naquelas medidas a 14 K, levando a valores de áreas espectrais do α-Fe com incertezas substanciais. Quando a temperatura de medida é suficientemente baixa, por exemplo 4,2 K, o esperado é que as características magnéticas das nanopartículas sejam razoavelmente bem resolvidas, levando a valores mais precisos que aqueles observados a temperaturas mais elevadas. Portanto, a amostra BEC6 apresenta, de fato, ~49 % de α-Fe, como obtido a 14 K.

A Figura 40 ilustra o aumento da taxa de redução dos óxidos de Fe para as diferentes temperaturas de redução empregadas na Série B, para amostra com uma mesma fração volumétrica de Fe, 16,3%. As áreas espectrais resultantes do ajuste desses espectros são mostradas no gráfico da Figura 41, onde é observada relativa saturação da taxa de redução dos óxidos de Fe a partir de ~800 °C. Vale notar que a redutibilidade das amostras da Série B, a exemplo daquela da Série A, depende também, fortemente, das condições inibidoras de sinterização das partículas (por exemplo, indução de uma adequada estrutura de mesoporos nas amostras) e da pureza da

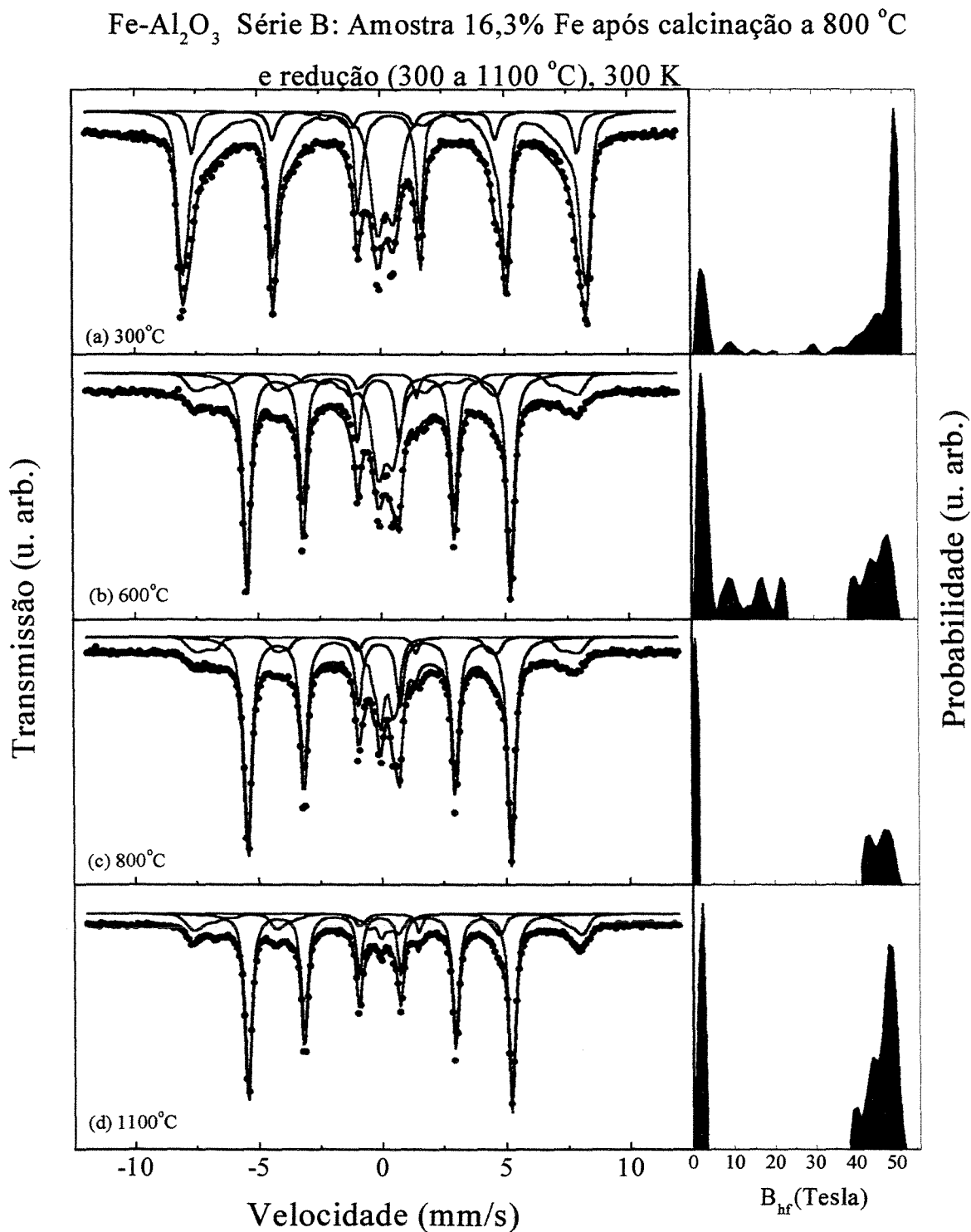


Figura 40 Espectros Mössbauer a 300 K da amostra BEC, 16,3 % Fe, Série B, calcinada a 800 °C e reduzida a: (a) 300 °C; (b) 600 °C; (c) 800 °C; e (d) 1100 °C.

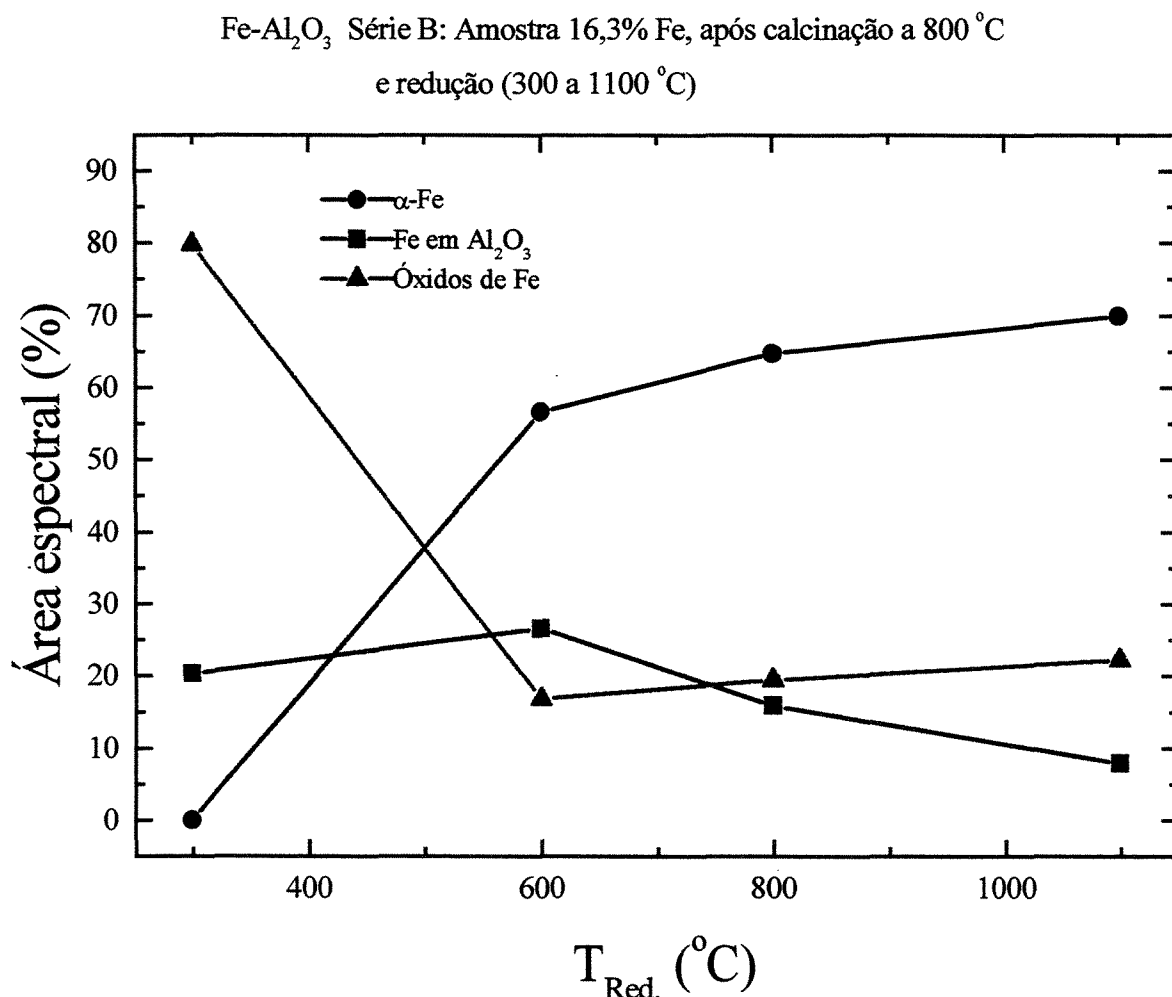


Figura 41 Variação típica da taxa de conversão na amostra BEC, 16,3% Fe, Série B, previamente calcinada a 800 °C e reduzida em temperaturas crescentes.

atmosfera redutora, o que implica em utilizar reagentes com ligantes de fácil decomposição e eliminação na temperatura de calcinação de 800 °C.

Para a Série C, onde o teor de Fe em Al₂O₃ varia entre 23 e 62%, os resultados da análise por Espectroscopia Mössbauer, cujos espectros são mostrados nas Figuras 42 a 44, estão resumidos na Tabela XIX. Em função do grande aumento do teor de Fe nesta série, foi também investigada a influência de uma calcinação a temperaturas mais baixas (300 e 600 °C) que aquela definida na Série B, 800 °C.

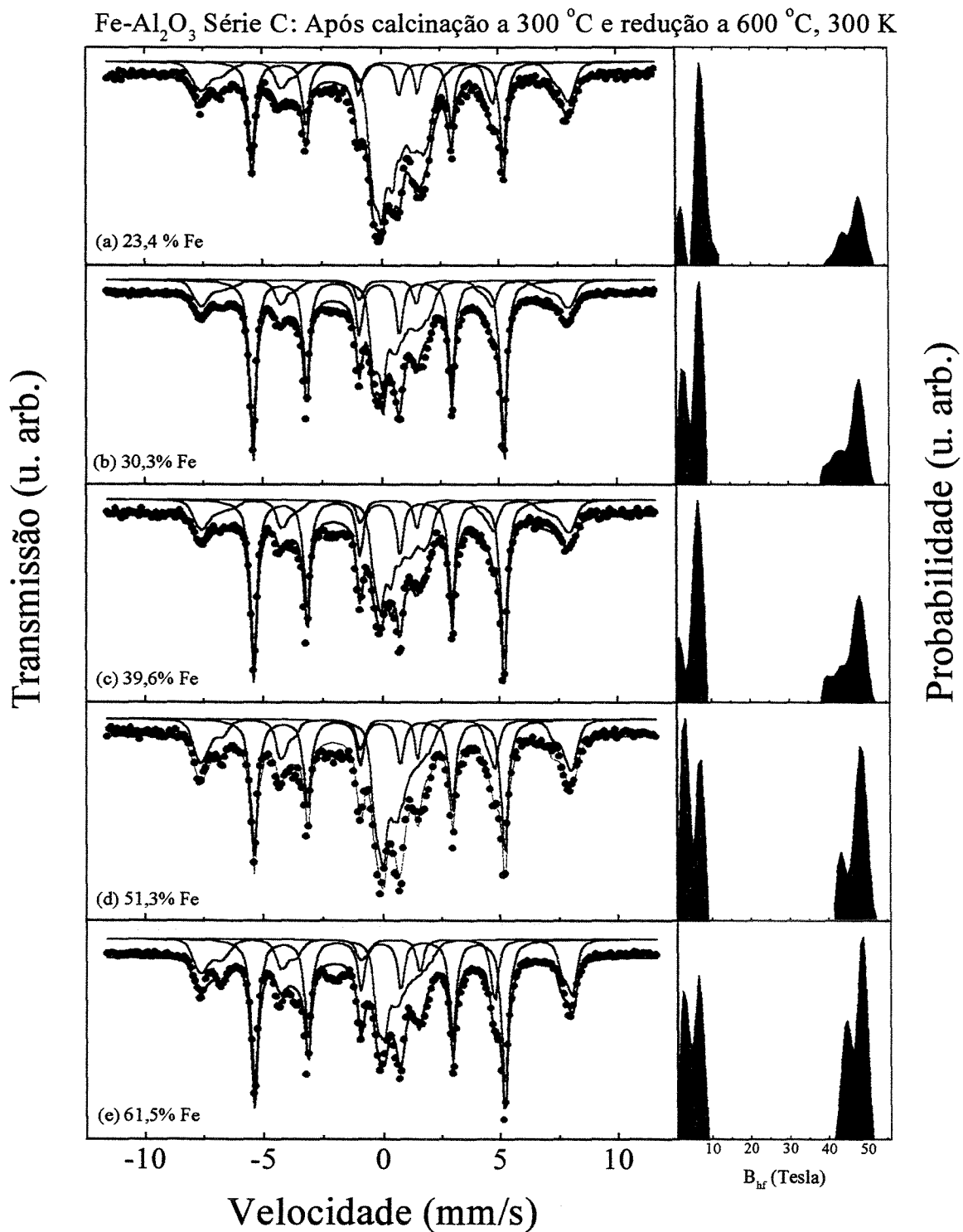


Figura 42 Espectros Mössbauer a 300 K das amostras da Série C calcinadas a 300°C e reduzidas a 600°C : (a) CA3R; (b) CB3R; (c) CC3R; (d) CD3R; e (e) CE3R.

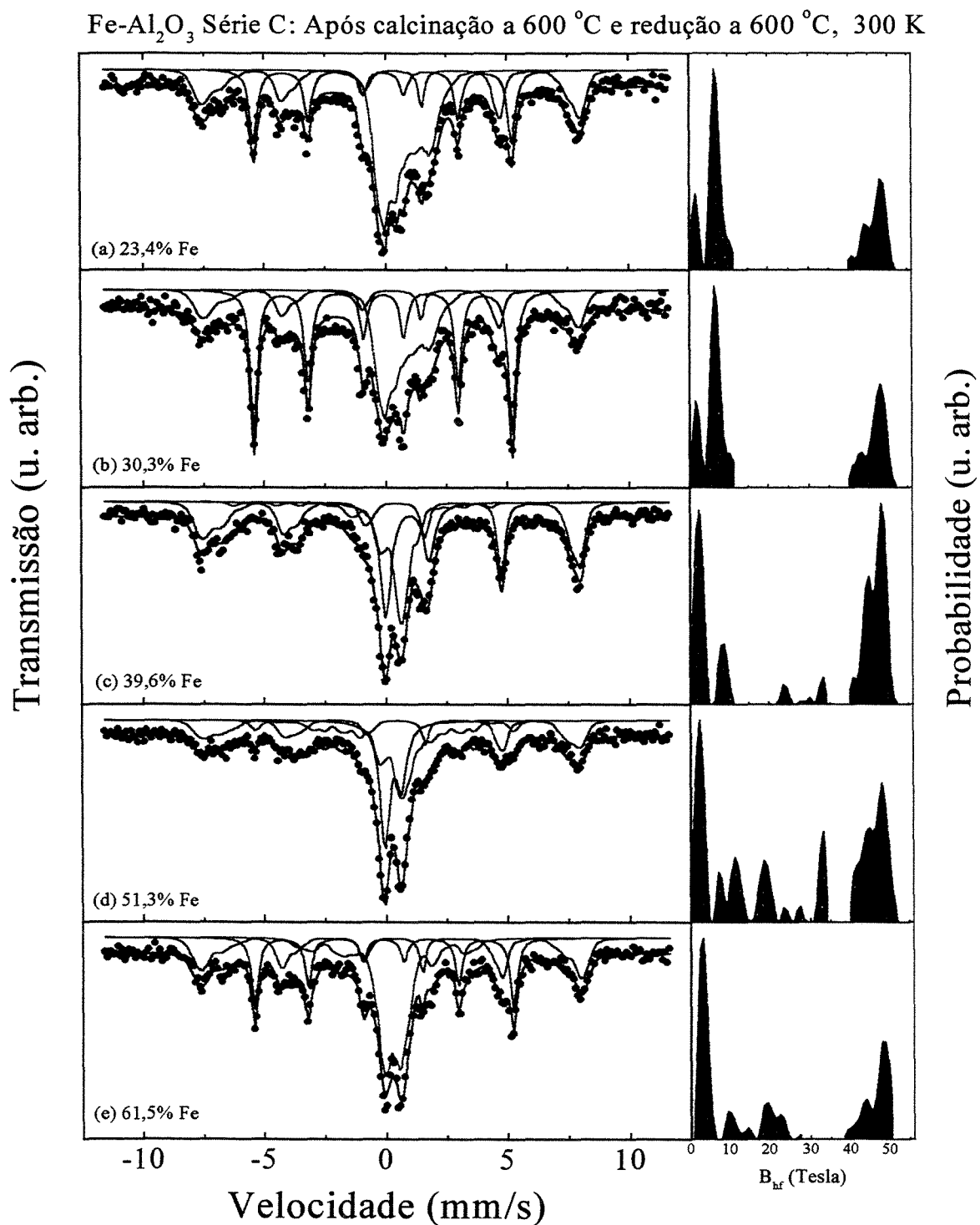


Figura 43 Espectros Mössbauer a 300 K das amostras da Série C calcinadas a 600 °C e reduzidas a 600 °C: (a) CA6R; (b) CB6R; (c) CC6R; (d) CD6R; e (e) CE6R.

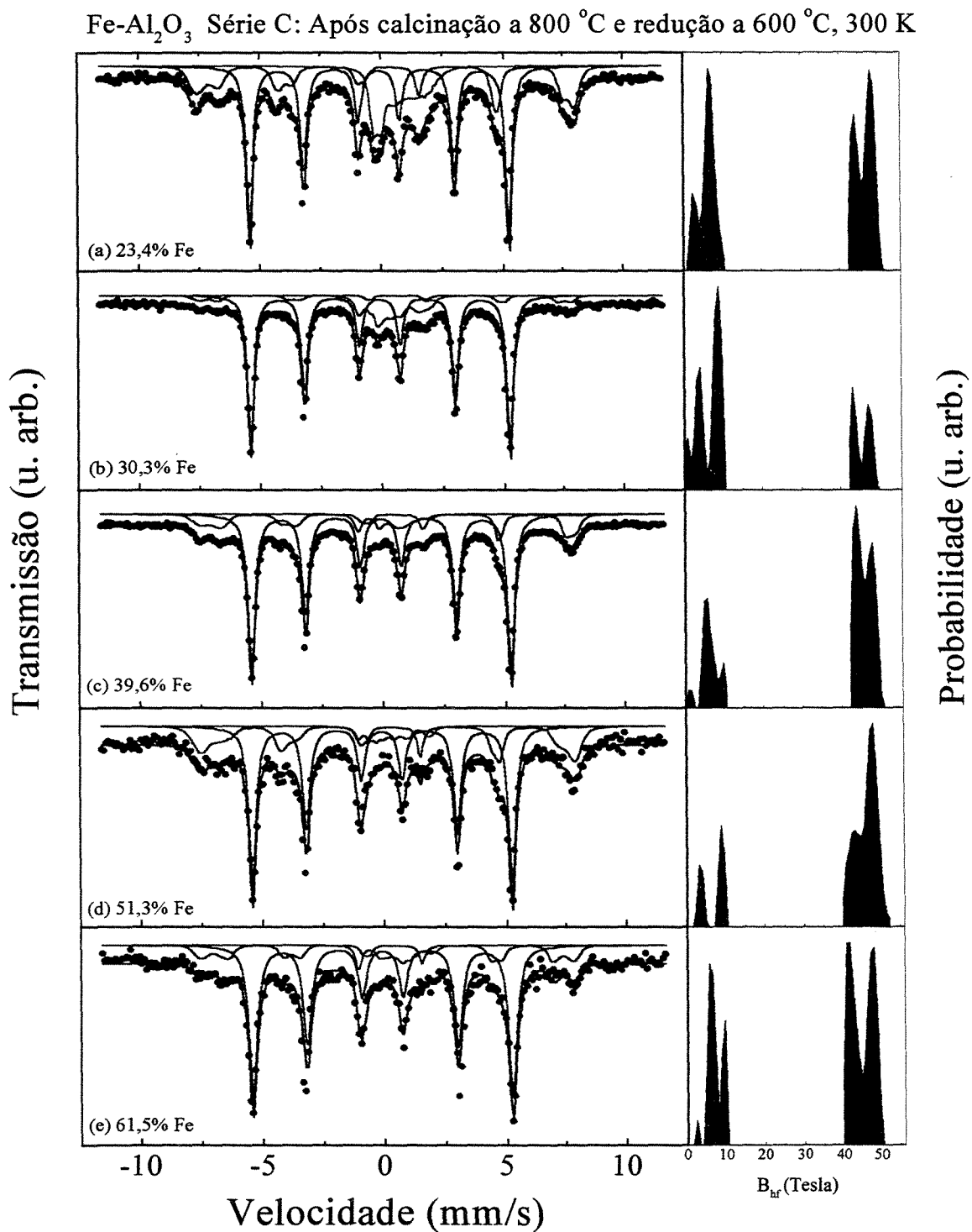


Figura 44 Espectros Mössbauer a 300 K das amostras da Série C calcinadas a 800 °C e reduzidas a 600 °C: (a) CA8R; (b) CB8R; (c) CC8R; (d) CD8R; e (e) CE8R.

...continuação CE8R	33,0 0 a 11,34 11,34 a 53	0,00±0,00 - -	-0,001±0,001 - -	0,40±0,01 - -	α -Fe Fe em Al ₂ O ₃ Óxidos de Fe	65 8 27
CA8R a 20 K	34,1 0 a 11,7 11,7 a 53	0,11±0,01 - -	-0,01±0,01 - -	0,33±0,01 - -	α -Fe Fe em Al ₂ O ₃ Óxidos de Fe	45 16 39
CB8R a 20 K	34,2 0 a 11,7 11,7 a 53	0,11±0,01 - -	0,01±0,01 - -	0,39±0,01 - -	α -Fe Fe em Al ₂ O ₃ Óxidos de Fe	68 13 19
CC8R a 20 K	34,2 0 a 11,7 11,7 a 53	0,11±0,01 - -	0,01±0,01 - -	0,36±0,01 - -	α -Fe Fe em Al ₂ O ₃ Óxidos de Fe	64 6 30
CD8R a 20 K	34,2 0 a 11,7 11,7 a 53	0,11±0,01 - -	0,02±0,01 - -	0,37±0,01 - -	α -Fe Fe em Al ₂ O ₃ Óxidos de Fe	52 9 39
CE8R a 20 K	34,2 0 a 11,7 11,7 a 53	0,11±0,01 - -	0,01±0,01 - -	0,42±0,01 - -	α -Fe Fe em Al ₂ O ₃ Óxidos de Fe	56 6 38
CD8R6a a 20 K	34,0 0 a 11,7 11,7 a 53	0,11±0,01 - -	0,002±0,001 - -	0,39±0,01 - -	α -Fe Fe em Al ₂ O ₃ Óxidos de Fe	75 6 19
CD8R6b a 20 K	34,0 0 a 11,7 11,7 a 53	0,11±0,01 - -	0,01±0,01 - -	0,39±0,01 - -	α -Fe Fe em Al ₂ O ₃ Óxidos de Fe	77 7 16
CD8R6c a 20 K	34,0 0 a 11,7 11,7 a 53	0,11±0,01 - -	0,01±0,01 - -	0,35±0,01 - -	α -Fe Fe em Al ₂ O ₃ Óxidos de Fe	77 7 16
CD8R7 a 20 K	34,0 0 a 11,7 11,7 a 53	0,11±0,01 - -	0,01±0,01 - -	0,33±0,01 - -	α -Fe Fe em Al ₂ O ₃ Óxidos de Fe	78 6 16
CD8R8 a 20 K	34,0 0 a 11,7 11,7 a 53	0,11±0,01 - -	0,01±0,01 - -	0,38±0,01 - -	α -Fe Fe em Al ₂ O ₃ Óxidos de Fe	78 5 17

Para as amostras previamente calcinadas a 300 °C, 600 °C e 800 °C, e reduzidas a 600 °C (espectros das Figuras 42-44), o gráfico mostrado na Figura 45 não deixa dúvida sobre os prejuízos da crescente contaminação da atmosfera redutora nesta taxa. Só as amostras previamente calcinadas a 800 °C apresentam significativa conversão dos óxidos de Fe com o menor crescimento das partículas de Fe metálico resultante, como determinado por DRX. Atinge-se, nessas condições, redução na faixa de 49 % a 72 % de Fe, contra uma faixa de 28 % a 46 % de Fe e 23 % a 41 % de Fe, respectivamente, para as amostras previamente calcinadas a 300 °C e a 600 °C.

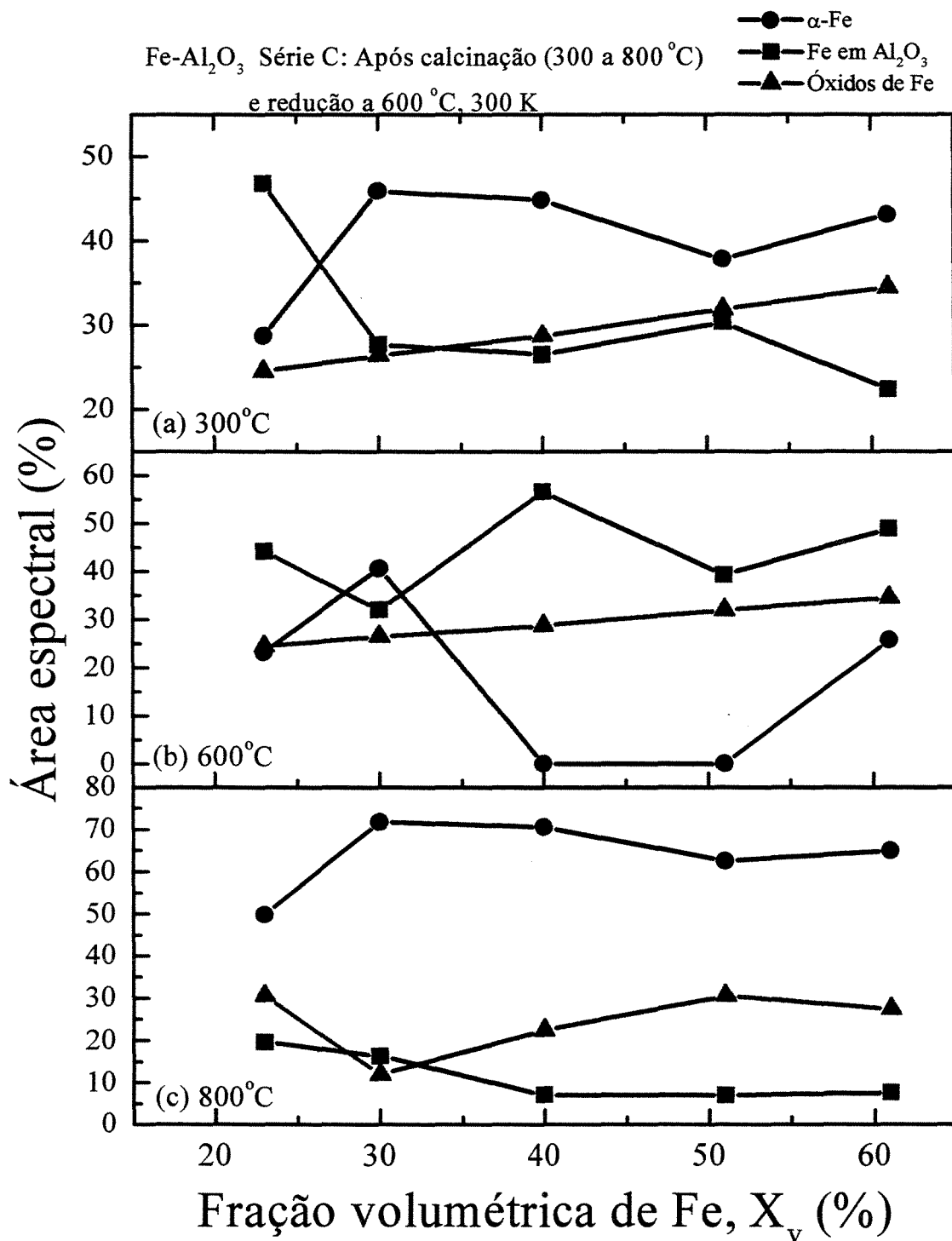


Figura 45 Variação da taxa de conversão dos óxidos de Fe para Fe com o aumento de X_v e da temperatura de calcinação, nas amostras da Série C, a uma temperatura de redução fixa de 600 °C: (a) calcinadas a 300 °C; (b) calcinadas a 600 °C; e (c) calcinadas a 800 °C, medidas a 300 K.

A taxa de conversão obtida para redução a 600 °C das amostras previamente calcinadas a 800 °C, como determinado por espectroscopia Mössbauer a 300 K está, em média, ~13 % maior do que aquela obtida das medidas a 20 K, mostradas na Figura 46, resultado causado, obviamente, pela superposição de espectros à temperatura ambiente, resultante de relaxação superparamagnética. Assim, a Figura 47 ilustra, com os resultados Mössbauer obtidos a 20 K, a máxima taxa de conversão aqui conseguida, imposta pelas variáveis limitadoras da redutibilidade dos óxidos de Fe, as quais são: presença de uma fração residual de Fe formando solução sólida (com valor aqui tendendo para ~5% de Fe em Al_2O_3); partículas óxidas protegidas pela alumina e não acessíveis à atmosfera redutora (com valor médio aqui de ~33 % de Óxidos de Fe); crescente efeito de sinterização com o aumento de X_v ; e contaminação residual da atmosfera redutora.

A minimização da contaminação residual da atmosfera redutora foi ainda investigada pela variação da temperatura de redução de uma amostra com 51,3% Fe entre 600 e 800 °C, como mostram os espectros Mössbauer da Figura 48. Um alongado e cuidadoso procedimento de redução mostrou ser eficiente para maximizar a taxa de conversão dos óxidos de Fe, de maneira reprodutível, em ~76 % de α -Fe na temperatura de 600 °C, como mostrado na Figura 49 (valor máximo atingido antes foi de ~52%). Mostrou-se, ainda, que o aumento da temperatura de redução não traz um significativo aumento desta taxa de conversão, de ~78 % de Fe tanto a 700 °C quanto a 800 °C (Tabela XIX), mas sim um aumento do diâmetro médio das partículas de Fe metálico, de 73nm para 95 nm, como relatado anteriormente.

As amostras da Série C são formadas por partículas ferromagnéticas, ferrimagnéticas e antiferromagnéticas. O efeito da temperatura de calcinação sobre a ordem magnética nas amostras é ilustrado na Figura 50 para uma amostra com 51,3 % de Fe. Os espectros (a), (b) e (c) desta figura são espectros a temperatura ambiente e referentes a diferentes temperaturas de calcinação. Os espectros (c) e (d) ilustram a remoção da relaxação superparamagnética para uma medida a 20 K principalmente das partículas de óxidos de Fe (Fe_3O_4 , γ - e α - Fe_2O_3).

O processo de redução – modelo do núcleo não reagido

Pela caracterização das amostras reduzidas das Séries A, B e C até aqui, foi possível avaliar e quantificar o grau de conversão dos óxidos de Fe para α -Fe, determinar a crescente diminuição do grau de cristalinidade das partículas de α - Al_2O_3 e quantificar o crescimento das partículas de α -Fe com o aumento da fração volumétrica (X_v) de Fe na matriz de alumina, mostran-

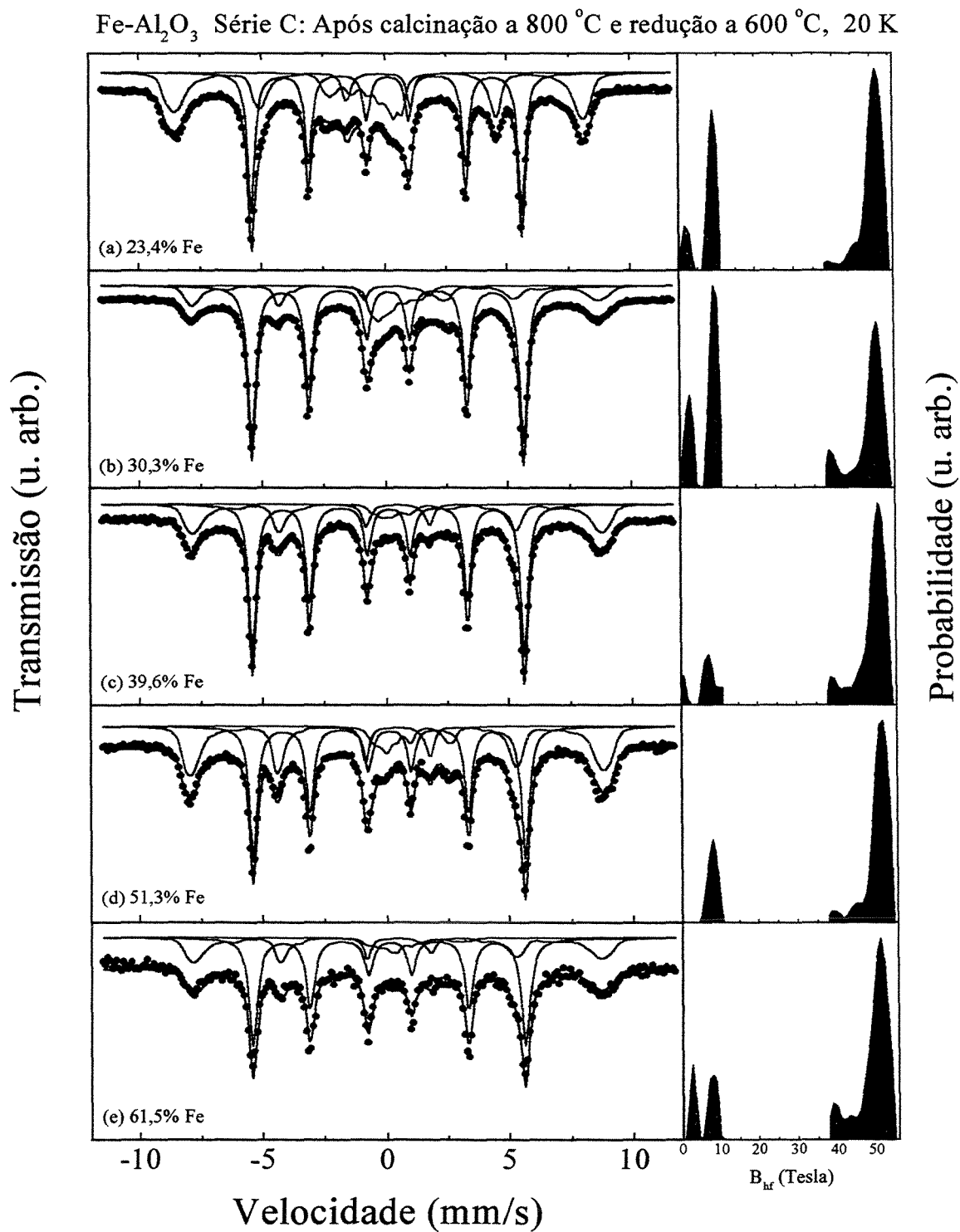


Figura 46 Espectros Mössbauer a 20 K das amostras da Série C calcinadas a 800°C e reduzidas a 600°C : (a) CA8R; (b) CB8R; (c) CC8R; (d) CD8R; e (e) CE8R.

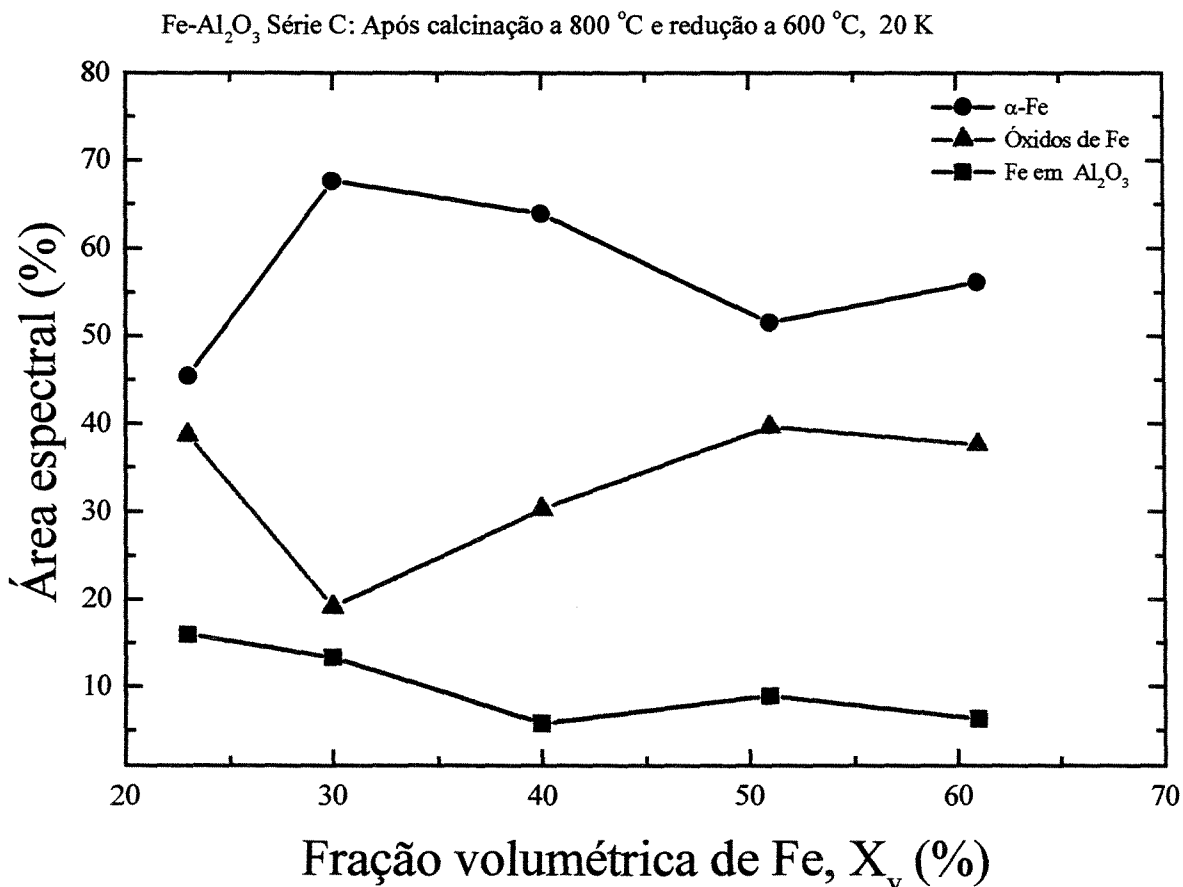


Figura 47 Variação da taxa de conversão dos óxidos de Fe para Fe com o aumento de X_v nas amostras da Série C, calcinadas a 800 °C e reduzidas a 600 °C, com taxas obtidas a 20 K.

do que durante o processo de redução, as partículas de α -Fe preservam, basicamente, o mesmo diâmetro das partículas precursoras formadas por α -Fe₂O₃. Estabelecemos, ainda, as propriedades hiperfinas das fases de Fe presentes nas amostras calcinadas e também nas amostras reduzidas de Fe-Al₂O₃.

Esses resultados permitem concluir que os tratamentos de calcinação e redução são reações do tipo fluido-partícula [68], onde as partículas não mudam apreciavelmente de diâmetro. Permitem, também, especular que os tratamentos de calcinação e redução se encaixam no “modelo do núcleo não reagido” [68]. Por este modelo, visualiza-se que a reação sólido-gás ocorre primeiro nas camadas mais externas das partículas. A zona de reação, então, move-se para o inte-

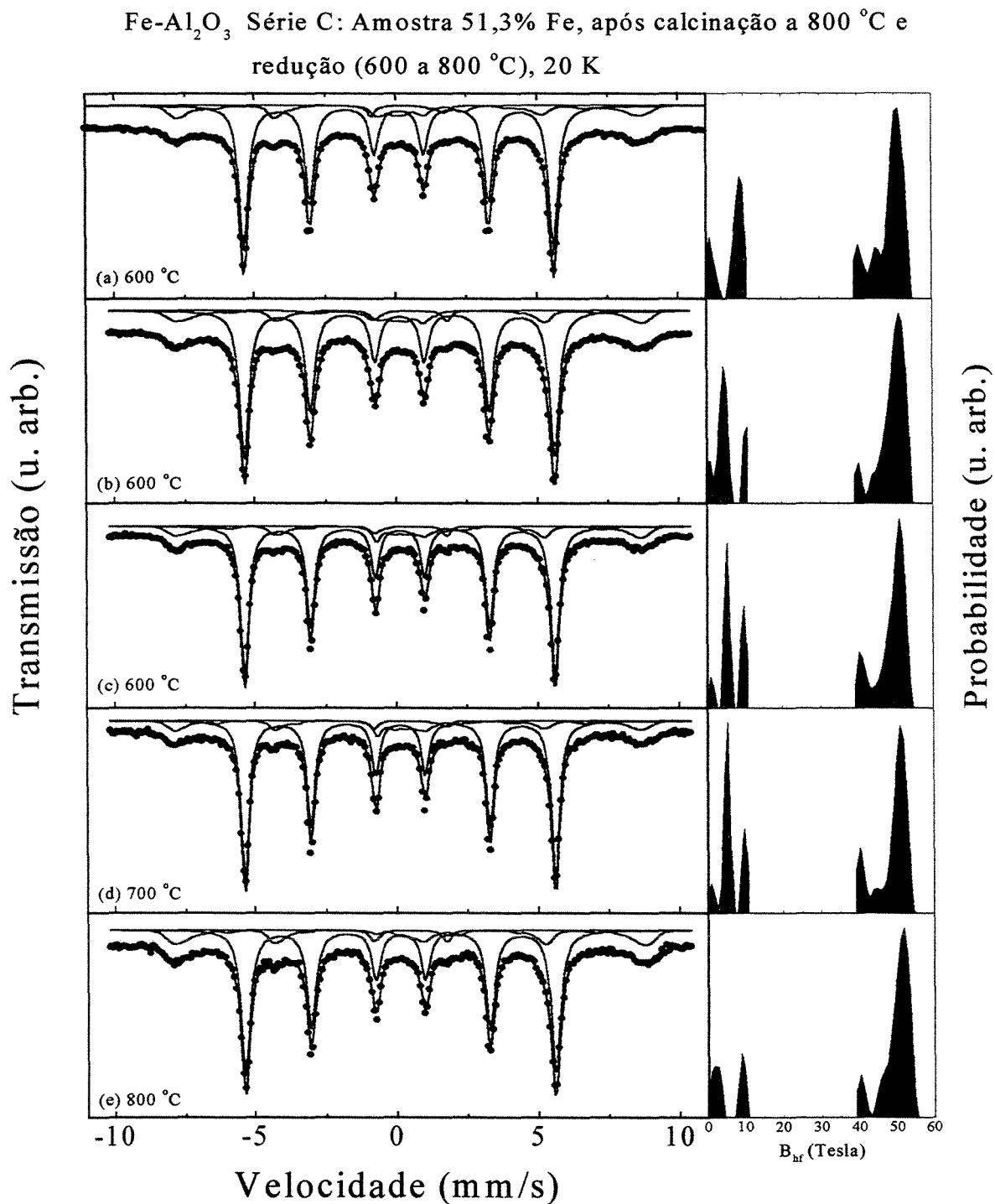


Figura 48 Espectros Mössbauer a 20 K da amostra CD, 51,3 % de Fe, calcinada a 800 °C e reduzida em temperaturas diferentes: (a) CD8R6a; (b) CD8R6b; (c) CD8R6c; (d) CD8R7; e (e) CD8R8.

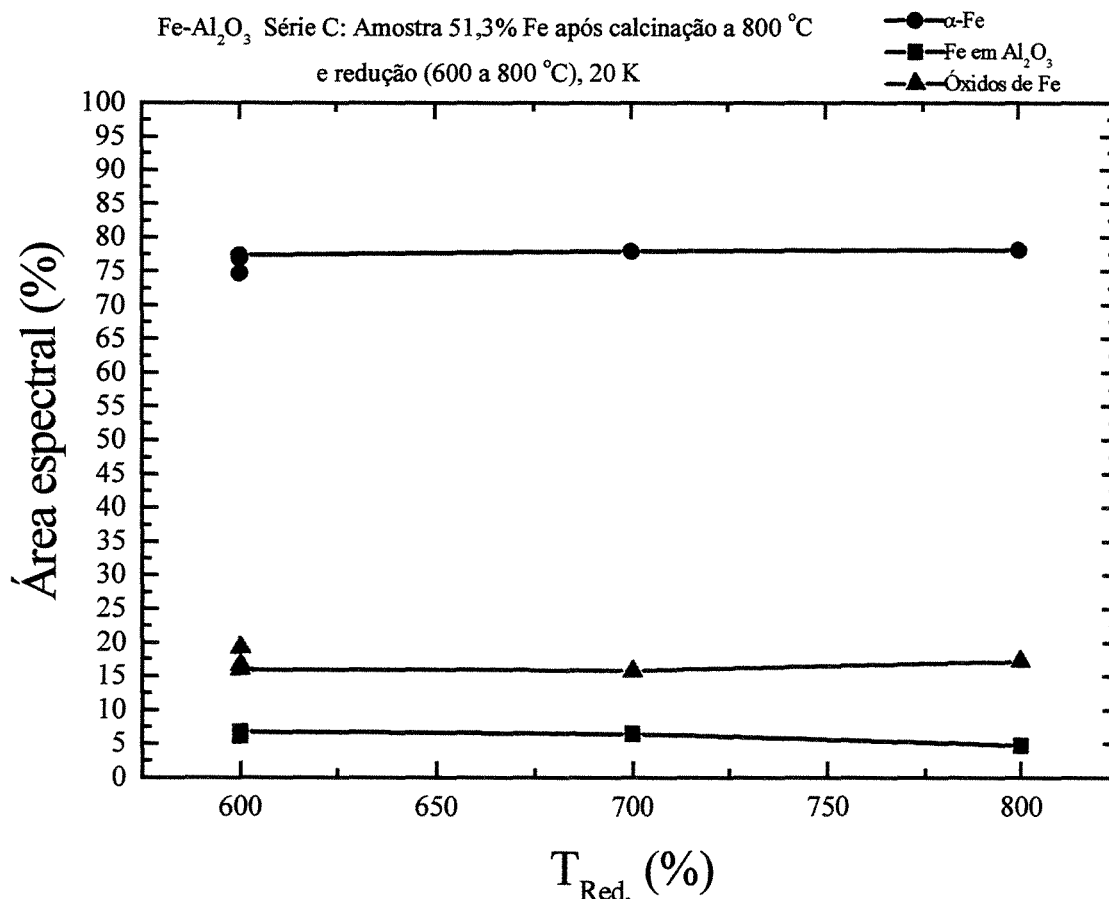


Figura 49 Variação da taxa de conversão dos óxidos de Fe para Fe com o aumento da temperatura de redução na amostra CD8, 51,3% de Fe, calcinada a 800 °C e reduzida a 600 °C, com taxas obtidas a 20 K.

rior do sólido, deixando atrás material completamente convertido e inerte, permanecendo um núcleo não reagido, de diâmetro mínimo. Com base nos resultados de DRX (identificação de fases e tamanho médio de partícula) e de Mössbauer (quantificação e magnetismo das fases de Fe), esse modelo está representado na Figura 51 para o sistema Fe-Al₂O₃ aqui investigado.

A Figura 51 ilustra um modelo onde, tanto nas amostras calcinadas quanto nas reduzidas, as partículas esféricas de Fe estão circundadas por uma película de alumina, alterada pela incorporação de Fe (intersticial e substitucional). As partículas esféricas de Fe calcinadas possuem um núcleo formado por Fe₃O₄ que, ao se oxidar, transforma-se progressivamente em γ-Fe₂O₃. Esta fase, por sua vez, à medida que a temperatura de calcinação ultrapassa 400 °C, decompõe-se

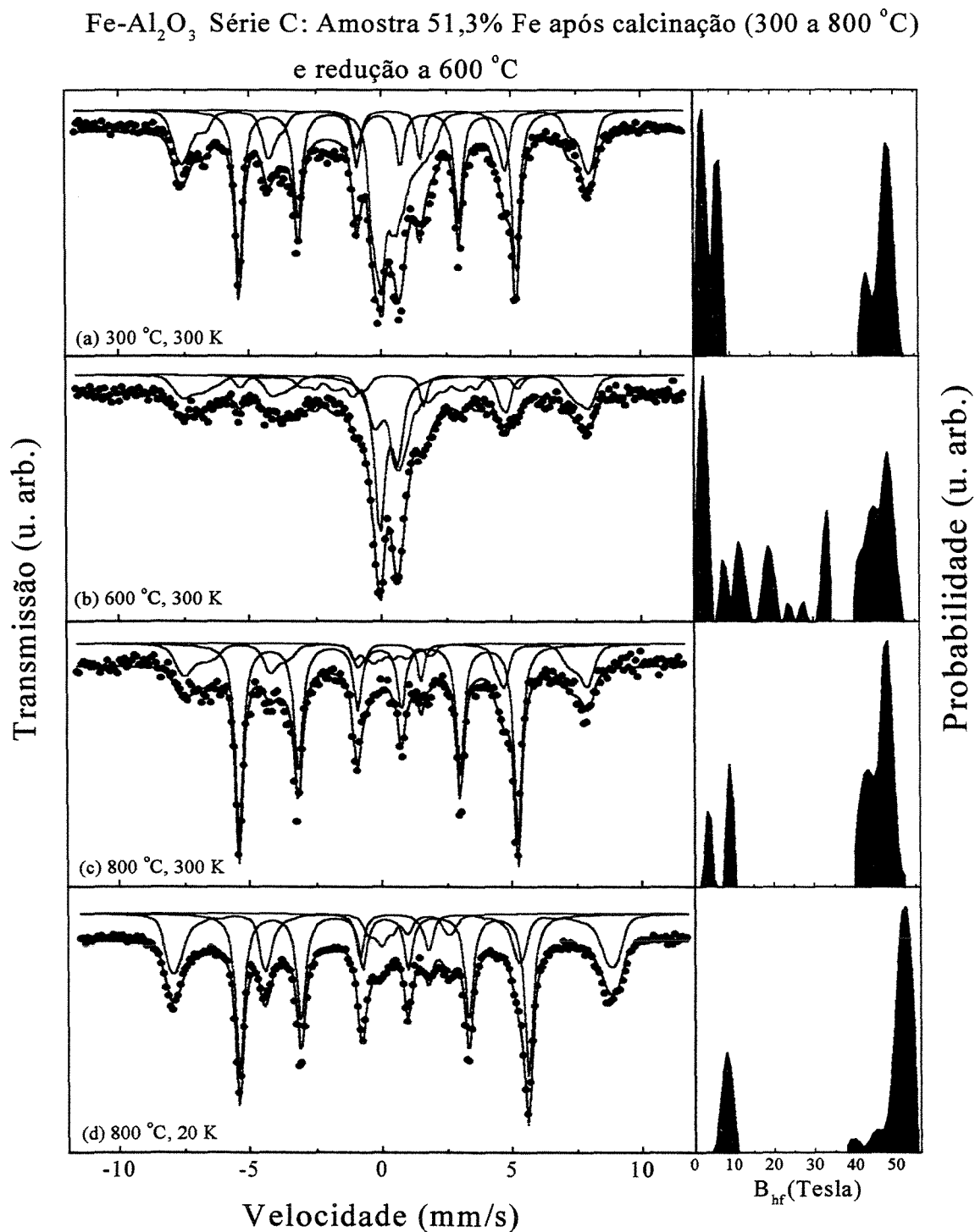


Figura 50 Espectros Mössbauer da amostra CD, 51,3 % de Fe, calcinada em diferentes temperaturas e reduzida a 600 °C: (a) 300 °C, 300 K; (b) 600 °C, 300 K; (c) 800 °C, 300 K; e (d) 800 °C, 20 K.

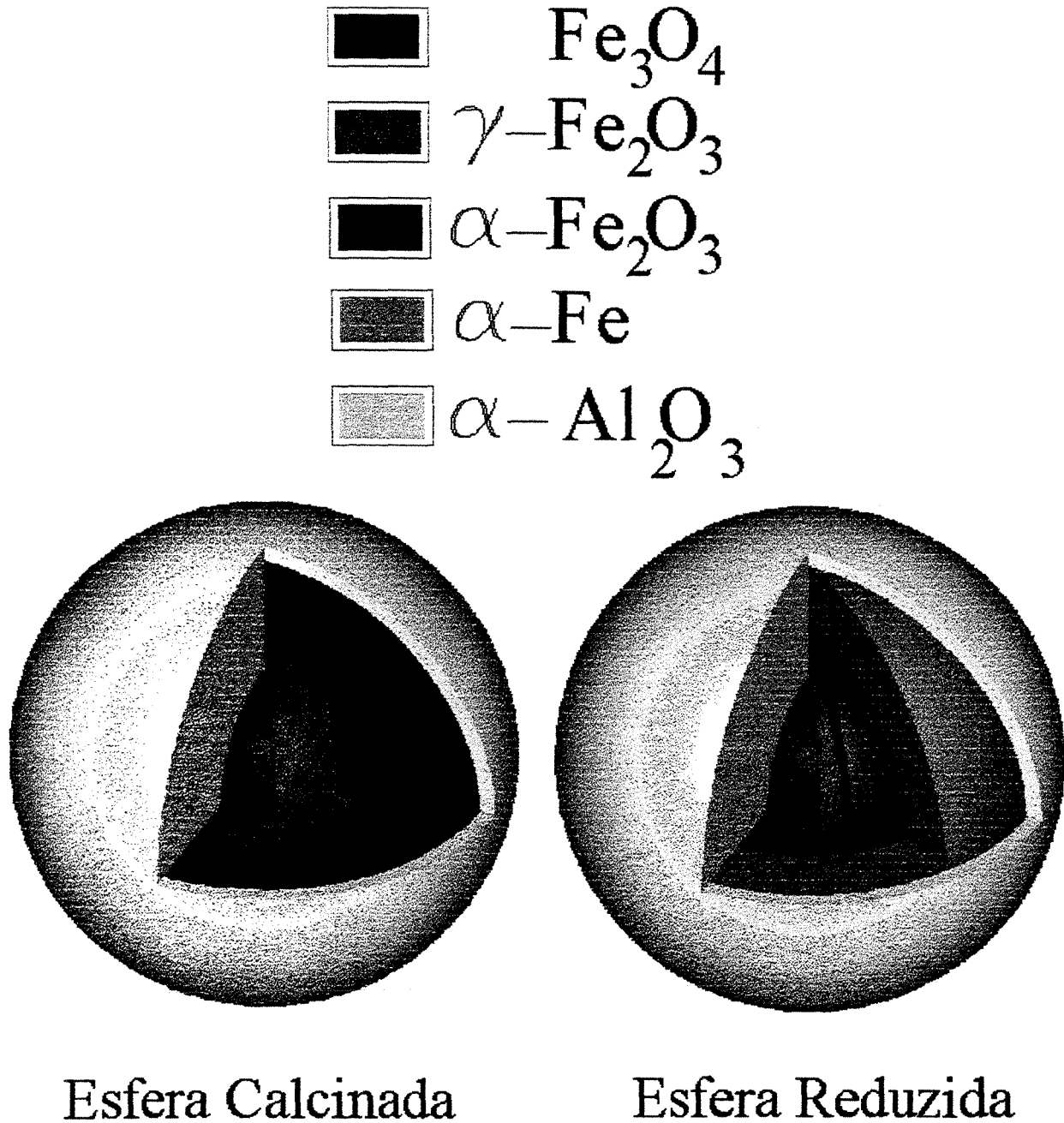


Figura 51 Ilustração do processo de calcinação e redução de partículas de Fe em Al_2O_3 segundo modelo do “núcleo não reagido” descrito por LEVENSPIEL [68].

progressivamente em $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, bem cristalizada. Este processo de conversão continua na redução, de forma que a camada mais externa passa a ser Fe metálico. Na Figura 51, cada fase está representada por cores que procuram corresponder, aproximadamente, às cores normalmente atribuí-

das às fases de Fe. A cor vermelha é atribuída à fase α -Fe₂O₃, a cor marrom à fase γ -Fe₂O₃ e a cor preta à fase Fe₃O₄ [69]. A cor branca prateada do α -Fe [51], foi simulada com um tom cinza.

Magnetometria

Com as medidas de magnetometria de amostra vibrante (VSM) e de magneto-transporte, estabeleceu-se a influência de aspectos nanoestruturais sobre a coercividade, a magnetização de saturação e a magnetoresistência do sólido granular Fe-Al₂O₃ aqui sintetizado. Como o acesso aos equipamentos destas duas técnicas de caracterização foi limitado, devido ao uso de equipamentos em laboratórios externos ao CDTN, restringiu-se estas caracterizações a amostras selecionadas de cada série. Medidas de magneto-transporte foram realizadas apenas para algumas amostras da Série C.

As curvas de histerese obtidas para onze amostras da Série A, com 2,3% Fe, são apresentadas nas Figuras 52 e 53. Tanto para as amostras secas e reduzidas quanto para as amostras calcinadas e reduzidas, o formato das curvas de histerese (Figuras 52a,c e 53a,c,e,g,i,k,m,o,q) não se encaixa no formato característico referente a um magneto duro ou intermediário (meio duro), os quais possuem curva de histerese com formato mais quadrático [70-71]), onde grandes valores do produto $(B.H)_{\max}$ são atingidos. As curvas mostram ainda que não foi atingido um valor constante de magnetização de saturação. Nestas curvas de histerese, tem-se mais uma confirmação da natureza superparamagnética de parte das partículas de Fe das amostras, a 300 K e a 80 K. A estas temperaturas de medida, as curvas de M versus H/T (Figuras 52(b, d) e 53(b, d, f, h, j, l, n, p, r)) estão razoavelmente sobrepostas, estando os campos coercivos muito próximos de zero, como pode ser observado da ampliação da parte central das referidas figuras (inserções). A 4,2 K, as curvas M versus H/T resultantes mostram completa remoção do comportamento superparamagnético dessas amostras, com igual apresentação de histerese como nas temperaturas de 300 K e 80 K, mas sem sobreposição das curvas M versus H/T.

Os resultados das medidas de VSM para a Série A estão resumidos na Tabela XX e apresentados graficamente na Figura 54. Obteve-se valores de coercividade, H_c (Oe), à temperatura ambiente, bastante significativos e dentro da faixa de 300 a 900 Oe. Recordando que α -Fe tem valor de coercividade máximo de ~ 10 Oe, os valores de coercividade obtidos demonstram que a natureza granular das amostras foi preservada durante o seu processamento.

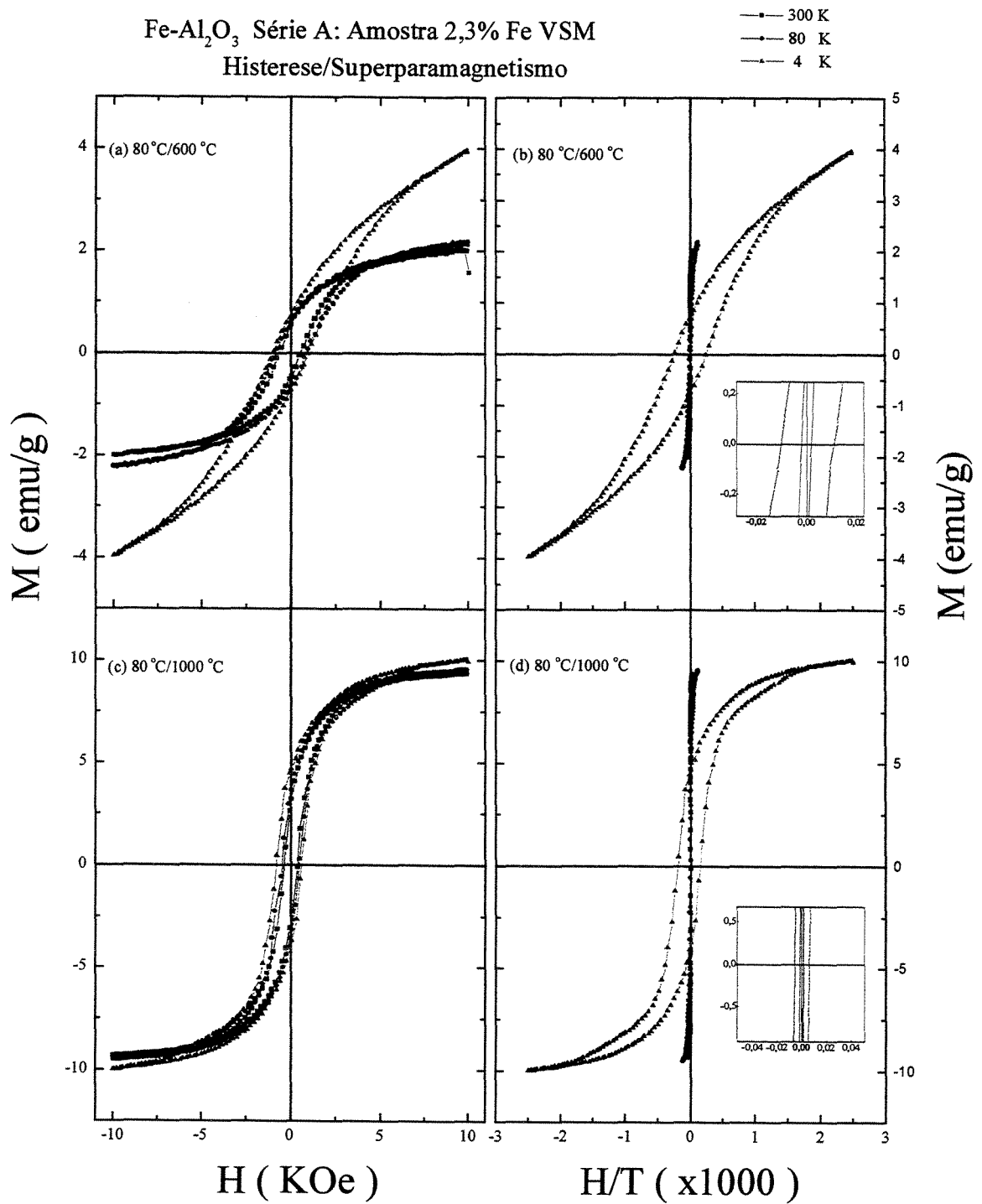


Figura 52 Comportamento de magnetização das amostras da Série A, secas e reduzidas: (a) e (c) histerese, $80\text{ }^\circ\text{C}/600\text{ }^\circ\text{C}$ e $80\text{ }^\circ\text{C}/1000\text{ }^\circ\text{C}$; (b) e (d) superparamagnetismo, $80\text{ }^\circ\text{C}/600\text{ }^\circ\text{C}$ e $80\text{ }^\circ\text{C}/1000\text{ }^\circ\text{C}$.

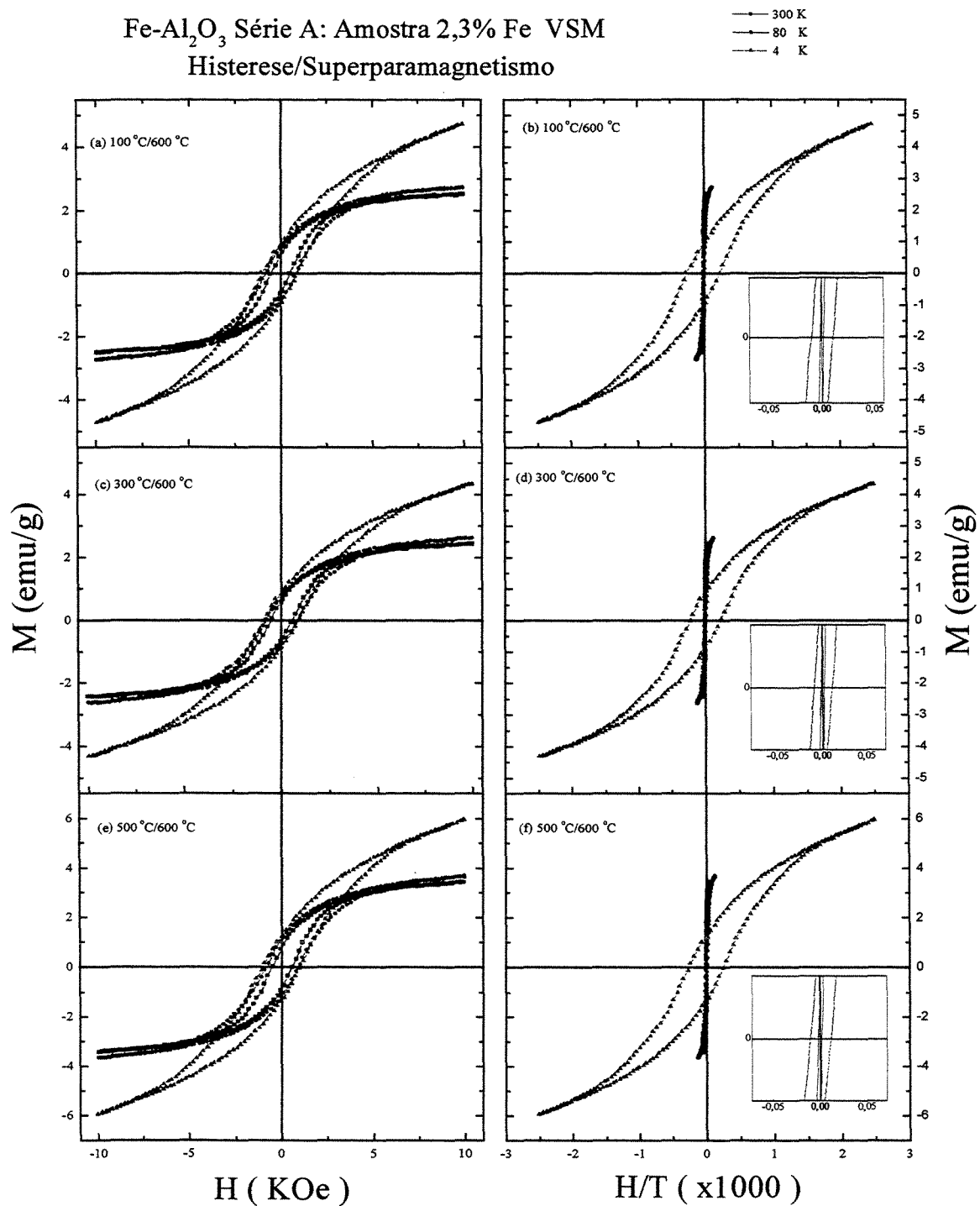


Figura 53a Comportamento de magnetização das amostras da Série A, calcinadas e reduzidas: histerese ((a) 100 °C/600 °C; (c) 300 °C/600 °C; (e) 500 °C/600 °C) e superparamagnetismo ((b) 100 °C/600 °C; (d) 300 °C/600 °C; (f) 500 °C/600 °C).

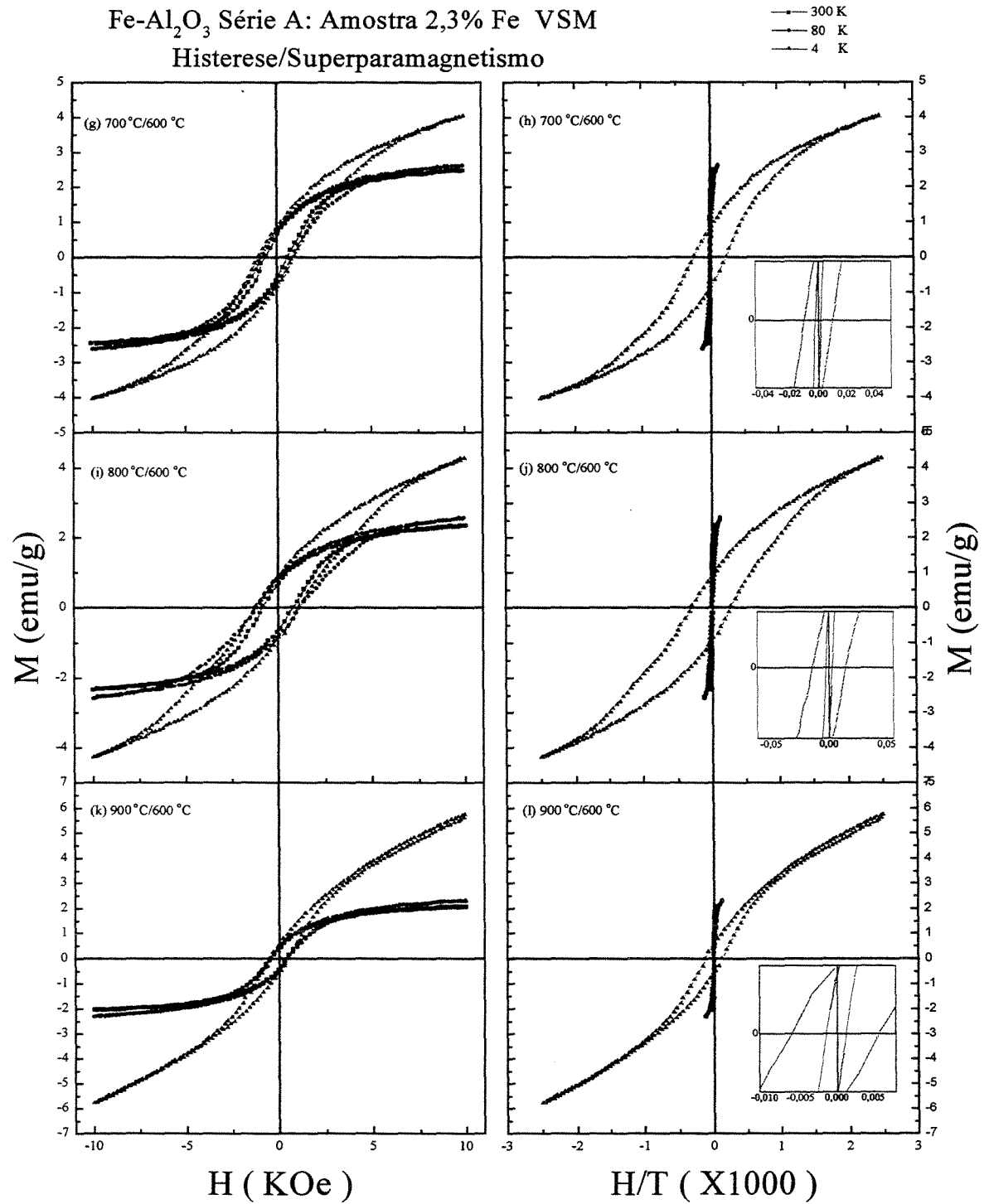


Figura 53b Comportamento de magnetização das amostras da Série A, calcinadas e reduzidas: histerese ((g) 700 °C/600 °C; (i) 800 °C/600 °C; (k) 900 °C/600 °C) e superparamagnetismo ((h) 700 °C/600 °C; (j) 800 °C/600 °C; (l) 900 °C/600 °C).

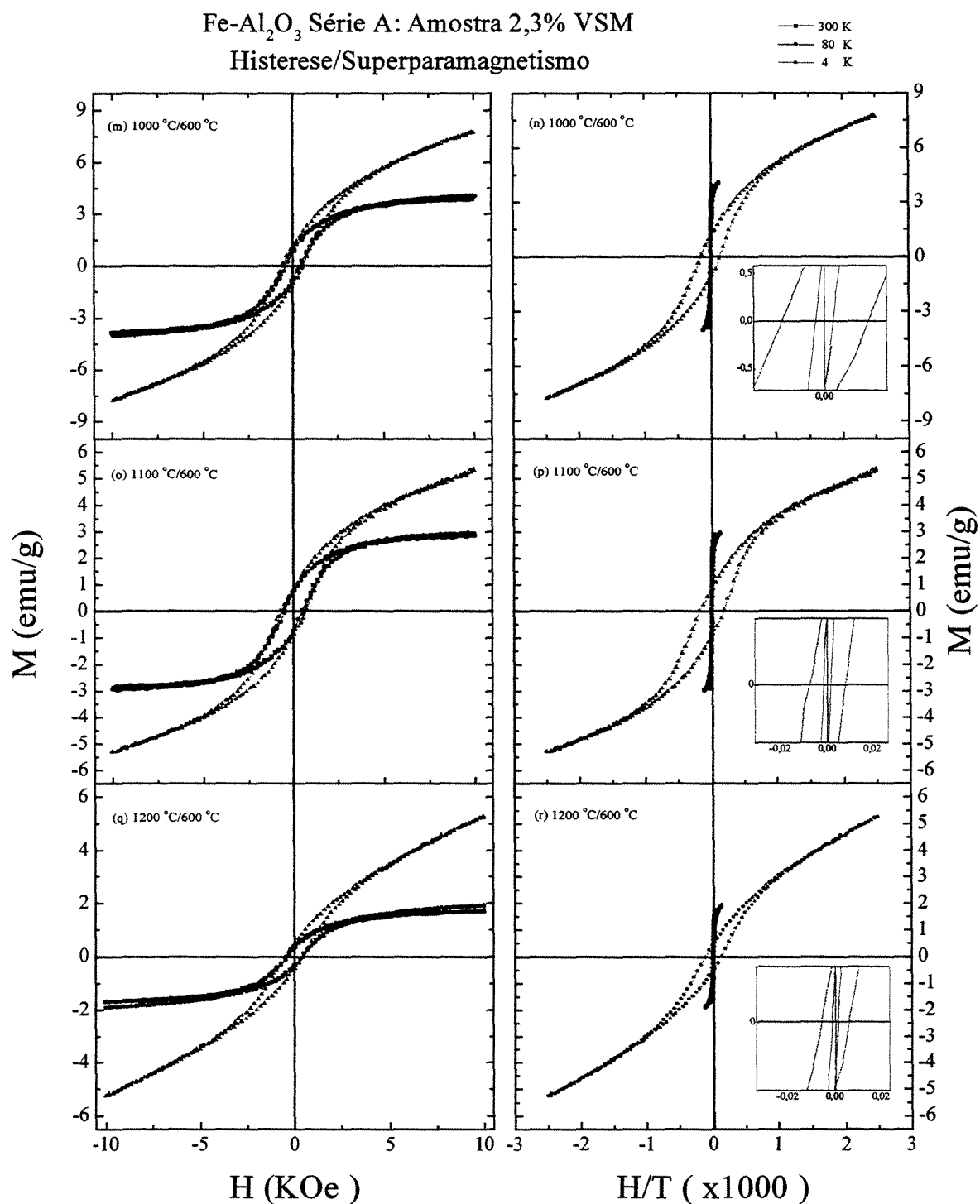


Figura 53c Comportamento de magnetização das amostras da Série A, calcinadas e reduzidas: histerese ((m) 1000 °C/600 °C; (o) 1100 °C/600 °C; (q) 1200 °C) e superparamagnetismo ((n) 1000 °C/600 °C; (p) 1100 °C/600 °C; (r) 1200 °C/600 °C).

Tabela XX Propriedades magnéticas dos materiais da Série A.

Amostra	Propriedades magnéticas							
	H_C (Oe)			M_S (emu/g)			B_r (e- mu/g)	$(BH)_{ma}$ $\times 10^{-3}$ MGOe
	300 K	80 K	4 K	300 K	80 K	4 K	300 K	300 K
ACR6	591	831	992	2,03	2,14	3,96	0,50	29,1
ACR10	363	473	698	9,35	9,59	9,94	2,79	99,6
AC1R	542	814	1028	2,53	2,81	4,79	0,61	32,5
AC3R	554	820	909	2,42	2,66	4,33	0,62	33,8
AC5R	563	911	1022	3,43	3,69	5,93	0,85	47,1
AC7R	575	805	960	2,47	2,63	4,03	0,59	33,4
AC8R	816	1142	1170	2,36	2,57	4,26	0,66	53
AC9R	402	481	508	2,07	2,31	5,73	0,38	15
AC10R	380	510	579	3,86	4,03	7,71	0,74	27,7
AC11R	489	605	733	2,85	2,93	5,30	0,66	31,7
AC12R	374	458	491	1,71	1,92	5,27	0,29	10,7

A Figura 54(a) mostra que a coercividade das amostras varia de acordo com a reestruturação do tamanho e da distribuição de tamanho das partículas metálicas, promovida pelo processo de sinterização que acontece durante o tratamento térmico das amostras. Vê-se nessa figura que um máximo do valor de coercividade (816 Oe a 300 K) é atingido para calcinação a 800 °C, temperatura a partir da qual observamos alterações nanoestruturais representadas pela crescente cristalização da fase diamagnética $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (veja Figura 19) e, conseqüentemente, também das partículas de $\alpha\text{-Fe}$.

Os valores de coercividade obtidos a 300 K estão próximos ou mesmo superiores ao valor de 560 Oe, que é o valor teórico para a coercividade de partículas de $\alpha\text{-Fe}$ com as seguintes características nanoestruturais: forma esférica e monodomínio [14]. Assim, o valor de 816 Oe atingido pela amostra previamente calcinada a 800 °C, superior ao valor teórico referido, faz supor que tais partículas tenderam a adquirir uma forma não esférica. Sabe-se que partículas de $\alpha\text{-Fe}$ com formato alongado podem assumir valores teóricos de coercividade de até 10800 Oe e podem ter partículas de monodomínio com tamanho substancialmente maior; as partículas com formato de barra do $\alpha\text{-Fe}$, por exemplo, podem atingir dimensões (diâmetro versus comprimento) de 100 nm versus 1000 nm, sendo, em princípio, mais fáceis de serem sintetizadas [14].

Sólidos granulares como o estudado aqui, constituídos de Fe-SiO_2 , obtidos na forma

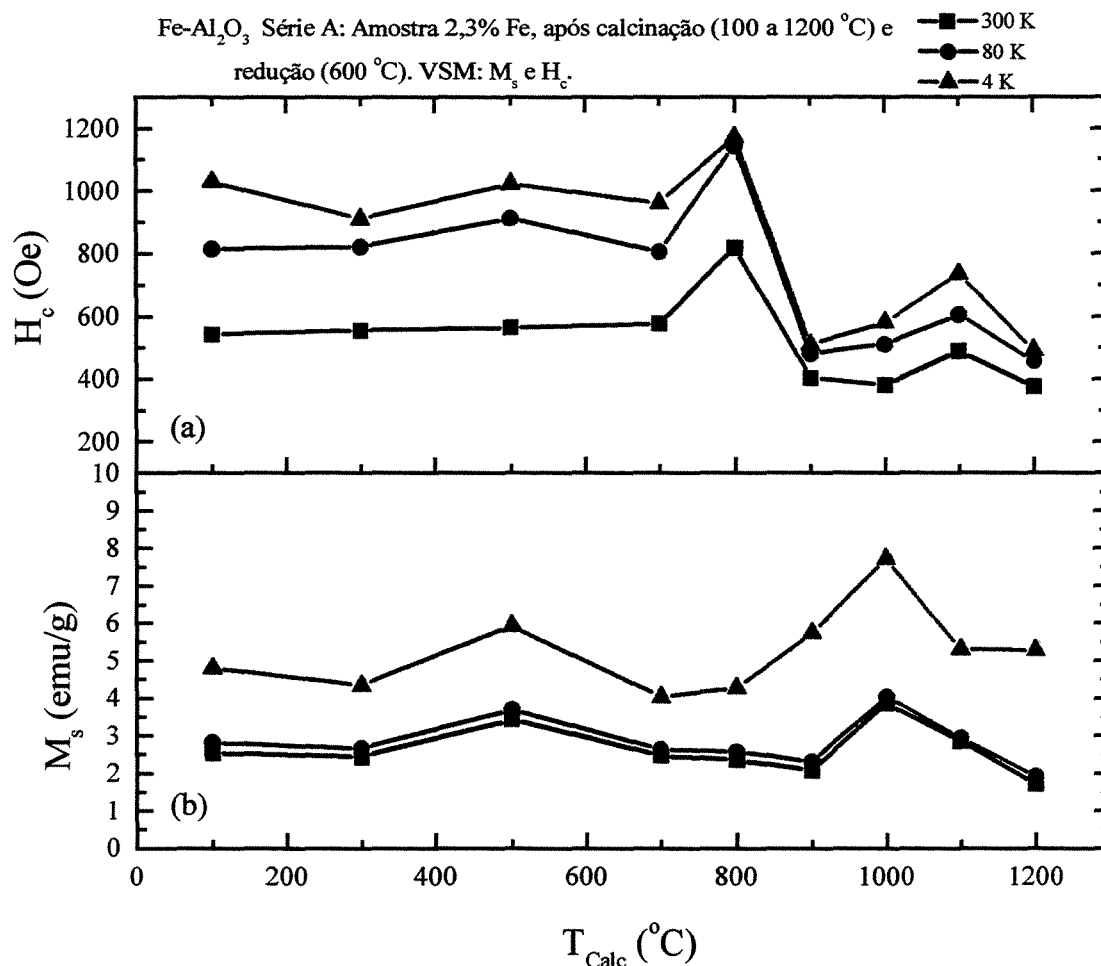


Figura 54 Propriedades magnéticas obtidas com o auxílio da análise VSM das amostras da Série A: (a) Coercividade, H_c (Oe) e (b) Magnetização de saturação, M_s (emu/g).

de filmes finos por “sputtering”, com frações volumétricas muito maiores, têm apresentado valores de coercividade ainda maiores: 3000 Oe a 5 K e 1100 Oe a 300 K [02, 27, 72].

Há um consenso de que um somatório de anisotropias superficiais está atuando e maximizando o valor da coercividade nos sólidos granulares [02, 14, 27, 72]. A forma física das partículas de α -Fe, por exemplo, é uma das fontes de anisotropia superficial que contribui para o aumento da coercividade. Este tipo de anisotropia é conhecido por anisotropia de forma. Outro tipo de anisotropia que atua na maximização do valor da coercividade vem da firme ligação das nanopartículas de α -Fe com a matriz α -Al₂O₃ e é denominado de anisotropia de tensão. O próprio

arranjo cristalino da partícula de α -Fe pode tender a fixar o alinhamento dos spins eletrônicos a direções específicas dependentes das suas direções e planos cristalinos, resultando na contribuição da assim chamada anisotropia magnetocristalina (característica de partículas esféricas) ao valor da coercividade da amostra. Para efeito de esclarecimento, o termo anisotropia superficial diz respeito à energia requerida para girar os dipolos magnéticos na direção contrária à de fácil magnetização, a qual acontece preferencialmente em direções cristalográficas de baixa energia [2, 14, 27, 72].

Para a Série A, a variação da coercividade com o diâmetro das partículas de Fe e com a temperatura de medida é bem explicada na Figura 55. As amostras mostram possuir duas regiões com características distintas de magnetização [14]:

- uma região de Multidomínio (M-D). Nesta região a magnetização muda por movimento da parede de domínio. Nesta região H_{ci} (campo coercivo intrínseco) é inversamente proporcional a D (diâmetro da partícula): $H_{ci} = a + b/D$, (20)
onde **a** e **b** são constantes e
- uma região de Monodomínio (S-D). Nesta região existe uma faixa ótima de diâmetro crítico, D_s , onde, abaixo do seu limite superior, as partículas assumem a característica de monodomínio. Nesta região, a magnetização das partículas é mudada por mecanismos envolvendo rotação de spins, com diferentes mecanismos de rotação incoerente atuando (por exemplo, rotação no modo “curling” para partículas não esféricas e no modo “fanning” para partículas esféricas). Enquanto o tamanho da partícula cai abaixo de D_s a coercividade também decresce, devido à ação de efeitos térmicos sobre estas partículas, levando à relaxação magnética do sistema (com partículas tendo tempos mais longos, região estável, ou mais curtos, região instável, que 10^2 segundos para relaxar). Neste caso, a queda do valor de H_{ci} é acentuada, continuando a ser inversamente proporcional a D: $H_{ci} = g - h/D^{3/2}$ (21),
onde **g** e **h** são constantes. Na região S-D registra-se o aparecimento de outro diâmetro crítico, D_p , onde o efeito térmico simplesmente desmagnetiza as partículas, gerando partículas paramagnéticas, ou melhor, superparamagnéticas, com coercividade nula.

A magnetização de saturação específica tem sido usualmente definida como uma propriedade intrínseca de um material magnético; isto é, valores de magnetização medidos em material “bulk” seriam os mesmos medidos em partículas muito pequenas, independente da forma e

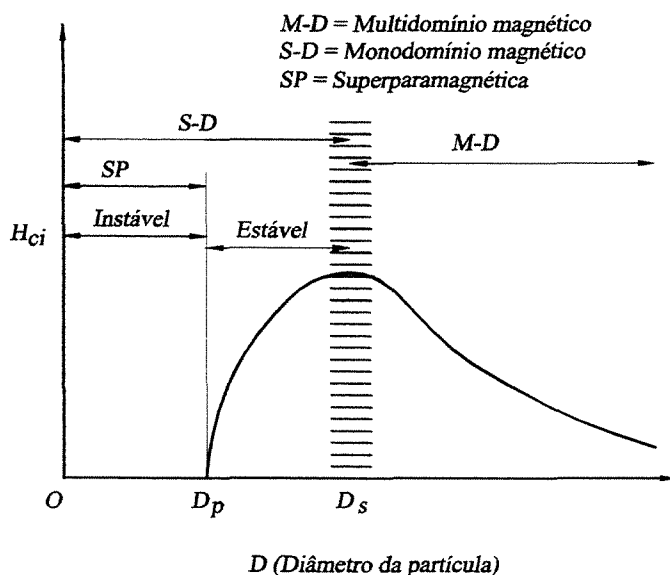


Figura 55 Variação da coercividade intrínseca (H_{ci}) da partícula com seu diâmetro (D), segundo CULLITY [14].

tamanho desta partícula. Não é o que se verifica na prática. A magnitude da magnetização de saturação mostra ter uma dependência da estrutura spin existente nas partículas finas e decresce linearmente com o aumento da área específica destas partículas muito pequenas [3-4, 73]. De fato é o que se constata ao observar a Figura 54, Série A. A Figura 54b mostra que a magnitude da magnetização de saturação da amostra Fe- Al_2O_3 varia com a temperatura de medida e com o teor das fases ferromagnética (Fe), ferrimagnéticas (Fe_3O_4 e $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) e antiferromagnética ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) presentes na amostra. Pode-se ver que a 4 K a aleatorização da orientação dos spins eletrônicos magnéticos é minimizada, permitindo a obtenção de valores mais elevados de magnetização de saturação (por exemplo, Tabela XX, amostra ACR12: 1,71, 1,92 e 5,27 emu, respectivamente, a 300 K, 80 K e 4 K). Conforme caracterização por fluorescência de raios X, as amostras aqui analisadas possuem um teor de 7,8% de Fe. Se todo este Fe estivesse na forma metálica a amostra que o contém teria uma magnetização de saturação de 17 emu/g. Como se vê na Tabela XX o maior valor atingido a 4 K é ~10 emu/g para a amostra AC10. Logo, os valores de M_s refletem a contribuição proporcional ao teor presente das fases e aos valores intrínsecos de suas magnetizações de saturação: Fe ($M_s = 218$ emu/g), Fe_3O_4 ($M_s = 92$ emu/g), $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ($M_s = 76$ emu/g) e

α -Fe₂O₃ ($M_s = 0,6$ emu/g) [14, 69]. Refletem, também, a diferença de estrutura de spins existente entre o núcleo e as camadas mais externas destas partículas muito pequenas. No núcleo (onde o valor de magnetização é admitido ser o valor teórico) a estrutura de spins é similar e talvez idêntica, favorecendo a colinearidade dos spins, enquanto que nas camadas mais externas ocorre uma grande inclinação destes spins eletrônicos. Assim, esta dependência da interação dos spins faz a magnetização de saturação de materiais ferro- e ferrimagnéticos e antiferromagnéticos ser uma função complexa da temperatura de medida [3-4, 14, 69, 73].

Na Série B, foram determinadas as curvas de histerese magnética de dezenove amostras com fração volumétrica de Fe entre 2,5 e 16,6%, mostradas nas Figuras 56 a 59. Como na Série A, foram obtidos valores de coercividade (H_c) entre 231 Oe e 758 Oe à temperatura ambiente (Tabela XXI). Como mostrado na Figura 60(a), os mais elevados valores de coercividade acontecem nas amostras reduzidas a 600 °C, confirmando a estreita ligação desta propriedade com os menores tamanhos possíveis que se obtém das partículas magnéticas (α -Fe, Fe₃O₄ e γ -Fe₂O₃). Na Figura 60(b) ilustra-se a magnetização de saturação, M_s , em função do teor de Fe.

Na Figura 60(b) estão também representadas a máxima magnetização possível, caso as amostras apresentassem 100% de redução do Fe (fração percentual de Fe x 218 emu/g) e a magnetização esperada considerando apenas a fração de α -Fe medida (fração percentual de Fe total x área espectral de α -Fe x 218 emu/g), para as amostras reduzidas a 600 °C, BAC6-BEC6. Os valores de magnetização de saturação determinados para esta série de amostras foram de 0,3 a 2,5 emu/g nas amostras reduzidas a 300 °C, de 0,1 a 9,2 emu/g para redução a 600 °C, de 0,1 a 11,8 emu/g para redução a 800 °C e de 1,0 a 12,4 emu/g para 1100 °C. Portanto, para as amostras em questão, foram obtidos valores de magnetização de saturação bastante abaixo dos valores esperados com a conversão parcial dos óxidos de Fe. Tal resultado mostra a interferência da nanoestrutura e do estado granular das amostras, sobre o acoplamento magnético entre as partículas magnéticas.

Na Série C, com amostras apresentando fração volumétrica de Fe entre 23 e 62%, a análise por VSM foi limitada às amostras calcinadas a 800 °C e reduzidas a 600 °C, 700 °C e 800 °C, num total de oito amostras. As curvas de histerese obtidas para essas amostras da Série C estão mostradas na Figura 61. Elas possuem, basicamente, o mesmo formato e não mostram ter atingido um valor de saturação com o campo magnético de 1 a 2 Tesla em que as medidas foram realizadas. Tampouco o formato das curvas de histerese é aquele característico das amostras de

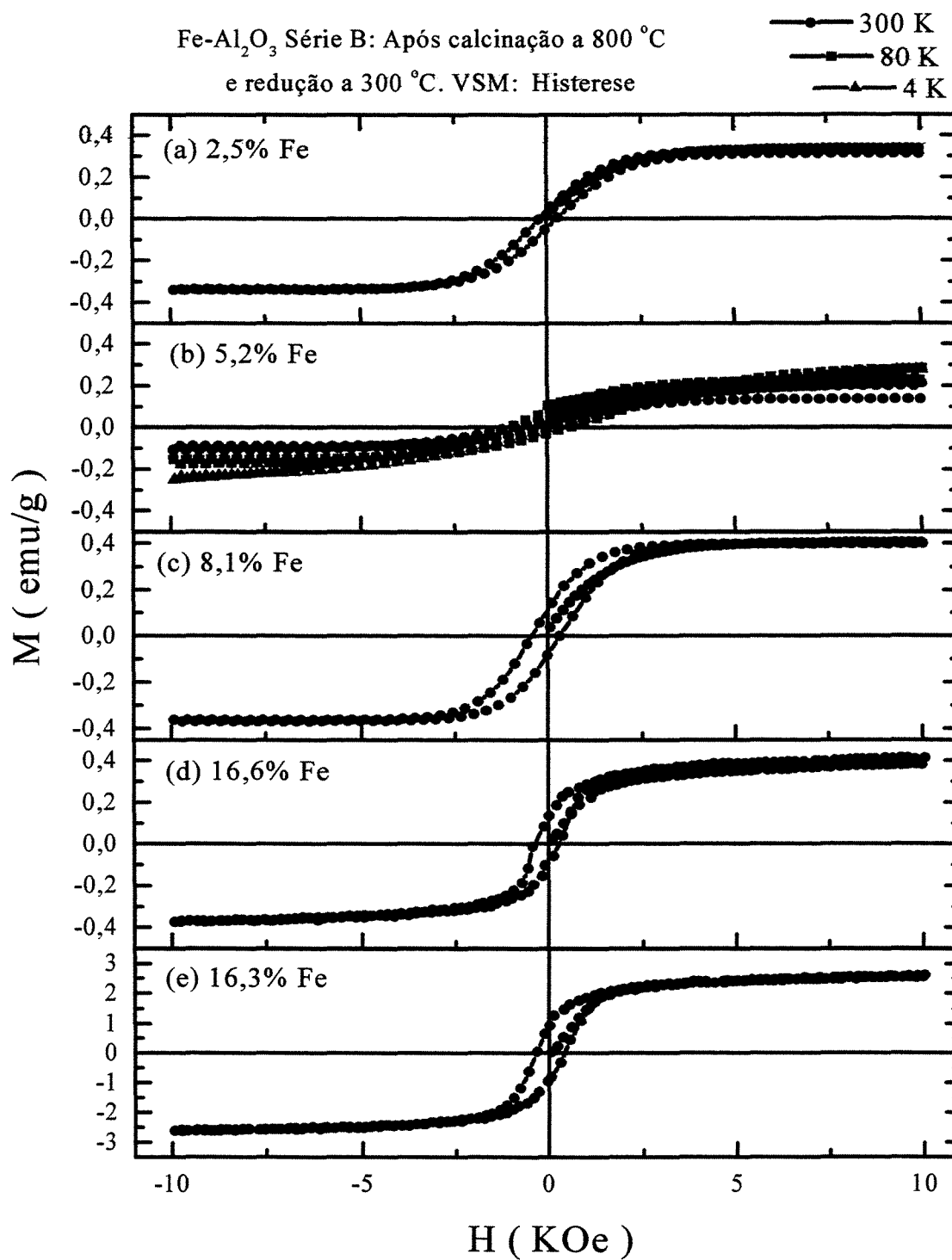


Figura 56 Comportamento de magnetização das amostras da Série B, calcinadas a 800 °C e reduzidas a 300 °C, com o aumento de X_V : (a) 2,5% Fe; (b) 5,2% Fe; (c) 8,1% Fe; (d) 16,6% Fe; e (e) 16,3% Fe.

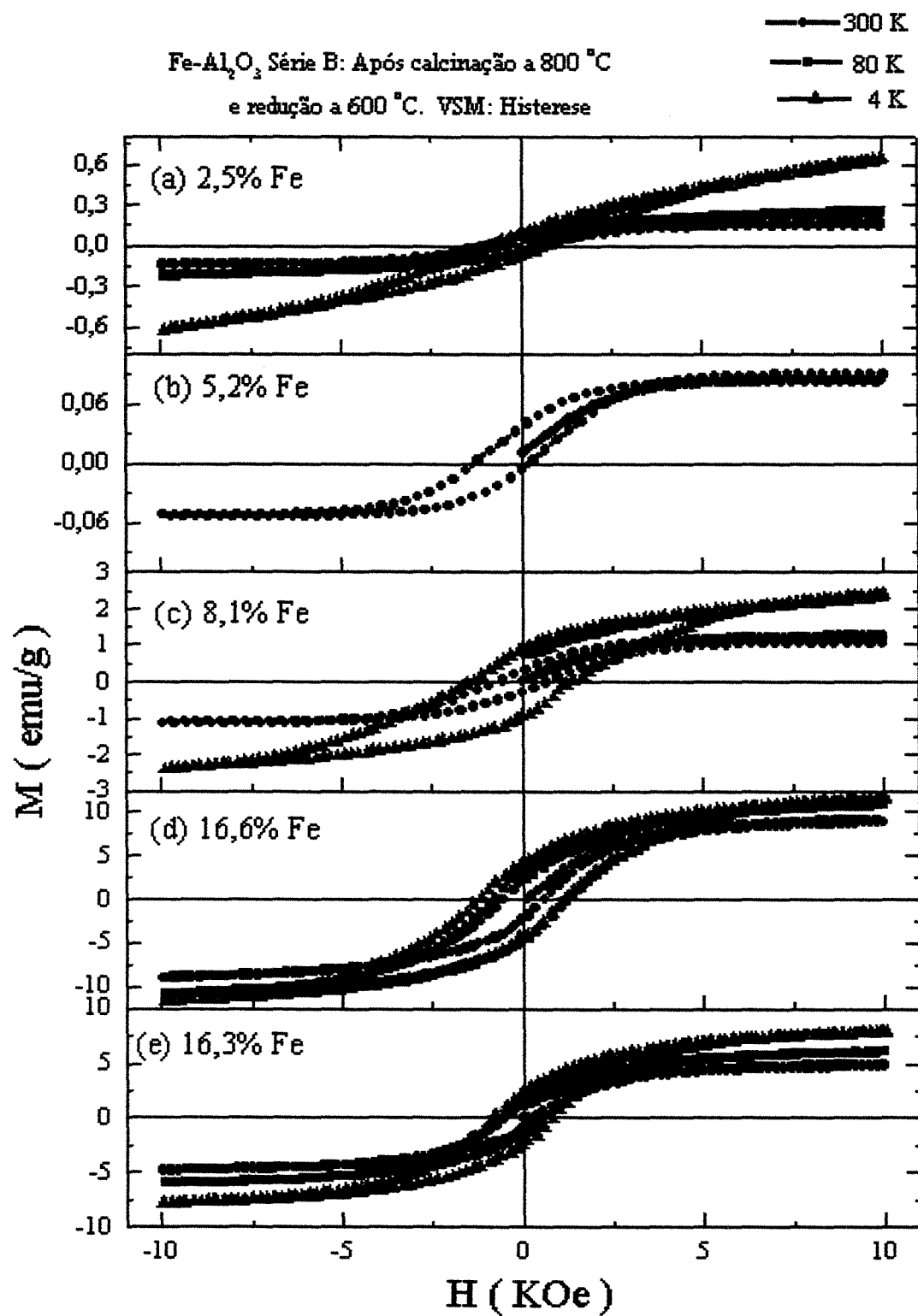


Figura 57 Comportamento de magnetização das amostras da Série B, calcinadas a 800 °C e reduzidas a 600 °C, com o aumento de X_V : (a) 2,5% Fe; (b) 5,2% Fe; (c) 8,1% Fe; (d) 16,6% Fe; e (e) 16,3% Fe.

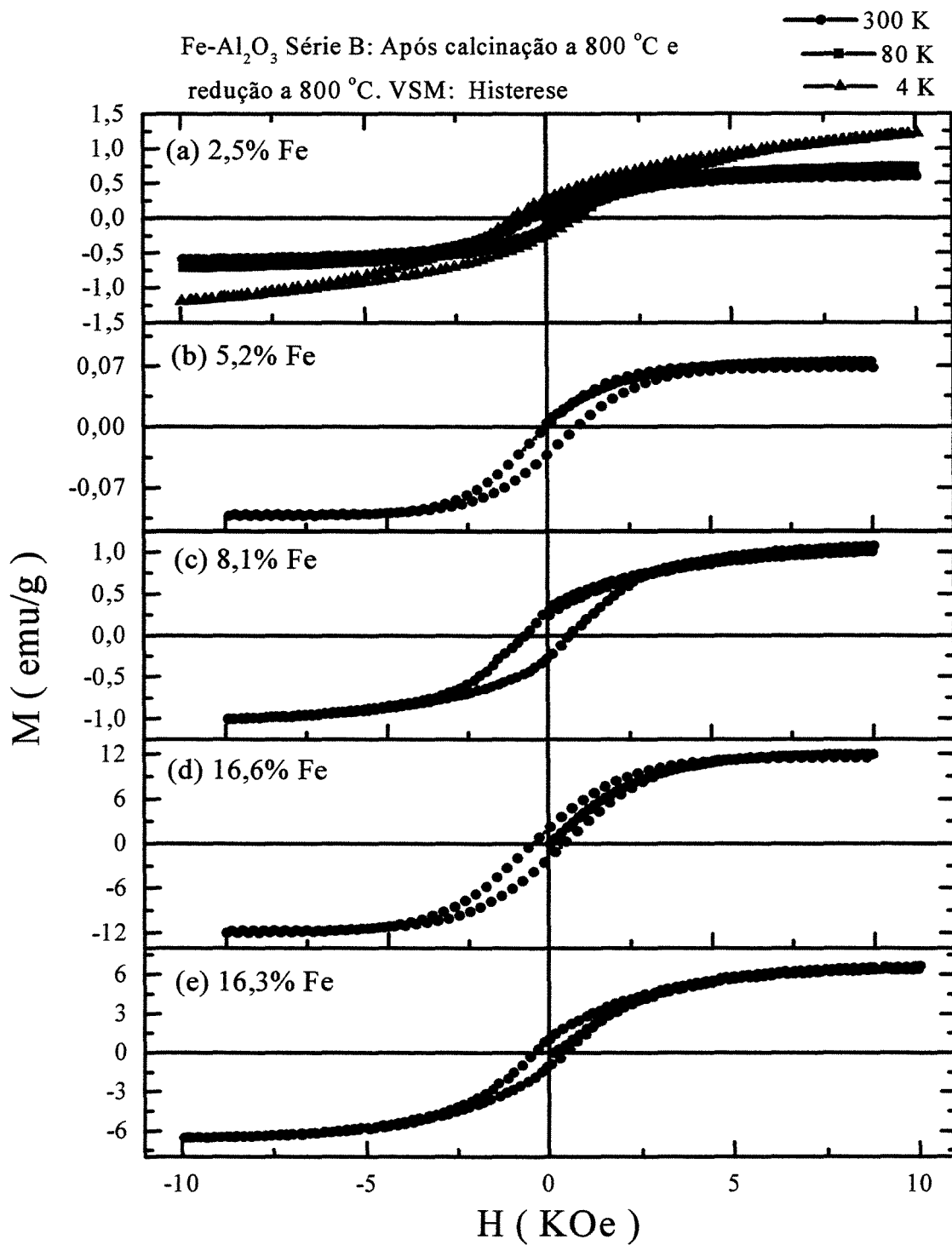


Figura 58 Comportamento de magnetização das amostras da Série B, calcinadas a 800 °C e reduzidas a 800 °C, com o aumento de X_V : (a) 2,5% Fe; (b) 5,2% Fe; (c) 8,1% Fe; (d) 16,6% Fe; e (e) 16,3% Fe.

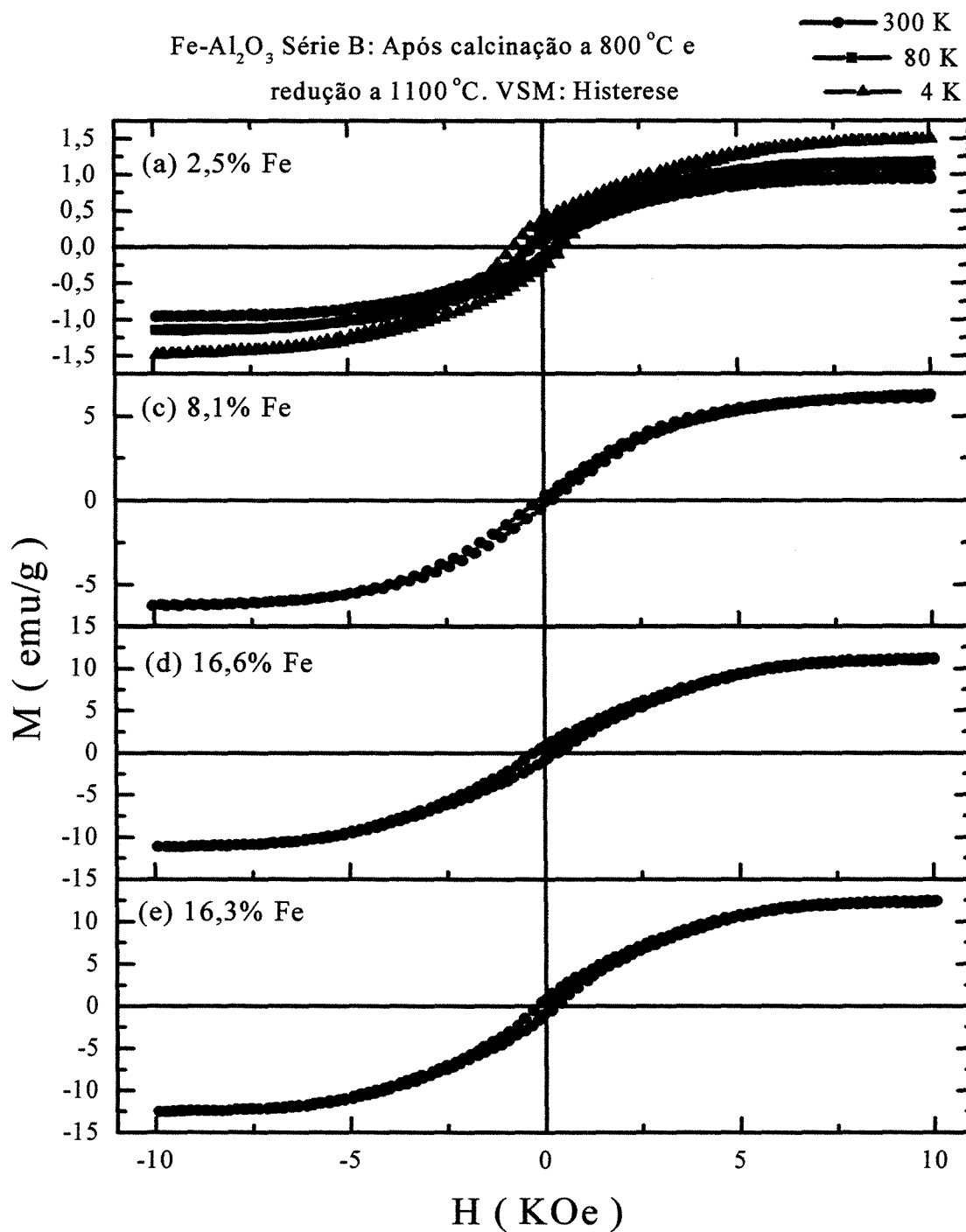


Figura 59 Comportamento de magnetização das amostras da Série B, calcinadas a 800 °C e reduzidas a 1100 °C, com o aumento de X_v : (a) 2,5% Fe; (b) - ; (c) 8,1% Fe; (d) 16,6% Fe; e (e) 16,3% Fe.

Tabela XXI Propriedades magnéticas dos materiais reduzidos da Série B.

Amostra	A _{Fe met.} (%)	X _V (%)*		D _{Fe met.} (nm)	Características magnéticas									
		1	2		H _C (Oe)			M _S (emu/g)			B _r (emu/g)			(BH) ^{máx.} (MG.Oe) x10 ⁻³
					300 K	80 K	4 K	300 K	80 K	4 K	300 K	80 K	4 K	300 K
BAC3	-		>0	-	231	-	-	0,3	-	-	0,04	-	-	0,9
BAC6	11,8±0,1		0,30	-	551	855	868	0,2	0,25	0,64	0,02	0,05	0,08	1,1
BAC8	29,0±0,1	2,5	0,73	-	396	608	884	0,6	0,73	1,21	0,14	0,21	0,25	5,5
BAC11	58,8±0,1		1,47	66	274	425	672	1,0	1,19	1,50	0,14	0,22	0,32	5,5
BBC3	-		>0	-	514	816	876	0,1	0,14	0,24	0,02	0,04	0,02	1,0
BBC6	24,0±0,1		1,25	-	758	-	-	0,1	-	-	0,02	-	-	1,5
BBC8	27,1±0,1	5,2	1,41	53	480	-	-	0,1	-	-	0,02	-	-	1,0
BBC11	43,9±0,1		2,28	100	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
BCC3	-		>0	-	381	-	-	0,4	-	-	0,10	-	-	0,8
BCC6	37,7±0,1		3,05	91	703	-	1343	1,1	-	2,42	0,28	-	0,92	19,4
BCC8	53,5±0,1	8,1	4,33	101	689	-	-	1,0	-	-	0,27	-	-	18,3
BCC11	40,6±0,1		3,29	90	172	-	-	6,3	-	-	0,24	-	-	4,1
BDC3	-		>0	-	350	-	-	0,4	-	-	0,10	-	-	0,72
BDC6	51,9±0,1		8,62	62	590	1003	1168	9,2	9,6	10,4	2,24	3,45	3,66	130,00
BDC8	64,7±0,1	16,6	10,74	70	498	-	-	11,8	-	-	1,80	-	-	88,19
BDC11	71,6±0,1		11,89	90	323	-	-	11,1	-	-	0,84	-	-	26,69
BEC3	-		>0	-	387	-	-	2,5	-	-	0,89	-	-	33,88
BEC6	48,6±0,1		7,92	57	541	634	851	4,9	6,1	7,9	1,02	1,54	2,35	54,28
BEC8	64,7±0,1	16,3	10,55	66	422	-	-	6,6	-	-	1,00	-	-	41,52
BEC11	69,9±0,1		11,39	88	246	-	-	12,4	-	-	0,86	-	-	20,81

* X_V projetado(1) e efetivamente obtido(2).

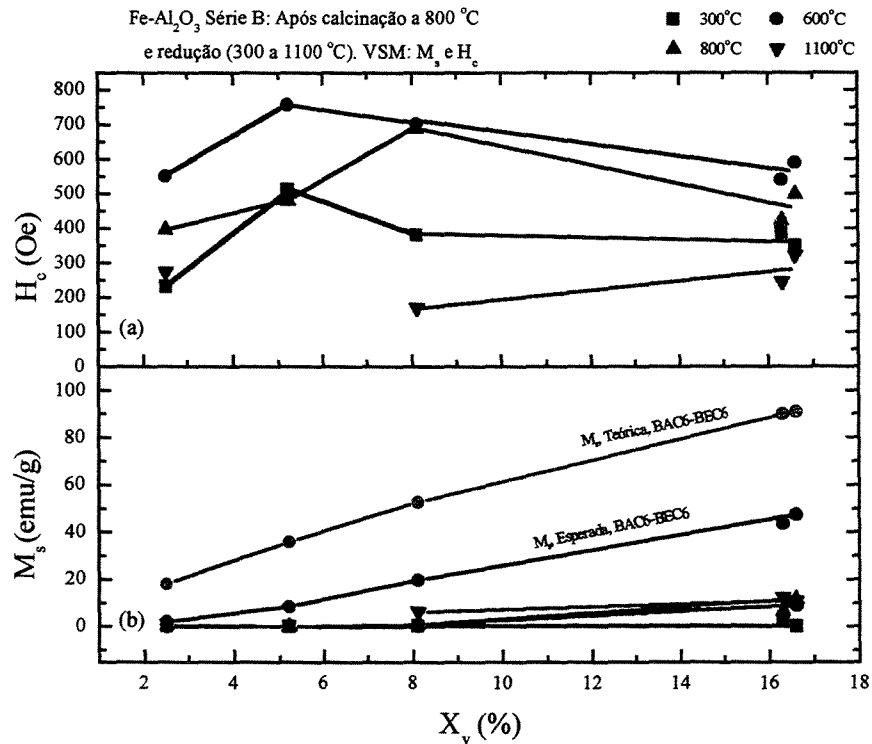


Figura 60 Propriedades magnéticas obtidas com o auxílio da análise VSM das amostras da Série B: (a) Coercividade, H_c (Oe) e (b) Magnetização de saturação, M_s (emu/g).

um magneto duro. Mesmo assim estas amostras possuem a principal característica que as define como um magneto duro, a coercividade, como será explicitado no Anexo 1, na abordagem sobre as características dos magnetos e algumas das suas aplicações. Os resultados de tais medidas estão listados na Tabela XXII.

A faixa de valores de coercividade obtida, à temperatura ambiente, continua bastante expressiva, com valores entre 300 Oe e 650 Oe, mesmo para as amostras adicionalmente reduzidas a 600 °C, 700 °C e 800 °C. Como mostrado na Figura 62a, o valor da coercividade passa por um máximo (~ 630 Oe) localizado na faixa de fração volumétrica de 30 a 40% de Fe, indicando aí a ocorrência de percolação magnética das partículas de α -Fe, isto é, embora não haja percolação física entre as partículas do sólido granular, a maior proximidade entre as mesmas, decorrente do aumento da fração volumétrica de Fe, resulta em significativo aumento das interações magnéticas entre elas [27]. Acima desta faixa de fração volumétrica, a coercividade decresce continuamente, devido à formação de domínios magnéticos fechados, característicos de sistemas magnéticos contendo, cada vez mais, partículas com comportamento de multidomínio, nos moldes descritos na Figura 55 e até com o mesmo formato [14].

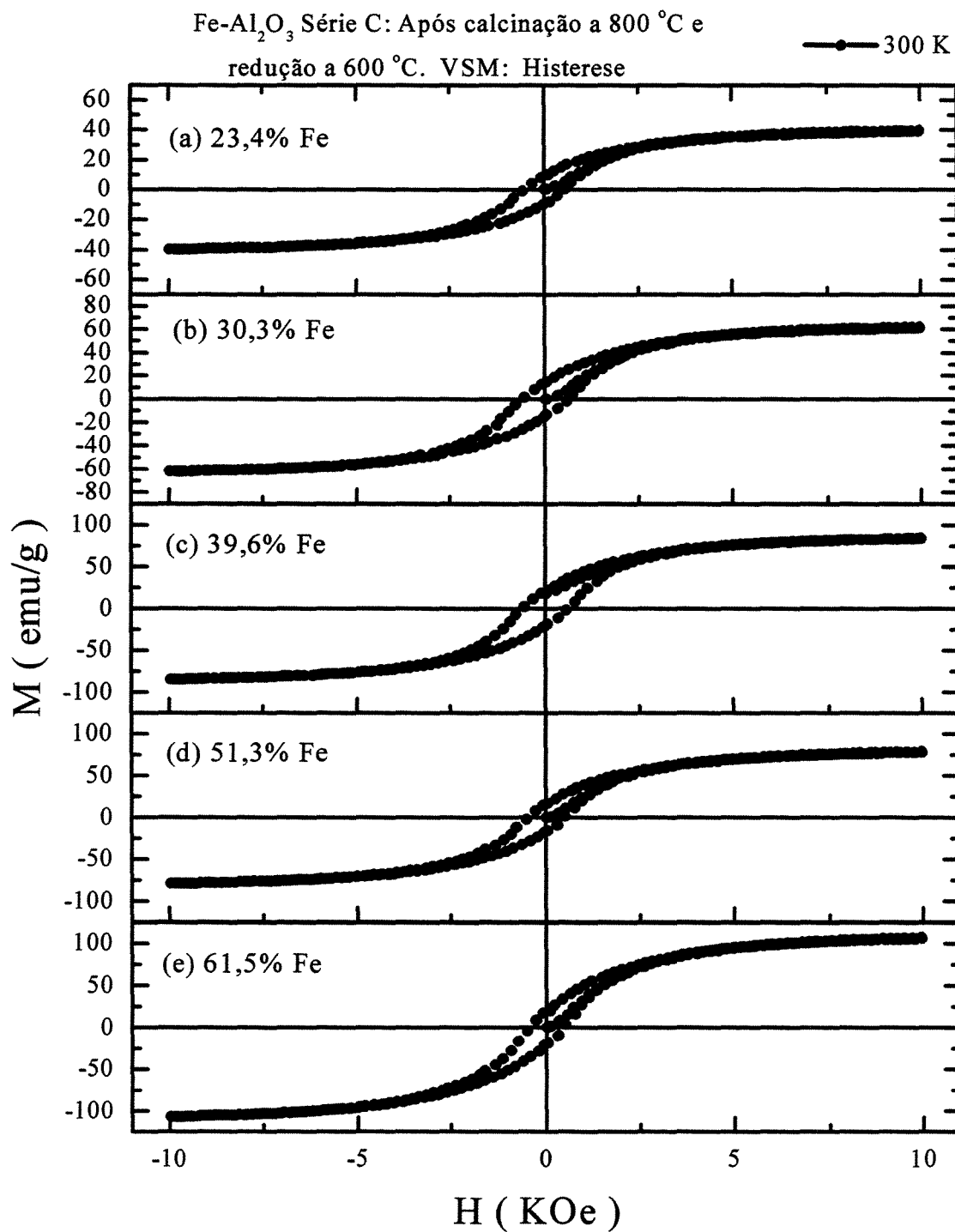


Figura 61 Comportamento de magnetização das amostras da Série C, calcinadas a 800 °C e reduzidas a 600 °C, com o aumento de X_v : (a) 23,4% Fe; (b) 30,3% Fe ; (c) 39,6% Fe; (d) 51,3% Fe; e (e) 61,5% Fe.

Tabela XXII Propriedades magnéticas das amostras da Série C, calcinadas a 800 °C e reduzidas a 600 °C, 700 °C e 800 °C.

Código	Taxa de redução(%)	X _V (%)		D _{Fe met.} (nm)	Propriedades magnéticas			
		X _V projetada	X _V obtida		H _C , (Oe)	M _S , (emu/g)	Br, (emu/g)	(BH)máx., (MGOe)
CA8R	45,4±0,1	23,4	10,6	77,7±0,8	540	39,6	9,2	0,49
CB8R	67,6±0,1	30,3	20,5	61,8±0,6	624	62,4	14,4	0,88
CC8R	63,9±0,1	39,6	25,3	53,5±0,5	606	84,5	20,6	1,23
CD8R	51,5±0,1	51,3	26,4	73,0±0,7	468	79,2	16,3	0,75
CE8R	56,1±0,1	61,5	34,5	67,6±0,7	451	107	19,3	0,86
CD8R6c	77,3±0,1	51,3	39,7	77,1±0,8	433	134,2	21,2	0,9
CD8R7	77,9±0,1	51,3	40,0	91,0±0,9	340	139,7	17,3	0,58
CD8R8	78,1±0,1	51,3	40,1	93,5±0,9	338	140,5	16,9	0,56

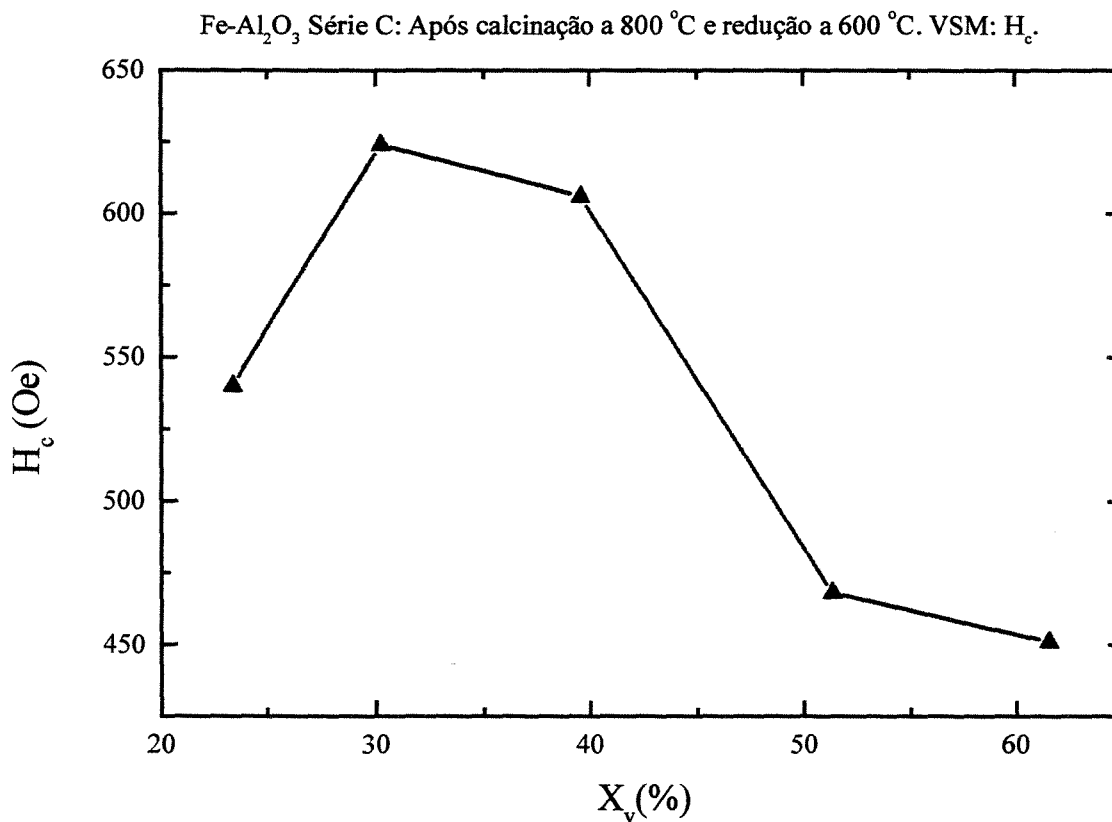


Figura 62a Propriedades magnéticas obtidas com o auxílio da análise VSM das amostras da Série C: Coercividade, H_c (Oe).

O valor da coercividade próximo a 630 Oe, à temperatura ambiente, é maior do que o valor de coercividade obtido por outros autores para o sistema Fe-Al₂O₃, na mesma faixa de fração volumétrica, e usando, como processo de síntese, a moagem mecânica de longa duração [18-20]. GIRI [20], por exemplo, obteve uma coercividade máxima de 550 Oe para uma fração volumétrica de 40% de Fe após 42 horas de moagem.

A Figura 62b mostra os valores experimentais de magnetização atingidos bem como as curvas com os valores teóricos e esperados, que se teria, respectivamente, com completa e com parcial conversão dos óxidos de Fe para Fe metálico. Com as elevadas taxas de conversão atingidas e com as elevadas frações volumétricas de Fe aqui investigadas, a faixa de valores de magnetização aumentou consideravelmente, com valores variando entre 39 e 110 emu/g. Pelas mesmas razões discutidas para as amostras das Séries A e B, tais valores experimentais são substancialmente menores do que os valores teóricos (obtidos com conversão total) e esperados (obtidos com conversão parcial). Estes valores, mesmo com as elevadas taxas de conversão atingidas, continuam a refletir, proporcionalmente, a contribuição das magnetizações das fases magnéticas presentes (α -Fe, Fe₃O₄, γ - e α -Fe₂O₃) e a dependência da orientação dos spins eletrônicos da partícula magnética.

Magneto-transporte

A magnetoresistência é uma medida da variação da resistência elétrica de um material devido à aplicação simultânea de campos elétrico e magnético externos. Valores anômalos de magnetoresistência (magnetoresistência gigante e mesmo colossal) são observados hoje em uma grande variedade de diferentes sistemas magnéticos não homogêneos, formados, por exemplo, por camadas magnéticas ou por partículas separadas por material não ferromagnético, sendo que tais materiais tem hoje imensa e crescente importância tecnológica [2, 74].

Os modelos criados para explicar a magnetoresistência consideram a existência de um espalhamento dos elétrons de condução dependente dos spins eletrônicos ou no interior da partícula magnética ou nas camadas ou nas interfaces entre as unidades magnéticas e não magnéticas [2, 74]. O sólido granular Fe-Al₂O₃ aqui estudado apresenta magnetoresistência gigante, conforme explicita-se a seguir.

Neste trabalho, foi realizada a determinação da magnetoresistência em oito amostras, sendo quatro delas calcinadas, prensadas na forma de pastilhas (2 mm x 10 mm Ø) e reduzidas

(amostras CA8R, CB8R, CC8R e CD8R) e quatro outras calcinadas, reduzidas e prensadas na forma de pastilhas (CA8R, CB8R, CC8R e CD8R).

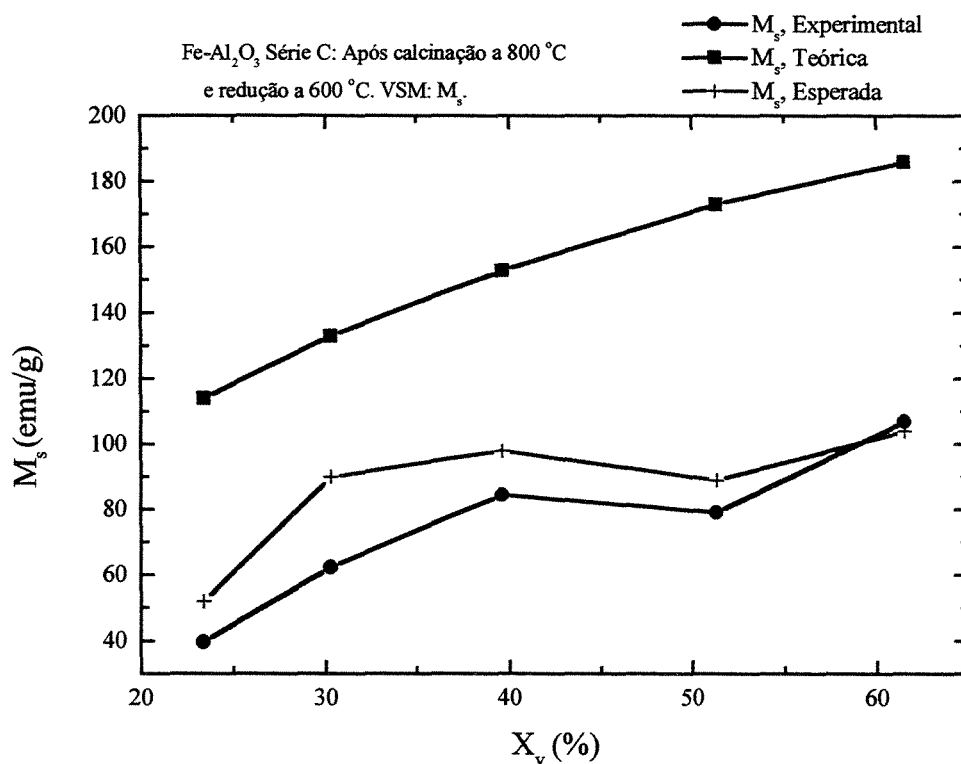


Figura 62b Propriedade magnética obtidas com o auxílio da análise VSM das amostras da Série C: Magnetização de saturação, M_s (emu/g).

Sem a aplicação de um campo magnético, as 8 amostras apresentam o perfil de variação da resistência elétrica com o aumento da corrente elétrica como mostrado na Figura 63. Pelo gráfico desta figura, é possível perceber que o procedimento de prensar previamente o material calcinado e só depois reduzir (mesmo assim só para as amostras com os maiores teores de Fe) resulta nos menores valores de resistência elétrica aqui medidos, abaixo de $10^4 \Omega$. Este valor é cerca de um décimo do valor da resistência de um fio metálico de Fe com comprimento de 1 cm e diâmetro de 100 nm (resistividade do Fe: $\rho_{Fe} = 10^{-7} \Omega.m$). Esta ordem de grandeza do valor da resistência elétrica das amostras mostra que as partículas de Fe nelas estão bastante percoladas, facilitando a condutividade elétrica. Logo, valores de resistência maiores do que $10^4 \Omega$ são uma razoável medida do estado granular não percolado das amostras. Assim, todas as amostras calcinadas, reduzidas e, só então prensadas mostram preservar melhor as características de sólido granular.

Este procedimento de preparação das pastilhas de $\text{Fe-Al}_2\text{O}_3$ torna-se, então, o mais adequado para as medidas de magnetoresistência, como confirmado a seguir.

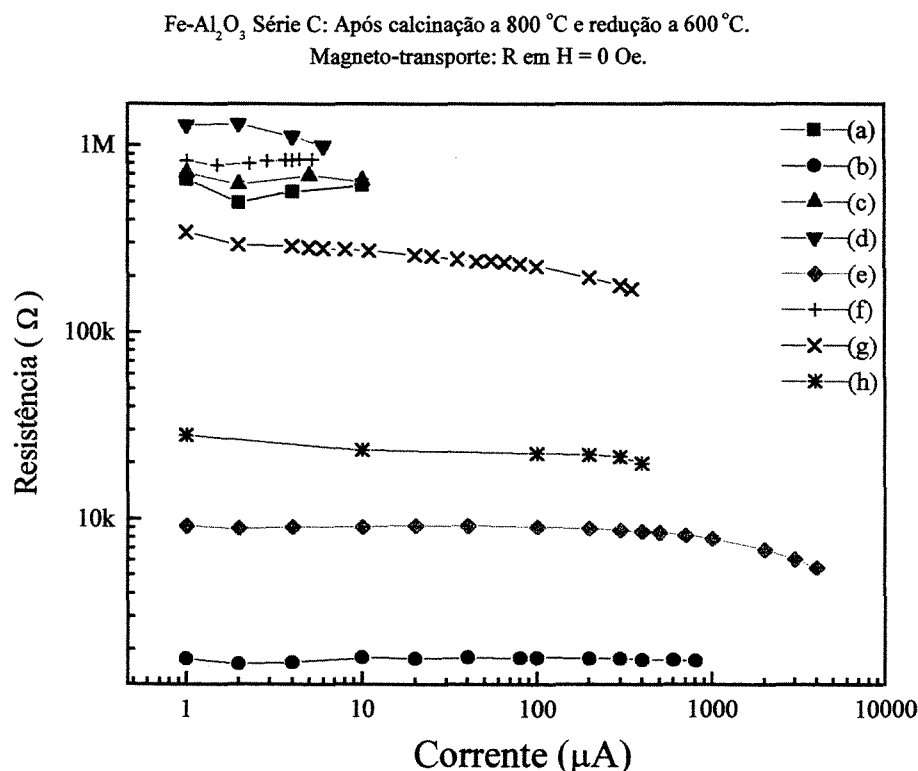


Figura 63 Variação da resistência elétrica em amostras do sistema $\text{Fe-Al}_2\text{O}_3$: - calcinadas, reduzidas e prensadas [(a) CB8R, (c) CC8R, (d) CA8R e (h) CD8R] e - calcinadas, prensadas e reduzidas [(b) CD8R, (e) CC8R, (f) CB8R e (g) CA8R].

A aplicação de um campo magnético simultâneo à medida de condutividade elétrica levou a uma diminuição da resistência elétrica somente nas pastilhas das amostras CC8R, prensada após redução, e CD8R, submetida à redução após a prensagem. Na pastilha preparada por calcinação-prensagem-redução (amostra CC8R), a resistência elétrica caiu de cerca de $8780\ \Omega$ para cerca de $8735\ \Omega$ na presença de campo magnético. O aspecto da curva obtida mostrado na Figura 64 é típico de curvas de magnetoresistência gigante (GMR) de sólidos granulares, onde a magnetoresistência tem valor negativo e é igual nas três geometrias de medida: $\rho_{//}$, magnetoresistência longitudinal; ρ_T , magnetoresistência transversal; e $\rho_{\perp}$, magnetoresistência perpendicular [2, 74-79]. No entanto, o efeito magnetoresistivo observado é pequeno e de $\sim 0,5\%$ (veja Figura 65).

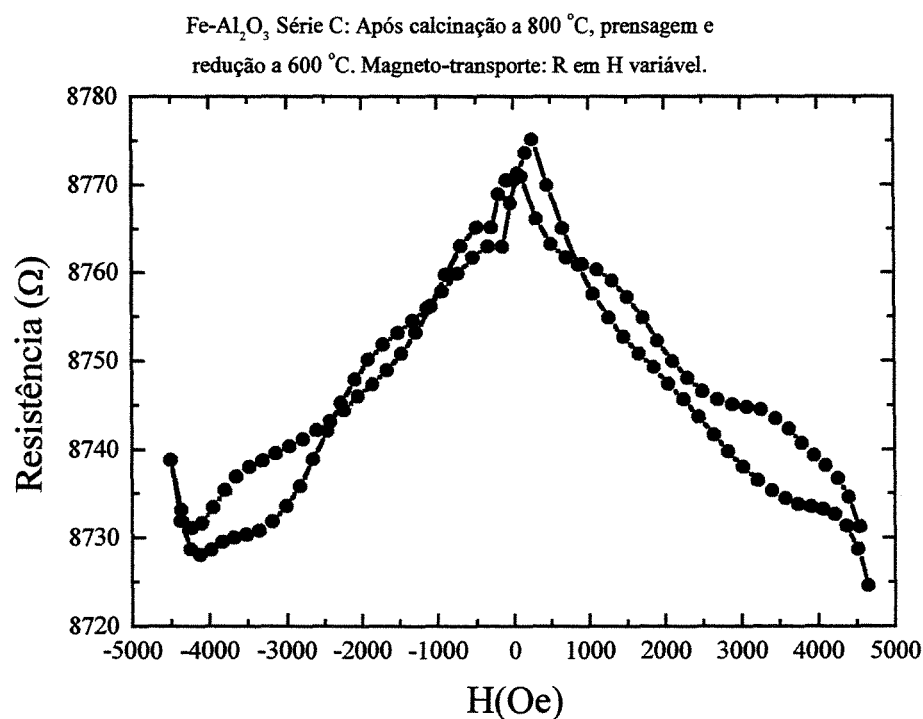


Figura 64 Variação da resistência elétrica com a aplicação de campo magnético na pastilha proveniente da calcinação, prensagem e redução da amostra CC8R.

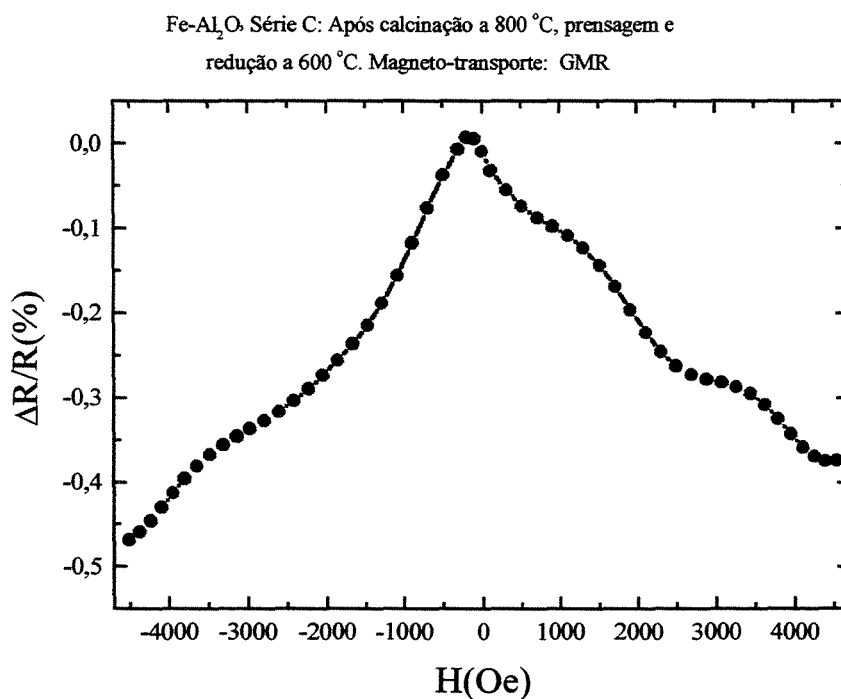


Figura 65 Efeito magnetoresistivo obtido na pastilha proveniente da calcinação, prensagem e redução da amostra CC8R, medido a 100 μ A.

Como existem outros efeitos magnetoresistivos [2] do tipo magnetoresistência ordinária (OMR, característica de metais não magnéticos como o Au e Cu; com valores de magnetoresistência muito pequenos; e com valores positivos de magnetoresistência, quando tais magnetoresistências são medidas na geometria longitudinal, $\rho_{||}$, e na geometria transversal, ρ_T) e do tipo magnetoresistência anisotrópica (AMR, característica dos metais magnéticos Fe, Co e Ni e suas ligas; onde $\rho_{||}$ é positiva e ρ_T é negativa), uma distinção clara de qual tipo de magnetoresistência estaria atuando, demandaria fazer medidas de magnetoresistência separadamente nas geometrias $\rho_{||}$, ρ_T e $\rho_{\perp}$, o que não foi feito. Deve-se esclarecer, no entanto, que os tipos de magnetoresistência OMR, AMR e GMR [2] não são efeitos isolados e que AMR está presente em sistemas que apresentam GMR, sobretudo quando os valores de GMR são da ordem de 5% ou menos.

A amostra CD8R (calcinação-reduzida-prensada, 51,3%Fe-Al₂O₃ e ~26% α -Fe) apresentou o melhor resultado de medidas de magneto-transporte. A resistência elétrica da amostra caiu de ~20800 Ω para ~20400 Ω , como mostra a Figura 66. Esta diminuição da resistência elétrica significou um efeito magnetoresistivo da ordem de ~1,8%, como mostra a Figura 67. Nesta figura pode-se observar anomalias no formato da curva próximas ao campo magnético situado na faixa de ± 1500 -2000 Oe.

Sabe-se que a magnetoresistência gigante depende da estrutura de fases, da conectividade das partículas ferromagnéticas, do tamanho dos domínios magnéticos, do tamanho de partícula da fase não magnética e do alinhamento magnético dos spins eletrônicos, o que a torna diretamente proporcional à magnetização de saturação efetiva da amostra [74-79]. Logo, as anomalias encontradas são fortes indícios de que a magnetoresistência na amostra pode estar sendo produzida por dois processos distintos: um devido às partículas com características de multidomínio e outro devido a partículas com características de monodomínio. Assim, o baixo valor de GMR conseguido pode ser explicado como sendo fruto de uma forte contribuição dos efeitos negativos sobre a resistência elétrica da amostra devido a existência de espalhamentos eletrônicos em partículas metálicas grandes (como as deste trabalho, partículas de α -Fe com ~73 nm de diâmetro médio, com características de multidomínios magnético e caracteristicamente com valores de magnetização de saturação inferiores aos valores que deveria ter, se todos os spins das partículas ferromagnéticas fossem colineares) e dos efeitos positivos do aumento da condutividade elétrica assistida pelo fenômeno do tunelamento de elétrons [80-86], tunelamento este que exige a presença de

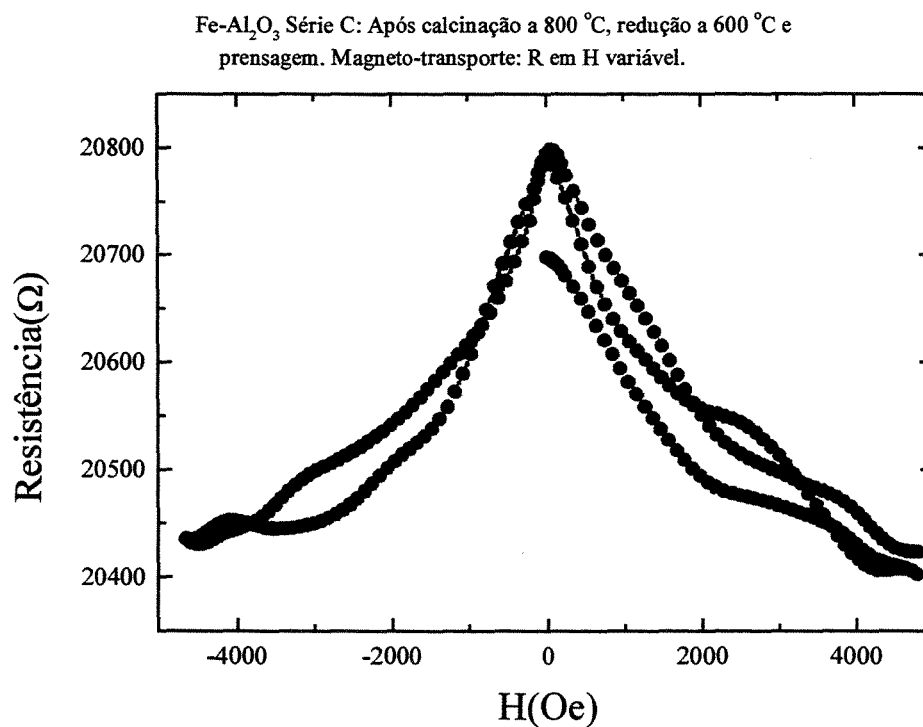


Figura 66 Variação da resistência elétrica com a aplicação de campo magnético na pastilha proveniente da calcinação, redução e prensagem da amostra CD8R.

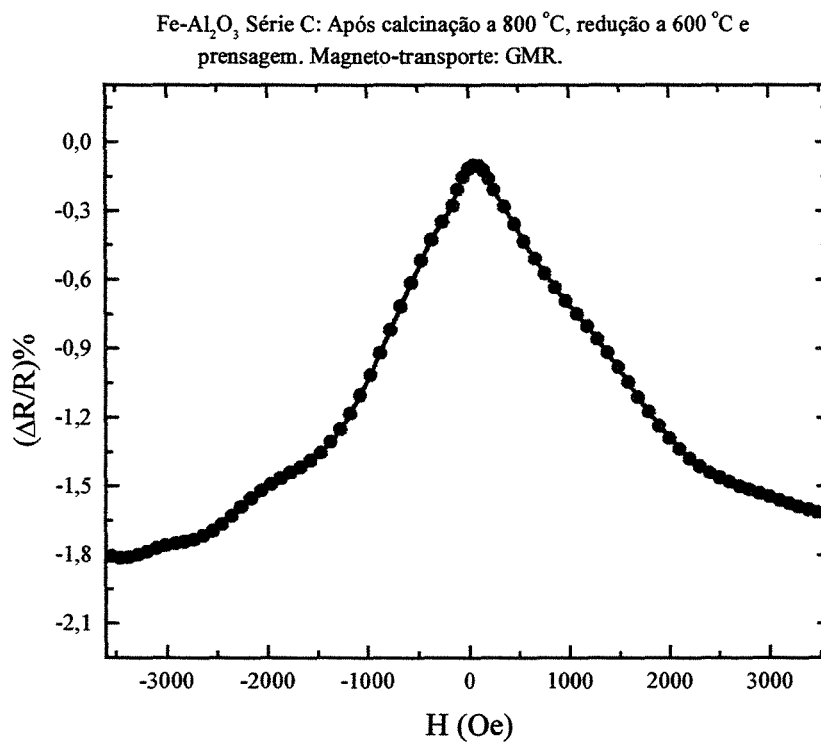


Figura 67 Efeito magnetoresistivo obtido na pastilha proveniente da calcinação, redução e prensagem da amostra CD8R, medido a 10 mA.

partículas de tamanho menores e tendendo para ~ 20 nm (tamanho de monodomínio para Fe) bem como exige isolamento destas partículas por uma película diamagnética ultrafina, calculada em alguns sistemas ser da ordem de 5 a 10 Å [87-90].

Essa amostra analisada de fato tem uma fração de partículas de Fe de monodomínio e uma certa espessura da película de alumina envolvendo estas partículas (veja representação na Figura 51), ambos não quantificados. Melhor valor de GMR para o sistema Fe- Al_2O_3 tem sido conseguido por TEIXEIRA [91], $\sim 3\%$, em filmes finos, obtidos pelo método “sputtering”, na composição 33% de Fe-77% de Al_2O_3 .

Os resultados obtidos confirmam que a magnetoresistência do sólido granular Fe- Al_2O_3 é afetada por aspectos nanoestruturais. De fato, para os sólidos granulares, em geral, são descritas três regiões nanoestruturais [92]: (a) região metálica, que pode ser imaginada como sendo uma fase metálica contínua, tendo fases dielétricas como inclusões; (b) região dielétrica, onde quem é contínua é a fase dielétrica, sendo a fase metálica a inclusão; e (c) região de transição, onde ocorre uma inversão estrutural entre as regiões metálicas e dielétricas.

Na região metálica, observa-se fenômenos relacionados com elétrons livres. Por exemplo: ferromagnetismo e supercondutividade. São, portanto, propriedades que dependem da nanoestrutura. Esta dependência é refletida no livre caminho médio eletrônico, o qual é drasticamente modificado, como consequência do forte espalhamento dos elétrons que acontece nas inclusões e nos contornos de grão da fase metálica. Um exemplo típico do efeito do espalhamento dos elétrons é a diminuição da condutividade elétrica nesta região metálica [2, 92-93].

Na região de transição, as inclusões dielétricas se tornam conectadas e formam uma estrutura labiríntica. Este tipo de estrutura isola as partículas metálicas, particularmente quando a fração volumétrica X_v destas partículas diminui. Nesta situação, é como se o sistema tivesse uma fase dielétrica contínua com inclusões de partículas metálicas. A condutividade elétrica nesta região é promovida por [2, 92-93]:

- efeitos de percolação da fase metálica, ao longo do labirinto da fase dielétrica e
- efeitos de tunelamento dos elétrons entre partículas metálicas isoladas.

Os grãos metálicos isolados, dependendo do tamanho da partícula (diâmetro), continuam a mostrar os fenômenos de supercondutividade e ferromagnetismo.

Na região dielétrica, a condutividade depende do tunelamento de elétrons entre as partículas metálicas isoladas. Nestas partículas pequenas isoladas dois parâmetros têm um papel muito importante: δ e E_c . O parâmetro δ é a medida da separação do nível de energia eletrônico finito, existente dentro da partícula, proveniente da quantização do movimento. O parâmetro E_c é a energia de transporte requerida para transferir um elétron entre dois grãos neutros isolados.

$$E_c \text{ é dado por: } E_c = 2 e^2 / Kd, \quad (22)$$

onde e é a carga do elétron, K é a constante dielétrica efetiva do metal granular, e d é o tamanho de grão [2, 80-93].

$$\text{O parâmetro } \delta \text{ é dado por: } \delta = E_F / nG \quad (23)$$

onde E_F é a energia de Fermi na partícula metálica, n representa a densidade de elétrons no metal, e G é o volume do grão metálico [92].

É demonstrado que à medida que o tamanho da partícula metálica diminui, pode-se chegar à condição em que o valor δ se torna comparável ou mesmo maior do que o valor de E_c , promovendo o aumento da condutividade em função do tunelamento dos elétrons [2, 80-93].

O comportamento da resistividade elétrica de sólidos granulares, portanto, está intimamente relacionado às três regiões nanoestruturais do sólido granular [2, 80-93]. Na região metálica, o metal se comporta como um metal impuro, com resistividade relativamente baixa, $\leq 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$ (exemplos da resistividade dos metais puros: Fe é de $10 \mu\Omega \cdot \text{cm}$ / Cu é $1,7 \mu\Omega \cdot \text{cm}$ / Al é $2,6 \mu\Omega \cdot \text{cm}$). A condutividade nesta região é dependente do espalhamento de elétrons por impurezas e contornos de grãos e por efeitos geométricos devido à sinuosidade da estrutura da fase metálica contínua. Depende, também, da degradação superficial da fase ferromagnética bem como das paredes de domínio magnético. Na região dielétrica, o transporte de elétrons resulta do tunelamento de elétrons entre grãos metálicos isolados. Nesta região, a condutividade é ativada termicamente, sendo que sob alto campo magnético e baixa temperatura ela dependerá fortemente do campo magnético. Na região de transição, a resistividade é elevada abruptamente, por causa da passagem de uma fase metálica contínua para uma fase metálica na forma de partículas isoladas. Nesta região, a maior contribuição para a condutividade vem do efeito de tunelamento dos elétrons. Uma contribuição menor é dada pela fase metálica contínua, resultante da percolação das partículas metálicas nos canais (poros) da fase dielétrica [2, 80-93].

5 CONCLUSÕES

Neste trabalho, foi investigada a síntese e determinadas as propriedades estruturais e magnéticas do sólido granular Fe – Al₂O₃, com frações volumétricas de Fe total variando desde ~1% até 62%. Os princípios do processamento sol-gel foram usados, com sucesso, para obter nanoaglomerados de partículas óxidas de Fe, precursores das nanopartículas de α -Fe, embebidas em matriz de alumina. Foi comprovado que a preservação do ligante do complexo químico precipitado e a introdução de álcool etílico na estrutura da rede inorgânica do gel, inibem o crescimento das partículas óxidas precursoras (α -Fe₂O₃, γ -Fe₂O₃ e Fe₃O₄) durante a secagem e a calcinação. Isso acontece justamente porque uma porosidade residual grosseira é produzida no sistema durante a decomposição e a eliminação desses ligantes nos referidos tratamentos térmicos.

Nas amostras com frações volumétricas de até 62% de Fe, após calcinações a 800 °C, ao ar ambiente, por duas horas, foi preservada uma estrutura de mesoporos com diâmetro médio de 90 Å. Esta estrutura de poros limitou o crescimento das partículas óxidas de Fe a um diâmetro médio máximo de ~73 nm, o qual é cerca de 4 vezes o diâmetro que seria desejado para tais partículas. A introdução de ligantes orgânicos do tipo álcool de cadeia carbônica mais longa do que a do álcool etílico usado, ou mesmo nanopartículas de carbono na solução química contendo Fe e Al, mostra ter potencial de limitar o crescimento das partículas óxidas de Fe a ~20 nm. Esta alternativa poderá ser explorada na continuidade deste trabalho.

O procedimento de redução das partículas de óxidos de Fe, previamente calcinadas a 800 °C, mostrou ser eficiente e reproduzível quando realizado cuidadosamente a 600 °C, por duas horas, sob hidrogênio ultrapuro. Conseguiu-se, para a amostra com teor de 51,3% em volume de Fe, maximizar a conversão dos óxidos de Fe para Fe metálico em um valor médio de ~77%. O tamanho médio dessas partículas de α -Fe ficou limitado a ~73 nanômetros, mostrando que não houve crescimento adicional das partículas por um processo de sinterização. Temperaturas de redução maiores (700 °C e 800 °C) não aumentam significativamente a taxa de redução (~78% em ambas as temperaturas), mas promove sinterização das partículas, levando a um pequeno crescimento das mesmas (respectivamente, 91 nm e 93 nm de diâmetro médio). A matriz de alumina permanece com baixíssima cristalinidade após redução. Com o tratamento empregado para a obtenção de conversão da ordem de 77% de α -Fe, encontramos no sistema Fe-Al₂O₃ ~6% de Fe na estrutura

da alumina, como Fe^{+3} substitucional, em lugar de Al^{+3} , e Fe^{+2} intersticial, e ~17% de óxidos de Fe (Fe_3O_4 , $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ e $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$).

O processo de conversão dos óxidos de Fe em $\alpha\text{-Fe}$ se encaixa no modelo do núcleo não reagido, conforme descrito em LEVENSPIEL [68]. As técnicas de difração de raios x e espectroscopia Mössbauer permitiram inferir que as partículas óxidas de Fe sofreram transformações durante a calcinação que as levaram a ter um núcleo de baixa cristalinidade e superparamagnético de magnetita, envolvido por uma camada também de baixa cristalinidade e superparamagnética de maghemita e, na seqüência, por uma camada bem cristalizada e antiferromagnética de ferrita. Na redução, as transformações de magnetita em maghemita, e esta em ferrita, continuam a acontecer, concomitantemente com a conversão de ferrita em $\alpha\text{-Fe}$, bem cristalizado e ferromagnético, levando ao acréscimo de uma camada de $\alpha\text{-Fe}$ às camadas já existentes.

A natureza de sólido granular das amostras de $\text{Fe-Al}_2\text{O}_3$ é preservada mesmo com o aumento da fração volumétrica até 62% de Fe. Nessas condições, obteve-se valores de coercividade elevados e na faixa de 300 a 900 Oe à temperatura ambiente, valores estes substancialmente maiores do que aquele referente ao Fe puro, em volume (~10 Oe), e do que o máximo valor de coercividade obtido para o mesmo sistema $\text{Fe-Al}_2\text{O}_3$, sintetizado pelo método de moagem mecânica, com frações volumétricas entre 6% e 30% de Fe, igual a 540 Oe [20]. Tais valores elevados de coercividade são propiciados pela presença de partículas nanométricas, uma fração das quais apresenta características de monodomínio, significando partículas de Fe com tamanho de ~20 nm. Estas partículas possuem elevada superfície específica, que as levam a ter elevadas energias de anisotropia, que contribuem para o aumento da coercividade. Para partículas de Fe nanométricas e aprisionadas numa matriz cerâmica, como as obtidas neste trabalho, outro tipo de anisotropia, resultante da firme ligação das partículas de Fe com a matriz alumina, chamada de anisotropia de tensão, favorece a obtenção dos altos valores de coercividade, como de fato obtido neste trabalho.

A natureza granular das amostras de $\text{Fe-Al}_2\text{O}_3$, por outro lado, é responsável pela obtenção de valores de magnetização de saturação efetiva muito abaixo dos valores esperados para as amostras. Este valor de magnetização decresce com o aumento da área da superfície específica das partículas, em função da não colinearidade e da variação da inclinação da orientação dos spins na interface $\alpha\text{-Fe} - \text{Al}_2\text{O}_3$. Isto leva à obtenção de valores mais elevados de magnetização só em baixas temperaturas de medida, as quais favorecem a orientação dos spins numa direção de mais

baixa energia. Por exemplo, a faixa de valores de magnetização de saturação obtida para as amostras com frações volumétricas de 23% a 62% de Fe total, com taxas de conversão entre 40% e 80% e faixa de diâmetro de α -Fe de 53 a 80 nm, foi de somente 39 a 110 emu/g quando deveria ser 50 a 110 emu/g, cujos valores intermediários são bem maiores.

As amostras de Fe-Al₂O₃ aqui sintetizadas se encaixam na categoria de magnetos duros, em função dos seus elevados valores de coercividade. Seus valores de $(BH)_{\text{máx.}}$, no entanto, são inferiores a 1 MG.Oe. Suas curvas de histerese não têm um formato quadrático que lhes assegura elevados valores da razão B_r/H_C .

Essas amostras de Fe-Al₂O₃ apresentam o fenômeno da magnetoresistência gigante. Conseguiu-se, para uma amostra previamente calcinada a 800 °C e reduzida a 600 °C, com fração volumétrica de 51,3% de Fe e ~26% de Fe metálico, um valor de magnetoresistência gigante, $\Delta R/R$, de aproximadamente 2%, comparável ao obtido por TEIXEIRA [91] para filmes finos de α -Fe-Al₂O₃, obtidos por “sputtering”, da ordem de 3%. O valor de $\Delta R/R \cong 2\%$ tem a contribuição de dois processos. Um devido à presença de partículas de Fe de multidomínio magnético. Estas partículas de multidomínio favorecem o espalhamento dos elétrons de condução, levando a um aumento da resistência elétrica da amostra. Outro processo é devido à presença de partículas de monodomínio de Fe, isoladas umas das outras, fisicamente, por uma barreira isolante e diamagnética. As características do diâmetro da partícula de Fe e da espessura da barreira isolante e diamagnética favorecem o tunelamento dos elétrons de condução, levando a uma diminuição da resistência elétrica da amostra.

A expectativa, portanto, é que na continuidade deste trabalho consiga-se controlar melhor o diâmetro das partículas de α -Fe e de α -Al₂O₃ e aumentar ainda mais a taxa de redução dos óxidos de Fe, fato que poderia aumentar significativamente o valor de magnetoresistência gigante observada. Além disso, essa linha de pesquisa poderá ser estendida aos sistemas Fe-SiO₂ e Fe-SiO₂-Al₂O₃, já que as características das partículas de Fe-Al₂O₃ aqui obtidas vêm de encontro àquelas procuradas em catalisadores e em materiais usados em processos relacionados à aplicação de ferrofluidos.

6 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

No sistema Fe-Al₂O₃:

- Síntese de amostras com frações volumétricas de Fe de 51% e 62%, usando como precursores nitrato de alumínio e sulfato de Fe. Na seqüência, realização de secagem hipercrítica, tratamento térmico de calcinação e redução e caracterização das propriedades magnéticas;
- Síntese de amostras com frações volumétricas de Fe de 51% e 62%, usando como precursores nitrato de alumínio, sulfato de Fe e formador de porosidade (álcool polivinílico e/ou nanopartículas sólidas de carbono). Na seqüência, realização de secagem hipercrítica, tratamento térmico de calcinação e redução e caracterização das propriedades magnéticas;
- Síntese de amostras com frações volumétricas de Fe de 51% e 62%, usando como precursores nitrato de alumínio, nitrato de Fe e formador de porosidade (álcool polivinílico e/ou nanopartículas sólidas de carbono). Na seqüência, realização de secagem hipercrítica, tratamento térmico de calcinação e redução e caracterização das propriedades magnéticas; e
- Síntese de amostras com frações volumétricas de Fe de 51% e 62%, usando como precursores compostos orgânicos de alumínio e de Fe. Na seqüência, realização de secagem hipercrítica, tratamento térmico de calcinação e redução e caracterização das propriedades magnéticas.

No sistema Fe-SiO₂:

- Síntese de amostras com frações volumétricas de Fe de 51% e 62%, usando como precursores nitrato de Fe, alcóxido de Si e formador de porosidade (álcool polivinílico e/ou nanopartículas sólidas de carbono). Na seqüência, realização de secagem hipercrítica, tratamento térmico de calcinação e redução e caracterização das propriedades magnéticas.

No sistema Fe-SiO₂-Al₂O₃:

- Síntese de amostras com frações volumétricas de Fe de 51% e 62%, usando como precursores nitrato de Fe, nitrato de Al, alcóxido de Si e formador de porosidade (álcool polivinílico e/ou nanopartículas sólidas de carbono). Na seqüência, realização de secagem hipercrítica, tratamento térmico de calcinação e redução e caracterização das propriedades magnéticas.

ANEXO 1

Magnetos e suas aplicações

Materiais magnéticos macios têm, como característica fundamental, elevado valor de permeabilidade magnética (μ , que expressa a razão B/H). Esta característica de multiplicar fluxos magnéticos os torna apropriados para aplicações em máquinas e dispositivos elétricos. Um exemplo típico destes materiais é a liga Supermalloy (79%Ni, 16% Fe e 5% Mo) com valores máximos: - de permeabilidade de 10^6 (a permeabilidade magnética do ar é igual a ~ 1 e a dos materiais ferro e ferrimagnéticos pode atingir tais valores elevados, na casa dos milhões); - H_c igual a 0,002 Oe; - B_r igual 7900 Gauss; e - $(BH)_{\max}$ de ~ 16 GOe [14, 70-71].

Materiais magnéticos duros têm como característica fundamental altos valores de coercividade, sendo apropriados para a confecção de magnetos permanentes. Têm um importante campo de aplicação na indústria milionária da informática, como materiais para gravação magnética (fitas e discos magnéticos), os quais requerem valores de coercividade da ordem de 700 Oe. Outras aplicações envolvem o seu uso em dispositivos que convertem energia elétrica em mecânica (por exemplo, alto-falantes; motores de automóveis; instrumentos elétricos com bobina móvel; receptores de telefone; etc.); que convertem energia mecânica em elétrica (por exemplo, o microfone); e em uma infinidade de outros dispositivos presentes em nosso dia a dia [4-6, 14, 22, 33-36, 70-71].

Exemplos de tipos de magnetos duros: - magnetos de aços com 30 a 40% de cobalto e pequenas percentagens de cromo e tungstênio ($H_c = 230$ Oe; remanência magnética, B_r , de 9600 Gauss; e $(BH)_{\max}$ de 0,93 MGOe); - ligas ALNICO, liga metálica contendo Fe, Co, Ni, Al, Cu, Ti, etc. ($H_c = 1600$ Oe; remanência magnética, B_r , de 10400 Gauss; e $(BH)_{\max}$ de 8,5 MGOe); compostos intermetálicos do tipo SmCo_5 ($(BH)_{\max}$ de 22,5 MGOe); - pós de Fe na composição Fe-Co-Sb-Pb, nome comercial LODEX ($H_c = 850$ Oe; remanência magnética, B_r , de 9000 Gauss; e $(BH)_{\max}$ de 3,6 MGOe); - Composições cerâmicas, do tipo $\text{BaO} \cdot 6\text{Fe}_2\text{O}_3$ ($H_c = 2400$ Oe; remanência magnética, B_r , de 3950 Gauss; e $(BH)_{\max}$ de 3,5 MGOe) [4-6, 14, 22, 33-36, 70-71].

Outras aplicações de materiais magnéticos de partículas ultrafinas existem, por exemplo, no campo dos ferrofluidos onde grande esforço tem sido empenhado para substituir as partículas de Fe_3O_4 , comumente usadas, por partículas superparamagnéticas de Fe metálico e no cam-

po da catálise, com a busca de sistemas estáveis, onde as nanopartículas metálicas e com elevada área superficial possam ser produzidas e mantidas individualizadas [4-6, 14, 22, 33-36, 70-71].

Logo, pela característica de alto valor de coercividade, as amostras produzidas neste trabalho se encaixam no grupo dos magnetos duros, apesar dos baixos valores de $(BH)_{\text{máx}}$, muito abaixo de 1 MGOe, como se tem obtido nas Séries A, B e C.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] OUELLETTE, J. Combinatorial materials synthesis. **The Industrial Physicist**, p. 24-27, Dec. 1998.
- [2] CHIEN, C. L. Magnetism and giant magneto-transport properties in granular solids. **Annual Review of Materials Science**, v.25, p.129-160, 1995.
- [3] DORMANN, J. L. Magnetic properties of granular compounds and other nanostructured materials. **Materials Science and Engineering**, A 168, p. 217-224, 1993.
- [4] HANEDA, K. Recent advances in the magnetism of fine particles. **Canadian Journal of Physics**, v.65, n.10, p.1233-1244, 1986.
- [5] IDA, T. et al. Characterization of iron oxide in $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ catalyst. **Journal of Catalysis**, v.106, p.428-439, 1987.
- [6] LESLIE-PELECKY, D. L. & RIEKE, R. D. Magnetic properties of nanostructured materials. **Chemical Material**, v.8, n.8, p.1770-1783, 1996.
- [7] JOHNSON, K. E. Thin-film recording media: challenges for physics and magnetism in the 1990's (invited). **Journal of Applied Physics**, v.69, n.8, p.4932-4937.
- [8] RICHTER, H. J. & VEITCH, R. J. MP tape for high density digital recording. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v.155, p.80-82, 1996.
- [9] BAIBICH, M. N. et al. Giant magnetoresistance of (001)Fe/(001)Cr magnetic superlattices, **Physical Review Letters**, v.61, n.21, p.2472-2475, 1988.
- [10] BERKOWITZ, A. E. et al. Giant magnetoresistance in heterogeneous Cu-Co alloys. **Physical Review Letters**, v.68, n.25, p.3745-3748, 1992.
- [11] JACOBS, I. S. & BEAN, C. P. Fine particles, thin films and exchange anisotropy (effects of finite dimensions and interfaces on the basic properties of ferromagnets). In: RADO, G. T. (Ed.). **Magnetism**. New York: ACADEMIC PRESS, V.3, P.271-350, 1963.
- [12] WOHLFARTH, E. P. Permanent magnet materials. In : RADO, G. T. (Ed.). **Magnetism**. New York: ACADEMIC PRESS, V.3, P.351-393, 1963.
- [13] STONEHAM, A. M. Ceramic surfaces: theoretical studies. **Journal of the American Ceramic Society**, v.64, n.1, p.54-60, 1981.
- [14] CULLITY, B. D. Introduction to magnetic materials. Reading: ADDISON-WESLEY, 1972.
- [15] BISWAS, D. R. Deposition processes for films and coatings(review), **Journal of Materials Science**, v.21, p.2217-2223, 1986.
- [16] CHIEN, C. L. et al. Magnetic granular Fe-(SiO_2) solids. **Journal of Applied Physic**, v.61, n.8, p.3311-3313, 1987.
- [17] KOCH, C. C. The synthesis and structure of nanocrystalline materials produced by mechanical attrition: a review. **NanoStructured Materials**, v.2, p.109-129, 1993.

- [18] AMBROSE, T, GAVRIN, A. & CHIEN, C. L. Formation and magnetic properties of nanocomposite Fe-Al₂O₃.using high-energy ball milling. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v 116, L 311, 1992.
- [19] LINDEROTH, S. & PEDERSEN, M. S. Fe-Al₂O₃ nanocomposites prepared by high-energy ball milling. **Journal of Applied Physics**, v.75, n.10, p.5867-5869, 1994.
- [20] GIRI, A. K. Magnetic properties of Fe-Al₂O₃ gel granular solids prepared by ball milling. **Materials Research Bulletin**, v.32, n.5, p.523-529, 1997.
- [21] ABELES, P. et al. Structural and electrical properties of granular metal films. *Advances in Physics*, v.24, p.407-461, 1975.
- [22] SUSHUMA, I. & RUCKENSTEIN, E. Role of physical and chemical interactions in the behavior of supported metal catalysts: iron on alumina – a case study. **Journal of Catalysis**, v.94, p.239-288, 1985.
- [23] SHULL, R. D. et al. Iron magnetic moments in iron/silica gel nanocomposites. **Journal of Applied Physic**, v.67, n.9, p.4490-4492, 1990.
- [24] ESTOUNÈS, C. et al. Nickel nanoparticles in silica gel: preparation and magnetic properties. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v.173, p.83-92, 1997.
- [25] SANTOS, A. et al. Synthesis of granular Fe-Al₂O₃ by the sol-gel method. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, v.177-181, p.247-248, 1998.
- [26] CHATTERJEE, A. et al. Synthesis of nanocrystalline nickel-zinc ferrite by the sol-gel method. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v.127, p.214-218, 1993.
- [27] XIAO, G. & CHIEN, C. L. Giant magnetic coercivity and percolation effects in granular Fe-(SiO₂) solids. **Applied Physic Letters**, v.51, n.16, p.1280-1282, 1987.
- [28] AEGERTER, M. A. et al.(Eds.) Winter school on glasses and ceramics from gels.Aug. 14-19, 1989, São Carlos. Sol-Gel Science and Technology. **Proceedings...** Singapore: World Scientific, 1989.
- [29] HENCH, L. L. & WEST, J. K. The Sol-Gel Process. **Chemical Reviews**, v.90, n.1, p.33-72, 1990.
- [30] HENCH, L. L. & ULRICH, D. r. (Eds.) Ultrastructure processing of ceramics, glasses, and composites. New York: Wiley-Interscience.
- [31] BRINKER, C. J. & SCHERER, G. W. SOS-GEL SCIENCE: The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing. San Diego: ACADEMIC PRESS, 1990.
- [32] JACOBS, P. A. et al. (Eds.) METAL MICROSTRUCTURES IN ZEOLITES: Preparation-Properties-Applications. In: *Studies in Surface Science and Catalysis*, v.12. **Proceedings...** Bremen: ELSEVIER SCIENTIFIC PUBLISHING COMPANY, 1982.
- [33] VAISHNAVA, P. P. et al. In situ Mössbauer spectroscopic characterization of Fe/Al₂O₃ and Fe/ThO₂ Fischer-Tropsch catalysts. **Journal of Catalysis**, v.96, p.301-313, 1985.
- [34] ZHAO, Z. F. J., HUGGINS, F. E. & HUFFMAN, G. P. Agglomeration and phase transition of a nanophase iron oxide catalyst. **Journal of Catalysis**, v.143, p.510-519,

1993.

- [35] BOUDART, M. et al. Surface, catalytic and magnetic properties of small iron particles: I Preparation and characterization of samples. **Journal of Catalysis**, v.37, p.486-502, 1975.
- [36] LEE, J. B. Reduction of supported iron catalysts studied by Mössbauer Spectroscopy. **Journal of Catalysis**, v.68, p.27-32, 1981.
- [37] SUEYOSHI, T. et al. Effect of heat-treatment on magnetic properties and morphology of iron particles(2). **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v.31-34, p.939-940, 1983.
- [38] RANGEL, M. C. & GALEMBECK, F. Magnetite formation on silica and alumina. **Journal of Catalysis**, v.145, p.364-371, 1994.
- [39] SZOSTAK, R. & THOMAS, T. L. Preparation of ferrisilicate ZSM-5 molecular sieves. **Journal of Catalysis**, v.100, p.555-557, 1986.
- [40] DUKE, C. V. A., LATHAM, K. & WILLIAMS, C. D. Isomorphous substitution of Fe^{3+} in LTL framework using potassium ferrate (VI). **Zeolites**, v.15, p.213-218, 1995.
- [41] COTTON, F. A. & WILKINSON, G. Advanced inorganic chemistry. 4 ed. New York: JOHN WILEY, 1980.
- [42] BUTTLER, J. N. Ionic equilibrium, a mathematical approach. Reading: ADDISON-WESLEY, 1964.
- [43] KINGERY, W. D., BOWEN, J. K. & UHLMANN, D. R. Introduction to Ceramics. New York: WILEY-INTERSCIENCE, 1975.
- [44] HAAS, P. A. et al. Sol-Gel process development and microsphere preparation. In: INTERNATIONAL THORIUM FUEL CYCLE SYMPOSIUM, 2, Gatlinburg, Tenn., May 3-6, 1966. **Proceedings...** Oak Ridge, USAEC, 1968, p.391-415(CONF-660524).
- [45] VAN DER BRUGGHEN, F. W. et al. Sol-Gel processes for the preparation of spherical thorium-containing fuel particles. In: INTERNATIONAL THORIUM FUEL CYCLE SYMPOSIUM, 2, Gatlinburg, Tenn. May 3-6, 1966. **Proceedings...** Oak Ridge, USAEC, 1968. P377-389. (CONF.-660524).
- [46] MATIJEVIC, E. Production of monodispersed colloidal particles. **Annual Reviews of Material Science**, v.15, p.483-516, 1985.
- [47] SANTOS, A. Determinação das condições de obtenção de esferas e de pastilhas de alumina via processamento sol-gel. Belo Horizonte: 1990. Dissertação (Mestrado em Engenharia Metalúrgica e de Minas) – Escola de Engenharia, Universidade Federal de Minas Gerais, 1990.
- [48] KUMAGAI, M. & MESSING, G. L. Enhanced densification of boehmite sol-gels by α -alumina seeding. **Journal of the American Ceramic Society**, v.67, n.11, p. c-230 – c-231, 1984.

- [49] YEH, T. – S. & SACKS, M. D. Low temperature sintering of aluminum oxide. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 71, n.10, p. 841-844, 1988.
- [50] SUWA, Y. & ROY, R. Lowering the sintering temperature and enhancing densification by epitaxy in structurally diphasic Al_2O_3 and Al_2O_3 -MgO xerogels. **Materials Science and Engineering**, v.83, p. 151-159, 1986.
- [51] KIRK, R. E. & OTHMER, D. F. Iron. In: -&-. **Encyclopedia of Chemical Technology**. 2nd ed. New York: Interscience, 1967, v. 12, p. 1-44.
- [52] GREENWOOD, N. N. & GIBB, T. C. Mössbauer Spec troscopy. London: CHAPMAN AND HALL, 1971.
- [53] GÜTLICH, P., LINK, R. & TRAUTWEIN, A. Mössbauer Spectroscopy and Transition Metal Chemistry, Berlim: SPRINGER-VERLAG, 1978.
- [54] GOLDANSKII, V. T. & HERBER, R. H (Eds.) Chemical applications of Mössbauer Spectroscopy. New York: ACADEMIC PRESS, 1968.
- [55] MARTINS, R. L. Técnicas termoanalíticas aplicadas ao estudo de peneiras moleculares. In: CYTED – Rede Temática Sobre Peneiras Moleculares. (Programa Iberoamericano de Ciência y Tecnologia para ele Desarrollo. Sub programa V, Catalisis Y Adsorvents. 2º Curso Iberoamericano sobre Peneiras Moleculares) São Carlos, Cardoso, D., Gonzalez, E. A. U. & Jahn, S. L. (Eds.), p.203-238, 1995.
- [56] LEHLOOH, A.- F., MAHMOOD, S. & ABU-ALJARAYESH, I. Mössbauer and X-ray diffraction studies of heat-treated Fe_3O_4 fine particles. **Journal of Magnetism and Magnetic Material**, v.136, p. 143 – 148, 1994.
- [57] CULLITY, B. D. X – ray diffraction. Reading: ADDISON-WESLEY, 1967.
- [58] SAAVEDRA, A. Difração de raios – X e microscopia eletrônica de varredura. In: CYTED – Rede Temática Sobre Peneiras Moleculares. (Programa Iberoamericano de Ciência y Tecnologia para ele Desarrollo. Sub programa V, Catalisis Y Adsorvents. 2º Curso Iberoamericano sobre Peneiras Moleculares) São Carlos, Cardoso, D., Gonzalez, E. A. U. & Jahn, S. L. (Eds.), p.111-132, 1995.
- [59] NETO, E. O. Espectrofotometria de Absorção Atômica. Curso/UFGM, Belo Horizonte, 1996.
- [60] ONODA, G. Y., & TONER, J. Fractal dimensions of model particle packings having multiple generations of agglomerates. **Journal of the American Ceramic Society**, v.69, n. 11, p. C-278 – C-279, 1986.
- [61] FIGUEIREDO, J. L. Adsorção em sólidos porosos. In: CYTED – Rede Temática Sobre Peneiras Moleculares. (Programa Iberoamericano de Ciência y Tecnologia para ele Desarrollo. Sub programa V, Catalisis Y Adsorvents. 2º Curso Iberoamericano sobre Peneiras Moleculares) São Carlos, Cardoso, D., Gonzalez, E. A. U. & Jahn, S. L. (Eds.), pl 203-238, 1995.
- [62] LOWEL, S. & SHIELDS, J. E. Powder surface area and porosity. London: CHAPMAN AND HALL, 1984.

- [63] YOUNG, W. S., MCVAY, G. L. & PIKE, G. E. Advanced characterization techniques for ceramics. In: Ceramic Transactions, v.5, Westerville: THE AMERICAN CERAMIC SOCIETY, 1988.
- [64] VALDES, L. B. Resistivity measurements on germanium for transistors. Proceedings of the I. R. E., 1953.
- [65] MØRUP, S. & TØPSOE, H. Magnetic and electronic properties of microcrystals of Fe_3O_4 . **Journal of Magnetism and Magnetic Material**, v.31-34, p. 953-954, 1983.
- [66] HARGROVE, R. S. & KÜNDIG, W. Mössbauer measurements of magnetite below the verwey transition. **Solid State Communications**, v.8, p.303-308, 1970.
- [67] TSUCHIDA, T. et al. The effect of Cr^{3+} and Fe^{3+} ions on the transformation of different aluminum hydroxides to $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$. *Thermochimica Acta*, v.64, p. 337-353, 1983.
- [68] LEVENSPIEL, O. Chemical reaction engineering, 2nd. EDITION, JOHN WILEY & SONS, 1972.
- [69] NAFIS, S. et al. Magnetic studies of fine iron and iron-oxide particles. **Journal of Applied Physic**, v.64, n.10, p.5835-5837, 1988.
- [70] ARDISSON, J. D. Alterações nas propriedades estruturais e magnéticas de compostos R_2M_{17} (R= terras raras leves e M= metais 3d) devido a substituições do elemento 3d e/ou adições de nitrogênio ou flúor. Belo Horizonte: 1995. Tese (Doutorado em Física)-Instituto de Ciências Exatas, Universidade Federal de Minas Gerais, 1995.
- [71] GOMES, V. V. B. Mecanismos de coercividade e fases intergranulares em imãs RfFeB . São Paulo: 1992. Tese (Doutorado em Física do Estado Sólido)- Instituto de Física, Universidade de São Paulo, 1992.
- [72] LIOU, S. H. & CHIEN, C. L. Granular metal films as recording media. **Applied Physic Letters**, v.52, n. 6, p. 512-514, 1988.
- [73] HAN, D. H., WANG, J.P. & LUO, H. L. Crystallite size effect on saturation magnetization of fine ferrimagnetic particles. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v. 136, p. 176-182, 1994.
- [74] THANGARAJ, N. et al. Giant magnetoresistance and microstructural characteristics of epitaxial Fe-Ag and Co-Ag granular thin films. **Journal of Applied Physics**, v.75, n.10, p.6900-6902, 1994.
- [75] PLASKETT, T. S. et al. Magnetoresistance and magnetic properties of $\text{NiFe}/\text{Oxide}/\text{Co}$ junctions prepared by magnetron sputtering. **Journal of Applied Physics**, v.76, n.10, p.6104-6106, 1994.
- [76] MOODERA, J. S. et al. Geometrically enhanced magnetoresistance in ferromagnet-insulator-ferromagnet tunnel junctions. **Applied Physic Letters**, v.69, n.5, p.708-710, 1996.
- [77] WANG, J.-Q., PRICE, E. & XIAO, G. Giant magnetoresistance and its dependence on processing conditions in magnetic granular alloys. **Journal of Applied Physic**, v.75, n.10, p.6903-6905, 1994.

- [78] XIAO, J. Q., JIANG, J. S. & CHIEN, C. L. Giant magnetoresistance in nonmultilayer magnetic systems. **Physical Review Letters**, v.68, n.25, p.3749-3752, 1992.
- [79] MUSA, S. O. et al. Why is the giant magnetoresistance proportional to the magnetisation for granular CuCo? **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v.148, p.309-310, 1994.
- [80] HONDA, S., OKADA, T. & NAWATE, M. Tunneling giant magneto resistance in Fe-SiO₂ multilayered and alloyed films. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v.165, p.153-156, 1997.
- [81] FUJIMORI, H., MITANI, S. & OHNUMA, S. Tunnel-type GMR in metal-nonmetal granular alloy thin films. **Materials Science and Engineering B31**, p.219-223, 1995.
- [82] MIYAZAKI, T. & TEZUKA, N. Spin polarized tunneling in ferromagnet/insulator/ferromagnet junctions. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v.151, p.403-410, 1995.
- [83] CHUDNOVSKY, E. M. & GUNTHER, L. Quantum tunneling of magnetization in small ferromagnetic particles. **Physical Review Letters**, v.60, n. 8, p. 661-664, 1988.
- [84] MOODERA, J. S. & KINDER, L. R. Ferromagnetic-insulator-ferromagnetic tunneling: Spin-dependent tunneling and large magnetoresistance in trilayer junctions (invited). **Journal of Applied Physics**, v.79, n.8, p.4724-4729, 1996.
- [85] JULLIERE, M. Tunneling between ferromagnetic films. **Physics Letters**, v.54^A, n.3, p.225-226, 1975.
- [86] SANKAR, S., DIENY, B. & BERKOWITZ, A. E. Spin-polarized tunneling in discontinuous CoFe/HfO₂ multilayers. **Journal of Applied Physics**, v.81, n.8, p.5512-5514, 1997.
- [87] FÉRY, Ch. et al. Magnetic tunneling in Fe-Al₂O₃-Fe trilayers with radio frequency sputtered Al₂O₃ barrier layers. **Journal of Physic: Condensed Matter**, v.10, p.6629-6642, 1998.
- [88] PLATT, C. L., DIENY, B. & BERKOWITZ, A. E. Spin-dependent tunneling in HfO₂ tunnel junctions. **Applied Physic Letters**, v.69, n.15, p.2291-2293, 1996.
- [89] MIYAZAKI, T. & TEZUKA, N. Giant magnetic tunneling effect in Fe/Al₂O₃/Fe junction. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v.139, p. L231-L234, 1994.
- [90] FUJIMORI, H., MITANI, S. & OHNUMA, S. Tunnel-type GMR in Co-Al-O insulated granular system – its oxygen-concentration dependence. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v.156, p.311-314, 1996.
- [91] TEIXEIRA, S et al. , (private communication).
- [92] ABELES, B. Granular metal films. **Applied Solid State Science: Advances in materials and device research**, Edited by R. Wolfe, New York: ACADEMIC, p.1-117, 1976.
- [93] PARKIN, S. S. P. Giant magnetoresistance in magnetic nanostructures. **Annual Review of Materials Science**, v.25, p.357-388, 1995.

BIBLIOTECA CENTRAL
SEÇÃO CIRCULANTE