



UNIVERSIDADE FEDERAL DA INTEGRAÇÃO LATINO-AMERICANA  
INSTITUTO LATINO-AMERICANO DE CIÊNCIAS DA VIDA E DA NATUREZA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA APLICADA

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

FOZ DO IGUAÇU

2019



UNIVERSIDADE FEDERAL DA INTEGRAÇÃO LATINO-AMERICANA  
INSTITUTO LATINO-AMERICANO DE CIÊNCIAS DA VIDA E DA NATUREZA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA APLICADA

CARACTERIZAÇÃO PELO MÉTODO DE RIETVELD E ANÁLISE DAS  
PROPRIEDADES FOTOLUMINESCENTES DE HEMATITA ( $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>): PURA E  
DOPADA COM ÍONS Eu<sup>3+</sup>

CRISTIAN STANHAUS

ORIENTADOR: PROF. DR. MÁRCIO DE SOUSA GÓES

FOZ DO IGUAÇU

2019

CARACTERIZAÇÃO PELO MÉTODO DE RIETVELD E ANÁLISE DAS  
PROPRIEDADES FOTOLUMINESCENTES DE HEMATITA ( $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>): PURA E  
DOPADA COM ÍONS Eu<sup>3+</sup>

CRISTIAN STANHAUS

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-graduação em Física Aplicada da Universidade Federal da Integração Latino-Americana (PPGFISA-UNILA) como parte dos requisitos necessários para obtenção do título de Mestre em Física Aplicada.

Orientador: Prof. Dr. Márcio de Sousa Góes

Banca Examinadora

---

Prof. Dr. Márcio de Sousa Góes  
ILACVN, UNILA, Foz do Iguaçu, PR

---

Prof. Dr. Jefferson Luís Ferrari  
IQ, UFU, Uberlândia, MG

---

Prof. Dr. Marcelo Gonçalves Hönnicke  
ILACVN, UNILA, Foz do Iguaçu, PR

FOZ DO IGUAÇU

2019

Catálogo elaborado pela Divisão de Apoio ao Usuário da Biblioteca Latino-Americana  
Catálogo de Publicação na Fonte. UNILA - BIBLIOTECA LATINO-AMERICANA

S786c

Stanhaus, Cristian.

Caracterização pelo método de Rietveld e análise das propriedades fotoluminescentes de Hematita ( $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>): pura e dopada com íons Eu<sup>3+</sup> / Cristian Stanhaus. - Foz do Iguaçu, 2019.  
78f.: il.

UNIVERSIDADE FEDERAL DA INTEGRAÇÃO LATINO-AMERICANA, INSTITUTO LATINO-AMERICANO DE CIÊNCIAS DA VIDA E DA NATUREZA, PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA APLICADA.

Orientador: Márcio de Sousa Góes.

1. Hematita. 2. Moagem de alta energia. 3. Rietveld, Método de. 4. Fotoluminescência. I. Góes, Márcio de Sousa. II. Título.

CDU 543.44

## RESUMO

Dentre os semicondutores metálicos, os óxidos de ferro se destacam como um dos mais importantes para aplicações tecnológicas, sendo que tais aplicações são, fundamentalmente, devidas sua diversidade de propriedades químicas, elétricas, magnéticas, físico-químicas e morfológicas. A  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Hematita), é o óxido metálico semicondutor mais abundante e barato que podemos obter, e suas propriedades estão diretamente relacionadas com as dimensões e morfologias de suas estruturas. Nesse trabalho, pós de  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:Eu<sup>3+</sup> foram preparados utilizando FeO(OH) (Goetita) como material precursor e diferentes proporções de Eu<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, por moagem de alta energia. Os pós foram moídos a seco durante 15, 30 e 45 horas. A difração de raios X foi usada para avaliar o comportamento da transição de fase entre Goetita e Hematita. O método de Rietveld com dados de difração de raio X foi utilizado para quantificar a transição de fase e as variações na estrutura cristalina. As técnicas de adsorção/dessorção de nitrogênio (BET), espectroscopia de fotoluminescência e espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier foram utilizadas para complementação dos resultados. A análise pelo método de Rietveld demonstrou que o processo de moagem de 45 horas ocasionou a formação de  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 100 wt % para a amostra sem Eu<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 98,25 wt% para a amostra com 5 wt% de Eu<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, e 93,82 wt% para a amostra com 10 wt% de Eu<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Além disso, o refinamento também mostrou um aumento no volume da cela unitária, redução no tamanho dos cristalitos e aumento das microdeformações para as amostras com Eu<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Foi confirmado a desidroxilação da Goetita e a transição de fase para Hematita pela análise dos dados do FTIR. Há um crescimento de 25% na área superficial (>19,57 m<sup>2</sup>/g) para a amostra com 10 wt% de Eu<sub>2</sub>O<sub>3</sub> em relação a amostras pura. Os materiais contendo Eu<sup>3+</sup> apresentaram fotoluminescência na faixa visível, entre 550 e 735 nm com banda de emissão atribuída às transições f-f dos íons Eu<sup>3+</sup>. A emissão de banda mais intensa com máximo em torno de 614 nm é atribuída ao <sup>5</sup>D<sub>0</sub> → <sup>7</sup>F<sub>2</sub> de Eu<sup>3+</sup>, tornando este material um interessante absorvente na região uv-vis com emissão intensa no visível através do mecanismo de emissão *downshifting*.

**Palavras-chave:** Hematita. Moagem de alta energia. Método de Rietveld. Fotoluminescência.

## ABSTRACT

Among the metal semiconductors, iron oxides stand out as one of the most important for technological applications. Such applications are fundamentally due to their diversity of chemical, electrical, magnetic, physicochemical and morphological properties. The  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Hematite) is the most abundant and cheap semiconductor metal oxide we can get, and its properties are directly related to the dimensions and morphologies of its structures. In this research, the  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:Eu<sup>3+</sup> powders were prepared using FeO(OH) (Goethite) and different proportions of Eu<sub>2</sub>O<sub>3</sub> by high energy milling. The powders were dry milled for 15, 30 and 45 hours. X-ray diffraction was used to evaluate the behavior of the phase transition between Goethite and Hematite. The Rietveld method with X-ray diffraction data was used to quantify the phase transition, and changes in the parameters of the crystal structure. Nitrogen adsorption/desorption (BET) techniques, photoluminescence spectroscopy at room temperature under excitation at 250, 270, 394 and 384 nm, and Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR) were used to complement the results. Analysis by the Rietveld method showed that 45 hours grinding process caused the formation of 100 wt%  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> for the sample without Eu<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 98.25 wt% for the sample with 5 wt% Eu<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, and 93.82 wt % for the sample with 10 wt% Eu<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Also, an increase in unit cell volume, a reduction in crystallite size, and an increase in micro deformations for Eu<sub>2</sub>O<sub>3</sub> samples. Goethite dehydroxylation and phase transition to Hematite were confirmed by FTIR data analysis. Through the BET analysis it was possible to observe a 25% growth in the surface area (> 19.57 m<sup>2</sup>/g) for the sample with 10 wt% Eu<sub>2</sub>O<sub>3</sub> relative to pure sample. The materials containing Eu<sup>3+</sup> presented photoluminescence in the visible range, between 550 nm and 735 nm with emission band attributed to the *f-f* transitions of Eu<sup>3+</sup> ions. The emission of the most intense band with a maximum around 614 nm is attributed to the <sup>5</sup>D<sub>0</sub> → <sup>7</sup>F<sub>2</sub> of Eu<sup>3+</sup>, making this material an interesting absorbent in the uv-vis region with intense emission in the visible through the downshifting emission mechanism.

**Keywords:** Hematite, Ball milling, Rietveld method, luminescence.

À minha esposa Jéssica e ao meu filho Caio.

## AGRADECIMENTOS

Ao meu orientador, o Prof. Dr. Márcio de Sousa Góes pela orientação prestada, pelo seu incentivo, disponibilidade e apoio que sempre demonstrou. Aqui lhe exprimo a minha gratidão.

A equipe de trabalho do Grupo de Pesquisa em Células Solares e Hidrogênio, Sérgio Arguello, ao Vinicius Novais e Jacqueline Bernardi pela ajuda e discussões durante esses anos.

Ao pessoal do Grupo de Pesquisa em Baterias Industriais, pela parceria e pelo espaço físico concedido, em especial ao Adalberto Tavares, Rodrigo Palmer, Giovanni Grespan, Fábio Plut, Renato Gracioli, Charles Phillipus e Matheus Muller.

Ao Núcleo de Pesquisa em Hidrogênio (NUPHI) pelo espaço físico para realizar meus experimentos e o espaço para trabalho, agradeço especialmente a Carina Bonavigo, e ao Ricardo Ferracin.

Ao Laboratório Interdisciplinar de Ciências Físicas (LICF), UNILA, pelo uso Difratômetro de Raios X. Em especial, ao Eng. Diego Galeano, bolsista técnico do Difratômetro de Raios X, que juntos aprendemos muito.

A técnica Priscila, do Laboratório Multiusuário Engenheira Enedina Alves Marques pelo acompanhamento nas medidas nos equipamentos multiusuários da UNILA, de FTIR.

Ao Prof. Dr. Jefferson Luis Ferrari da Universidade Federal de Uberlândia – (UFU) e Lorena Laize Santos Alves da Universidade Federal de São João del Rei (UFSJ) pelas medidas de espectroscopia de fotoluminescência e pela cooperação/colaboração. Ao Prof. Carlos de Oliveira Paiva Santos, UNESP, por sua contribuição e sugestões sobre o trabalho.

À UNILA pela oportunidade e a Pró-Reitoria de Pesquisa e Pós-graduação pela bolsa de mestrado concedida.

A todos professores, pesquisadores, funcionários e alunos do Parque Tecnológico de Itaipu (PTI).

As agências de fomento: CNPq, Fundação Araucária, FINEP e a UNILA/PRPPG pelo suporte financeiro.

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Estrutura cristalina da Goetita.....	14
Figura 2. Estrutura cristalina da hematita.....	16
Figura 3. Estrutura cristalina do óxido de Európio.....	19
Figura 4. Representação da dinâmica e fotos do moinho planetário do Laboratório Interdisciplinar de Ciências Físicas (LICF) - UNILA .....	23
Figura 5. Vasos de moagem de aço e ágata respectivamente.....	24
Figura 6. Incidência de um feixe de raio x sobre um cristal (Lei de Bragg) .....	28
Figura 7. Representação da largura a meia altura de um pico de difração (FWHM).40	
Figura 8. Representação das alterações do perfil de um pico de difração devido as microdeformação de rede (P. W. STEPHENS, 1999) .....	41
Figura 9. Recipiente de moagem após 45 horas de síntese, e amostras do material após 45 horas de moagem e precursora respectivamente. ....	45
Figura 10. Difratômetro da marca PANalytical, modelo EMPYREAN, do Laboratório Interdisciplinar de Ciências Físicas (LICF) - UNILA .....	46
Figura 11. Porta amostra do DRX preparado com pó de Goetita moída durante 45 horas.....	46
Figura 12. Classificação da porosidade das isotermas de adsorção/dessorção. ....	48
Figura 13. Espectros de absorção de FTIR das amostras (a) Goetita moída durante 0, 15, 30 e 45 horas, e (b) $\text{Eu}_2\text{O}_3$ e Goetita moída durante 45 horas com 0, 5 e 10 wt% de $\text{Eu}_2\text{O}_3$ .....	51
Figura 14. Pó inicial de Goetita misturado mecanicamente ao pó de óxido de európio ( $\text{Eu}_2\text{O}_3$ ).....	52
Figura 15. Difrátogramas do material de partida das amostras de Goetita com diferentes concentrações de $\text{Eu}_2\text{O}_3$ (0, 5 e 10 wt%). O G representa a fase da Goetita e o E a fase do óxido de Európio. ....	52
Figura 16. Difrátogramas das amostras de Goetita com diferentes concentrações de $\text{Eu}_2\text{O}_3$ (0, 5 e 10 wt%) moídas durante (a) 15 e (b) 30 horas. O G representa a fase da Goetita e o H a fase da Hematita. ....	53

Figura 17. Difrátogramas das amostras de Goetita com diferentes concentrações de $\text{Eu}_2\text{O}_3$ (0, 5 e 10 wt%) moídas durante 45 horas. G representa a fase da Goetita e H a fase da Hematita. ....	54
Figura 18. Variação da anisotropia para as amostras moídas durante 45 horas. ....	57
Figura 19. Gráfico da quantificação da fração de massa da fase de Hematita durante diferentes tempos (0, 15, 30, 45 e 60h) de moagem de alta energia. ....	58
Figura 20. Gráficos finais dos refinamentos de Rietveld para as amostras moídas durante 45 horas: (a) Goetita, (b) Goetita 5% wt de $\text{Eu}_2\text{O}_3$ e (c) Goetita 10% wt de $\text{Eu}_2\text{O}_3$ . ....	59
Figura 21. Variação da área superficial em relação a fração de massa de $\text{Eu}_2\text{O}_3$ ....	60
Figura 22. Isotermas de adsorção-desorção de $\text{N}_2$ para as amostras moídas durante 45 horas da (a) Goetita, (b) Goetita 5% wt de $\text{Eu}_2\text{O}_3$ e (c) Goetita 10% wt de $\text{Eu}_2\text{O}_3$ . ....	61
Figura 23. Espectros de excitação obtidos à temperatura ambiente de Hematita dopada com $\text{Eu}^{3+}$ com (a) 5 (b) 10 wt% com emissão fixa em 612 nm. ....	62
Figura 24. Espectros de emissão obtidos à temperatura ambiente de Hematita dopada com $\text{Eu}^{3+}$ com 5 wt% sob excitação a: (A) 250, (B) 270, (C) 352, (D) 384 e (E) 394 nm. ....	63
Figura 25. Espectros de emissão obtidos à temperatura ambiente de Hematita dopada com $\text{Eu}^{3+}$ com 10 wt% sob excitação em: (A) 254, (B) 266, (C) 302, (D) 390 e (E) 475 nm ....	64
Figura 26. Curvas de decaimento obtidas à temperatura ambiente da Hematita dopada com 5 wt% $\text{Eu}_2\text{O}_3$ com emissão fixa a 612 nm e excitação fixada em 250, 352, 270, 384 e 394 nm. ....	66

---

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Os óxidos de ferro .....	13
Tabela 2. Elementos lantanídeos .....	17
Tabela 3. Microdeformação, tamanho e forma do cristalito, parâmetros de cela unitária, volume ( $\text{Å}^3$ ), densidade e índice de qualidade obtidos pelo refinamento de Rietveld para as amostras de Goetita com diferentes concentrações de $\text{Eu}_2\text{O}_3$ (0, 5 e 10%) moídas durante 45 horas.....	55
Tabela 4. Quantificação da fração de massa da fase de Hematita durante diferentes tempos (0, 15, 30, 45 e 60h) de moagem de alta energia.....	58
Tabela 5. Variação da área superficial em relação a fração em massa de $\text{Eu}_2\text{O}_3$ ....	62
Tabela 6. Valores do tempo de vida das amostras com 5 de $\text{Eu}_2\text{O}_3$ com emissão fixada em 612 nm.....	66

## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

### Símbolos

---

wt%	Porcentagem em massa (do inglês, <i>weight percentage</i> )
$\lambda$	Comprimento de onda
$F_{hkl}$	Fator de estrutura
$f_n$	Fator de espalhamento para o átomo
$f_o$	fator de espalhamento a temperatura no zero absoluto
$x_n, y_n, z_n$	coordenadas de posição do átomo
$d_{hkl}$	Distância interplanar dos planos (hkl)
$I_{hkl}$	Intensidade do feixe difratado
$\beta$	Largura à meia altura do pico difratado
$y_i$	Intensidade da linha difratada
$y_{oi}$	Intensidade experimental
$M$	Função de minimização
$pV - TCHZ$	função <i>Pseudo-Voigt de Thompson-Cox-Hastings modificada</i>
$\eta$	Grau de Lorentziana
$L$	Função de Lorentz
$G$	Função de Gauss
$\Gamma_G$	Largura total à meia altura componentes de Gauss
$\Gamma_L$	Largura total à meia altura componentes de Lorentz
$Y_{bi}$	Intensidade da radiação de fundo no $i^\circ$ ponto
$(hkl)$	Índices de Miller
$R_{wp}$	Índice de confiabilidade do refinamento, $R_{wp}$ indica a convergência do refinamento
$R_{exp}$	Índice de confiabilidade do refinamento, valor estatisticamente esperado para $R_{wp}$ , e deve ser próximo de 1
$GOF$	Do inglês <i>goodness of fit</i> , relação entre o $R_{wp}$ e $R_{exp}$
$R_{Bragg}$	Índice de confiabilidade do refinamento, avalia a qualidade do modelo estrutural
$W_p$	Proporção em massa de cada fase
$\gamma$	Alargamento para o perfil lorentziano

---

$S_S(hkl)$	Coeficientes da microdeformação anisotrópica
$\rho_{\perp}$	Tamanho de cristalito na direção perpendicular ao eixo de anisotropia
$\rho_{//}$	Tamanho de cristalito na direção paralela ao eixo de anisotropia
$X_e$	Coeficiente da contribuição anisotrópica para o alargamento Lorentziano da função de perfil. Usado no cálculo da forma anisotrópica do cristalito

### Abreviaturas

---

TRs	Terras raras
LEDs	Diodos emissores de luz (Do inglês <i>Light Emitting Diode</i> )
OLEDs	Diodos emissores de luz orgânicos (Do inglês <i>organic light-emitting diode</i> )
DSSC	Células solares sensibilizadas por corantes (do inglês <i>dye sensitized solar cell</i> )
COD	Do inglês, <i>Crystallography Open Database</i>
ICDD	Do inglês, <i>International Center for Diffraction Data</i>
MMQ	<i>Método dos mínimos quadrados</i>
MR	<i>Método de Rietveld</i>
SM	Síntese Mecânica
MM	Moagem mecânica
MAE	Moagem de alta energia
ACP	Agentes para controle do processo
FTIR	Espectrofotometria de infravermelho por transformada de Fourier (do inglês, <i>Fourier Transform Infrared</i> )
BET	Teoria de adsorção multimolecular (do inglês, <i>Brunauer–Emmett–Teller</i> )
BPR	Relação em peso de massa de bolas para massa de pó (do inglês, <i>Ball-to powder weight ratio</i> )
DRX	Difração de raio X

### Unidades e Constantes

$\mu\text{m}$	Micrômetro – unidade de medida ( $10^{-6}$ m)
---------------	---

Å	Ångström – unidade de medida ( $10^{-10}$ m)
eV	Elétron-volts – Energia
RPM	Rotações por minuto – Velocidade angular
$\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$	Gramas por centímetros cúbicos - Densidade
$\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$	Gramas por mol – Massa molar
H	Hora – Tempo
S	Segundos – Tempo
ks	Constante de Scherrer
K	Kelvin – Temperatura
$\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$	Quilograma por metro cúbico - Densidade
M	Molaridade
$\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$	Metro quadrado por grama – Área superficial
Mg	Miligramas – Massa
Nm	Nanômetro – unidade de medida ( $10^{-9}$ m)
°C	Graus Centígrados – Temperatura
V	Volts – Potencial
W	Watts – Potência
A	Ampere – Corrente

### **Fórmulas Químicas**

---

$\text{Fe}(\text{OH})_3$	Hidróxido de ferro (III)
$\text{Fe}(\text{OH})_2$	Hidróxido de ferro (II)
$\text{Fe}_5\text{HO}_8\cdot 4\text{H}_2\text{O}$	Ferrihydrite
$\text{Fe}_3\text{O}_4$	Magnetita
$\text{FeO}$	Óxido de ferro (II)
$\text{FeO}(\text{OH})$	Goetita
$\text{Fe}_2\text{O}_3$	Hematita
$\gamma\text{-FeOOH}$	Lepidocrocita
$\beta\text{-FeOOH}$	Akaganeite
$\text{Fe}_{16}\text{O}_{16}(\text{OH})_y(\text{SO}_4)_z$ $\cdot n\text{H}_2\text{O}$	Schwertmanita
$\delta'\text{-FeOOH}$	Feroxito

---

$\text{Fe}_5\text{HO}_8 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	Ferrihydrite
$\text{Fe}(\text{OH})_3$	Bernalite
$\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$	Maghemita
$\text{H}_2\text{O}$	Água
$\text{CH}_4$	Metano
$\text{H}_2$	Gás hidrogênio
$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	Etanol
$\text{H}_2\text{S}$	Sulfeto de hidrogênio
$\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$	Acetona
$\text{N}(\text{CH}_3)_3$	Trimetilamina
$\text{NH}_3$	Amônia
$\text{Eu}_2\text{O}_3$	Óxido de európio
$\text{GaN}$	Nitreto de gálio

## SUMÁRIO

<b>1</b>	<b>INTRODUÇÃO</b> .....	<b>12</b>
1.1	ÓXIDOS DE FERRO .....	12
1.1.1	Goetita .....	<b>Erro! Indicador não definido.</b>
1.1.2	Hematita .....	15
1.2	TERRAS RARAS .....	17
1.3	SÍNTESE MECÂNICA .....	20
1.3.1	Tipos de moinho .....	22
1.3.2	Recipiente e ferramentas de moagem .....	23
1.3.3	Velocidade de moagem .....	24
1.3.4	Tempo de moagem .....	25
1.3.5	Razão de peso de esfera/pó .....	25
1.3.6	Porcentagem de volume ocupado .....	26
1.3.7	Atmosfera de moagem .....	26
1.3.8	Agentes para controle do processo .....	26
1.3.9	Temperatura de moagem .....	27
1.4	CARACTERIZAÇÃO COM DADOS DE DIFRAÇÃO DE RAIO X .....	27
1.4.1	Fator estrutura .....	29
1.4.2	Intensidade do feixe difratado .....	29
1.4.3	Largura integrada .....	30
1.4.4	Fatores instrumentais que influenciam o perfil difratométrico .....	31
1.5	MÉTODO DE RIETVELD .....	32
1.5.1	Cálculo da intensidade de cada ponto .....	33
1.5.2	Função de perfil .....	34
1.5.3	Radiação de fundo (Background) .....	36
1.5.4	Os índices de qualidade e monitoramento dos refinamentos .....	37
1.5.5	Análise quantitativa de fases .....	38
1.6	CÁLCULO DO TAMANHO DO CRISTALITO E MICRODEFORMAÇÃO DE REDE	39
<b>2</b>	<b>OBJETIVOS</b> .....	<b>43</b>
<b>3</b>	<b>PARTE EXPERIMENTAL</b> .....	<b>44</b>
3.1	PREPARAÇÃO DA AMOSTRA .....	44

3.2	TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO.....	45
3.2.1	Difração de raios x.....	45
3.2.2	Método de Rietveld.....	46
3.2.3	Espectrofotometria de infravermelho por transformada de Fourier.....	47
3.2.4	Teoria de Adsorção Multimolecular .....	47
3.2.5	Espectroscopia de fotoluminescência.....	48
<b>4</b>	<b>RESULTADOS E DISCUSSÕES .....</b>	<b>50</b>
4.1	FTIR.....	50
4.2	DIFRAÇÃO DE RAIO X .....	51
4.3	REFINAMENTO DA ESTRUTURA CRISTALINA.....	55
4.4	TEORIA DE ADSORÇÃO MULTIMOLECULAR .....	59
4.5	ESPECTROSCOPIA DE FOTOLUMINESCÊNCIA .....	62
<b>5</b>	<b>CONCLUSÕES .....</b>	<b>67</b>
<b>6</b>	<b>SUGESTÕES PARA TRABALHOS.....</b>	<b>68</b>
<b>7</b>	<b>REFERÊNCIAS.....</b>	<b>69</b>

# 1 INTRODUÇÃO

A evolução dos materiais foi fundamental para o desenvolvimento da humanidade, podemos perceber a dimensão dessa importância pela denominação das diferentes etapas da nossa história, que foram classificadas pelos materiais característicos da época (Idade da Pedra, Idade do Cobre, Idade do Ferro e Idade do Bronze). O desenvolvimento de materiais com melhores desempenhos se deu principalmente pelo aprimoramento de sínteses, e sua integração com tecnologias de manufatura economicamente eficientes. Atualmente materiais semicondutores, fotônicos, magnéticos, supercondutores são essenciais para o aperfeiçoamento de novos dispositivos. E essa evolução está intrinsecamente ligada à nossa capacidade de entender o comportamento dinâmico desses materiais, podendo assim melhorar seus desempenhos e/ou direcioná-los em novas aplicações.

## 1.1 Óxidos de ferro

Dentre os mais diferentes tipos de semicondutores que podem ser aplicados no campo tecnológico e científico, estão os óxidos de ferro, que se destacam pela sua diversidade de propriedades físicas e químicas, além de sua abundância. O ferro (Fe) é o segundo metal mais abundante no nosso planeta e geralmente encontrado na forma de óxidos de Fe. Até a presente data são conhecidos dezesseis fases entre óxidos, hidróxidos e óxi-hidróxidos, que são  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ ,  $\text{Fe}(\text{OH})_2$ ,  $\text{Fe}_5\text{HO}_8 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ,  $\text{FeO}$ , cinco polimorfos de  $\text{FeOOH}$  e quatro de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (CORNEL; SCHWERTMANN, 1996; OLIVEIRA; FABRIS; PEREIRA, 2013). Embora se tenha consciência da importância de todas as fases possíveis do Fe, foca-se aqui na Goetita ( $\text{FeO}(\text{OH})$ ) e Hematita ( $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ), que são materiais relativamente baratos e de grande potencialidade e variedades de aplicações. A Goetita é o hidróxido de ferro mais comum, e termodinamicamente mais estável a temperatura ambiente quando comparados a outros hidróxidos. Já a Hematita é a principal fonte de ferro do mundo, e o mais abundante mineral que o contém, sendo a fase de óxido de ferro com maior estabilidade química na temperatura ambiente (CORNEL; SCHWERTMANN, 1996).

Tabela 1. Hidróxidos, Oxi-hidróxidos e óxidos de ferro.

<p style="text-align: center;"><b>Óxi-hidróxidos e hidróxidos</b></p>	<p>Goetita (FeO(OH))  Lepidocrocita (<math>\gamma</math>-FeOOH)  Akaganeite (<math>\beta</math>-FeOOH)  Schwertmanita (<math>\text{Fe}_{16}\text{O}_{16}(\text{OH})_y(\text{SO}_4)_z \cdot n\text{H}_2\text{O}</math>)  <math>\delta</math>-FeOOH  Feroxito (<math>\delta'</math>-FeOOH)  FeOOH – alta pressão  Ferrihidrita (<math>\text{Fe}_5\text{HO}_8 \cdot 4\text{H}_2\text{O}</math>)  Bernalite (<math>\text{Fe}(\text{OH})_3</math>)  <math>\text{Fe}(\text{OH})_2</math>  <math>\text{Fe}_x^{\text{III}}\text{Fe}_y^{\text{II}}(\text{OH})_{3x+2y-z}(\text{A}^-)</math>; <math>\text{A}^- = \text{Cl}^-; 1/2 \text{SO}_4^{2-}</math> (Ferrugem verde)</p>
<p style="text-align: center;"><b>Óxidos</b></p>	<p>Hematita (<math>\alpha</math>-<math>\text{Fe}_2\text{O}_3</math>)  Magnetita (<math>\text{Fe}_3\text{O}_4</math>)  <math>\text{Fe}_3\text{O}_4(\text{Fe}^{\text{II}}\text{Fe}_2^{\text{III}}\text{O}_4)</math>  Maghemita (<math>\gamma</math>-<math>\text{Fe}_2\text{O}_3</math>)  <math>\beta</math>-<math>\text{Fe}_2\text{O}_3</math>  <math>\epsilon</math>-<math>\text{Fe}_2\text{O}_3</math>  FeO</p>

Adaptado de (SCHWERTMANN; CORNELL, 2007)

### 1.1.1 Goetita

A Goetita, (FeO(OH)), exibe um sistema cristalino ortorrômbico, grupo espacial *Pnma*, com parâmetros cristalinos:  $a = 9,95 \text{ \AA}$ ,  $b = 3,01 \text{ \AA}$ ,  $c = 4,62 \text{ \AA}$  (CORNEL; SCHWERTMANN, 1996). A estrutura é formada por octaedros que formam grandes túneis, espalhando-se ao longo da direção [010], onde os átomos de hidrogênio estão localizados. Cada octaedro está ligado a oito octaedros vizinhos por quatro arestas e três vértices. Os átomos de oxigênio estão em torno de tetraedros,  $\text{OFe}_3\text{H}$  (Figura 1). A Goetita é um oxi-hidróxido de ferro com composição de 90% de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  e 10% de  $\text{H}_2\text{O}$ , com distribuição de elementos químicos de 62,9% de ferro, 36% de oxigênio e 1% de hidrogênio. Embora a Goetita exiba uma

variedade de formas, a morfologia básica é acicular. A área de superfície específica varia de 8 a 200 m<sup>2</sup>/g (GUALTIERI; VENTURELLI, 1999; MELO, 2018).

Devido a biocompatibilidade da Goetita, suas nanopartículas exibem uma alta estabilidade coloidal em relação à interação com proteínas do plasma sanguíneo o que permite a construção de nanoagentes específicos para a detecção de diferentes marcadores bioquímicos, incluindo segmentação celular (LUNIN et al., 2019). Como também pode ser utilizada como agentes de contraste em ressonância magnética, suas características únicas permitem intensificar o contraste, e não exibir fortes interações magnéticas (MA et al., 2015). A Goetita também é um adsorvente eficiente para espécies inorgânicas e orgânicas e tem impacto significativo sobre o comportamento de poluentes no solo (CORNEL; SCHWERTMANN, 1996). Estudos relataram sua importante propriedade adsorvente de matéria orgânica em ambientes naturais, sendo utilizada como filtro do processo de poluição de corpos d'água (rios e lagos), com níveis baixíssimos de oxigênio dissolvido na água. Como exemplo, as quantidades excessivas de fósforo liberadas principalmente pela agricultura (ZHONG et al., 2019). Além disso, estudos indicaram que a densidade eletrônica do redutor ou das espécies oxidantes, juntamente com sua reatividade redutiva ou oxidativa, seria significativamente alterada uma vez adsorvidas na superfície da Goetita. Isso indica que a mesma pode também ser utilizada como catalisador (ZHANG et al., 2019).

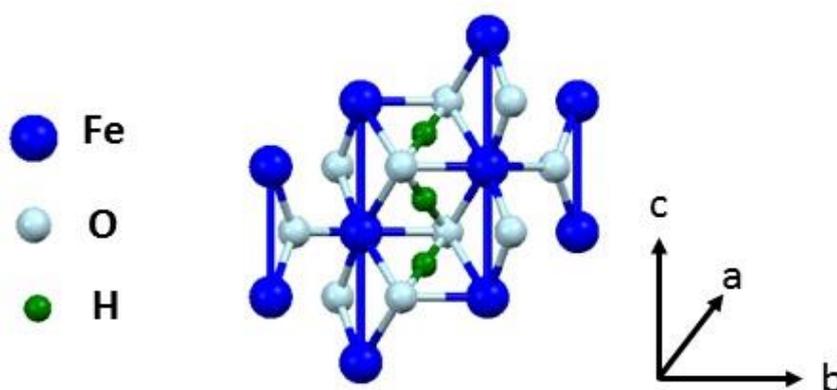


Figura 1. Estrutura cristalina da Goetita.

Fonte: autor

### 1.1.2 Hematita

A Hematita ( $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ), é um semicondutor do tipo  $n$ , tendo um *gap* de energia de 2.1 eV. Ela exibe uma simetria trigonal, com grupo espacial  $R\bar{3}c$ , com parâmetros cristalinos  $a = 5,0346 \text{ \AA}$ ,  $c = 13,752 \text{ \AA}$  (CORNEL; SCHWERTMANN, 1996). É isoestrutural com o *coríndon* ( $\alpha$ -alumina). Os íons óxidos ( $\text{O}^{2-}$ ) são dispostos ao longo do plano (001) de uma rede hexagonal fechada. O arranjo dos cátions produz pares de octaedros de  $\text{Fe}(\text{O})_6$ , cada um compartilhando suas arestas com três octaedros vizinhos, no mesmo plano, e uma com um octaedro, em um plano adjacente na direção [001] (Figura 2) (MANIKANDAN et al., 2015; MISHRA; CHUN, 2015).

A Hematita está presente em rochas e solos, é o principal minério das jazidas de ferro, apresenta uma cor vermelho sangue, que deu origem ao seu nome (do grego *haima* = sangue), a cor que vem de sua forte absorção dos fótons na faixa do amarelo até a região do ultravioleta e da emissão do laranja para o infravermelho. Esse óxido é antiferromagnético a temperaturas abaixo de  $-13^\circ\text{C}$  (temperatura de Morin), ferromagnético fraco na temperatura ambiente, e em temperaturas acima de  $683^\circ\text{C}$  (temperatura de Curie) a agitação térmica supera o alinhamento magnético, e o material perde o magnetismo, tornando-se paramagnético. A Hematita é um mineral de fórmula química óxido de ferro III, sendo constituído por 70% de Ferro e 30% de oxigênio, com morfologia normalmente granular. A área de superfície específica varia de 10 a  $90 \text{ m}^2/\text{g}$ . Hematita com partículas menores que 40 nm podem apresentar-se superparamagnéticas à temperatura ambiente (MISHRA; CHUN, 2015; SILVA; PINEDA; BERGAMASCO, 2015)

Grätzel e colaboradores relataram em 2006 sobre a utilização da Hematita como eletrodo (KAY; CESAR; GRATZEL, 2006). Houve um progresso notável, como, por exemplo, no desempenho e desenvolvimento de dispositivos fotoeletroquímicos a base de Hematita para produção de hidrogênio através da eletrólise da água (EMIN et al., 2016; LI et al., 2014; ZANDI et al., 2016). A morfologia, porosidade e tamanho do cristalito da Hematita foram amplamente investigadas, e correlacionadas, por exemplo, com suas propriedades de adsorção/dessorção, podendo assim ser usada como sensores de gás combustíveis, como metano e hidrogênio ( $\text{CH}_4/\text{H}_2$ ) (SONG et al., 2011), sulfeto de hidrogênio ( $\text{H}_2\text{S}$ ) (WU et al., 2019), etanol ( $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ ) (SUN et al., 2014), acetona ( $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$ ) (KIM et al.,

2014), trimetilamina ( $N(CH_3)_3$ ) (YANG et al., 2017), e amônia ( $NH_3$ ) (LI et al., 2017). A Hematita também possui aplicações no tratamento de água potável, atuando como um filtro de partículas suspensas, matéria inorgânica e organismos microscópicos. Por meio de seus íons  $Fe^{3+}$  existe uma reação com os contaminantes que acabam sendo adsorvidos pela superfície do óxido (ALMARASY; AZIM; EBEID, 2019).

A  $\alpha-Fe_2O_3$  por ser um material de baixo custo quando comparado ao demais materiais que são empregados na indústria, faz com que seja uma alternativa promissora e interessante, visto que suas propriedades eletroquímicas podem ser melhoradas, como por exemplo, no controle de sua morfologia. O material nanoporoso apresenta um desempenho superior ao *bulk* de Hematita quando aplicado em baterias de lítio. A melhora se deve principalmente aos poros, que permitem que o eletrólito tenha acesso “livre” a todo o volume do filme inorgânico, melhorando a capacidade de armazenamento do íons de lítio e a estabilidade do dispositivo (BREZESINSKI et al., 2011).

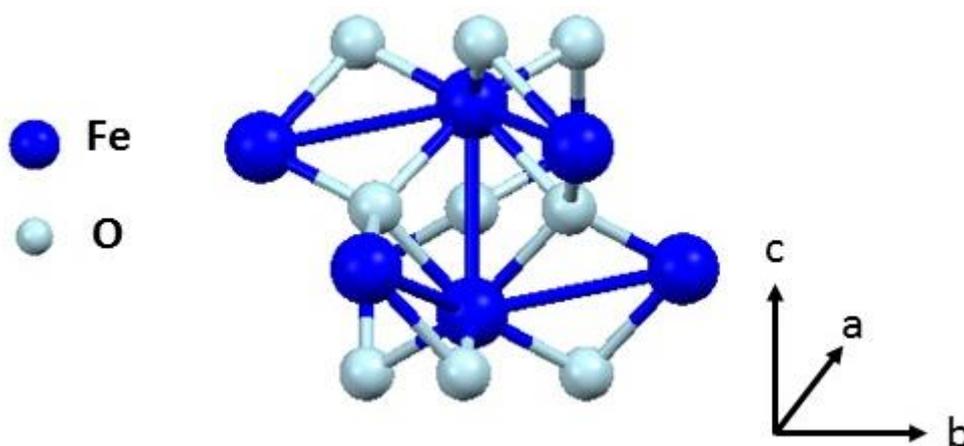


Figura 2. Estrutura cristalina da hematita.

Fonte: autor

Basicamente os óxidos de ferro representam uma família muito importante na ciência dos materiais. Que, além das aplicações práticas já citadas, inúmeras outras também são relatadas na literatura, que vão desde sua utilização como simples pigmento, até materiais de gravação magnética (XU et al., 2012; ZENG et al., 2007).

## 1.2 Terras Raras

As terras raras (TRs) são um grupo de 17 elementos químicos (lantânio, cério, praseodímio, neodímio, promécio, samário, európio, gadolínio, térbio, disprósio, hólmio, érbio, túlio, itérbio e lutécio) (Tabela 2) da série dos lantanídeos, mais o escândio e o ítrio. Estes elementos possuem propriedades químicas e físicas muito semelhantes em consequência de suas configurações eletrônica. Todos os átomos neutros têm em comum a configuração eletrônica  $6s^2$  e uma ocupação variável do nível  $4f$  (com exceção do lantânio, que não tem nenhum elétron  $f$  no seu estado fundamental) por ser energeticamente mais favorável (LEE et al., 1999). Suas aplicações concentram-se em áreas de alta tecnologia, devido principalmente a suas propriedades espectroscópicas e magnéticas. Entre elas podemos citar: a fabricação de ímãs permanentes usados em turbinas eólicas e baterias avançadas (MARTINS; ISOLANI, 2005), materiais luminescentes (BLASSE; GRABMAIER, 1994), dopantes em catalisadores (TROVARELLI et al., 1999), diodos emissores de luz (LEDs), diodos emissores de luz orgânicos (OLEDs), células solares sensibilizadas por corantes (DSSC) (KIM et al., 2014), agente de contraste em imagem de ressonância magnética nuclear (BÜNZLI et al., 2007; CHOPPIN; BÜNZLI, 1989), e sondas espectroscópicas no estudo de biomoléculas, e marcadores biológicos (GALAUP et al., 2002).

Tabela 2. Elementos do grupo dos lantanídeos.

Elemento	Símbolo	Configuração eletrônica do átomo	Configuração eletrônica $M^{3+}$	Estados de oxidação
Lantânio	La	[Xe] $5d^1 6s^2$	[Xe] $4f^0$	+III
Cério	Ce	[Xe] $4f^3 5d^1 6s^2$	[Xe] $4f^1$	+III +IV
Praseodímio	Pr	[Xe] $4f^4 6s^2$	[Xe] $4f^2$	+II +III
Neodímio	Nd	[Xe] $4f^5 6s^2$	[Xe] $4f^3$	+II +III
Promécio	Pm	[Xe] $4f^6 6s^2$	[Xe] $4f^4$	+II +III
Samário	Sm	[Xe] $4f^7 6s^2$	[Xe] $4f^5$	+II +III
Európio	Eu	[Xe] $4f^7 6s^2$	[Xe] $4f^6$	+III
Gadolíneo	Gd	[Xe] $4f^7 5d^1 6s^2$	[Xe] $4f^7$	+III
Térbio	Tb	[Xe] $4f^9 6s^2$	[Xe] $4f^8$	+III+IV
Disprósio	Dy	[Xe] $4f^{10} 6s^2$	[Xe] $4f^9$	+III+IV
Hólmio	Ho	[Xe] $4f^{11} 6s^2$	[Xe] $4f^{10}$	+III
Érbio	Er	[Xe] $4f^{12} 6s^2$	[Xe] $4f^{11}$	+III

Túlio	Tm	[Xe] 4f <sup>13</sup> 6s <sup>2</sup>	[Xe] 4f <sup>12</sup>	+II+III
Itérbio	Yb	[Xe] 4f <sup>14</sup> 6s <sup>2</sup>	[Xe] 4f <sup>13</sup>	+II+III
Lutécio	Lu	[Xe] 4f <sup>14</sup> 5d <sup>1</sup> 6s <sup>2</sup>	[Xe] 4f <sup>14</sup>	+III

Adaptada de: (KRISHNAMURTHY; GUPTA, 2015)

Porém, em nosso trabalho a aplicação do material preparado está centrada em materiais luminóforos, nomenclatura dada a materiais que exibam luminescência. Materiais luminóforos são constituídos de uma matriz “hospedeira” (por exemplo, o Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) e um ativador (por exemplo, íons de Eu<sup>3+</sup>) (AUZEL; PECILE, 1976; DONEGA; MEIJERINK; BLASSE, 1995). Suas propriedades ópticas são dependentes do tipo de íon terra-rara emissor e também da matriz. O efeito do campo ligante sobre os níveis de energia leva à quebra a degenerescência, formando novos subníveis responsáveis pelas propriedades ópticas observadas. Desta forma torna-se fundamental a correlação entre estrutura cristalina e a propriedade óptica do íon emissor. Essa matriz hospedeira é necessária devido os íons lantanídeos possuem uma baixa absorvidade molar. Sendo necessário utilizar um ligante que possa absorver luz e transferir a energia para o íon lantanídeo, que emitirá sua luminescência (MOELLER, 2013). As características mais importantes de materiais luminescentes são: tempo de vida da luminescência, eficiência luminosa, reatividade, estabilidade e morfologia homogênea (BIZARRI; MOINE, 2005; ZHANG; PITA; KAM, 2003).

Semicondutores oferecem poderosas propriedades luminescentes, entre elas está a excelente propriedade em absorver a luz solar e emitir luminescência, que é em grande parte aprisionada pela reflexão interna, fornecendo assim uma alta emissão do fluxo de luz, por exemplo, em células solares (OWEN; BRUS, 2017). Materiais luminescentes também são muito utilizados em monitores coloridos, nos pixels vermelhos, verdes e azuis, e que quanto mais monocromática cada uma dessas cores, mais viva e real será sua exibição. Um monitor ideal converte eletricidade nessas cores monocromáticas da forma mais eficiente e barata possível. Em 2014, os pesquisadores Isamu Akasaki, Hiroshi Amano e Shuji Nakamura ganharam o Prêmio Nobel de Física por viabilizarem o uso do diodo emissor de luz azul à base de GaN (LED, sigla em inglês para *Light Emitting Diode*) que proporciona uma fonte econômica de luz branca. Uma busca por materiais luminóforos no *Scifinder* mostra que mais de 2000 artigos de revisão sobre materiais luminescentes foram publicados na última década, e algumas centenas de patentes foram registradas pela

Samsung, Nanosys, 3M e QD Vision, entre outros. Essas empresas conduzem pesquisa e desenvolvimento concentrando-se principalmente em questões de baixo custo e de extrema resistência à oxidação sob iluminação, materiais que retêm um alto rendimento quântico sob alto fluxo de luz e excitação elétrica, sendo um amplo e promissor campo de pesquisa (KOVALENKO et al., 2015; OWEN; BRUS, 2017).

O Európio é um material com características luminescentes, elemento químico de símbolo Eu, de número atômico 63 e que apresenta massa atômica 152 u. Em temperatura ambiente se encontra no estado sólido, e apresenta aparência branco-prateado, sendo bastante dúctil, extremamente reativo, oxidando rapidamente com o ar formando óxido de európio (Figura 3) (STEIMACHER; PEDROCHI; OTHERS, 2015). Pode ser encontrando nos estados de oxidação 3+ (condição mais estável) e 2+. Íons de terras raras trivalentes possuem excelentes propriedades ópticas como alta eficiência de fotoluminescência, forte emissão vermelha quando dopado em diferentes matrizes e pode ser excitado da luz ultravioleta ao visível (WILLIAMS et al., 1998). As linhas de emissão do  $\text{Eu}^{3+}$  são estreitas, uma vez que ocorre uma eficiente blindagem da camada 4f pelas camadas 5s e 5p. Consequentemente, as matrizes exercem pouca ou nenhuma influência sobre a nuvem eletrônica do íon trivalente (CHAKRABARTI et al., 2007). Por essas características esse íon é objeto de aplicação nesse trabalho.



Figura 3. Estrutura cristalina do óxido de Európio

Fonte: autor

### 1.3 Síntese mecânica

A demanda cada vez maior por materiais mais resistentes, mais leves e mais funcionais, tem direcionado pesquisas para o aperfeiçoamento das propriedades e do desempenho de materiais, o que fez surgir uma série de novas possibilidades de aplicações tecnológicas (WOJCIECHOWSKI, 2000). Materiais avançados podem ser definidos como aqueles onde a primeira consideração é dada à síntese e ao controle sistemático da estrutura dos materiais, a fim de fornecer um conjunto de propriedades precisamente adaptado para aplicações que exijam do material um alto grau de confiabilidade (PILATO; MICHNO, 1994).

Existem vários métodos para a preparação da Hematita ( $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ), como sol-gel (BAGHERI et al., 2013; WOO; LEE, 2004), pirólise (LI et al., 2014), hidrotermal (MANDAL; MÜLLER, 2008; TANG et al., 2006), micro-ondas (HU; PERCHERON; CHAUMONT, 2011; WANG; ZHU; RUAN, 2007) método de microemulsão (GARCIA et al., 2003), e hidrólise forçada (KANDORI et al., 1998). Porém, estudos indicam que a estrutura e a constituição de materiais avançados podem ser melhor controladas, processando-as em condições de não-equilíbrio termodinâmico (metaestáveis) (SURYANARAYANA, 1999). Assim, sínteses de fases metaestáveis tem se destacado, como por exemplo: solidificação rápida do estado líquido (ANANTHARAMAN; SURYANARAYANA, 1987), processamento de plasma (BOULOS, 1991), deposição física de vapor (HUANG et al., 2004), e síntese mecânica (ABDELLAHI; BAHMANPOUR, 2014; HARRINGA; COOK; BEAUDRY, 1992; YADAV; YADAV; SINGH, 2012; ZHANG, 2004; ŽUNIĆ et al., 2007).

A Síntese Mecânica (SM), é uma técnica originalmente desenvolvida para à produção de superligas de níquel de resistência mecânica melhorada para aplicações na indústria aeroespacial (SURYANARAYANA, 2001). Devido às dificuldades técnicas em se obter uma mistura homogênea dos óxidos na matriz metálica, John Benjamin elaborou um método onde era possível a matéria ser sintetizada em seu estado sólido. Desta forma foi possível evitar as limitações do diagrama de fases, visto que o processo ocorre em temperaturas muito menores que as usualmente utilizadas por outras rotas na fabricação e/ou síntese de metais, cerâmicas, polímeros e nanocompósitos. A técnica de SM consiste em uma moagem de alta energia, no qual esferas com elevada energia cinética submetem o material

à uma série de eventos dentro de um recipiente onde são prensados, fraturados, soldados e ressoldados a frio, repetidas vezes. A energia mecânica das esferas é transferida para o material, o que acaba induzindo mudanças significativas na sua microestrutura, tais como, refinamento de partículas, microdeformação da rede cristalina e a ocorrência de reações químicas (CAMPOS; OTHERS, 2005; DE SOUSA GÓES et al., 2008; WILLIAMS et al., 1998).

A SM pode ser dividida em dois termos: (i) Moagem Mecânica (MM) que ocorre quando os pós são de composição uniforme, tais como metais puros ou intermetálicos, ou quando os pós pré-ligados são moídos, e a transferência de material não é necessária para a homogeneização. Geralmente a MM é utilizada para reduzir o tamanho das partículas (ou grãos) e aumentar a área de superfície; (ii) *Mechanical Alloying (MA)* ocorre quando a transferência de material está envolvida na moagem de diferentes metais, ligas e compostos, para produzir uma solução sólida (equilíbrio ou supersaturada), fase intermetálica ou amorfa (SURYANARAYANA, 2001). Todos esses processos citados acima podem ser considerados moagens de alta energia (MAE), sendo uma linha interessante no preparo de materiais por ser de baixo custo, alto rendimento e de simples operação.

Porém apesar de operação simples, a MAE possui mais de dez variáveis ajustáveis, que estão fortemente correlacionadas, e são de fundamental importância para o resultado final da síntese (CAMPOS; OTHERS, 2005). A influência de algumas dessas variáveis no processo de transição de fases foi relatada por Demko e et al. (DEMKO et al. 2019), que estudaram a diferença da área superficial resultante entre diversos processos de moagem, e correlacionou sua homogeneidade com a estabilidade eletroquímica. Por permitir que a síntese ocorra fora do equilíbrio termodinâmico (metaestável), novas possibilidades surgiram, como por exemplo: a ampliação do limite de solubilidade sólida em diversos sistemas metálicos (AGUILAR et al., 2009; XI et al., 2008), a síntese e modificação de compostos intermetálicos (D'ANGELO; GONZÁLEZ; OCHOA, 2007; FOROUZANMEHR; KARIMZADEH; ENAYATI, 2009), assim como na redução de óxidos (D'ANGELO; GONZÁLEZ; OCHOA, 2007; MARASHI; KHAKI, 2009), obtenção de carbetos (CINTHO; FAVILLA; CAPOCCHI, 2007), obtenção de fases amorfas, refino de grão em escalas nanométricas (ARBAIN; OTHMAN; PALANIANDY, 2011; LEMINE et al., 2010) e produção de dispersões finas de

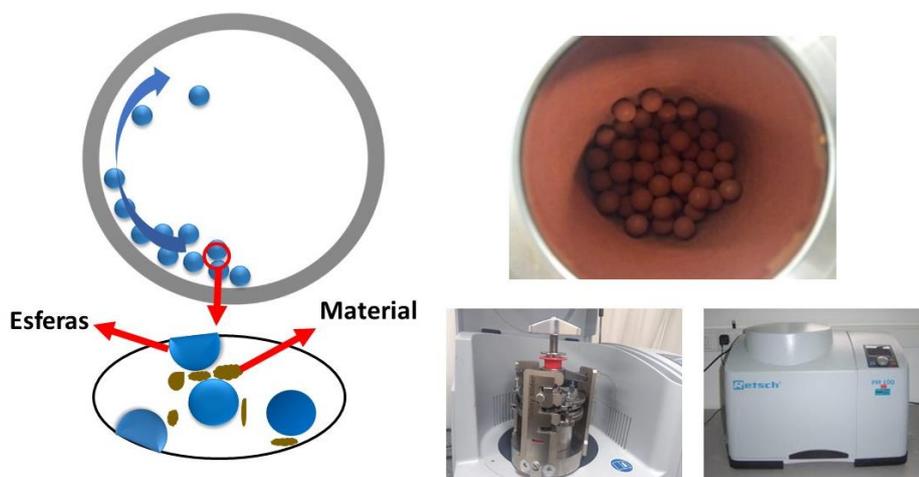
partículas de segunda fase (RUIZ-NAVAS et al., 2000). Além disso, foi possível a obtenção de quase cristais, que são materiais no qual os átomos estão deslocados em relação a sua estrutura cristalina convencional em uma condição espacial intermediária entre um sólido amorfo e um cristalino (LOUZGUINE-LUZGIN; INOUE, 2008). Suas fases metálicas possuem estruturas cujo padrão do difratograma não pode ser classificado por nenhum dos 14 reticulados de Bravais

Há de se destacar que a modelagem do processo de moagem de alta energia é bastante complexa, uma vez que dificilmente obteremos respostas exatas a respeito do processo. O que podemos fazer é identificar os importantes parâmetros de processo, definir a dependência do produto gerado com as variáveis do processo, prever tendências gerais e, talvez, prever resultados dentro de certa ordem de magnitude (COURTNEY, 1995). Na literatura existem modelos que relacionam a potência com o tempo de moagem em moinhos planetários através da aplicação do algoritmo competitivo imperialista para otimização dos parâmetros de moagem, visando minimizar o tempo de síntese de pós nanoestruturados (ABDELLAHI; BAHMANPOUR, 2014). A seguir comentaremos algumas das variáveis ajustáveis, as quais podem ser determinantes no resultado do produto final de uma moagem de alta energia (KUBASKI, 2010).

### 1.3.1 Tipos de moinho

Existem diversos modelos que podem ser considerados moinhos de alta energia, o que diferencia basicamente uns dos outros é a sua capacidade volumétrica, velocidade de operação, habilidade de controle operatório com variação da temperatura, e sua eficiência em evitar a contaminação do material. A escolha do moinho vai depender principalmente do material a ser moído, a quantidade e composição final desejada, são geralmente utilizados para reduzir o tamanho das partículas podendo chegar em escalas nanométricas. Os principais modelos utilizados são os de agitação (capacidade de moagem 2 x 20 g), moinhos planetários (4 x 250 g), moinhos de atrito (0,5 – 100 kg) e moinho de bola única (4 x 200 g) (SURYANARAYANA, 2001). A comparação entre dois diferentes moinhos indicou a obtenção de 100% da formação de uma liga de NiAl para um moinho do tipo *Attritor*,

enquanto que a quantificação para o moinho planetário foi de apenas 80%, para as mesmas 24 horas de moagem (KUBASKI, 2010).



**Figura 4. Representação da dinâmica do processo de moagem e fotos do moinho planetário do Laboratório Interdisciplinar de Ciências Físicas (LICF) – UNILA.**

### 1.3.2 Recipiente e ferramentas de moagem

Tanto a forma como a composição do recipiente devem ser considerados como uma variável do processo. Durante a moagem as esferas se chocam com as paredes do recipiente em altas velocidades durante horas, esses impactos acabam desalojando e incorporando quantidades significativas de materiais ao pó, que pode acabar contaminado. Em alguns casos pode ser utilizado um recipiente com a mesma composição do material de síntese, o que evita a contaminação, mas deve ser tomado as devidas precauções para compensar a alteração da composição química da quantidade de material adicional. Aço temperado, aço duro dopados com cromo, aços inoxidáveis e ligas de carbeto de tungstênio (WC-Co, WC-aço) são os materiais mais usados para fabricação de recipientes para SM (SURYANARAYANA, 2001). O formato, principalmente do interior do recipiente pode diminuir significativamente o tempo de moagem, de 15 horas em um recipiente de fundo redondo para 9 horas em um de fundo plano (HARRINGA; COOK; BEAUDRY, 1992).

As variáveis das ferramentas de moagem incluem o material de que são feitas (recipientes e esferas), como também a quantidade e o diâmetro das esferas, que alteram a dinâmica do processo resultando em diferentes produtos. Esferas com

maior densidade transferirão maior energia com o impacto para os pós. Esferas menores favorecem a formação de fases amorfas e metaestáveis. E ainda podem ser utilizados esferas com diâmetros diferentes, o que aumenta a energia de colisão. Essa combinação de diferentes diâmetros minimiza a quantidade de soldagem a frio e a quantidade de aglomerados entre as ferramentas de moagem (SURYANARAYANA, 2001).



Figura 5. Vasos de moagem com composições de aço e ágata respectivamente.

### 1.3.3 Velocidade de moagem

A energia de moagem está diretamente ligada a velocidade de rotação do sistema. Quando maior a velocidade, mais rápido as esferas se moverão e maior será a energia transferida para o material. Porém existe uma velocidade crítica, que se ultrapassada faz com que as esferas fiquem presas nas laterais do recipiente devido sua inércia, não causando nenhum impacto e, conseqüentemente, não havendo a transferência de energia das esferas para o pó. Outro parâmetro intrínseco à velocidade é a temperatura, uma vez que quanto maior a velocidade das esferas maior será a temperatura do sistema. Esta característica pode ser benéfica quando se deseja promover a homogeneização e/ou a formação de liga nos pós ou, prejudicial porque o aumento da temperatura acelera o processo de transformação e resulta na decomposição de soluções sólidas supersaturadas ou outras fases metaestáveis formadas durante a moagem. Além disso, temperaturas elevadas podem causar um recozimento do material (SURYANARAYANA, 2001).

### 1.3.4 Tempo de moagem

O tempo de moagem pode variar de algumas horas ou dias, dependendo do tipo de moinho, da velocidade, da razão de peso entre esferas-material e a temperatura. A síntese estará completa quando se alcançar um estado estacionário intermediário entre os mecanismos de fratura e solda a frio das partículas do pó. Isso não é algo trivial, pois tempos maiores que o necessário pode causar contaminações e o surgimentos de fases não desejadas. Ao aplicarmos um maior tempo de moagem no material é de se esperar que os tamanhos de partículas sejam reduzidos. Além disso, foi relatado que um maior grau de pureza do material também é obtido com o aumento do tempo de moagem. Por exemplo, uma amostra em pó de magnetita, com 10 horas apresentou uma fração de partículas metálicas de Fe de 56 nm e partículas de magnetita de 20 nm de diâmetro. Aumentando o tempo de moagem para 96 horas a essa mesma amostra obteve-se somente partículas de magnetita de 12 nm (DE CARVALHO et al., 2013).

### 1.3.5 Razão de peso de esfera/pó

A razão de peso esfera/pó (*BPR* do inglês *Ball-to powder weight ratio*) tem uma relação significativa com o tempo de moagem. Aumentando o número de esferas. Essa relação também aumentará e o sistema transferirá uma quantidade maior de energia devido ao aumento do número de colisões. Com isso, um menor tempo será necessário para se obter a fase desejada, e, como consequência, uma menor probabilidade de contaminação. Geralmente utiliza-se uma proporção de 10:1 (m/m), mas podendo variar de 1:1(m/m) em moinhos de pequeno porte até 220:1 para os de grande porte. Por exemplo uma liga de Ti-AL foi relatada a formação de uma fase com um BPR 10:1 (m/m) em 7 horas, com um BPR 50:1 (m/m) 2 horas e com um BPR 100:1 (m/m) apenas 1 hora (CHEN; SURYANARAYANA; FROES, 1995). Ainda é relatado que a diminuição da relação BPR de 6,5 para 3,25 aumentou o tempo de início da formação da fase de Ni<sub>3</sub>Al de 20 para 40 horas (ENAYATI et al., 2004). Este atraso na formação da fase pode ser correlacionado ao fato de que para uma menor razão BPR, as partículas de pó estarão sujeitas a um menor número de colisões por unidade de tempo.

### **1.3.6 Porcentagem de volume ocupado**

Recomenda-se um máximo de 50% do volume ocupado do recipiente, valores maiores que isso dificultarão o movimento das esferas, resultando em uma baixa transferência de energia para o sistema. Nesse caso, um longo tempo será necessário para a síntese. Caso contrário uma grande quantidade de energia será transferida e uma quantidade muito pequena de material será produzida, tornando o processo inviável (SURYANARAYANA, 2001).

### **1.3.7 Atmosfera de moagem**

Uma atmosfera controlada durante o processo diminuirá consideravelmente a contaminação, gases inertes como argônio e hélio são bastante utilizados. Diferentes composições de atmosfera produzem diferentes resultados, foi observado que uma liga Cr-Fe quando moída em uma atmosfera de argônio, não apresenta fase amorfa. Por outro lado, quando moído em uma atmosfera contendo nitrogênio a fase se tornou completamente amorfa (SURYANARAYANA, 2001).

### **1.3.8 Agentes para controle do processo**

Os agentes para controle do processo (ACP) agem como uma espécie de lubrificante/surfactante. Os ACP são adicionados juntos aos pós durante a moagem em cerca de 1-5% em peso da quantidade total de pó, com o intuito de se obter uma homogeneidade entre os mecanismos de fratura e solda a frio das partículas. Os ACP são adsorvidos na superfície do material e acabam reduzindo a soldagem a frio, inibindo a aglomeração das partículas e a tensão superficial. Geralmente compostos de materiais orgânicos os ACP comumente usados são os ácidos esteáricos, hexano, metanol e etanol (SURYANARAYANA, 2001). Utilizando um moinho planetário foi relatado um retardo na formação do composto NiAl com o aumento do teor de ACP de 0,75 % para 1 %. Isso levou a uma menor deformação da rede e a maiores tamanhos de cristalito do Ni e Al durante o processo (KUBASKI, 2010). Algo similar foi relatado para o composto TiAl, com três ACP diferentes (ciclohexano, ácido esteárico e hidreto de titânio) (BHATTACHARYA et al., 2004).

### 1.3.9 Temperatura de moagem

Temperatura não é um parâmetro diretamente ajustável em equipamentos de moagem, ou seja, ela depende dos outros parâmetros, como velocidade, número de esferas e ACP. Como o processo de difusão ocorre durante a síntese mecânica, a temperatura exerce um efeito significativo na composição final do pó, influenciando as transformações de fase em temperatura mais altas, aumentando o tamanho dos grãos pelo efeito de recozimento. Já temperaturas mais baixas favorecem a formação de fases nanocristalinas e amorfas (SURYANARAYANA, 2001).

## 1.4 Caracterização com dados de difração de raio X

A difratometria de raios X é uma das mais utilizadas e importantes técnicas de caracterização de materiais, sendo utilizada em universidades, centros de pesquisa e indústrias. A técnica tem como ponto central o uso da difração de raios X, no qual uma radiação incidente que possui comprimento de onda da ordem do tamanho do espaçamento inter-atômico é difratada pela estrutura cristalina presente, o que nos permite obter informações detalhadas sobre a estrutura atômica e molecular deste material, como por exemplo suas microdeformações, o tamanho de seus cristalitos, sua anisotropia, cristalinidade, determinação do grau de orientação preferencial (textura), e também quantificar as fases presentes.

A descoberta do raio X se deu pelo físico Wilhelm C. Röntgen (1845-1923), em 1895, que lhe rendeu o prêmio Nobel de Física do ano de 1901, ao tirar a famosa radiografia da mão de sua esposa (ROENTGEN, 1896), e por volta de 1912 Walter Friedrich e Paul Knipping alunos de Max Von Laue demonstraram o fenômeno de interação entre o feixe de raios X com os elétrons dos átomos presentes em um material cristalino. Em 1913, William Henry Bragg e seu filho William Lawrence Bragg formularam uma equação, que relaciona o espalhamento de ondas que incidem em um cristal e fornece uma explicação para os efeitos difrativos observados nesta (Figura 6). Essa interferência construtiva ocorre quando o ângulo de incidência e o ângulo de espalhamento do feixe difratado satisfazem a equação conhecida como lei de Bragg (Equação 1)(MOORE; REYNOLDS, 1989)

$$\lambda = 2d_{hkl} \sin \theta \quad (1)$$

no qual  $d$  é a distância entre os planos da estrutura cristalinas, definido pelos índices de Miller ( $hkl$ ),  $\theta$  é o ângulo entre o feixe de raios X difratado e o incidente, e  $\lambda$  é o comprimento de onda dos raios X.

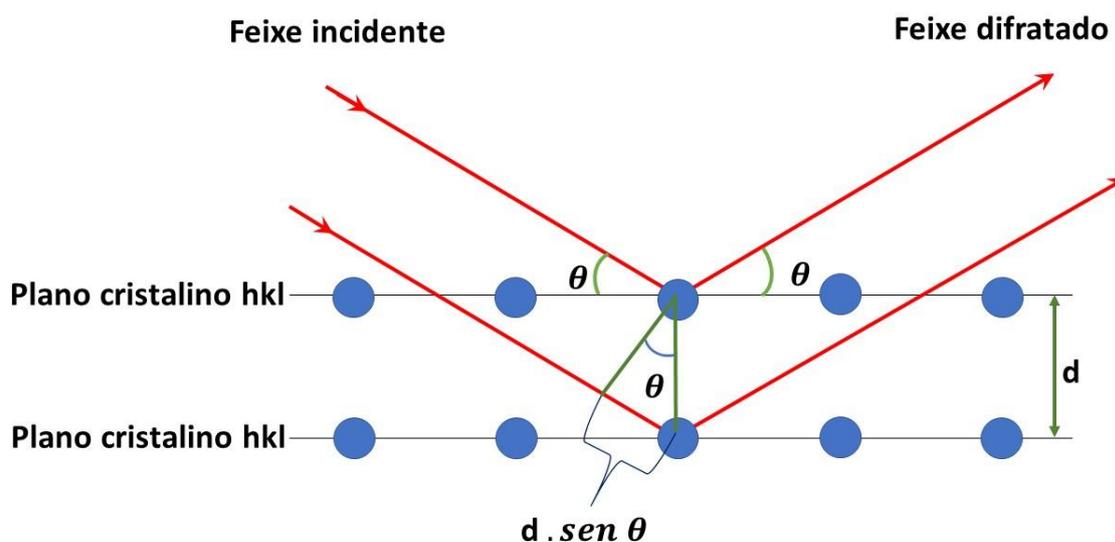


Figura 6. Incidência de um feixe de raio x sobre um cristal (Lei de Bragg)

Fonte: Autor

Um perfil de difração de um material cristalino, também conhecido como difratograma, pode ser entendido como um conjunto de picos individuais, cada qual resultante da difração sofrida pelos feixes de raios X incidentes em um conjunto de planos cristalográficos, que possuem a mesma distância interplanar ( $hkl$ ). As características dos picos de difração como amplitude, posição, largura, forma e área são dependentes do tipo de átomo e de sua posição no agrupamento atômico que forma um cristal. Assim cada composto cristalino possui um padrão difratométrico característico, que pode ser identificado por meio da comparação com padrões difratométricos de fases, disponibilizados em bancos de dados como o *International Center for Diffraction Data* (ICDD) e *Crystallography Open Database* (COD) (MOORE; REYNOLDS, 1989).

### 1.4.1 Fator estrutura

Ao começarmos uma análise do perfil difratométrico devemos ter em mente que a intensidade dos feixes difratados vai depender dos tipos de átomos que constituem o cristal e seu arranjo na cela unitária. Ou seja, a soma da amplitude total do feixe espalhado é a soma do espalhamento causado por todos os elétrons, que está relacionado ao número atômico de cada elemento, que vamos chamar de fator de espalhamento atômico ( $f_n$ ) (PECHARSKY, V. K.; ZAVALIJ, 2005).

O fator de espalhamento é parte de outra função, que chamaremos de fator de estrutura ( $F_{hkl}$ ) (2). Que é a combinação do fator de espalhamento atômico com o fator de fase. O fator de fase é a medida da diferença de fase das posições atômicas que define a intensidade da amplitude (PECHARSKY, V. K.; ZAVALIJ, 2005).

$$F_{hkl} = \sum_{n=1} f_n \exp(2\pi i (hx_n + ky_n + lz_n)) \quad (2)$$

no qual  $f_n$  é o fator de espalhamento para o atômico;  $h, k, l$  são os índices de Miller e  $x_n, y_n, z_n$  são as coordenadas de posição do enésimo átomo

$$f_n = f_0 \exp(-B \text{sen}^2 \theta / \lambda) \quad (3)$$

sendo  $f_0$  o fator de espalhamento à temperatura do zero absoluto, e  $B$  é o deslocamento do átomo.

Portanto, o fator de estrutura é a função de onda dos raios X espalhado pelo plano  $hkl$  de uma cela unitária do sistema cristalino. O seu módulo dá a razão da amplitude da radiação espalhada pelo plano ( $hkl$ ) de uma cela unitária, pela radiação espalhada por um único elétron nas mesmas condições (PAIVA-SANTOS, 1990).

### 1.4.2 Intensidade do feixe difratado

A amplitude total de um feixe difratado é a soma das contribuições de cada célula unitária nas direções de difração permitidas pela geometria da rede. Por

definição a intensidade de um feixe difratado é proporcional ao módulo elevado ao quadrado do fator de estrutura ( $|F_{hkl}|^2$ ), dada pela Equação 4 (KLUG; ALEXANDER, 1954):

$$I_{hkl} = |F_{hkl}|^2 \quad (4)$$

As intensidades estão relacionadas com a quantidade de cada fase presente na amostra. Em amostras em que exista mais de uma fase, os picos de difrações podem se sobreporem, dificultando a análise quantitativa. Neste caso, torna-se necessário a aplicação de métodos como o que será apresentado na Seção 1.5.

### 1.4.3 Largura do pico de difração

A largura total à meia altura de um pico de difração, carrega consigo informações sobre o tamanho médio dos cristalitos ( $L_{vol}$ ) e das microdeformações de rede ( $\epsilon$ ) que constituem a amostra, e podem ser descritos pelas duas equações abaixo (PECHARSKY, V. K.; ZAVALIJ, 2005):

$$\beta(\theta) = \frac{k_s \lambda}{\cos \theta L_{vol}} \quad (5)$$

$$\beta(\theta) = \frac{\lambda}{\cos \theta \epsilon} \quad (6)$$

no qual  $k_s$  é a constante de Scherrer e  $\beta$  é dado em radianos.

Vale ressaltar que a largura total à meia altura não é proveniente somente dos efeitos físicos da amostra, mas também de efeitos instrumentais. O alargamento instrumental pode ser mensurado com um material padrão, geralmente uma pastilha de silício policristalino, que possui cristalitos nem tão grandes, nem tão pequenos, que não causem alterações no perfil difratométrico (quanto maior o cristalito mais fino será o perfil do pico difratado). Assim realiza-se uma medida sob as mesmas condições do material a ser analisado, aplicando no resultado final a deconvolução

da contribuição instrumental. Existem alguns métodos para se calcular o tamanho dos cristalitos. O método de Warren e Averbach, que foi elaborado com o intuito de mensurar o tamanho dos cristalitos de materiais plasticamente deformados (WARREN; AVERBACH; AGPL, 1952). Já o método gráfico de Williamson-Hal utiliza a inclinação da curva do perfil de difração. Como a inclinação da curva é influenciada pelas microdeformações e o intercepto está relacionando com o tamanhos dos cristalitos, este método fornece uma inspeção visual, e não pode ser usado para resultados quantitativos (WILLIAMSON; HALL, 1953). Existem diversos outros métodos e softwares que podem nos dar tais informações. O método que usamos neste trabalho foi elaborado por Peter Stephens (P. W. STEPHENS, 1999) e leva em consideração a anisotropia das microdeformações presentes no material, que será discutido na seção 1.6.

#### **1.4.4 Fatores instrumentais que influenciam o perfil difratométrico**

Como citado anteriormente, um perfil difratométrico não é afetado somente pelos efeitos físicos da amostra (tamanho de partícula, espessura da amostra, planaridade da amostra e microabsorção) e dos parâmetros atômicos (geometria da rede cristalina), como também pelos fatores instrumentais. Os efeitos mais importantes e sua consequência sobre as posições, larguras e formas dos picos de difração medidos na geometria de Bragg-Brentano são (HILL; MADSEN, 1984, 1987; THOMPSON; WOOD, 1983):

- I. Alinhamento e colimação do feixe, influenciando a largura e simetria;
- II. Excentricidade da amostra, influenciando a largura e posição dos picos;
- III. Curvatura do cone de difração, levando à assimetria dos picos em ângulos altos e baixos;
- IV. Absorção/transparência da amostra, causando deslocamento dos picos, alargamento e assimetria, principalmente em amostras com coeficientes de absorção baixos.
- V. Desalinhamento do equipamento (zero do goniômetro), produzindo um erro sistemático em todos os valores  $2\theta$  observados, deslocando a posição angular de todos os picos de difração;

- VI. Fendas de divergência e recepção;
- VII. Deslocamento da amostra, alinhamento incorreto da superfície da amostra tem como consequência erros sistemáticos nas posições das linhas;
- VIII. O efeito de divergência axial, produz alargamento assimétrico do perfil de difração na direção dos ângulos baixos, introduz um erro decrescente em  $2\theta$  até  $90^\circ$ , e depois um erro crescente além de  $90^\circ$ ;

## 1.5 Método de Rietveld

Uma das dificuldades da caracterização através de dados de difração é que a maioria dos materiais com aplicações industriais se encontram na forma de policristais, o que faz com que os picos difratados se sobreponham, dificultando assim a decomposição do padrão de difração para a extração das intensidades integradas, necessárias para a determinação da estrutura cristalina. Um método de estudos de dados referentes aos difratogramas de policristais obtidos por difração de raios X é Método de Rietveld (MR) (RIETVELD, 1969), que é um método estatístico, que tem como característica fundamental a simulação do perfil difratométrico do material cristalino, partindo de parâmetros estruturais das fases presentes na amostra (posições atômicas, grupo especial, parâmetros de rede e fator de ocupação). No MR varia-se parâmetros por meio da teoria dos mínimos quadrados (MMQ), até que o perfil calculado se ajuste ao experimental. O MR se sobressai sobre os demais métodos de caracterização por meio de dados de difração, devido a sua capacidade de realizar o refinamento de cela unitária, refinamento de estrutura cristalina, análise microestrutural, análise quantitativa de fases e determinação de orientação preferencial, todos de forma simultânea (RIETVELD, 1969).

Para se usar o MR não é necessário nenhum tratamento dos dados de difração, porém é indispensável conhecer a estrutura das fases componentes da mistura com um bom grau de aproximação, e possuir dados difratométricos de boa qualidade, pois o difratograma calculado é fundamentado em um modelo de parâmetros das estruturas cristalinas (cela unitária, posições atômicas, ocupação atômica e deslocamentos atômicos), instrumentais (largura de fendas, fatores de

Lorentz e de polarização, radiação de fundo e comprimento de onda) e características físicas da amostra (tamanho de cristalito e microdeformação) (HILL; HOWARD, 1987).

### 1.5.1 Cálculo da intensidade de cada ponto

Um modelo analítico define a intensidade da linha difratada e a forma do perfil pelos  $n$  pontos calculados ( $y_i$ ), nas mesmas posições dos experimentais (7):

$$y_i = \phi_{rsi} \cdot \sum_{\phi} \cdot S_{\phi} \cdot \sum_{h\phi} \cdot J_{h\phi} \cdot Lp_h |F_{h\phi}|^2 \cdot G_{h\phi i} \cdot a_{h\phi i} \cdot P_{h\phi} + y_{bi} \quad (7)$$

$\phi_{rsi}$  = correção da rugosidade superficial no ponto  $i$ ,

$S_{\phi}$  = fator de escala,

$J_h$  = multiplicidade da reflexão  $h$ ,

$Lp_h$  = fator de Lorentz e de polarização,

$F_{h\phi}$  = fator de estrutura,

$G_{h\phi i}$  e  $a_{h\phi i}$  = função de perfil e da assimetria na posição  $i$ -ésima,

$P_{h\phi}$  = função para a correção da orientação preferencial,

$y_{bi}$  = é a intensidade da radiação de fundo na posição  $i$ -ésima.

A somatória em “ $\Phi$ ” considera todas as fases presentes na amostra e a somatória em “ $h\Phi$ ” considera a sobreposição de picos de todas as fases. Note que a correção da rugosidade superficial  $\phi_{rsi}$  está fora da somatória, isso se deve, por considerarmos que as partículas de todas as fases estão aleatoriamente distribuídas pela amostra, então a rugosidade superficial deve ser tratada como uma característica da amostra, e não da fase.

Para cada um dos  $n$  pontos do difratograma, o  $MR$  irá calcular uma intensidade ( $y_i$ ), e compará-la com a intensidade experimental ( $y_{oi}$ ), e então uma aproximação entre os padrões calculado e observado será feita pelo método dos mínimos quadrados (8), o qual irá encontrar o melhor ajuste para um conjunto de dados minimizando a soma dos quadrados das diferenças entre o valor estimado e

os dados observados ( $y_i - y_{oi}$ ), até alcançar um valor mínimo (MOORE; REYNOLDS, 1989). Essa diferença é chamada de resíduo,  $M$ , que é o resultado da comparação entre o difratograma experimental e um difratograma simulado baseado em um modelo estrutural.

$$M = \sum_j w_j (y_{oi} - y_i)^2 = \sum w_j (\varepsilon_i)^2 \quad (8)$$

sendo o peso  $w_i = 1/y_{oi}$ .

Porém, o método dos mínimos quadrados exige que os parâmetros apresentem um modelo linear, e que os pontos sejam linearmente independentes. Como a função residual não é uma função linear, a solução deve ser encontrada por meio de um procedimento iterativo que considere as modificações infinitesimais. Uma solução é linearizá-las através de uma série de Taylor e assim elimina-se os termos acima da primeira ordem. Com a função de minimização linearizada, obtém-se o mínimo de  $M$  derivando-a com relação a cada parâmetro e igualando a zero:

$$\frac{\partial M}{\partial p_j} = 0 \quad (9)$$

Os procedimentos de aproximação por mínimos quadrados levam a criação de uma nova equação para cada parâmetro refinado. Gerando um novo conjunto de parâmetros que será usado como conjunto inicial para o próximo ciclo de refinamentos. E assim, iterativamente, os parâmetros serão refinados até que a convergência dos parâmetros seja obtida.

### 1.5.2 Função de perfil

A função que utilizamos para o modelamento do perfil foi uma função *Pseudo-Voigt de Thompson-Cox-Hastings modificada* (pV-TCHZ), que é uma combinação linear entre uma componente Gaussiana e uma Lorentziana:

$$pV - TCHZ = \eta L + (1 - \eta)G \quad (10)$$

$\eta$  é o coeficiente de mistura ou grau de Lorentziana (11),  $L$  a função de Lorentz (14), e  $G$  a função de Gauss (15). Os parâmetros da largura em Gauss e Lorentz permitem relacionar os alargamentos com as características físicas de cada fase sendo refinada (YOUNG; DESAI, 1989).

$$\eta = 1.36603q - 0.47719q^2 + 0.1116q^3 \quad (11)$$

sendo

$$q = \frac{H_L}{H} \quad (12)$$

e

$$H = (H_G^5 + AH_G^4 H_L + BH_G^3 H_L^2 + CH_G^2 H_L^3 + DH_G H_L^4 + H_L^5)^{\frac{1}{5}} \quad (13)$$

$A = 2,69269$ ,  $B = 2,42843$ ,  $C = 4,47163$ ,  $D = 0,07842$  são constantes de normalização.

$$L = \sqrt{\frac{C_1^{\frac{1}{2}}}{\pi \cdot H_h} \left( \frac{1 + C_1(\Delta 2\theta_{ih})^2}{H_h^2} \right)^{-1}} \quad (14)$$

$H_h$  é a largura total a meia altura do pico  $h = (h \ k \ l)$ ,  $C_1$  é a constante de normalização (= 4),  $\Delta 2\theta_{ih}$  é a distância em graus ( $2\theta$ ) da posição do pico de Bragg até o  $i^\circ$  ponto onde a intensidade está sendo calculada.

$$G = \sqrt{\frac{C_0}{\pi \cdot H_h^2} \exp\left(\frac{-C_0(\Delta 2\theta_{ih})^2}{H_h^2}\right)} \quad (15)$$

$C_0$  é a constante de normalização (=  $4 \ln 2$ ).

E a largura total à meia altura é definida pelas componentes de Gauss ( $H_G$ ) e de Lorentz ( $H_L$ ) (YOUNG; DESAI, 1989).

$$\Gamma_G = (U \operatorname{tg}^2 \theta + V \operatorname{tg} \theta + W + Z/\cos^2 \theta)^{\frac{1}{2}} \quad (16)$$

$$\Gamma_L = X \operatorname{tg} \theta + Y/\cos \theta \quad (17)$$

Os termos que variam com  $\operatorname{tg}(\theta)$  podem ser relacionados com microdeformação e os termos que variam com  $\cos(\theta)$  podem ser relacionados com tamanho de cristalito. Porém essa função possui uma grande quantidade de parâmetros altamente correlacionados, o que se faz necessário a obtenção da contribuição instrumental por meio de uma amostra padrão (como comentado da Seção 1.4.3.). Com a contribuição dos parâmetros instrumentais devidamente refinado, simplificamos a equação com a diminuição dos parâmetros correlacionados, ou seja, os parâmetros instrumentais devem ser mantidos fixos ( $U_i, V_i, W_i, X_i, Y_i$ ), e apenas os parâmetros relacionados com as características físicas das amostras devem ser refinados, ( $U$  e  $X$ ) que variam com  $\operatorname{tg} \theta$  e ( $Z$  e  $Y$ ) que variam com  $1/\cos \theta$ .

### 1.5.3 Radiação de fundo (Background)

A radiação de fundo é resultado de vários fatores, como fluorescência da amostra, ruído do detector, espalhamento por difusão térmica, fases amorfas, espalhamento incoerente, espalhamento dos raios X no ar, fendas do difratômetro e espalhamento no porta amostra. E quando não ajustada corretamente a radiação poderá causar alteração nos resultados dos refinamentos quanto as posições atômicas, fator de ocupação e deslocamentos atômicos. Um dos métodos para se estimar a radiação de fundo para padrões simples, é através da interpolação linear, onde estipulamos a radiação de fundo selecionando vários pontos no padrão que estejam fora dos picos de Bragg. Para padrões mais complexos,

os coeficientes da radiação de fundo devem ser incluídos como variáveis no refinamento, e o ajuste da radiação de fundo é feita durante os refinamentos através de um polinômio de Chebyshev de grau  $n$  (VON DREELE; LARSON, 2001).

$$I_b = \sum_{j=1}^N B_j T_{j-1} \quad (18)$$

Os coeficientes  $T_j$  são os coeficientes do polinômio de Chebyshev e os valores de  $B_j$  são determinados pelos mínimos quadrados durante o refinamento pelo Método de Rietveld.

#### 1.5.4 Os índices de qualidade e monitoramento dos refinamentos

Com os índices  $R$ 's é possível acompanhar a convergência dos refinamentos. O índice  $R_{wp}$  (*weighted profile R-factor*), analisa a convergência do refinamento, se está diminuindo, significa que o padrão calculado está se aproximando do experimental. Assim, no final do refinamento é provável que ele não esteja mais variando, o que significa que um mínimo foi atingido (YOUNG, 1993).

$$R_{wp} = 100 \cdot \left( \frac{\sum_i w_i (y_i - y_{ci})^2}{\sum_i w_i y_i^2} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (19)$$

O numerador é a raiz quadrada da quantidade residual a ser minimizada pelos mínimos quadrados (8).

O  $R_{exp}$  (Fator  $R$  esperado), é o valor estatisticamente esperado para o  $R_{wp}$ , sendo que  $N$  é o número de pontos que foram utilizados no refinamento e  $P$  é o número total de parâmetros refinados.

$$R_{exp} = \left[ \frac{N - P}{\sum_i w_i (y_i)^2} \right]^{\frac{1}{2}} \quad (20)$$

A relação entre o  $R_{wp}$  e  $R_{exp}$  resulta no  $GOF$  “goodness of fit” e deve estar próximo de 1,0 ao final do refinamento, significando que nada mais pode ser melhorado, pois o  $R_{wp}$  já atingiu o limite que se pode esperar para aqueles dados experimentais.

$$GOF = S = \chi^2 = \frac{R_{wp}}{R_{exp}} = \sqrt{\frac{\sum_i w_i (y_i - y_{ci})^2}{N - P}} \quad (21)$$

Todos os índices de qualidade comentados até agora estão relacionados com o perfil do difratograma. Para avaliar a qualidade do modelo estrutural refinado, deve-se calcular o  $R_{Bragg}$ , que é descrito como uma função das intensidades integradas dos picos. Ele opera a partir das intensidades integradas dos picos observados ( $I_{obs}$ ) e calculados ( $I_{calc}$ ), sendo que  $h$ , faz referência aos planos de Miller.

$$R_{Bragg} = \frac{\sum_h |I_{obs} - I_{calc}|}{\sum_h I_h} \quad (22)$$

Conforme salientado os índices de qualidade do refinamento é um ótimo indicativo da qualidade do refinamento pelo MR. Porém, é importante também ficar atento e avaliar o sentido físico de outros parâmetros ao final do refinamento.

### 1.5.5 Análise quantitativa de fases

Em uma análise quantitativa de fases, a proporção em massa  $W_p$  de cada fase  $p$  presente na amostra é calculada. Ou seja, a análise da difração de raio X, se baseia no fato de que quanto maior a quantidade de um certo

material em uma amostra que não seja monofásica, maior será a intensidade relativa do padrão de difração relativos à essa fase. Assim a fração em massa de cada fase é dada pela Equação (23) (HILL; HOWARD, 1987).

$$W_p = \frac{S_p(ZMV)_p}{\sum_{i=1}^{N_f} (SZMV)_i} \quad (23)$$

a somatória em  $i$  são para todas as  $N_f$  fases cristalinas consideradas no refinamento.  $S$  é o fator de escala (refinável),  $V$  o volume da cela unitária (obtido a partir dos parâmetros refinados da cela unitária),  $M$  a massa da cela unitária em unidade atômica de massa (calculado com base nos fatores de ocupação atômicos, que são refináveis);  $Z$  é o número de fórmulas unitárias por cela unitária e é uma característica intrínseca da estrutura cristalina;  $ZM$  é a massa de uma cela unitária (HILL; HOWARD, 1987).

## 1.6 Cálculo do tamanho do cristalito e microdeformação de rede

A função de perfil usada no MR para a análise anisotrópica adota o modelo de Peter Stephens (P. W. STEPHENS, 1999), que é baseado em um modelo de distribuição multidimensional da rede métrica, que leva parâmetros que podem ser ajustados até que se tenha uma boa concordância de todo o padrão quando efeitos de anisotropia estão presentes. Cada grão individual é imaginado com seu próprio conjunto de parâmetros, e a variância gaussiana do pico,  $\sigma^2$ , varia com  $2\theta$  segundo a equação (VON DREELE; LARSON, 2001):

$$\sigma^2 = (Gu + \sigma_s^2 d^4)tg^2\theta + GVtg\theta + GW + \frac{GP}{\cos^2\theta} \quad (24)$$

Para o perfil Lorentziano, o alargamento  $\gamma$  é dado por:

$$\gamma = \frac{LX + X_e \cos\phi}{\cos\theta} + (\gamma_s d^2) \tan g\theta \quad (25)$$

O alargamento do pico de difração influenciado pelo tamanho do cristalito é descrito pela primeira parte da equação. A anisotropia é representada pelos termos  $X_e$  e  $\gamma_s$ . E a segunda parte da equação descreve o alargamento devido a microdeformação presente no material (VON DREELE; LARSON, 2001).

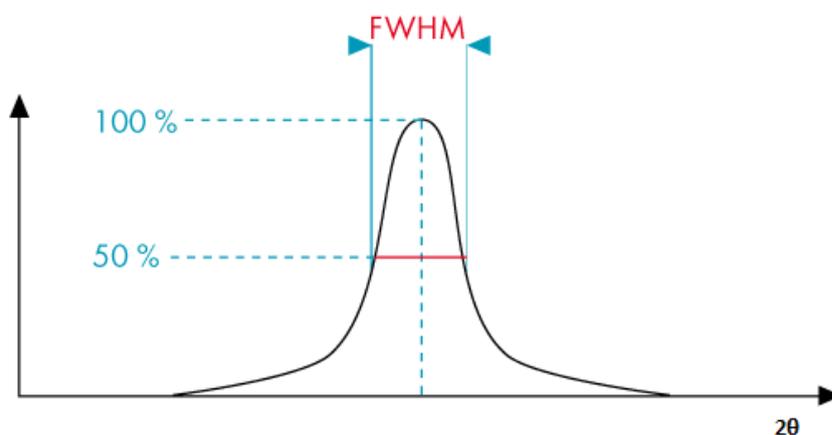


Figura 7. Representação da largura à meia altura de um pico de difração.

Fonte: Autor

A sigla FWHM do inglês *full width at half maximum*, ou seja, a largura total à meia altura ( $\beta$ ) de um pico de difração (Figura 7), carrega consigo informações sobre o tamanho médio dos cristalitos ( $L_{vol}$ ) e das microdeformações de rede ( $\epsilon$ ) que constituem a amostra (PECHARSKY, V. K.; ZAVALIJ, 2005).

As duas contribuições para o alargamento de Gauss e Lorentz,  $\sigma_s$  e  $\gamma_s$  são encontradas por meio do termo misturador  $\eta$  aplicado em  $\Gamma_s^2$ :

$$\gamma_s = \eta\Gamma_s \text{ e } \sigma_s = (1 - \eta)\Gamma_s \quad (26)$$

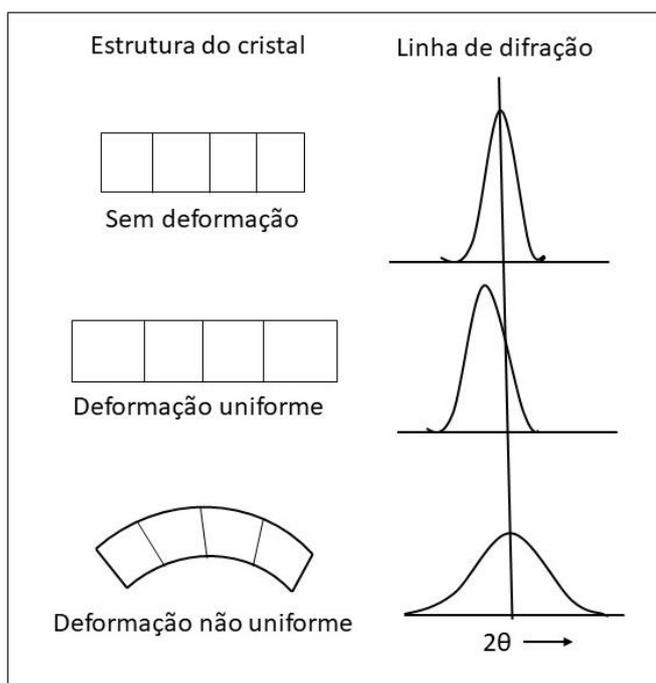
Assim, a contribuição ao alargamento do pico difratado relacionada a microdeformação é descrita por uma superfície no espaço recíproco. E a distância radial da origem é dada por (P. W. STEPHENS, 1999):

$$S_S(hkl) = \frac{\pi d^2}{180} \sqrt{\Gamma_S^2} \cdot 100\% \quad (27)$$

no qual  $d$  a é distância interplanar da reflexão  $hkl$  e  $\Gamma_S^2$ , no caso mais geral, o triclinico, existem 15 parâmetros independentes  $SHKL$ , é dado pela equação abaixo:

$$\begin{aligned} \Gamma_S^2 = & S_{400}h^4 + S_{040}k^4 + S_{004}l^4 + 3(S_{220}h^2k^2 + S_{220}h^2l^2 + S_{022}k^2l^2) \\ & + 2(S_{310}h^3k + S_{103}hl^3 + S_{031}k^3l + S_{130}hk^3 + S_{301}h^3l \\ & + S_{103}kl^3) + 4(S_{211}h^2kl + S_{121}hk^2l + S_{112}hkl^2) \end{aligned} \quad (28)$$

no qual  $h$ ,  $k$  e  $l$  são os índices de Miller e  $S_{400}$  e  $S_{122}$  são valores refináveis para nosso caso. O modelo se baseia no fato em que a microdeformação presente na rede cristalina irá interferir no perfil do pico difratado (Figura 8).



**Figura 8. Representação das alterações do perfil de um pico de difração devido as microdeformação de rede (P. W. STEPHENS, 1999)**

O tamanho do cristalito é medido em relação ao eixo anisotrópico, e seu comprimento na direção paralela e perpendicular é dado, respectivamente, por:

$$P_{//} = \frac{1800K\lambda}{\pi(X + X_e)} \quad (29)$$

$$P_{\perp} = \frac{1800k_s\lambda}{\pi X} \quad (30)$$

no qual  $k_s$  é a constante de Scherrer,  $\lambda$  é comprimento de onda usado na coleta dos dados,  $X$  o coeficiente de Lorentz relacionado ao tamanho de cristalito e  $X_e$  é o coeficiente da contribuição anisotrópica para o alargamento Lorentziano da função de perfil.

Uma caracterização e uma síntese adequada são importantes para se obter materiais com potencial aplicação. Nesse trabalho o uso da síntese mecânica é uma abordagem fundamentalmente diferente das técnicas tradicionais que usam tratamentos térmicos e reações químicas. Apesar de ser uma técnica já implementada industrialmente, na literatura da síntese mecânica ainda existem pontos de controvérsia que não foram totalmente elucidados, como é o caso da temperatura, no qual alguns artigos relatam que as temperaturas podem ultrapassar 500 °C (TONEJC et al., 1994; TONEJC; DUŽEVIĆ; TONEJC, 1991), enquanto outros relatam que as temperaturas não ultrapassam os 50 °C (KOCH, 1994). A literatura é ainda mais carente quando o assunto é a pressão envolvida no processo (DAVIS; MCDERMOTT; KOCH, 1988; MAURICE; COURTNEY, 1990). Assim a caracterização estrutural de materiais produzidos por síntese mecânica, bem como sua comparação com materiais produzidos por outras técnicas, é extremamente importante para elucidação de algumas dessas controvérsias e, principalmente para o entendimento das propriedades físicas dos materiais.

## 2 OBJETIVOS

Temos como objetivo geral obter a Hematita pura e dopada com diferentes composições de íons de Európio, por meio da técnica de moagem de alta energia.

Como objetivos específicos, este trabalho procurou abordar os seguintes itens, considerados de maior relevância:

- Estudo, por meio de dados de difração de raios X, da transição de fase causados pela moagem de alta energia da Goetita para produção de Hematita;
- Aplicação do método de Rietveld, para a caracterização da evolução estrutural e microestrutural dos materiais obtidos após o processo de síntese via moagem de alta energia.
- Análise da resposta de fotoluminescência do material dopado com Európio.

## 3 PARTE EXPERIMENTAL

### 3.1 Preparação da amostra

Os pós usados como precursores Goetita comercial (Sigma Aldrich) e  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  (Sigma Aldrich). Os pós de  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  foram cedidos pelo Prof. Dr. Jefferson Luis Ferrari, do Instituto de Química da Universidade Federal de Uberlândia. Os pós foram moídos à seco em um moinho planetário da marca/modelo Retsch PM 100. Foram introduzidos 10 g de material em um cilindro de aço, adicionando a 50 esferas de aço com 10 mm de diâmetro (relação pó/esferas de 1:10). Foi utilizada essa relação com o intuito de otimizar o processo, com a menor quantidade de material possível (LEMINE, 2014; SAGARZAZU; VILLALBA, 2000; WANG; JIANG, 2007). Utilizamos uma frequência de rotação de 300 rpm, com inversão do sentido a cada 1 hora afim de se evitar aglomerações. A cada 15 horas o frasco de moagem era aberto e a raspagem das paredes eram feitas com uma espátula de cerâmica. Diferentes tempos de moagem foram usados: 0, 15, 30, 45 e 60 horas. Três amostras com diferentes concentrações de  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  (0, 5 e 10 m/m, em relação a Goetita) foram preparadas.

Os parâmetros de moagem foram mantidos constantes para todas as amostras, com o intuito de compararmos as alterações que poderiam ocorrer com as diferentes concentrações dos materiais sintetizados (ANDRÉ-FILHO et al., 2013; ARBAIN; OTHMAN; PALANIANDY, 2011; BID et al., 2001; LIU et al., 2015a; WANG; JIANG, 2007).



**Figura 9. Recipiente de moagem após 45 horas de síntese, e amostras do material após 45 horas de moagem e precursora respectivamente.**

Na Figura 9 podemos notar a diferença de volume entre o material precursor e após 45 horas de moagem. E também a alteração da cor característica da Goetita (amarelo/alaranjado) para a da Hematita (vermelho).

## **3.2 Técnicas de caracterização**

### **3.2.1 Difração de raios x**

Para investigar a evolução estrutural durante a MAE, os dados de difração de raios X das amostras, em seus diferentes intervalos de moagem, foram coletados em um difratômetro da marca PANalytical, modelo EMPYREAN, com potência no tubo de 40 kV x 30 mA, radiação de cobre  $K\alpha$  ( $\lambda_{K\alpha 1}=1.5405 \text{ \AA}$ ,  $\lambda_{K\alpha 2}=1.5444 \text{ \AA}$ ,  $I_{K\alpha 1}/I_{K\alpha 2} = 0.5$ ), intervalo entre  $15$  e  $130^\circ$  ( $2\theta$ ), varredura contínua, com passo de  $0.026^\circ$  ( $2\theta$ ), aproximadamente 29 s por passo e fenda de divergência = 0.76 mm.

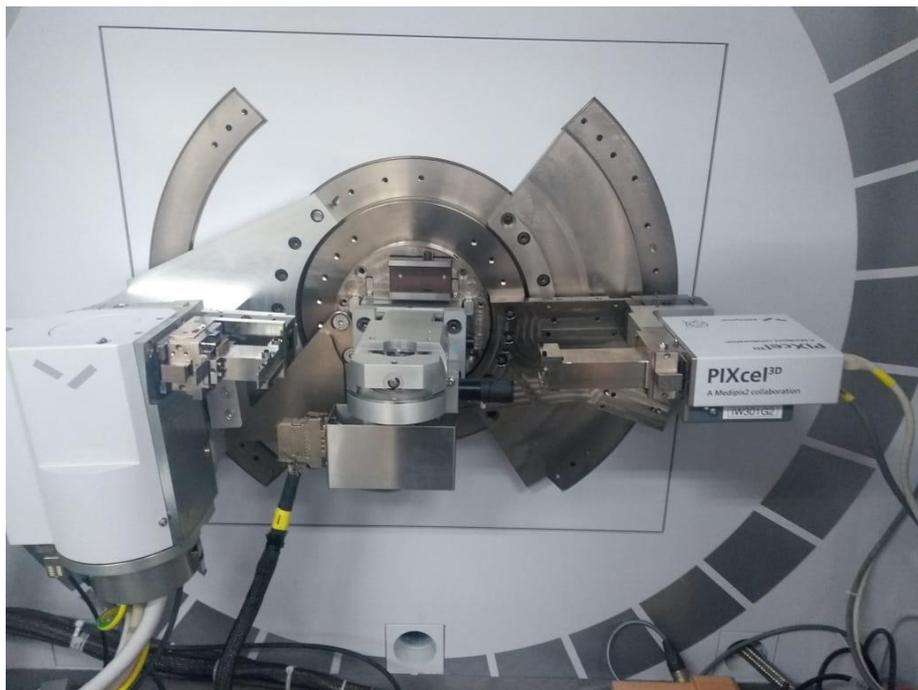


Figura 10. Difratorômetro da marca PANalytical, modelo EMPYREAN, localizado no Laboratório Interdisciplinar de Ciências Físicas (LICF) – UNILA.



Figura 11. Porta amostra do DRX preparado com pó de Goetita moída durante 45 horas.

### 3.2.2 Método de Rietveld

Para executar o método de Rietveld, o programa GSAS (*General Structure Analysis System*) foi usado (VON DREELE; LARSON, 2001), com a interface EXPGUI (TOBY, 2001). A função pseudo-Voigt de Thompson-Cox Hastings (FINGER, L. W.; COX, D. E.; JEPHCOAT, 1994) (Verifique o que colocou no 1.5.2?) foi usada para ajustar os perfis de pico. Para a microdeformação, foi utilizado o modelo de Peter Stephens (STEPHENS, 1999). Os valores obtidos

experimentalmente de nossas amostras foram comparados com o banco de dados COD: 1008768 para a Fe(OO)H, 9000139 para  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e 2300536 para Eu<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

### 3.2.3 Espectrofotometria de infravermelho por transformada de Fourier

As análises de espectrofotometria de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR, do inglês *Fourier Transform Infrared Spectroscopy*) dos pós foram realizadas operando um espectrofotômetro da marca Perkin Elmer, modelo Frontier. Os materiais para análise foram preparados em formas de pastilhas dispersas em KBr com grau espectroscópico. Os espectros foram coletados na faixa de 4000 a 400 cm<sup>-1</sup>, com resolução espectral de 4 cm<sup>-1</sup>. Foram analisadas as amostras de Goetita com 0, 15, 30 e 45 horas de moagem, e as amostras com 0, 5, 10 e 100% de Eu<sub>2</sub>O<sub>3</sub> com 45 horas de moagem.

### 3.2.4 Teoria de Adsorção Multimolecular

As isotermas de adsorção e dessorção foram obtidas utilizando o analisador de área superficial de adsorção e distribuição de tamanhos de poros por meio de adsorção-condensação de gás N<sub>2</sub> marca QUANTACHROME modelo NOVAtouch e então comparadas com as da Figura 12 para a classificação da resposta de adsorção/dessorção do material (SING, 1985). As amostras foram colocadas em células e submetidas previamente a degaseificação por 2 horas à 105°C. Posteriormente foram pesadas e então levadas ao equipamento para a obtenção da área superficial, isotermas de adsorção e dessorção. O método B.E.T. (BRUNAUER; EMMETT; TELLER, 1938) foi usado para o cálculo da área superficial, a distribuição dos poros (diâmetro e volume dos poros nas amostras) foi determinado pelo método B.J.H. (BARRETT; JOYNER; HALENDA, 1951). As amostras analisadas foram as de Goetita com 0, 5 e 10% de Eu<sub>2</sub>O<sub>3</sub> após 45 horas de moagem.

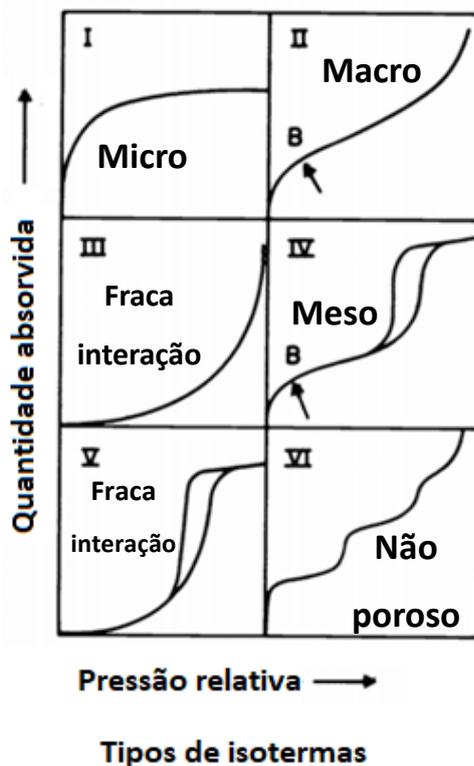


Figura 12. Classificação quanto a porosidade das isothermas de adsorção/dessorção.

Adaptada de: (SING, 1985)

### 3.2.5 Espectroscopia de fotoluminescência

As análises de fotoluminescência foram realizadas à temperatura ambiente operando um espectrofluorímetro da marca Fluorolog SPEX FL3-11, modelo Horiba com lâmpada de Xenon de 450 W de potência e o tubo fotomultiplicador Hamamatsu R928P como detector. O espectro de excitação foi coletado na região entre 250 a 500 nm fixando a emissão na transição  $f-f$  atribuída ao  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$  do íon  $\text{Eu}^{3+}$  posicionado em torno de 612 nm. A janela utilizada nesta parte experimental foi de 10 nm no monocromador de excitação e emissão. Os espectros de emissão foram coletados na faixa de 550 a 730 nm sob excitação a 250, 270, 352, 384 e 394 nm. As fendas de excitação e emissão usadas para obter os espectros de emissão foram ambas de 8 nm. As curvas de decaimento, à temperatura ambiente, do nível de energia excitada  ${}^5D_0$  de  $\text{Eu}^{3+}$  para obtenção dos valores do tempo de vida foram obtidas utilizando um fosforímetro. A emissão das amostras foi fixada em 612 nm e a excitação em 250, 270, 352, 384 e 394 nm na faixa de 0 a 8 ms. As janelas de

excitação e emissão utilizadas foram de 20 nm. Essas medidas foram feitas em cooperação com Grupo de Pesquisa em Química de Materiais (GPQM), Departamento de Ciências Naturais (DCNat), Universidade Federal de São João del Rei (UFSJ), em cooperação com Lorena Laize Santos Alves e com o Prof. Dr. Jefferson Luis Ferrari.

## 4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

### 4.1 FTIR

O espectro de FTIR para as amostras da Goetita moídas durante 0, 15, 30 e 45 horas são mostrados na Figura 13 (a). A banda em  $3400\text{ cm}^{-1}$  é atribuída à vibração H-O-H. Esta banda é típica de unidades hidroxilas não estequiométricas (excesso de água) na estrutura da Goetita, que geralmente são adsorvidas durante o processo de síntese, e/ou pela absorção de água pelas pastilhas de KBr utilizadas durante as análises (LEWIS; SCHWERTMANN, 1980; SCHULZE; SCHWERTMANN, 1987). A intensa faixa em  $3200\text{ cm}^{-1}$  é uma das mais importantes para se caracterizar a desidroxilação da Goetita (RUAN et al., 2002). Também são observadas duas bandas intensas de deformação de hidroxila em  $800\text{ cm}^{-1}$  e  $900\text{ cm}^{-1}$ . E duas faixas correspondente à água são observadas entre  $1600\text{ cm}^{-1}$  e  $1700\text{ cm}^{-1}$ , que são atribuídas as vibrações OH (LIU; CHEN, 2015; SUPATTARASAKDA; PETCHAROEN; PERMPOOL, 2013). Duas bandas intensas em  $450\text{ cm}^{-1}$  e  $550\text{ cm}^{-1}$  podem ser atribuídos as vibrações de ligação entre Fe-O, que são característicos da fase cristalina da Hematita (JING; WU, 2004; SANCHEZ et al., 2007; SERNA et al., 1982; SORESCU; XU; DIAMANDESCU, 2011). As alterações das bandas de FTIR são indícios da liberação das unidades de hidroxila associadas ao desenvolvimento da estrutura de Hematita.

A Figura 13 (b) apresenta os espectros de absorção de FTIR da amostra de  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  e das amostras de Goetita moídas durante 45 horas com diferentes concentrações de  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  (0, 5 e 10% wt). Porém devido o  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  ser um material higroscópico, obtivemos bandas referentes a molécula de água muito pronunciáveis, o que inviabilizou a identificação das bandas de  $\text{Eu}_2\text{O}_3$ .

Tabela 3. Número de onda dos grupos funcionais.

Número de onda ( $\text{cm}^{-1}$ )	Ligação
3400	O-H (estiramento)
3200	Fe(OO)H
1600	O-H (flexão)
900	-OH
800	-OH
550	$\text{Fe}_2\text{O}_3$

450	$\text{Fe}_2\text{O}_3$
-----	-------------------------

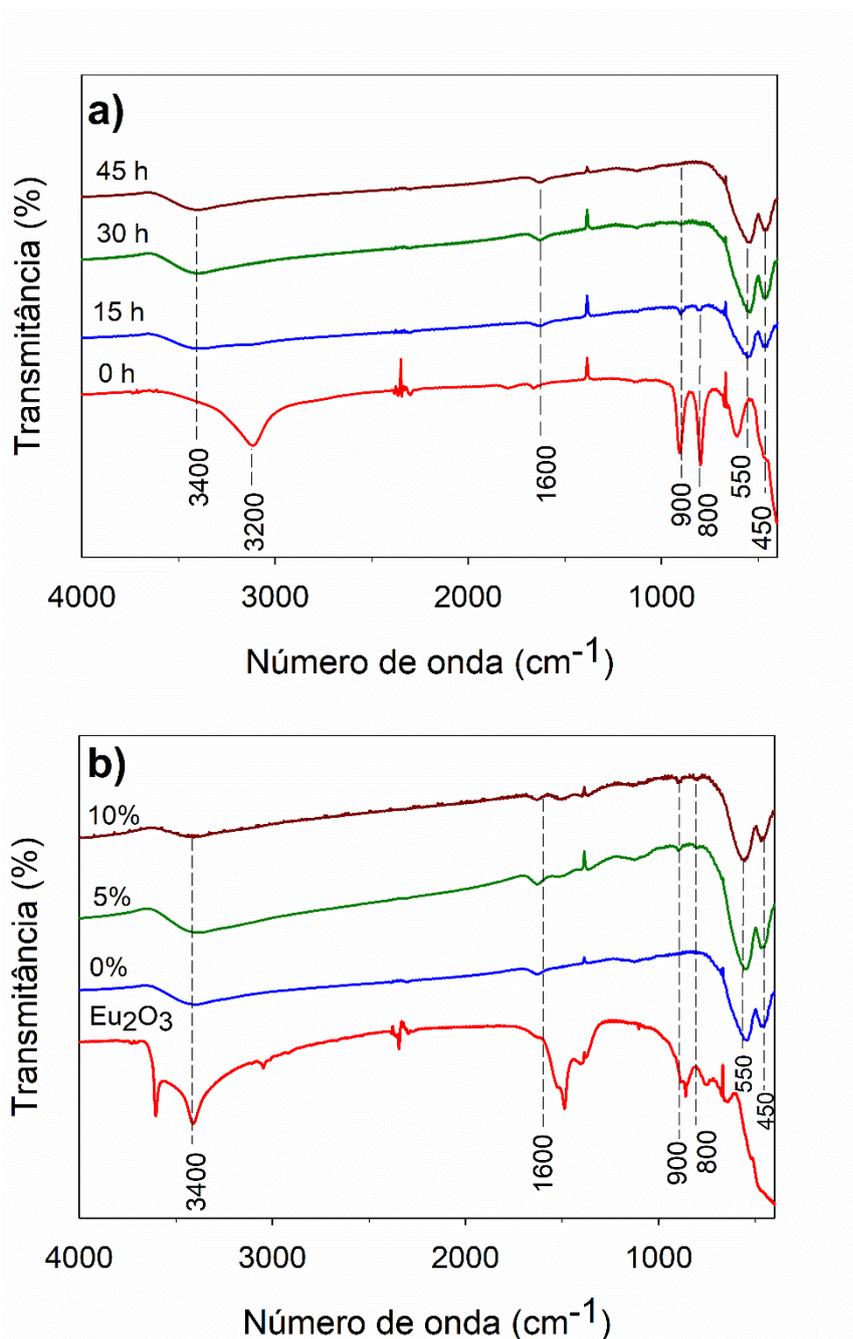


Figura 13. Espectros de absorção de FTIR das amostras (a) Goetita moída durante 0, 15, 30 e 45 horas, e (b)  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  e Goetita moída durante 45 horas com 0, 5 e 10 wt% de  $\text{Eu}_2\text{O}_3$ .

## 4.2 Difração de raios X

A Figura 15 mostra os difratogramas dos pós iniciais, que foram misturados mecanicamente em um almofariz de ágata (Figura 14). O padrão de difração das três amostras é consistente com a fase de Goethita  $\text{FeO}(\text{OH})$  (COD 1008768). Sendo

então o componente principal dos pós iniciais. Para a amostra com 10% de  $\text{Eu}_2\text{O}_3$ , nota-se um pico de difração em  $28^\circ$  ( $2\theta$ ) referente a fase  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  (COD 2300536). Algo que não é possível notar no difratograma da amostra com 5% de  $\text{Eu}_2\text{O}_3$ . O que indica que nossa amostra de  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  está abaixo do limite de detecção da condição experimental.



Figura 14. Pó inicial de Goetita misturado mecanicamente ao pó de óxido de európio ( $\text{Eu}_2\text{O}_3$ ).

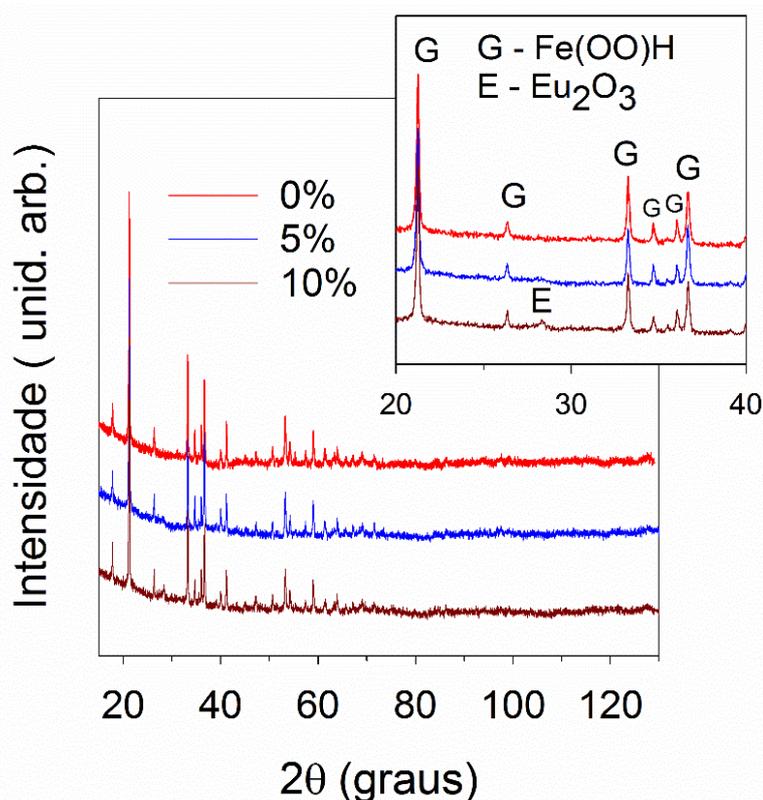


Figura 15. Difratogramas do material de partida das amostras de Goetita com diferentes concentrações de  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  (0, 5 e 10 wt%). O G representa a fase da Goetita e o E a fase do óxido de Európio.

Na Figura 16 (a) podemos notar os difratogramas dos mesmos pós após 15 horas de moagem. Podemos afirmar de forma qualitativa, que ocorre uma transição de fase, devido a diminuição da intensidade dos picos de difração da fase de Goetita, e o surgimento de picos de difração consistente com a fase romboédrica (grupo espacial  $R\bar{3}c$ ) (COD 9000139) da Hematita. Note que os difratogramas iniciais possuem uma radiação de fundo (linha de base do difratograma) mais linear quando comparada aos difratogramas após a moagem, o que pode indicar uma maior fração do volume cristalino. Ou seja, após a moagem há um indicativo na amorfização do material. Os picos de difração sofreram um alargamento, este fenômeno é um indicativo da diminuição do tamanho do cristalito e o aumento da microdeformação, oriundo do processo de moagem (SURYANARAYANA; NORTON, 1998). Para as duas amostras com a presença de  $\text{Eu}_2\text{O}_3$ , os picos correspondentes a fase da Hematita, são menores, indicando que a transição de fase ocorreu de forma mais lenta, ou seja, a presença do óxido de európio faz com que seja necessário um maior tempo de moagem para que a reação ocorra (WANG; Ã, 2007):

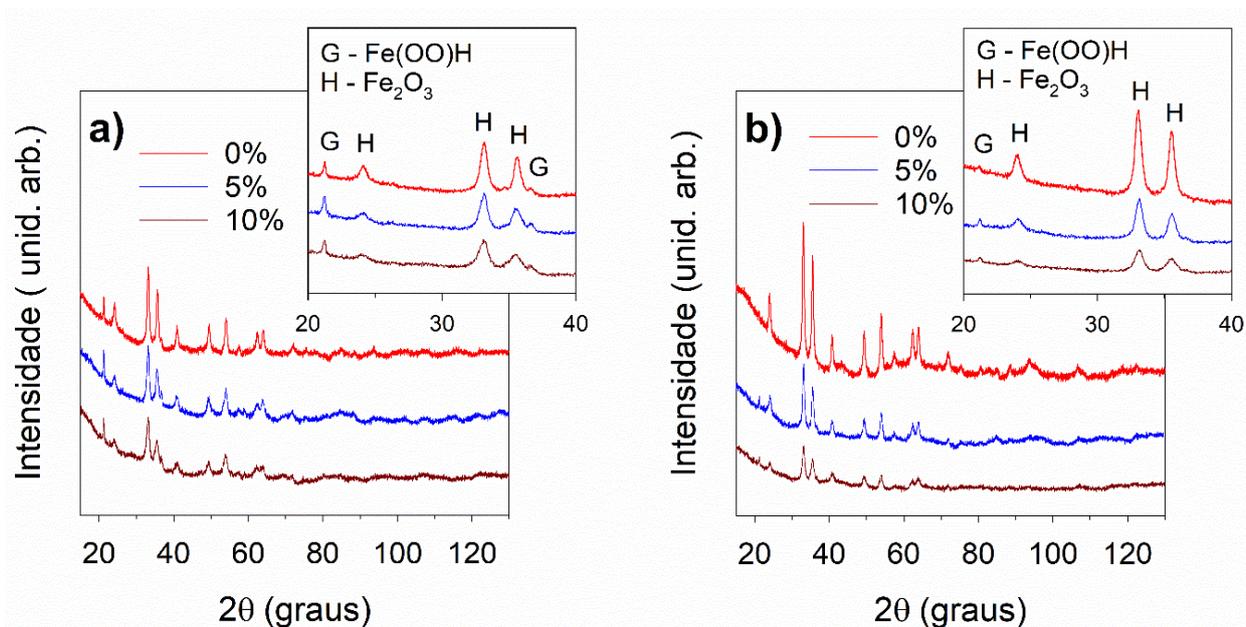
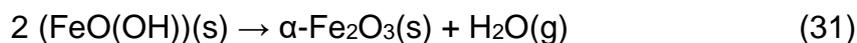


Figura 16. Difratogramas das amostras de Goetita com diferentes concentrações de  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  (0, 5 e 10 wt%) moídas durante (a) 15 e (b) 30 horas. O G representa a fase da Goetita e o H a fase da Hematita.

Com 30 horas de moagem (Figura 16-b) já podemos notar nos difratogramas um aumento dos picos referentes a fase Hematita e a diminuição dos picos referentes a Goetita, devido a isso podemos dizer que houve transição de fase. Para a amostra sem óxido de európio os picos de maior intensidade da Goetita praticamente desapareceram, enquanto que para as amostras com óxido de európio é possível notá-los (as análises quantitativas são apresentadas na seção 4.3 de refinamento de estrutura cristalina pelo método de Rietveld). Observe que as linhas das radiações de fundo ficam mais irregulares com o aumento do tempo do processo de moagem, indicando, um aumento da porcentagem de amorfo presente nas amostras (GÓES, 2006).

Na Figura 17, os difratogramas após 45 horas de moagem, apresentam similaridades, em especial ao desaparecimento da fase da Goetita. Durante todo o processo de moagem notamos que não ocorreu a formação de nenhuma fase secundária, tanto para a amostra de Hematita, quanto para as amostras que foram adicionados óxido de európio.

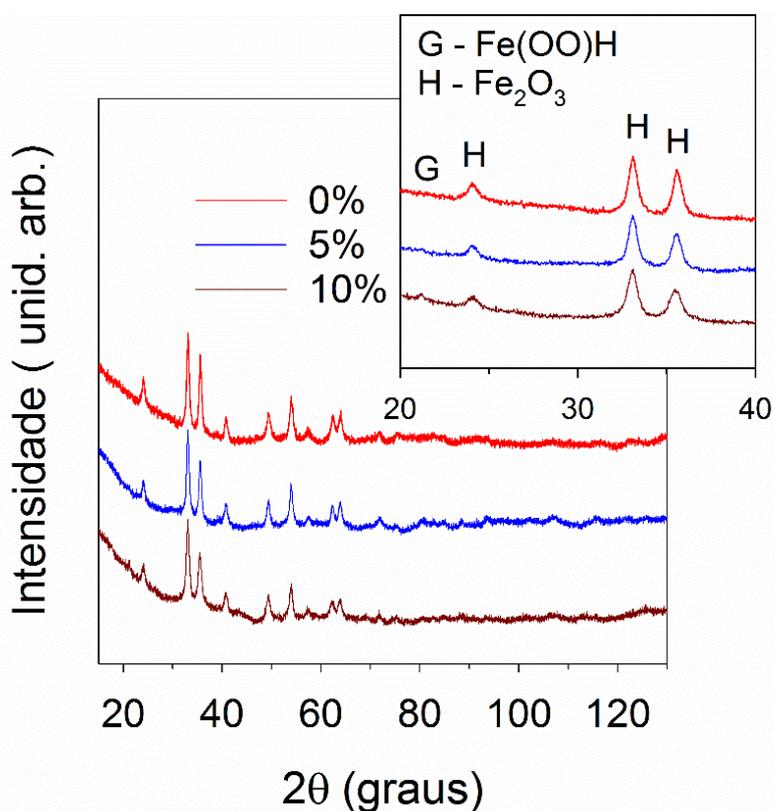


Figura 17. Difratogramas das amostras de Goetita com diferentes concentrações de Eu<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (0, 5 e 10 wt%) moídas durante 45 horas. G representa a fase da Goetita e H a fase da Hematita.

Vale ressaltar que as análises acima são fundamentadas apenas na interpretação das intensidades relativas, largura e posição dos picos dos difratogramas.

### 4.3 Refinamento da estrutura cristalina

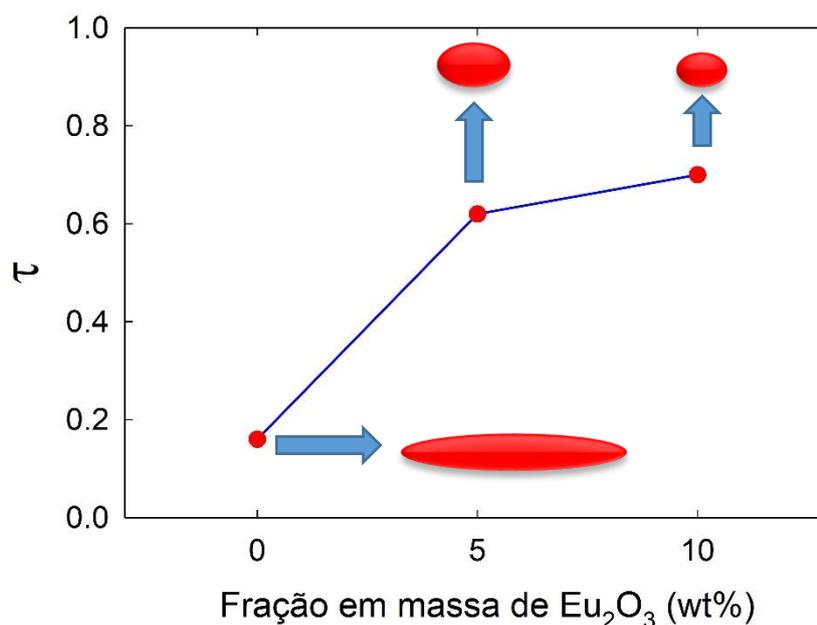
A aplicação do método de Rietveld, foi utilizada com o objetivo de quantificar a transição de fases tendo como variável o tempo, e as alterações microestruturais causadas pelo processo de moagem e pela adição de diferentes concentrações de óxido de európio. Durante os refinamentos, os parâmetros instrumentais foram determinados usando um padrão de Si, e depois fixados durante o refinamento de todas as amostras. Os seguintes parâmetros iniciais foram refinados: coordenadas atômicas, cela unitária, fator de escala, deslocamento da amostra e o perfil. A microdeformação, tamanho e forma do cristalito, parâmetros de cela unitária, volume ( $\text{\AA}^3$ ), densidade, e índice de qualidade dos refinamentos de Rietveld, para as amostras de Goetita com diferentes concentrações de  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  (0, 5 e 10%) moídas durante 45 horas estão listadas na Tabela 4.

**Tabela 4. Microdeformação, tamanho e forma do cristalito, parâmetros de cela unitária, volume ( $\text{\AA}^3$ ), densidade e índice de qualidade obtidos pelo refinamento de Rietveld para as amostras de Goetita com diferentes concentrações de  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  (0, 5 e 10%) moídas durante 45 horas.**

Parâmetros		Amostras (45 h de moagem)		
		0%	5%	10%
Microdeformação ( $\epsilon_{hkl}$ )	$\epsilon_{100}$ (%)	2,13	0,797	0,832
	$\epsilon_{110}$ (%)	1,07	0,266	0,416
	$\epsilon_{003}$ (%)	0,78	0	0
Tamanho do cristalito	$\langle t_{\parallel} \rangle$ (nm)	19,02	23,76	18,48
	$\langle t_{\perp} \rangle$ (nm)	117,2	38,35	26,34
Forma do cristalito $\langle t_{\parallel} \rangle / \langle t_{\perp} \rangle$	$\tau$	0,16	0,62	0,70
Parâmetros atômicos	a=b ( $\text{\AA}$ )	5,03752	5,0422	5,04786
	c ( $\text{\AA}$ )	13,7771	13,768	13,7698
	c/a	2,7349	2,7306	2,7278
Volume da cela unitária	V ( $\text{\AA}^3$ )	302,777	303,10	303,860
Densidade	$\text{g.cm}^{-3}$	5,255	4,233	4,233
Índices de qualidade	$R_{wp}$ (%)	1.26	1,36	1,27
	$R_F^2$ (%)	11.95	17.53	10.89
	$R_B$ (%)	8.94	10,92	9,45
	$\chi^2$	1,348	1,418	1,220

A presença do óxido de európio durante a síntese da Hematita faz com que a microdeformação da rede cristalina seja mais isotrópica. Porém quando comparadas individualmente, os valores da microdeformação são maiores para os planos  $\epsilon_{(100)}$  do que para  $\epsilon_{(111)}$  e  $\epsilon_{(003)}$ , o que indica uma microdeformação anisotrópica para todas as amostras.

A Figura 18 demonstra a anisotropia no eixo (001) ( $\tau = \langle t_{//} \rangle / \langle t_{\perp} \rangle$ ) das três amostras com 45 horas de moagem. A anisotropia está relacionada com a forma geométrica dos cristalitos, ou seja, quanto maior a diferença entre o comprimento do cristalito na direção paralela e perpendicular ao eixo anisotrópico, maior será a anisotropia do cristalito. Quanto mais próximo de um (1) o valor de  $\tau = \langle t_{//} \rangle / \langle t_{\perp} \rangle$ , mais isotrópico será o cristalito. Ao analisarmos essa variação, notamos que além de uma maior isotropia na microdeformação, a adição do óxido de európio na síntese, também resulta em cristalitos mais isotrópico, quando comparado a amostra sem óxido de európio. A discrepância entres os valores do tamanho do cristalito em direções perpendiculares ( $\langle t_{//} \rangle = 19,02 < \langle t_{\perp} \rangle = 117,2$ ) indicam um cristal em formato de agulha na direção perpendicular ao eixo (001), enquanto que para as amostras com óxido de európio, demonstraram que quanto maior a concentração maior a simetria dos cristalitos ( $23,75 \leq \langle t_{//} \rangle \leq 38,35$ ) e ( $18,48 \leq \langle t_{\perp} \rangle \leq 26,48$ ) para as amostras com 5 e 10% de  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  respectivamente.



**Figura 18. Variação da anisotropia para as amostras moídas durante 45 horas.**

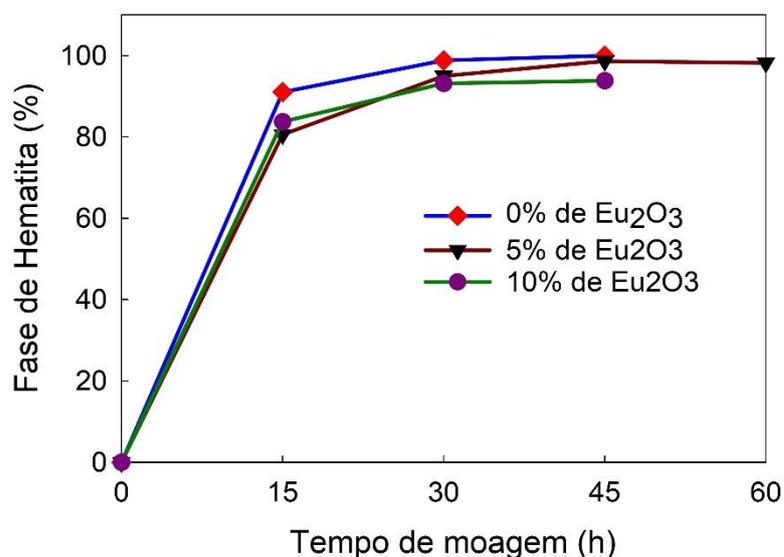
As alterações em ambos os parâmetros da rede  $a$  e  $c$  da fase de Hematita podem ser relacionados com a substituição dos íons  $\text{Fe}^{3+}$  por  $\text{Eu}^{3+}$  na rede cristalina, o que causou uma expansão na cela unitária (SORESCU; XU; DIAMANDESCU, 2011). Esta distorção da rede anisotrópica está correlacionada tanto à diminuição do tamanho do grão quanto ao incremento da desordem estrutural (LEMINE et al., 2010).

A quantificação da transição de fases está listada na Tabela 5. Podemos observar que à medida que o óxido de európio é adicionado à composição, ocorre um desfavorecimento da reação originada pela moagem de alta energia, ou seja, a presença do óxido de európio, faz com que seja necessário um maior tempo de moagem para que a reação da equação (31) ocorra. Para a amostra com 10% de  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  ocorre uma certa estabilização das reações com 30 horas de moagem, ou seja, a fração de massa da fase de Hematita se estabiliza em torno de ~93 wt%, e o restante de Goetita (~7 wt%). Para a síntese da amostra com somente Hematita, conseguimos que a transição de fase chegasse aos 100 % com 45 horas de moagem. Ao notarmos a estabilização para a amostra com 10 %, resolvemos sintetizar uma nova amostra, com 5% de óxido de európio, e realizar a moagem durante 60 horas, com o objetivo de alcançarmos um sistema monofásico de Hematita. Ao analisarmos os dados de difração e aplicarmos o método de Rietveld,

notamos que mesmo após 15 horas de moagem, ou seja 60 horas no total, não houve a evolução da transição de fase da Goetita para Hematita, o sistema de reações se estabilizou em 98 wt% para fase de Hematita.

**Tabela 5. Quantificação da fração de massa da fase de Hematita durante diferentes tempos (0, 15, 30, 45 e 60h) de moagem de alta energia.**

Tempo (h)	Amostra ( $\alpha$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> wt%)		
	0%	5%	10%
0	0	0	0
15	91,02	80,60	83,73
30	98,82	94,98	93,18
45	100	98,65	93,82
60	-	98,20	-



**Figura 19. Quantificação da fração de massa da fase de Hematita durante diferentes tempos (0, 15, 30, 45 e 60h) de moagem de alta energia.**

Os gráficos dos resultados finais do refinamento de Rietveld para as amostras moídas durante 45 horas de (a) Goetita, (b) Goetita com 5% wt de Eu<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e (c) Goetita com 10% wt de Eu<sub>2</sub>O<sub>3</sub> são mostrados na Figura 20. Os círculos em preto são os dados experimentais, a linha sólida em vermelho é o perfil simulado, as pequenas linhas verticais em verde são as posições dos picos de Bragg e a linha sólida azul é a curva residual entre o experimental e o calculado.

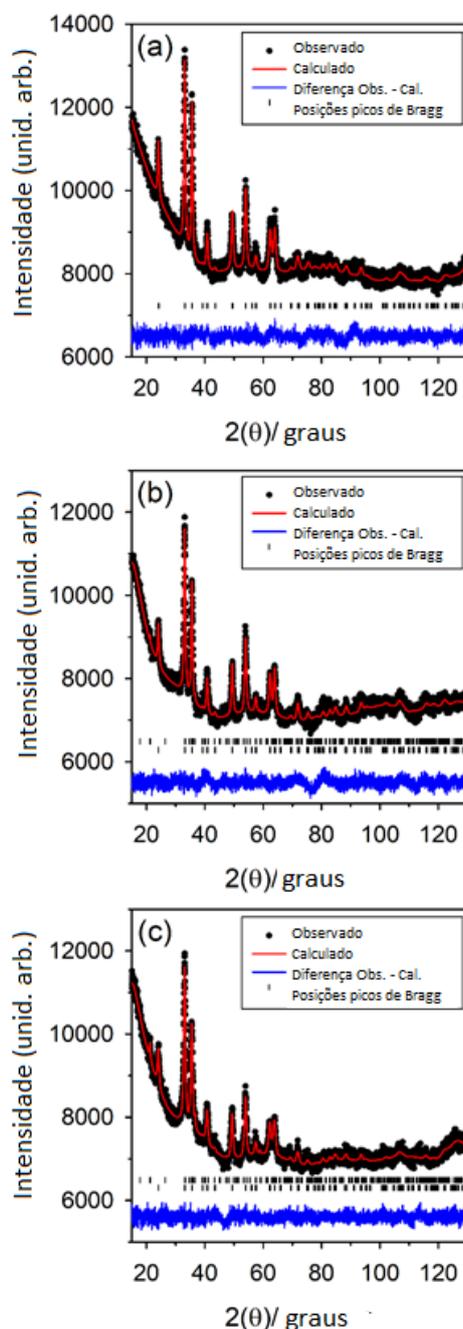
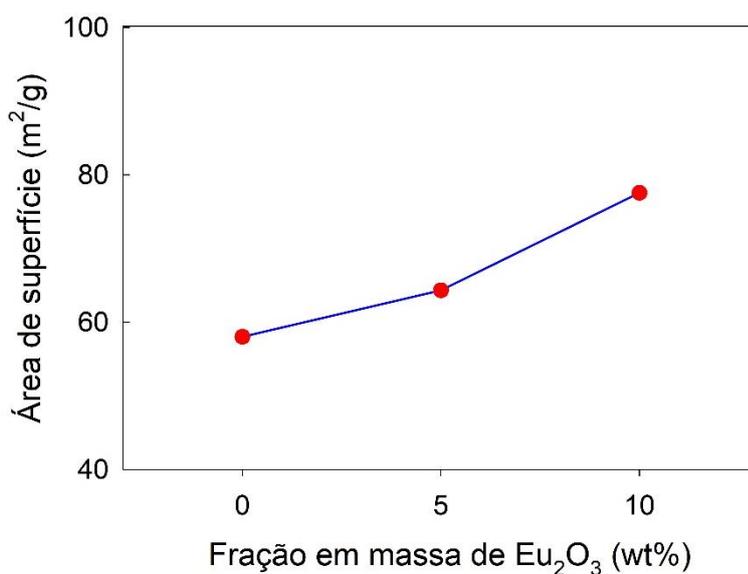


Figura 20. Gráficos finais dos refinamentos de Rietveld para as amostras moídas durante 45 horas: (a) Goetita, (b) Goetita 5% wt de  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  e (c) Goetita 10% wt de  $\text{Eu}_2\text{O}_3$ .

#### 4.4 Teoria de Adsorção Multimolecular

Na Figura 22 (a-c) podemos ver as isotermas de adsorção-dessorção de  $\text{N}_2$  das amostras moídas durante 45 horas com 0, 5 e 10% de  $\text{Eu}_2\text{O}_3$ , respectivamente. Comparando com a literatura podemos dizer que são isotermas do tipo IV, características de adsorbentes mesoporosos. O *loop* de histerese representa o preenchimento completo dos mesoporos, quanto menor sua inclinação mais

homogênea é a distribuição de tamanho de poros (SING, 1985). O *loop* exibido pela Figura 22 (c) é característico de poros em forma de fenda, não exibem qualquer adsorção limitante em altas pressões relativas. O que evidência que os adsorventes não possuem estruturas mesoporosas bem definidas, portanto, não é aconselhável tentar obter a distribuição de tamanho de poros ou de volume total de poros a partir dessa isoterma (LEINEWEBER, 2011). As áreas de superfície medida pelo método B.E.T. para as amostras com 0, 5 e 10% de  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  são demonstra na Tabela 6 e Figura 21. Resultado que demonstra um aumento da área superficial e da estrutura mesoporosa devido a isenção dos íons ( $\text{Eu}^{3+}$ ). Esse aumento da porosidade de superfície da Hematita, fornece locais de reação mais ativos que facilitam a separação de pares de elétrons-buracos durante a reação fotoquímica, propriedade com potencial para aplicações em fotocatalise (LIU et al., 2015b).



**Figura 21. Variação da área superficial em relação a fração de massa de  $\text{Eu}_2\text{O}_3$**

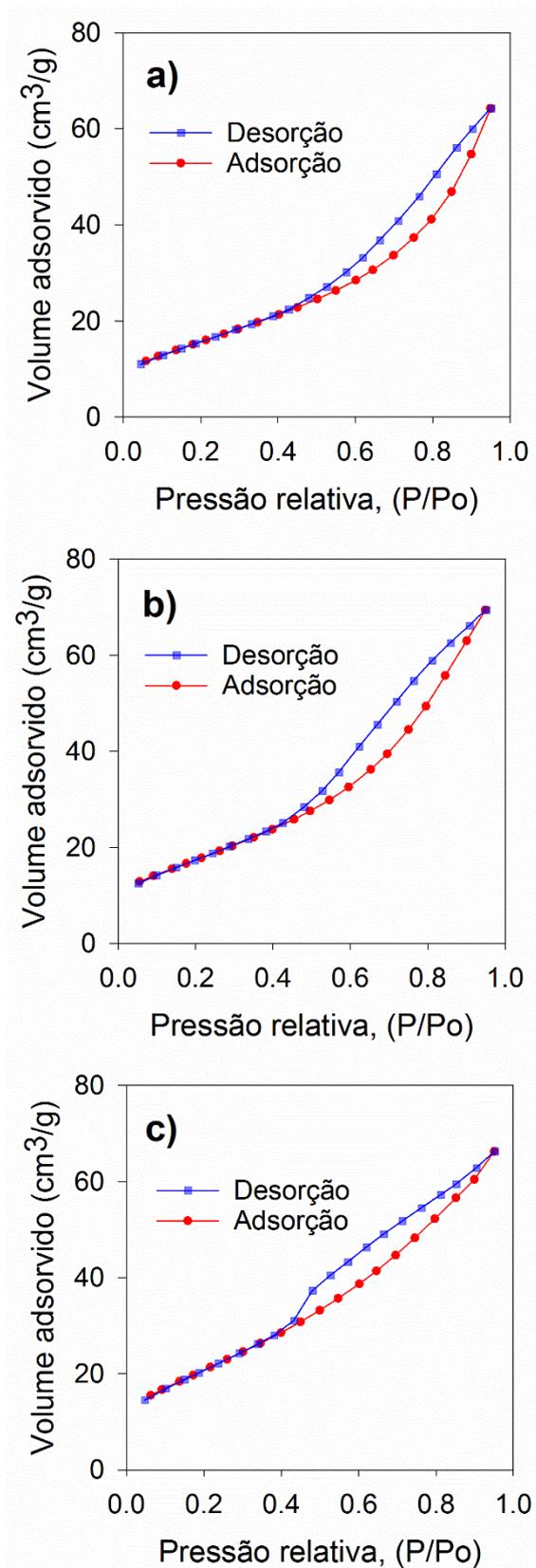


Figura 22. Isothermas de adsorção-desorção de N<sub>2</sub> para as amostras moídas durante 45 horas da (a) Goetita, (b) Goetita 5% wt de Eu<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e (c) Goetita 10% wt de Eu<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Tabela 6. Variação da área superficial em relação a fração em massa de  $\text{Eu}_2\text{O}_3$ 

Amostra	0%	5%	10%
$\text{m}^2/\text{g}$	58,006	64,321	77,573

## 4.5 Espectroscopia de fotoluminescência

Os materiais obtidos foram submetidos à análise de espectroscopia de fotoluminescência. A Figura 23 mostra o espectro de excitação das amostras contendo 5 e 10 wt% de  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  com emissão fixa em 612 nm.

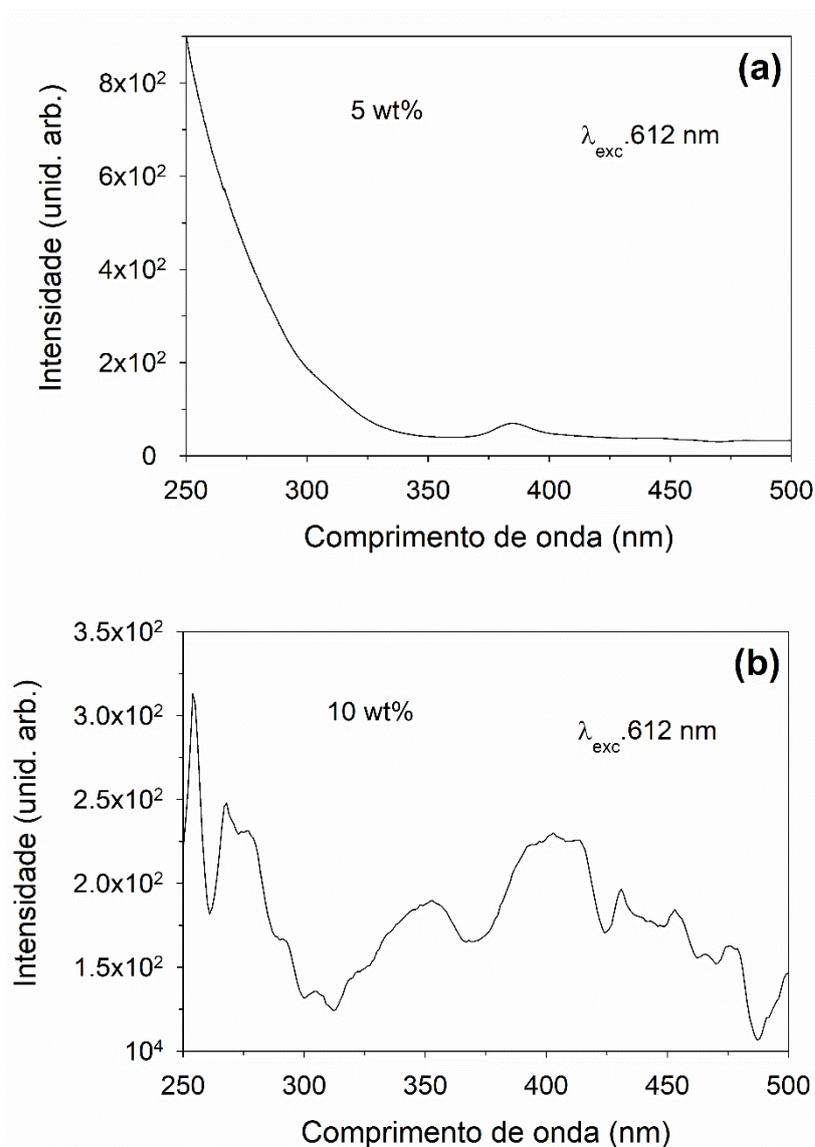


Figura 23. Espectros de excitação obtidos à temperatura ambiente de Hematita dopada com  $\text{Eu}^{3+}$  com (a) 5 (b) 10 wt% com emissão fixa em 612 nm.

Em ambos os espectros de excitação observa-se o perfil das bandas atribuídas aos comprimentos de onda em que pode ser utilizado para verificar a emissão das amostras obtidas. O espectro de emissão das amostras excitadas em diferentes comprimentos de onda é observado nas Figura 24 e Figura 25.

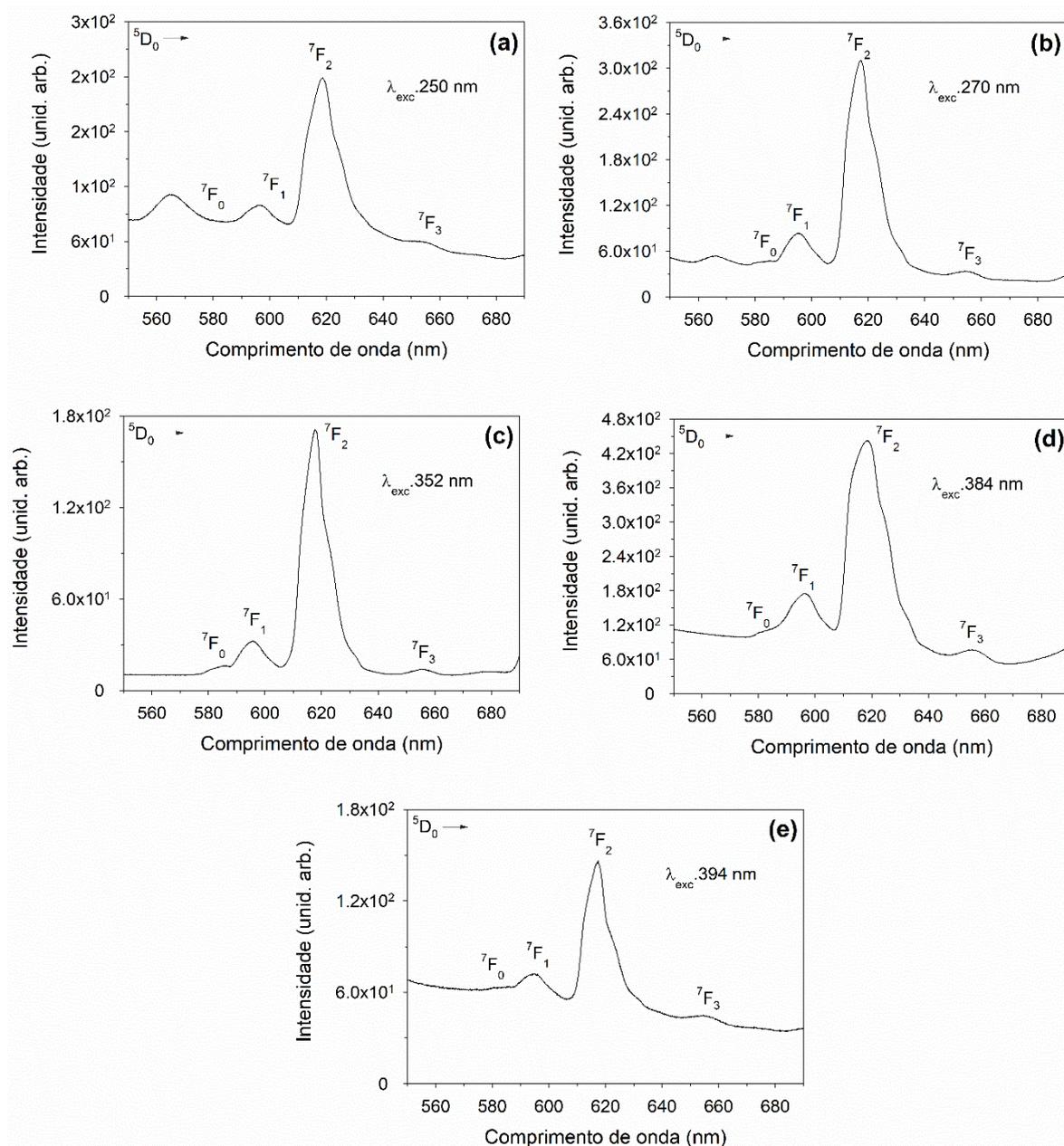
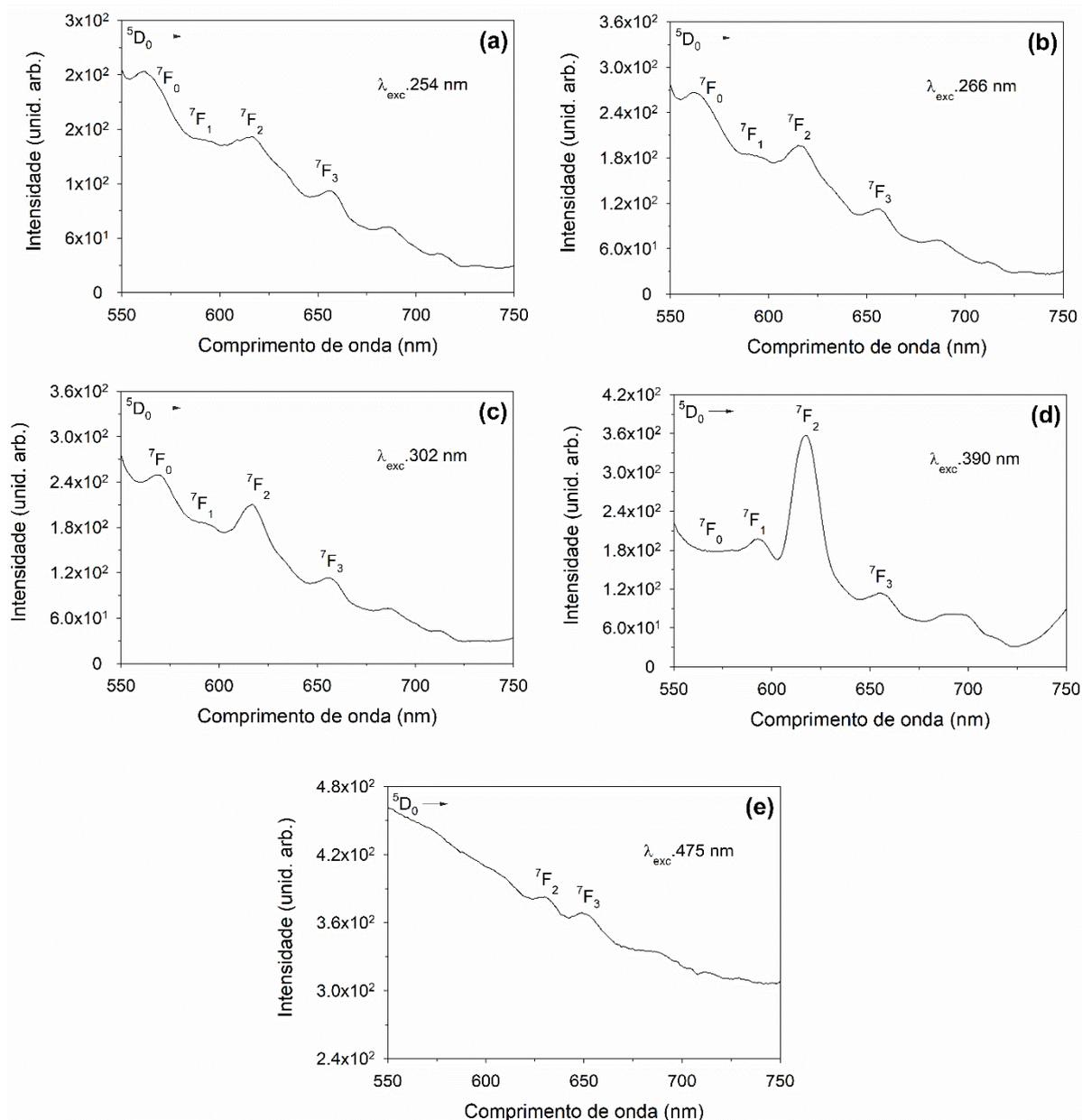


Figura 24. Espectros de emissão obtidos à temperatura ambiente de Hematita dopada com  $\text{Eu}^{3+}$  com 5 wt% sob excitação a: (A) 250, (B) 270, (C) 352, (D) 384 e (E) 394 nm.



**Figura 25. Espectros de emissão obtidos à temperatura ambiente de Hematita dopada com  $\text{Eu}^{3+}$  com 10 wt% sob excitação em: (A) 254, (B) 266, (C) 302, (D) 390 e (E) 475 nm**

Na Figura 24 observa-se o perfil dos espectros de emissão das amostras contendo 5 wt% de  $\text{Eu}_2\text{O}_3$ . Bandas atribuídas ao  $^5D_0 \rightarrow ^7F_J$  com  $J = 0, 1, 2$  e  $3$  são claramente observadas. O aparecimento destas bandas largas está relacionado com a localização do  $\text{Eu}^{3+}$  em diferentes sítios de simetria, o que pode estar relacionado com a presença de mistura de fase nos materiais. As diferentes posições do  $\text{Eu}^{3+}$  são adequadas para promover uma emissão intensa na faixa visível. Em comparação com os espectros de emissão apresentados na Figura 25, correspondentes às amostras contendo 10 wt% de  $\text{Eu}_2\text{O}_3$ , estas amostras com maior

concentração de  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  não contribuem para a emissão intensa na região visível atribuída ao  $\text{Eu}^{3+}$ . A baixa ou ausência das bandas de emissão atribuídas às amostras com maior concentração de  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  pode ser atribuída ao processo de relaxação cruzada entre os íons. Normalmente, esses efeitos aparecem em amostras com altas concentrações de terras raras, nas quais a curta distância entre os íons devido ao aumento da concentração provocando a têmpera luminescente, favorecendo o fenômeno chamado de *quenching*, ou supressão da luminescência devido ao processo de relaxação cruzada.

A Figura 26 mostra as curvas de decaimento atribuídas ao nível de energia  $^5\text{D}_0$  dos íons  $\text{Eu}^{3+}$  das amostras contendo 5 wt% de  $\text{Eu}_2\text{O}_3$ . As curvas foram ajustadas de acordo com o decaimento de segunda ordem, obtendo-se 2 valores de vida diferentes, sendo um curto e outro mais longo. Estes efeitos observados indicam que os íons  $\text{Eu}^{3+d}$  estão posicionados em pelo menos 2 sítios de simetria, o que está corroborado com a presença de bandas alargadas nos espectros de emissão. Neste caso, os valores do tempo de vida estão em uma ordem de ms em que sua aplicação específica precisa ser mais avaliada. No entanto, possui uma interessante potencialidade em sistemas de conversão de energia (por exemplo, em células solares). Outro ponto que precisa ser levado em conta é a desordem na estrutura cristalina da Hematita provocada pela adição do íon  $\text{Eu}^{3+}$ , no qual pode-se criar muitos locais de simetria contribuindo para a obtenção desses diferentes valores da vida.

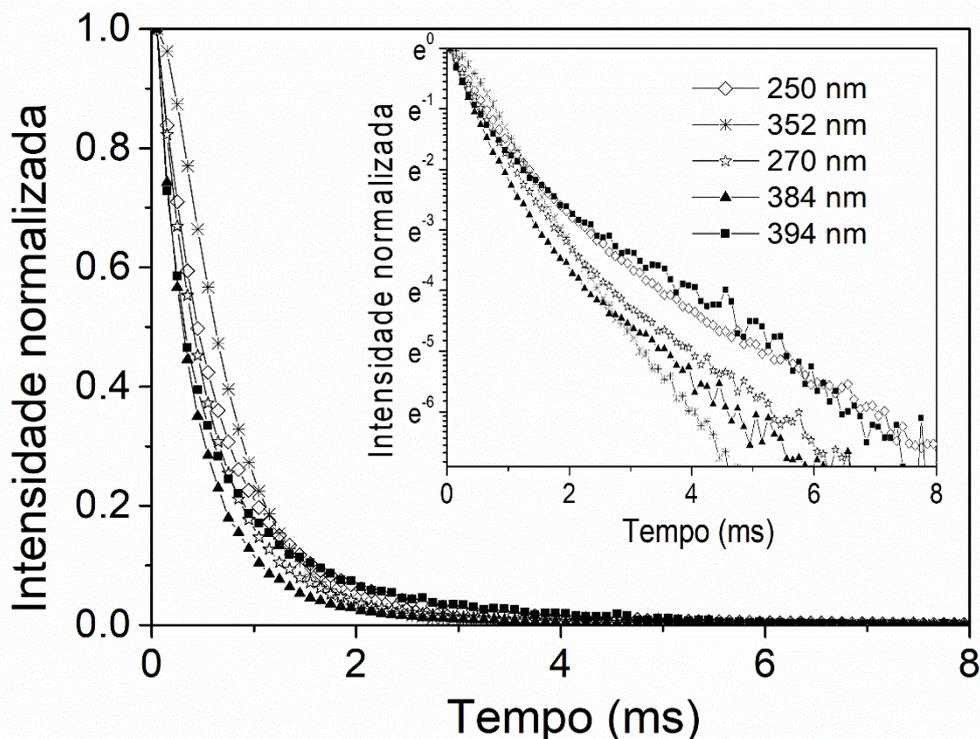


Figura 26. Curvas de decaimento obtidas à temperatura ambiente da Hematita dopada com 5 wt%  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  com emissão fixa a 612 nm e excitação fixada em 250, 352, 270, 384 e 394 nm

Paralelamente, não foi possível obter a análise ao longo da vida para amostras contendo 10 wt% de  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  devido à ausência das bandas de emissão para o  $\text{Eu}^{3+}$ . Embora o espectro de emissão apresentado na Figura 25 (d) apresente uma banda atribuída ao  $\text{Eu}^{3+}$  com máximo a 612 nm, o tempo de vida é muito curto, sendo impossível obter as curvas de decaimento no equipamento devido à maior concentração de  $\text{Eu}^{3+}$  (Tabela 7).

Tabela 7. Valores do tempo de vida das amostras com 5 de  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  com emissão fixada em 612 nm.

$\lambda_{\text{exc.}}$	$I_1$	$I_2$
250	0,48	1,48
270	0,46	1,61
352	0,82	----
384	0,25	0,70
394	0,23	1,09

## 5 CONCLUSÕES

Obtivemos com sucesso a síntese da Hematita ( $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ), por meio de síntese mecânica através da desidroxilação da Goetita ( $\text{FeO}(\text{OH})$ ) sem e com diferentes concentrações de íons  $\text{Eu}^{3+}$ , por uma rota simples e de baixo custo. A análise dos dados obtidos por DRX seguido dos refinamentos de Rietveld mostraram que a MAE aumentou a desordem estrutural e causou a diminuição dos cristalitos.

A inserção dos íons de  $\text{Eu}^{3+}$  na estrutura cristalina da Hematita causaram alterações nos parâmetros atômicos, ocasionando um aumento no volume da cela unitária e os cristalitos se tornaram mais isotrópicos. Notamos também pelo teste B.E.T. um aumento da área superficial e da estrutura mesoporosa.

Os tempos de vida na ordem de ms foram observados e a têmpera fotoluminescente indicou que a concentração de 10 wt% de  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  não é adequada para obter propriedades fotoluminescentes intensas. O perfil das bandas largas do material contendo 5 wt% de  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  apresenta potencialidade para aplicação em sistema de conversão de energia, pois diferentes comprimentos de onda podem ser emitidos sob excitação na região ultravioleta.

Em resumo, a rota de síntese relatada aqui contribuiu para obtenção de material fotoluminescente baseado em  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  dopado com  $\text{Eu}^{+3}$  (5 wt% de  $\text{Eu}_2\text{O}_3$ ) com potencial para aplicações em muitos setores tecnológicos como conversores de energia.

## 6 SUGESTÕES PARA TRABALHOS

O trabalho desenvolvido abre novas perspectivas de estudos atrelados, principalmente, a possibilidade de aperfeiçoar a síntese com o objetivo de se obter um material monofásico dopado com íons de Európio, com o controle entre concentração/tempo de moagem. A realização de uma análise morfológica através da microscopia eletrônica de varredura. E, a partir dos pós obtidos, o preparo de filmes com o intuito de analisar as suas respostas eletroquímicas, visando a aplicabilidade como por exemplo na fotoclivagem da água.

Complementação da análise microestrutural através do refinamento das ocupações, assim identificar a posição em que os íons de Európio se encontram na rede da Hematita.

## 7 REFERÊNCIAS

ABDELLAHI, M.; BAHMANPOUR, M. A Novel Technology for Minimizing the Synthesis Time of Nanostructured Powders in Planetary Mills. v. 17, n. 3, p. 781–791, 2014.

AGUILAR, C. et al. Thermodynamic analysis of the change of solid solubility in a binary system processed by mechanical alloying. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 471, n. 1–2, p. 336–340, 2009.

ALMARASY, A. A.; AZIM, S. A.; EBEID, E.-Z. M. The application of hematite ( $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) nanoparticles in coagulation and flocculation processes of River Nile Rosetta branch surface water. **SN Applied Sciences**, v. 1, n. 1, p. 6, 2019.

ANANTHARAMAN, T. R.; SURYANARAYANA, C. Rapidly solidified metals: a technological overview. **Key Eng. Mater.**, v. 17, p. 1–260, 1987.

ANDRÉ-FILHO, J. et al. Size dependence of the magnetic and hyperfine properties of nanostructured hematite ( $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) powders prepared by the ball milling technique. In: **LACAME 2012**. [s.l.] Springer, 2013. p. 183–190.

ARBAIN, R.; OTHMAN, M.; PALANIANDY, S. Preparation of iron oxide nanoparticles by mechanical milling. **Minerals Engineering**, v. 24, n. 1, p. 1–9, 2011.

AUZEL, F.; PECILE, D. Absolute efficiency for IR to blue conversion materials and theoretical prediction for optimized matrices. **Journal of Luminescence**, v. 11, n. 5–6, p. 321–330, 1976.

BAGHERI, S. et al. Generation of Hematite Nanoparticles via Sol-Gel Method. **Research Journal of Chemical Sciences**, v. 3, n. 7, p. 62–68, 2013.

BARRETT, E. P.; JOYNER, L. G.; HALENDA, P. P. The determination of pore volume and area distributions in porous substances. I. Computations from nitrogen isotherms. **Journal of the American Chemical society**, v. 73, n. 1, p. 373–380, 1951.

BHATTACHARYA, P. et al. Nanocrystalline TiAl powders synthesized by high-energy ball milling: effects of milling parameters on yield and contamination. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 368, n. 1–2, p. 187–196, 2004.

BID, S. et al. Nanophase iron oxides by ball-mill grinding and their Mössbauer characterization. **Journal of alloys and compounds**, v. 326, n. 1–2, p. 292–297, 2001.

BIZARRI, G.; MOINE, B. On the role of traps in the BaMgAl<sub>10</sub>O<sub>17</sub>: Eu<sup>2+</sup> fluorescence mechanisms. **Journal of luminescence**, v. 115, n. 1–2, p. 53–61, 2005.

BLASSE, G.; GRABMAIER, B. C. How Does a Luminescent Material Absorb Its Excitation Energy? In: **Luminescent materials**. [s.l.] Springer, 1994. p. 10–32.

BOULOS, M. I. Thermal plasma processing. **IEEE transactions on Plasma Science**, v. 19, n. 6, p. 1078–1089, 1991.

BREZESINSKI, K. et al. Ordered Mesoporous  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Hematite) thin-film electrodes for application in high rate rechargeable lithium batteries. **Small**, v. 7, n. 3, p. 407–414, 2011.

BRUNAUER, S.; EMMETT, P. H.; TELLER, E. Adsorption of Gases in Multimolecular Layers. **Journal of the American Chemical Society**, v. 60, n. 2, p. 309–319, 1938.

BÜNZLI, J.-C. G. et al. New opportunities for lanthanide luminescence. **Journal of rare earths**, v. 25, n. 3, p. 257–274, 2007.

CAMPOS, C. E. M. DE; OTHERS. Estudo de propriedades físicas de nanomateriais produzidos por síntese mecânica. 2005.

CHAKRABARTI, R. et al. Emission analysis of Eu<sup>3+</sup>: CaO--La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>--B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> glass. **Journal of non-crystalline solids**, v. 353, n. 13–15, p. 1422–1426, 2007.

CHEN, G.-H.; SURYANARAYANA, C.; FROES, F. H. S. Structure of mechanically alloyed Ti-Al-Nb powders. **Metallurgical and Materials Transactions A**, v. 26, n. 6, p. 1379–1387, 1995.

CHOPPIN, G. R.; BÜNZLI, J. C. G. Lanthanide Probes in Life, Chemical and Earth Sciences. **CG Bunzli GR Choppin Elsevier Amsterdam**, 1989.

CINTHO, O. M.; FAVILLA, E. A. P.; CAPOCCHI, J. D. T. Mechanical--thermal synthesis of chromium carbides. **Journal of alloys and compounds**, v. 439, n. 1–2, p. 189–195, 2007.

CORNEL, R. M.; SCHWERTMANN, U. **The iron oxides. Structure, properties, reactions and uses**VCH: Weinheim, Germany, , 1996.

COURTNEY, T. H. Process modeling of mechanical alloying (overview). **Materials Transactions, JIM**, v. 36, n. 2, p. 110–122, 1995.

D'ANGELO, L.; GONZÁLEZ, G.; OCHOA, J. Phase transformations study on Ni<sub>75</sub>Al<sub>25</sub> and Ni<sub>50</sub>Al<sub>50</sub> during mechanical alloying and sintering. **Journal of alloys and compounds**, v. 434, p. 348–353, 2007.

DAVIS, R. M.; MCDERMOTT, B.; KOCH, C. C. Mechanical alloying of brittle materials. **Metallurgical Transactions A**, v. 19, n. 12, p. 2867–2874, 1988.

DE CARVALHO, J. F. et al. Synthesis of magnetite nanoparticles by high energy ball milling. **Applied Surface Science**, v. 275, p. 84–87, 2013.

DE SOUSA GÓES, M. et al. Rietveld analysis of mechanically activated BaCO<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub> system. **Powder Diffraction**, v. 23, n. S1, p. S13--S17, 2008.

DEMKO, M. T. et al. Mechanical homogenization of antimony, iron oxide, and

carbon black composites for use in lithium ion batteries. **Materials Chemistry and Physics**, v. 224, n. October 2018, p. 376–383, 2019.

DONEGA, C. D. M.; MEIJERINK, A.; BLASSE, G. Non-radiative relaxation processes of the Pr<sup>3+</sup> ion in solids. **Journal of Physics and Chemistry of Solids**, v. 56, n. 5, p. 673–685, 1995.

EMIN, S. et al. Photoelectrochemical water splitting with porous  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> thin films prepared from Fe/Fe-oxide nanoparticles. **Applied Catalysis A: General**, v. 523, p. 130–138, 2016.

ENAYATI, M. H. et al. The effect of milling parameters on the synthesis of Ni<sub>3</sub>Al intermetallic compound by mechanical alloying. **Materials Science and Engineering: A**, v. 375, p. 809–811, 2004.

FINGER, L. W.; COX, D. E.; JEPHCOAT, A. P. A Correction for Powder Diffraction Peak Asymmetry due to Axial Divergence. p. 892–900, 1994.

FOROUZANMEHR, N.; KARIMZADEH, F.; ENAYATI, M. H. Study on solid-state reactions of nanocrystalline TiAl synthesized by mechanical alloying. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 471, n. 1–2, p. 93–97, 2009.

GALAUP, C. et al. Luminescence of Eu<sup>3+</sup> and Tb<sup>3+</sup> complexes of two macrobicyclic ligands derived from a tetralactam ring and a chromophoric antenna. **Helvetica chimica acta**, v. 85, n. 6, p. 1613–1625, 2002.

GARCIA, A. et al. Effect of the surfactant and precipitant on the synthesis of pink coral by a microemulsion method. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 23, n. 11, p. 1829–1838, 2003.

GÓES, M. D. S. **FERRITAS Mg<sub>1-δ</sub>Zn<sub>δ</sub>Fe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> OBTIDAS POR SÍNTESE DE REAÇÃO DE COMBUSTÃO: CARACTERIZAÇÃO ESTRUTURAL E NANOESTRUTURAL**. [s.l.] UNESP, 2006.

GUALTIERI, A. F.; VENTURELLI, P. In situ study of the goethite-hematite phase transformation by real time synchrotron powder diffraction. **American Mineralogist**, v. 84, n. 5–6, p. 895–904, 1999.

HARRINGA, J. L.; COOK, B. A.; BEAUDRY, B. J. Effects of vial shape on the rate of mechanical alloying in Si<sub>80</sub> Ge<sub>20</sub>. **Journal of materials science**, v. 27, n. 3, p. 801–804, 1992.

HILL, R. J.; HOWARD, C. J. Quantitative phase analysis from neutron powder diffraction data using the Rietveld method. **Journal of Applied Crystallography**, v. 20, n. 6, p. 467–474, dez. 1987.

HILL, R. J.; MADSEN, I. C. The effect of profile-step counting time on the determination of crystal structure parameters by X-ray Rietveld analysis. **Journal of applied crystallography**, v. 17, n. 5, p. 297–306, 1984.

HILL, R. J.; MADSEN, I. C. Data collection strategies for constant wavelength Rietveld analysis. **Powder Diffraction**, v. 2, n. 3, p. 146–162, 1987.

HU, L.; PERCHERON, A.; CHAUMONT, D. Microwave-assisted one-step hydrothermal synthesis of pure iron oxide nanoparticles : magnetite , maghemite and hematite. p. 198–205, 2011.

HUANG, S. et al. Growth mechanism of oriented long single walled carbon nanotubes using “fast-heating” chemical vapor deposition process. **Nano Letters**, v. 4, n. 6, p. 1025–1028, 2004.

JING, Z.; WU, S. Synthesis and characterization of monodisperse hematite nanoparticles modified by surfactants via hydrothermal approach. v. 58, p. 3637–3640, 2004.

KANDORI, K. et al. Factors in the Precipitation Medium Governing Morphology and Structure of Haematite Particles in Forced Hydrolysis Reaction. v. 506, n. 202, p. 499–506, 1998.

KAY, A.; CESAR, I.; GRATZEL, M. New Benchmark for Water Photooxidation by Nanostructured  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Films. **Journal of the American Chemical Society**, v. 128, n. 49, p. 15714–15721, 2006.

KIM, D. H. et al. Vertically ordered hematite nanotube array as an ultrasensitive and rapid response acetone sensor. **ACS Applied Materials and Interfaces**, v. 6, n. 17, p. 14779–14784, 2014.

KLUG, H. P.; ALEXANDER, L. E. X-ray diffraction procedures, John Willey and Sons. **Inc. New York**, p. 512, 1954.

KOCH, C. C. Temperature effect during mechanical attrition. **Int. J. Mechanochem. Mech. Alloying**, v. 1, n. 56, p. 7, 1994.

KOVALENKO, M. V et al. **Prospects of nanoscience with nanocrystals**, 2015.

KRISHNAMURTHY, N.; GUPTA, C. K. **Extractive metallurgy of rare earths**. [s.l.] CRC press, 2015.

KUBASKI, E. T. **Efeito das variáveis de moagem e dos moinhos de alta energia sobre a síntese do composto intermetálico NiAl**. [s.l.] Universidade de São Paulo, 2010.

LEE, J. D. et al. **Química inorgânica não tão concisa**. [s.l.] Edgard Blucher, 1999.

LEINEWEBER, A. Understanding anisotropic microstrain broadening in Rietveld refinement. v. 226, p. 905–923, 2011.

LEMINE, O. M. et al. Rietveld analysis and Mössbauer spectroscopy studies of nanocrystalline hematite  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 502,

n. 2, p. 279–282, 2010.

LEMINE, O. M. Transformation of goethite to hematite nanocrystallines by high energy ball milling. **Advances in Materials Science and Engineering**, v. 2014, 2014.

LEWIS, D. G.; SCHWERTMANN, U. The effect of [OH] on the goethite produced from ferrihydrite under alkaline conditions. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 78, n. 2, p. 543–553, 1980.

LI, M. et al. Hydrogen-treated hematite nanostructures with low onset potential for highly efficient solar water oxidation. **Journal of Materials Chemistry A**, v. 2, n. 19, p. 6727–6733, 2014.

LI, Y. et al. Composites of Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanosheets with polyaniline: Preparation, gas sensing properties and sensing mechanism. **Sensors and Actuators B: Chemical**, v. 245, p. 34–43, 2017.

LIU, X. et al. Using high-temperature mechanochemistry treatment to modify iron oxide and improve the corrosion performance of epoxy coating--I. High-temperature ball milling treatment. **Corrosion Science**, v. 90, p. 451–462, 2015a.

LIU, X. et al. Facile synthesis of porous Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanorods and their photocatalytic properties. **Journal of Saudi Chemical Society**, v. 19, n. 5, p. 479–484, 2015b.

LIU, X.; CHEN, K. Facile synthesis of porous Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanorods and their photocatalytic properties. **JOURNAL OF SAUDI CHEMICAL SOCIETY**, n. January 2016, 2015.

LOUZGUINE-LUZGIN, D. V; INOUE, A. Formation and properties of quasicrystals. **Annu. Rev. Mater. Res.**, v. 38, p. 403–423, 2008.

LUNIN, A. V et al. Synthesis of highly-specific stable nanocrystalline goethite-like hydrous ferric oxide nanoparticles for biomedical applications by simple precipitation method. **Journal of colloid and interface science**, v. 541, p. 143–149, 2019.

MA, J. et al. Non-superparamagnetic iron-oxide architectures with controlled T<sub>2</sub> contrast ability in magnetic resonance imaging. **Applied Physics Letters**, v. 107, n. 7, p. 73701, 2015.

MANDAL, S.; MÜLLER, A. H. E. Facile route to the synthesis of porous  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanorods. **Materials Chemistry and Physics**, v. 111, n. 2–3, p. 438–443, 2008.

MANIKANDAN, A. et al. One-pot low temperature synthesis and characterization studies of nanocrystalline  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> based dye sensitized solar cells. **Journal of nanoscience and nanotechnology**, v. 15, n. 6, p. 1–9, 2015.

MARASHI, M. S.; KHAKI, J. V. The effect of aluminothermic reaction on the progress of carbothermic reaction in simultaneous mechanochemical reduction of CuO and ZnO. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 482, n. 1–2, p. 522–525, 2009.

MARTINS, T. S.; ISOLANI, P. C. Terras raras: aplicações industriais e biológicas. **Química Nova**, v. 28, n. 1, p. 111–117, 2005.

MAURICE, D. R.; COURTNEY, T. H. The physics of mechanical alloying: a first report. **Metallurgical Transactions A**, v. 21, n. 1, p. 289–303, 1990.

MELO, V. L. DE. **Caracterização mineral de um latossolo vermelho distrófico da região dos campos gerais**. [s.l.] Universidade Tecnológica Federal do Paraná, 2018.

MISHRA, M.; CHUN, D.-M.  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> as a photocatalytic material: A review. **Applied Catalysis A: General**, v. 498, p. 126–141, 2015.

MOELLER, T. **The Chemistry of the Lanthanides: Pergamon Texts in Inorganic Chemistry**. [s.l.] Elsevier, 2013. v. 26

MOORE, D. M.; REYNOLDS, R. C. **X-ray Diffraction and the Identification and Analysis of Clay Minerals**. [s.l.] Oxford university press Oxford, 1989. v. 322

OLIVEIRA, L. C. A.; FABRIS, J. D.; PEREIRA, M. C. Óxidos de ferro e suas aplicações em processos catalíticos: uma revisão. **Química Nova**, v. 36, n. 1, p. 123–130, 2013.

OWEN, J.; BRUS, L. Chemical synthesis and luminescence applications of colloidal semiconductor quantum dots. **Journal of the American Chemical Society**, v. 139, n. 32, p. 10939–10943, 2017.

PAIVA-SANTOS, C. DE O. **Estudos de Cerâmicas Piezoelétricas pelo Método de Rietveld com Dados de Difração de Raios X**. Araraquara: Universidade de São Paulo, 1990.

PECHARSKY, V. K.; ZAVALIJ, P. Y. **FUNDAMENTALS OF POWDER DIFFRACTION AND STRUCTURAL CHARACTERIZATION OF**. 2nd ed. ed. New York: Springer Science & Business Media, 2005.

PILATO, L. A.; MICHNO, M. J. **Advanced composite materials**. [s.l.] Springer Science & Business Media, 1994.

RIETVELD, H. M. A profile refinement method for nuclear and magnetic structures. **Journal of Applied Crystallography**, v. 2, n. 2, p. 65–71, jun. 1969.

ROENTGEN, W. C. On a new type of ray. **Nature**, v. 53, p. 274–276, 1896.

RUAN, H. D. et al. Infrared spectroscopy of goethite dehydroxylation : III . FT-IR microscopy of in situ study of the thermal transformation of goethite to hematite. v. 58, p. 967–981, 2002.

RUIZ-NAVAS, E. M. et al. Aleación mecánica: Método de obtención de polvos metálicos y de materiales compuestos. **Revista de metalurgia**, v. 36, n. 4, p. 279–286, 2000.

SAGARZAZU, A.; VILLALBA, R. Study of the mechano-chemical transformation of goethite to hematite by TEM and XRD. v. 35, p. 2295–2308, 2000.

SANCHEZ, L. C. et al. Magnetic and structural properties of pure hematite submitted to mechanical milling in air and ethanol. **Physica B: Condensed Matter**, v. 389, n. 1, p. 145–149, 2007.

SCHULZE, D. G.; SCHWERTMANN, U. The influence of aluminium on iron oxides: XIII. Properties of goethites synthesised in 0.3 M KOH at 25° C. **Clay Minerals**, v. 22, n. 1, p. 83–92, 1987.

SCHWERTMANN, U.; CORNELL, R. M. Goethite. **Iron Oxides in the Laboratory: Preparation and Characterization**, 2nd ed.; Wiley VCH Verlag: Weinheim, Germany, p. 67–92, 2007.

SERNA, C. J. et al. Infrared surface modes in corundum-type microcrystalline oxides. v. 38, n. 7, p. 797–802, 1982.

SILVA, M. F.; PINEDA, E. A. G.; BERGAMASCO, R. Aplicação de óxidos de ferro nanoestruturados como adsorventes e fotocatalisadores na remoção de poluentes de águas residuais. **Química Nova**, v. 38, n. 3, p. 393–398, 2015.

SING, K. S. W. Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity (Recommendations 1984). **Pure and applied chemistry**, v. 57, n. 4, p. 603–619, 1985.

SONG, K. et al. A wireless electronic nose system using  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> gas sensing array and least squares support vector regression. **Sensors**, v. 11, n. 1, p. 485–505, 2011.

SORESCU, M.; XU, T.; DIAMANDESCU, L. Mechanochemical synthesis and characterization of  $x$  In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·(12x)  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanostructure system. p. 2350–2358, 2011.

STEIMACHER, A.; PEDROCHI, F.; OTHERS. Estudo de vidros cálcio boroaluminato dopados com Eu<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. 2015.

STEPHENS, P. W. Phenomenological model of anisotropic peak broadening in powder diffraction. 1999.

SUN, P. et al. Cu-doped  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> hierarchical microcubes: Synthesis and gas sensing properties. **Sensors and Actuators, B: Chemical**, v. 193, p. 616–622, 2014.

SUPATTARASAKDA, K.; PETCHAROEN, K.; PERMPOOL, T. Control of hematite nanoparticle size and shape by the chemical precipitation method. **Powder Technology**, v. 249, p. 353–359, 2013.

SURYANARAYANA, C. **Non-equilibrium processing of materials**. [s.l.] Elsevier, 1999. v. 2

SURYANARAYANA, C. Mechanical alloying and milling. v. 46, 2001.

SURYANARAYANA, C.; NORTON, M. G. Determination of crystallite size and lattice strain. In: **X-Ray Diffraction**. [s.l.] Springer, 1998. p. 207–221.

TANG, B. et al. Facile route to  $\alpha$ -FeOOH and  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanorods and magnetic property of  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanorods. **Inorganic chemistry**, v. 45, n. 13, p. 5196–5200, 2006.

THOMPSON, P.; WOOD, I. G. X-ray Rietveld refinement using Debye--Scherrer geometry. **Journal of applied crystallography**, v. 16, n. 5, p. 458–472, 1983.

TOBY, B. H. EXPGUI , a graphical user interface for GSAS. p. 210–213, 2001.

TONEJC, A. et al. Transformation of  $\gamma$ -AlOOH (boehmite) and Al (OH) <sub>3</sub> (gibbsite) to  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (corundum) induced by high energy ball milling. **Journal of materials science letters**, v. 13, n. 7, p. 519–520, 1994.

TONEJC, A.; DUŽEVIĆ, D.; TONEJC, A. M. Effects of ball milling on pure antimony, on Ga□ Sb alloy and on Ga+ Sb powder mixture; oxidation, glass formation and crystallization. **Materials Science and Engineering: A**, v. 134, p. 1372–1375, 1991.

TROVARELLI, A. et al. The utilization of ceria in industrial catalysis. **Catalysis today**, v. 50, n. 2, p. 353–367, 1999.

VON DREELE, R. B.; LARSON, A. C. General structure analysis system. **Regents of the University of California**, p. 210–213, 2001.

W. STEPHENS, P. Phenomenological Model of Anisotropic Peak Broadening in Powder Diffraction. **J. Appl. Cryst**, v. 32, p. 281–289, 1999.

WANG, L.-L.; JIANG, J.-S. Preparation of  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanoparticles by high-energy ball milling. **Physica B: Condensed Matter**, v. 390, n. 1–2, p. 23–27, 2007.

WANG, L.; Å, J. J. Preparation of  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanoparticles by high-energy ball milling. v. 390, p. 23–27, 2007.

WANG, W. W.; ZHU, Y. J.; RUAN, M. L. Microwave-assisted synthesis and magnetic property of magnetite and hematite nanoparticles. **Journal of Nanoparticle Research**, v. 9, n. 3, p. 419–426, 2007.

WARREN, B. E.; AVERBACH, R. L.; AGPL, J. Phys. 21: 595 (1950) and **J. Appl. Phys**, v. 23, p. 497, 1952.

WILLIAMS, D. K. et al. Preparation and fluorescence spectroscopy of bulk monoclinic Eu<sup>3+</sup>: Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and comparison to Eu<sup>3+</sup>: Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanocrystals. **The Journal**

of **Physical Chemistry B**, v. 102, n. 6, p. 916–920, 1998.

WILLIAMSON, G. K.; HALL, W. H. X-ray line broadening from filed aluminium and wolfram. **Acta metallurgica**, v. 1, n. 1, p. 22–31, 1953.

WOJCIECHOWSKI, S. New trends in the development of mechanical engineering materials. **Journal of Materials Processing Technology**, v. 106, n. 1–3, p. 230–235, 2000.

WOO, K.; LEE, H. J. Synthesis and magnetism of hematite and maghemite nanoparticles. v. 276, p. 2003–2004, 2004.

WU, Z. et al. Ultrafast Response/Recovery and High Selectivity of H<sub>2</sub>S Gas Sensor Based on  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Nano-Ellipsoids from One-Step Hydrothermal Synthesis. **ACS Applied Materials & Interfaces**, 2019.

XI, S. et al. Study on the solid solubility extension of Mo in Cu by mechanical alloying Cu with amorphous Cr (Mo). **Acta Materialia**, v. 56, n. 20, p. 6050–6060, 2008.

XU, P. et al. Use of iron oxide nanomaterials in wastewater treatment: a review. **Science of the Total Environment**, v. 424, p. 1–10, 2012.

YADAV, T. P.; YADAV, R. M.; SINGH, D. P. Mechanical milling: a top down approach for the synthesis of nanomaterials and nanocomposites. **Nanoscience and Nanotechnology**, v. 2, n. 3, p. 22–48, 2012.

YANG, T. et al. Ultrafast response and recovery trimethylamine sensor based on  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> snowflake-like hierarchical architectures. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 718, p. 396–404, 2017.

YOUNG, R. A. **The rietveld method**. [s.l.] International union of crystallography, 1993. v. 5

YOUNG, R. A.; DESAI, P. Crystallite size and microstrain indicators in Rietveld refinement. **Archiwum Nauki o Materialach**, v. 10, p. 71–90, 1989.

ZANDI, O. et al. Enhanced Charge Separation and Collection in High-Performance Electrodeposited Hematite Films. **Chemistry of Materials**, v. 28, n. 3, p. 765–771, 2016.

ZENG, S. et al. Hematite hollow spindles and microspheres: selective synthesis, growth mechanisms, and application in lithium ion battery and water treatment. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 111, n. 28, p. 10217–10225, 2007.

ZHANG, D. L. Processing of advanced materials using high-energy mechanical milling. v. 49, p. 537–560, 2004.

ZHANG, Q. Y.; PITA, K.; KAM, C. H. Sol-gel derived zinc silicate phosphor films for full-color display applications. **Journal of Physics and Chemistry of Solids**,

v. 64, n. 2, p. 333–338, 2003.

ZHANG, Y. et al. Goethite catalyzed Cr (VI) reduction by tartaric acid via surface adsorption. **Ecotoxicology and environmental safety**, v. 171, p. 594–599, 2019.

ZHONG, Y. et al. Adsorption Behavior and Mechanism of Tripolyphosphate on Synthetic Goethite. **Journal of the Korean Ceramic Society**, 2019.

ŽUNIĆ, M. et al. ZnO varistors from intensively milled powders. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 27, n. 13–15, p. 3897–3900, 2007.