



**UNIVERSIDADE FEDERAL DO CEARÁ  
CENTRO DE CIÊNCIAS  
DEPARTAMENTO DE FÍSICA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA**

**DIEGO FELIX DIAS**

**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÕES DE NANOPARTÍCULAS DE  
 $\text{FeCo}/(\text{Fe,Co})_3\text{O}_4$  COM ACOPLAMENTOS MAGNÉTICOS SINTETIZADAS  
PELO MÉTODO SOL-GEL PROTEICO**

**FORTALEZA**

**2015**

DIEGO FELIX DIAS

SÍNTESE E CARACTERIZAÇÕES DE NANOPARTÍCULAS DE  $\text{FeCo}/(\text{Fe,Co})_3\text{O}_4$   
COM ACOPLAMENTOS MAGNÉTICOS SINTETIZADAS PELO MÉTODO SOL-  
GEL PROTEICO

Dissertação de Mestrado  
submetida à Coordenação do  
Curso de Pós-graduação em Física  
da Universidade Federal do Ceará,  
como requisito parcial para a  
obtenção do Título de Mestre em  
Física. Área de Concentração:  
Física da Matéria condensada.

Orientador: Prof. Dr. José Marcos  
Sasaki – Universidade Federal do  
Ceará (UFC)

Co-Orientador: Prof. Dr. Tiago  
Pinheiro Braga – Universidade  
Federal do Rio Grande do Norte  
(UFRN)

FORTALEZA

2015

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação  
Universidade Federal do Ceará  
Biblioteca do Curso de Física

- 
- D531s      Dias, Diego Felix  
              Síntese e caracterizações de nanopartículas de  $\text{FeCo}(\text{Fe,Co})_2\text{O}_4$  com acoplamentos magnéticos sintetizadas pelo método sol-gel proteico / Diego Felix Dias. – 2015.  
              84 f.: il. algumas color.
- Dissertação (Mestrado em Física) – Universidade Federal do Ceará, Centro de Ciências, Departamento de Física, Programa de Pós-Graduação em Física, Fortaleza, 2015.  
              Orientação: Prof. Dr. José Marcos Sasaki.  
              Coorientação: Prof. Dr. Tiago Pinheiro Braga.  
              Área de concentração: Física da Matéria Condensada.  
              Inclui bibliografia.
1. Nanopartículas. 2. Estrutura *Core-Shell*. 3. Acoplamentos magnéticos. 4. Método sol-gel de síntese. 5. Técnicas de caracterização em Nanotecnologia. I. Sasaki, José Marcos. II. Braga, Tiago Pinheiro. III. Título.

---

CDD 620.5

---

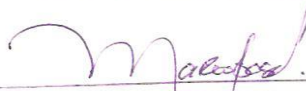
**DIEGO FELIX DIAS**

**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÕES DE NANOPARTÍCULAS DE  $\text{FeCo}/(\text{Fe,Co})_3\text{O}_4$  COM  
ACOPLAMENTO MAGNÉTICO TIPO EXCHANGE SPRING SINTETIZADAS  
PELO MÉTODO SOL-GEL PROTEICO**

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Física da Universidade Federal do Ceará, como requisito parcial para a obtenção do Título de Mestre em Física. Área de Concentração: Física da Matéria Condensada.

Aprovada em 21 / 12 / 2015.

**BANCA EXAMINADORA**



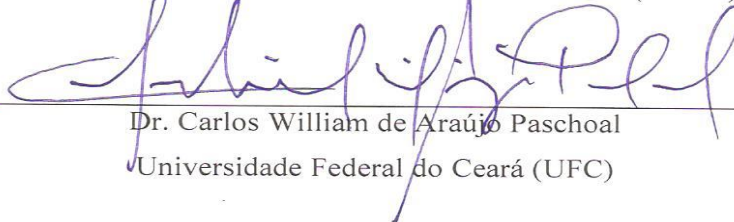
Dr. José Marcos Sasaki (Orientador)

Universidade Federal do Ceará (UFC)



Dr. João Maria Soares

Universidade do Estado do Rio Grande do Norte (UERN)



Dr. Carlos William de Araújo Paschoal

Universidade Federal do Ceará (UFC)

## **AGRADECIMENTOS**

Inicialmente gostaria de agradecer a Deus, pois sem Ele nada disso seria possível;

Gostaria de agradecer também a minha família, sempre estiveram do meu lado, me apoiando e me ajudando nas escolhas difíceis que a vida me trouxe;

Gostaria de um agradecimento especial a uma pessoa que entrou na minha vida esse ano, a minha namorada Ana Aline Coelho Alcanfor, que ficou ao meu lado nos momentos difíceis e nos fáceis, cuidando de mim e me fazendo rir, muito obrigado meu Amor;

Aos meus Orientadores José Marcos Sasaki e Tiago Pinheiro Braga, pelos ensinamentos e pela paciência que tiveram comigo e por todo o apoio que eles me deram durante minha jornada acadêmica até o momento;

Gostaria de agradecer também ao Matheus Falcão de Sousa, pelas diversas discussões durante a execução do trabalho;

Aos meus colegas do Laboratório de Raios-X da UFC: Anderson Marcio de Lima Batista, Édipo Silva de Oliveira, Edilan Silva Lima, Francisco Tiago Leitão Muniz, Adanny Felipe Martins, Antônio Nelcione de Carvalho, Laylla Kessya Rodrigues, Felipe de Barros da Silva, Marcus Aurélio Miranda, Ana Claudia Abreu, Thainara Freires, Guilherme Vieira e Valeria Sousa e a todos os outros que passaram pelo laboratório enquanto eu estive presente, em especial ao Cassio Morilla dos Santos, que me ensinou muita coisa durante o mestrado;

A todos os meus colegas do Departamento de Física da UFC em especial: Augusto Placido, Vanderley Junior Aguiar, Duarte José, Luan Vieira e a todos os outros que eu não citei aqui;

Gostaria de agradecer ao Laboratório de análises óticas e magnéticas da Universidade Estadual do Rio Grande do Norte Campus de Mossoró, pois sempre

estiveram de portas abertas para que fossem feitas todas as medidas magnéticas e as microscopias de varredura, gostaria de agradecer ainda ao Professor Dr. João Maria e ao seu aluno de Pos-Doutorado Rodolfo Bezerra, pela paciência e os ensinamentos passados por eles na minha estadia lá;

Gostaria de agradecer ao Luelc Souza, ex-aluno do laboratório de raios-x e hoje aluno de doutorado na Unicamp, pelas medidas de microscopias de transmissão por ele feitas e pelas discursões a respeito do material;

Gostaria de agradecer os professores da banca, professor João Maria e o professor Carlos William Paschoal;

Gostaria de agradecer aos meus professores tanto da graduação quanto do mestrado, pelos diversos ensinamentos que contribuíram para a minha formação acadêmica;

Ao CNPQ pelo apoio financeiro dado na execução do trabalho, e a Gelita® pela gelatina cedida para execução deste projeto.

“Algo interessante na obtenção do conhecimento é o sentir que quanto mais se sabe mais se tem para aprender...”

(Heloisa Fernanda)

## RESUMO

Nanopartículas de FeCo recobertas com  $(\text{Fe,Co})_3\text{O}_4$  (Magnetita dopadas com cobalto) na estrutura casca caroço (*Core-Shell*), foram sintetizadas pela rota química conhecida como Sol-Gel Proteica. Os materiais sintetizados foram caracterizados por Termogravimetria (TG), Difração de Raios-X (DRX), Magnetometria de Amostra Vibrante (VSM), Espectroscopia Mössbauer, Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET). Os resultados mostram que o aumento da temperatura de re-oxidação influi diretamente no tamanho da casca (Shell) bem como o aumento da razão entre a magnetização remanente pela magnetização de saturação. O efeito de *Exchange Spring* e *Exchange Bias* foram observados nas curvas de histerese. A estrutura *Core-Shell* foi formada de maneira não homogênea, ou seja, nem todas as partículas foram recobertas pela magnetita.

Palavras-Chave: Nanopartículas. *Core-Shell*. *Exchange Spring*. *Exchange Bias*. Sol-Gel Proteico.



## ABSTRACT

FeCo Nanoparticles coated with  $(\text{Fe,Co})_3\text{O}_4$  (Magnetite doped with cobalt) were synthesized by the chemical route known as Sol-Gel Protein. The synthesized materials were characterized by thermogravimetry (TG), X-Ray Diffraction (XRD), Vibrating Sample Magnetometry (VSM), Mössbauer spectroscopy, Scanning Electronic Microscopy (SEM) and Transmission Electronic Microscopy (TEM). The results show that the increase in temperature directly influences the size of the shell (Shell) and increased the ratio of remanent magnetization to the saturation magnetization. The effect of Exchange Spring and Exchange Bias were observed in the hysteresis curves. The *Core-Shell* structure was formed a non-homogeneous manner, ie not all the magnetite particles were coated.

Keywords: Nanoparticles. *Core-Shell*. Exchange Spring. Exchange Bias. Sol-Gel Proteic.

## LISTA DE TABELAS

1. Resultados quantitativos obtidos via refinamento Rietveld, Equação de Scherrer .....60
2. Magnetização de Saturação das amostras a temperatura ambiente e a baixas temperaturas .....70
3. Razão entre a magnetização remanente e a magnetização de saturação, a temperatura ambiente e a baixa temperatura .....71
4. Tabela contendo os parâmetros hiperfinos obtidos da espectroscopia Mössbauer .....77

## LISTA DE FIGURAS

1.	Gráfico ilustrativo mostrando o numero de artigos por ano com o tema <i>Exchange-Spring</i>	17
2.	Esquema de domínios magnéticos	22
3.	Esquema de diferentes tipos de materiais magnéticos	26
4.	Esquema do efeito de acoplamento magnético <i>Exchange Spring</i>	27
5.	Esquema do efeito de acoplamento magnético <i>Exchange Bias</i>	28
6.	Esquema de um equipamento de TG	31
7.	Esquema dos componentes de um MEV	33
8.	Padrão de difração obtido por Laue	34
9.	Esquema de um difratômetro de raios-x com geometria Bragg-Brentano	35
10.	Gráfico ilustrativo do numero de citações por ano do primeiro artigo de Hugo Rietveld	37
11.	Esquema do efeito Mössbauer	43
12.	Esquema de um magnetometro de amostra vibrante	45
13.	Esquema do funcionamento básico de um MET	47
14.	Fluxograma indicando as diferentes etapas do método de síntese	49
15.	Esquema do forno rotativo utilizado durante as sínteses	50
16.	Esquema indicativo das condições de síntese empregada e diferentes amostras preparadas	50
17.	Medida de termogravimetria	53
18.	Refinamento Rietveld da liga pura	54
19.	Curva de Williamson-Hall da liga pura	55
20.	Refinamento Rietveld da Magnetita ((Fe,Co) <sub>3</sub> O <sub>4</sub> )	56
21.	Refinamento Rietveld das amostras re-oxidadas: a. CS-400°, b. CS-415°, c. CS-420°, d. CS-425°, e. CS-430°, f. CS-435°	57
22.	Curvas de Williamson-Hall das amostras re-oxidadas: a. CS-400°, b. CS-415°, c. CS-420, d. CS-425, e. CS-430, f. CS-435	61
23.	Refinamento Rietveld das amostras re-oxidadas: a. CS-450°, b. CS-500	65

24.	Microscopias de varredura: a., b., c. CS-400, d. liga pura .....	66
25.	Microscopia de Transmissão da amostra CS-400 .....	69
26.	Curvas de Histerese em baixa temperatura e em temperatura ambiente: a. (Fe,Co) <sub>3</sub> O <sub>4</sub> , b. CS-400, c. CS-415, d. CD- 430, e. CS-435 .....	72
27.	Espectros de Mössbauer: a. Liga Pura, b. CS-400, c. CS-420 .....	76

## LISTA DE SÍMBOLOS

$\vec{B}$  - Campo magnético Total.

$\vec{B}_0$  - Campo magnético externo aplicado.

$\vec{B}_m$  - Campo de magnetização

$\chi_m$  - Susceptibilidade magnética.

dm - Diferencial de massa.

dt - Diferencial de tempo.

f(T ou t) - Função da temperatura ou do tempo.

Å - Angstroms.

$\lambda$  - Comprimento de onda.

d – Distância interplanar.

$\Theta$  – Ângulo de incidência.

$X^2$  – Chi quadrado (função resíduo).

$Y_i^e$  - Conjunto de valores obtidos experimentalmente (Difratograma observado).

f(a, x<sub>i</sub>) – Modelo teórico (Difratograma Calculado).

$\sigma_i^2$  - Desvio padrão para cada ponto de intensidade.

$Y_{ci}$  – Intensidade calculada para o i-ésimo ponto.

$\phi_{rsi}$  – Função que corrige a rugosidade superficial da amostra calculada no i-ésimo.

S – Fator de escala.

$J_h$  – Fator de multiplicidade da reflexão no plano h.

$Lp_{h\phi}$  – Fator de Lorentz e de polarização.

$F_h$  – Fator de Estrutura.

$G_{hi}$  – Valores da função de perfil no  $i$ -ésimo ponto.

$a_{hi}$  – valores da função de assimetria no  $i$ -ésimo ponto.

$P_h$  – Função que corrige a orientação preferencial.

$Y_{bi}$  – Intensidade de radiação de fundo no  $i$ -ésimo ponto (*Background*).

$D$  – Tamanho de cristalito.

$K$  – “Constante” que depende da forma do cristalito e da reflexão.

$\beta$  – Largura a meia altura do pico de difração (FWHM).

$\varepsilon$  – Microdeformação.

$\gamma$  – Radiação Gamma.

$R$  – Fator de correlação.

$M_r$  – Magnetização remanescente.

$M_s$  – Magnetização de Saturação.

## SÚMARIO

<b>1. INTRODUÇÃO</b> .....	16
<b>2. OBJETIVOS</b> .....	18
2.1. OBJETIVO GERAL .....	18
2.2. OBJETIVOS ESPECIFICOS .....	18
<b>3. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA</b> .....	19
3.1. ESTRUTURA <i>CORE-SHELL</i> .....	19
3.1.1 Um pouco de história .....	19
3.1.2 Rotas de Síntese .....	19
3.1.3 Importância .....	20
3.2. MAGNETISMO .....	20
3.2.1. Magnetismo uma breve historia .....	20
3.2.2. Momentos Magnéticos .....	21
3.2.3. Domínios Magnéticos .....	22
3.2.4. Campo Total .....	22
3.2.5. Materiais Magnéticos .....	23
3.3. ACOPLAMENTOS MAGNÉTICOS .....	27
3.3.1 <i>Exchange-Spring</i> .....	27
3.3.2 <i>Exchange Bias</i> .....	28
3.4. MÉTODO SOL-GEL DE SINTESE .....	29
<b>4. TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO UTILIZADAS</b> .....	30
4.1. ANÁLISE DE TERMOGRAVIMÉTRIA (TG/DTG) .....	30

4.2. MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV) .....	31
4.3. DIFRAÇÃO DE RAIOS-X (DRX) .....	33
4.3.1. Fundamentos sobre a Difração de Raios-x .....	33
4.3.2. Método Rietveld .....	36
4.3.2.1. <i>Um pouco de Historia</i> .....	36
4.3.2.2. <i>O método Rietveld</i> .....	37
4.3.2.3. <i>Aspectos matemáticos</i> .....	38
4.3.3. Equação de Scherrer.....	39
4.3.4. Equação de Williamson-Hall .....	40
4.3.5 Pico de Difração .....	42
4.4. ESPECTROSCOPIA MÖSSBAUER .....	43
4.5. MAGNETOMETRIA DE AMOSTRA VIBRANTE (VSM) .....	45
4.6. MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE TRANSMISSÃO (MET) .....	46
<b>5. MATERIAIS E MÉTODOS .....</b>	<b>48</b>
5.1. SÍNTESE DA ESTRUTURA.....	48
5.2. CARACTERIZAÇÕES .....	51
<b>6. RESULTADOS E DISCURSÕES .....</b>	<b>53</b>
6.1. ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA .....	53
6.2. DIFRAÇÃO DE RAIOS-X .....	54
6.3. MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA .....	66
6.4. MICROSCOPIA ELETRONICA DE TRANSMISSÃO .....	68
6.5. MAGNETOMETRIA DE AMOSTRA VIBRANTE .....	70
6.7. ESPECTROSCOPIA MÖSSBAUER .....	75



**CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS PARA TRABALHOS FUTUROS .....78**

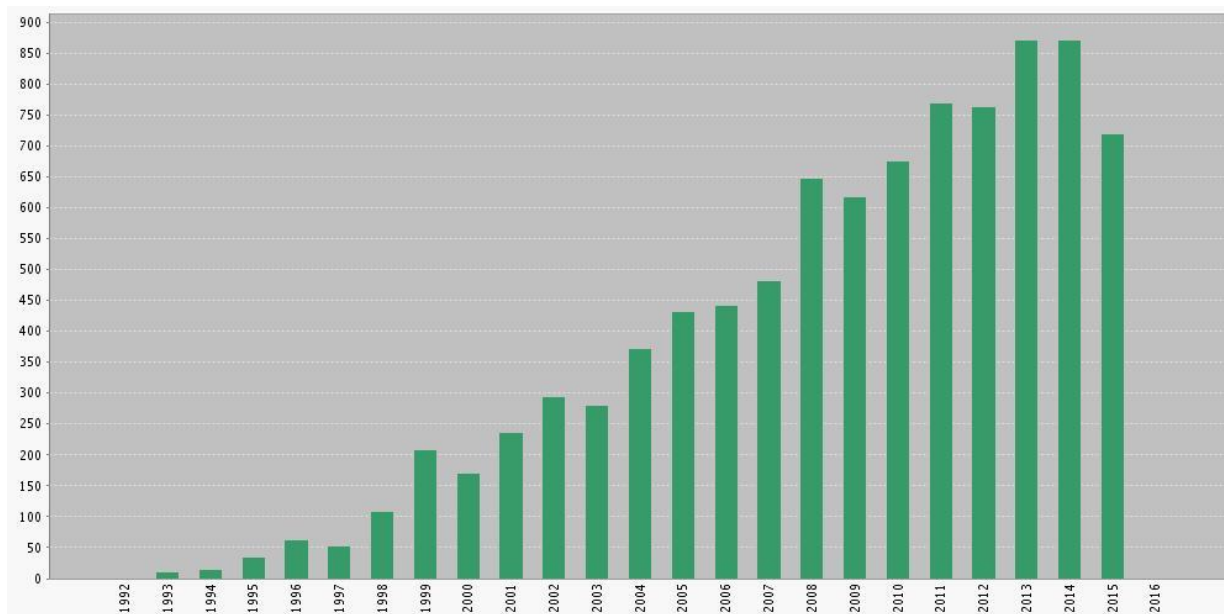
**REFERÊNCIAS .....80**

## 1. INTRODUÇÃO

Sabe-se que as propriedades dos materiais compostos de partículas com dimensão nanométrica diferem drasticamente daquelas do mesmo material enquanto bulk, pois a fração de átomos na superfície é maior comparado às micropartículas [1]. Entre os materiais magnéticos nanoparticulados, encontra-se a liga magnética de FeCo, por possuir algumas características únicas, tais como larga permeabilidade, alta temperatura de Curie [2-4], alta resistência mecânica e alta magnetização de saturação mas baixa coercividade caracterizando ela como um material magneticamente mole. As ligas de FeCo estão sendo vastamente estudadas por apresentarem grande interesse tecnológico e possuírem inúmeras aplicações, tais como na medicina, relacionada ao tratamento de câncer [5], em biomedicina na liberação controlada de medicamentos no organismo [6], em processos catalíticos [7-9], em rolamentos magnéticos [10] e filmes finos [11]. Encontramos também a Magnetita ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ), que por sua vez é um material ferrimagnético, com uma magnetização de saturação razoável, mas com uma larga coercividade, fazendo dela um material magneticamente duro, além disso, a magnetita possui alta estabilidade química a oxidação. As principais aplicações da magnetita são na área da eletrônica na parte de gravações magnéticas justamente pelo fato de ele ser um material magneticamente duro e possuir certa dificuldade de magnetizá-lo e desmagnetizá-lo [12].

Um assunto que vem sendo bastante estudado esses últimos anos é o acoplamento magnético de estruturas, conhecido como *Exchange Spring* [13], o qual tenta mesclar as propriedades magnéticas de diferentes materiais, como por exemplo, a alta magnetização de saturação de um material magneticamente mole com a larga coercividade de um material magneticamente duro, criando assim um novo material com ambas as propriedades. No gráfico a seguir mostramos o número de artigos que mencionam *Exchange Spring* ao longo dos anos.

**Figura 1.** Gráfico ilustrativo mostrando o numero de artigos por ano com o tema *Exchange-Spring*.



**Fonte:** Web of Science (2015)

A tabela acima mostra um grande aumento no numero de trabalhos com o tema *Exchange Spring* nos últimos anos.

Uma maneira de fazer tais acoplamentos é através da estrutura *Core-Shell* [14], como o nome já diz, temos um core (núcleo) que é formado por um material X e uma shell (casca) que recobre o núcleo formado por um material Y, nesse caso as propriedades dos dois materiais são alteradas e trabalham em conjunto ou não dependendo do material.

Diversos trabalhos abordam a síntese da liga FeCo com estrutura *Core-Shell* [15 - 17], com diversas rotas de síntese e diferentes aplicações, mas poucos são os trabalhos que buscam uma rota com um elevado grau de benefícios e com um baixo custo de produção. Este trabalho é uma continuação direta do trabalho feito na graduação [18], onde de forma pioneira, foi desenvolvida uma rota de síntese para a obtenção de ligas magnéticas em tamanho nanométrico com alto grau de cristalinidade e estabilidade química frente à oxidação. Neste trabalho buscamos desenvolver uma nova rota de síntese baseada na rota obtida no trabalho anterior, mas dessa vez para a produção de nanomateriais magnéticos com estrutura *Core-Shell*.

## 2. OBJETIVOS

### 2.1. OBJETIVO GERAL

Este trabalho tem como objetivos principais sintetizar nanopartículas de FeCo recobertas com  $(\text{Fe,Co})_3\text{O}_4$  pela rota de síntese conhecida como Sol-Gel Proteica, procurando por meio dessa uma nova rota para obtenção de nanopartículas com estrutura *Core-Shell*.

### 2.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS

Realizar caracterização térmica, a fim de determinar a temperatura a liga de FeCo sintetizada começa a oxidar, para isto será utilizada a Análise Termogravimétrica (TG).

Realizar caracterização estrutural, a fim de saber os parâmetros de rede da cela unitária, saber ainda se estão presentes as duas fases na amostra, para isto será utilizada a técnica de Difração de Raios-X.

Realizar caracterização morfológica, a fim de saber se foi formada ou não a estrutura *Core-Shell*, para isto será utilizado a Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e a Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET).

Realizar caracterizações magnéticas, a fim de observar o efeito do acoplamento magnético *Exchange Spring* e *Exchange Bias*.

Observar o efeito da temperatura de re-oxidação sobre a concentração das fases, bem como a espessura da casca (Shell).

### 3. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

#### 3.1. ESTRUTURA *CORE-SHELL*

##### 3.1.1 Um pouco de história

Os estudos iniciais sobre este tipo de estrutura começaram nos anos 80, onde pesquisadores buscavam meios de melhorar a eficiência de semicondutores, colocando uma fina camada de um material diferente, que em alguns casos resultavam em materiais com novas propriedades. Nos anos 90, um grupo de pesquisadores conseguiram sintetizar um semicondutor com varias camadas concêntricas a fim de melhorar as propriedades existentes nesse material; a terminologia *Core-Shell* foi então adotada. Com o passar do tempo cada vez mais a estrutura *Core-Shell* vem sendo utilizada para abastecer a tecnologia moderna. Simultaneamente, técnicas de caracterização cada vez mais avançadas mostraram que essas estruturas *Core-Shell* com diferentes materiais para o *core* e para o *shell*, garantem uma grande estabilidade das estruturas [14].

##### 3.1.2 Rotas de Síntese

Existe um número muito grande de rotas de síntese para produção de estruturas *Core-Shell*, cada rota com suas próprias vantagens e desvantagens, algumas podem produzir nanopartículas da ordem de dezenas de nanômetros, enquanto outra produz partículas da ordem de micrômetros, algumas têm o melhor custo-benefício, outras precisam de menos energia para conseguir formar a estrutura, em outras se tem absoluta precisão sobre o controle da casca. Dentre as varias rotas possíveis, podemos citar as rotas mecânicas como a automontagem, rotas químicas como a da co-precipitação e a substituição iônica. Temos ainda os tratamentos superficiais e irradiação por micro-ondas [14].

### 3.1.3. Importância

Nanopartículas com estrutura *Core-Shell* estão ganhando cada vez mais atenção na comunidade científica, pois este tipo de estrutura abre um leque de possibilidades em varias áreas da ciência, desde eletrônica à biomedicina, da ótica a catálise. Este tipo de estrutura pode modificar desde parcialmente até completamente todas as propriedades de um determinado material. Propriedades como, por exemplo, estabilidade química, dispersibilidade, funcionalidade e alta magnetização podem ser adicionadas a materiais que antes não possuíam essas propriedades. Podemos ainda modificar essas propriedades mudando o material da casca (*shell*), ou apenas mudando o raio da casca [14].

## 3.2. MAGNETISMO

### 3.2.1. Magnetismo, uma breve historia.

O estudo de fenômenos magnéticos começou bem antes do estudo dos fenômenos elétricos. Os gregos de uma região da Ásia chamada de Magnésia (por isso o nome magnetismo) tinham conhecimento de certos minerais que eles chamaram de Lodestone (magnetita) tinham a capacidade de atrair pequenos pedaços de ferro. A bússola outra invenção chinesa do século VII, utilizava uma agulha magnetizada sobre uma superfície móvel, aquela por sua vez sempre apontava para uma determinada posição (até então não existia a definição de norte ou sul), este equipamento foi usado pelos marinheiros para orientação marítima [19]. No século seguinte VIII, Pierre deMaricourt observou que uma agulha magnética era repelida quando era aproximada de um dos lados de uma amostra de magnetita e que era atraída pelo outro lado, começava aqui a nomenclatura de polo norte e polo sul associadas a um magneto, Pierre também é responsável pela “lei” de que polos opostos se atraem, enquanto que polos iguais se repelem [20]. Dando continuidade ao trabalho de Pierre, Willian Gilbert dois séculos depois fez uma das mais importantes descobertas, a de que a terra era um grande

magneto, por isso as bússolas funcionavam, pois estas tentavam sempre se alinhar com o campo magnético da terra. As diferenças entre Magnetostática e Eletrostática são muitas, mas todas elas aparecem de um único ponto, aparentemente não existem cargas magnéticas livres (monopólos magnéticos), e não é por falta de procura, em 1982 [20] um artigo de uma possível detecção dos monopólos foi publicado, mas nunca conseguiram reproduzir os resultados. Isso significava que o Magnetismo e a Eletricidade são fenômenos totalmente distintos e que por muito tempo não existiu conexão entre eles. Mas em 1820 um químico-físico dinamarquês chamado Hans Cristian Oersted observou que correntes elétricas exerciam um tipo de efeito sobre agulhas magnéticas seus resultados foram publicados na Academia Francesa, o que motivou diversos estudiosos na França a trabalharem nesta área. O resultado de Oersted, apenas experimental, ganhou uma formulação teórica feita por Jean-Baptiste Biot e Félix Savart, conhecida como lei de Biot-Savart, esta lei até hoje governa a “produção dos campos magnéticos por fios retilíneos” [20].

### 3.2.2. Momentos Magnéticos

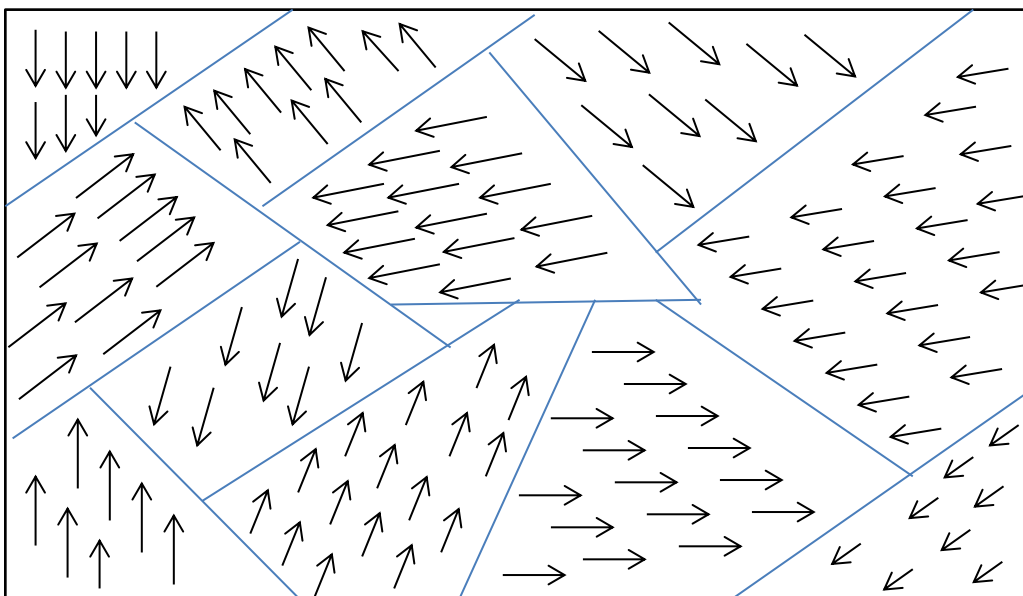
Todos os fenômenos magnéticos conhecidos pelo homem são devido à cargas elétricas em movimento. Se fosse possível observar um material magnético em escala atômica, observaríamos pequenas espiras de corrente [21] (elétrons orbitando em torno do núcleo), mas no mundo macroscópico podemos tratar tais espiras como dipolos magnéticos.

Geralmente esses dipolos magnéticos cancelam-se uns aos outros devido à orientação aleatória dos átomos [21]. Com a aplicação de um campo magnético tais dipolos magnéticos alinham numa determinada direção, tornando o material magneticamente polarizado ou magnetizado. Este torque no dipolo magnético é análogo ao torque sofrido pelo dipolo elétrico devido a um campo elétrico uniforme, sendo assim, podemos dizer que tais espiras microscópicas pode ser representado por um momento de dipolo magnético [21].

### 3.2.3. Domínios Magnéticos

A teoria sobre domínios magnéticos foi desenvolvida pelo físico francês Pierre-Ernest Weiss em 1906. Os materiais são formados por vários “pedaços” de matéria, onde cada “pedaço” de matéria possui seu próprio momento magnético, ou seja, o momento magnético de um domínio é diferente do domínio vizinho [22], a figura a seguir mostra um modelo para os domínios magnéticos de um material qualquer, onde as setas representam os momentos magnéticos:

**Figura 2.** Esquema de domínios magnéticos.



Fonte: Autoria Própria (2015)

### 3.2.4. Campo Total

A maneira como os momentos de dipolos se comportam com a aplicação do campo magnético é o que classifica os materiais magnéticos como: Ferromagnéticos, Ferrimagnéticos, Antiferromagnéticos, Paramagnéticos, Diamagnéticos. O campo magnético total é definido da seguinte forma [23]:

$$\vec{B} = \vec{B}_0 + \vec{B}_m, \quad (1)$$



onde  $\vec{B}$  é o campo magnético total,  $\vec{B}_0$  é o campo externo aplicado, ou seja, é o campo que podemos controlar e  $\vec{B}_m$  é o campo de magnetização, ou seja, o campo gerado pelo material, que é dado pela seguinte expressão [21]:

$$\vec{B}_m = \chi_m \cdot \vec{B}_0, \quad (2)$$

onde  $\chi_m$  é uma constante conhecida como suscetibilidade magnética e difere de material para material, essa constante é quem dita se o material será Ferromagnético, Ferrimagnético, Antiferromagnético, Paramagnético ou Diamagnético. A Seguir darei uma breve explicação sobre cada um dos materiais citados acima.

### 3.2.5. Materiais Magnéticos

#### **Ferromagnéticos;**

Materiais Ferromagnéticos são materiais cujos dipolos magnéticos tendem a se alinhar na mesma direção e no mesmo sentido de um campo externo aplicado, gerando assim um campo magnético total maior que o campo aplicado. Esses materiais retêm a magnetização mesmo depois que o campo externo é retirado, como exemplo temos o ferro (Fe), o níquel (Ni) e o cobalto (Co) [19]. Na figura 3a temos um esquema de um material ferromagnético, onde as setas vermelhas são o campo externo aplicado e a seta preta o campo gerado pelo material.

#### **Paramagnéticos;**

Os materiais Paramagnéticos são parecidos com os Ferromagnéticos diferindo apenas em um ponto, este tipo de material perde suas propriedades magnéticas quando o campo externo é retirado, como exemplo temos o alumínio (Al), sódio (Na), cálcio (Ca) [19]. Na figura 3b temos um esquema de um material paramagnético onde é possível observar que após a retirada do campo externo temos que os momentos magnéticos voltam para as suas posições aleatorias.

### **Ferrimagnéticos:**

Os materiais Ferrimagnéticos ao contrário dos ferromagnéticos são materiais cujos dipolos magnéticos se alinham no sentido contrário ao do campo externo aplicado, de modo que o campo total mais fraco que o campo externo. Este tipo de material consegue reter as propriedades magnéticas mesmo depois que o campo externo é retirado, geralmente este efeito é encontrado nas ferritas [19]. Na figura 3c, temos que as setas vermelhas representam o campo externo aplicado e as setas pretas o campo gerado pelo material, observe que ele é menor que o campo aplicado, fazendo com que o campo resultante seja menor que o campo aplicado.

### **Antiferromagnéticos:**

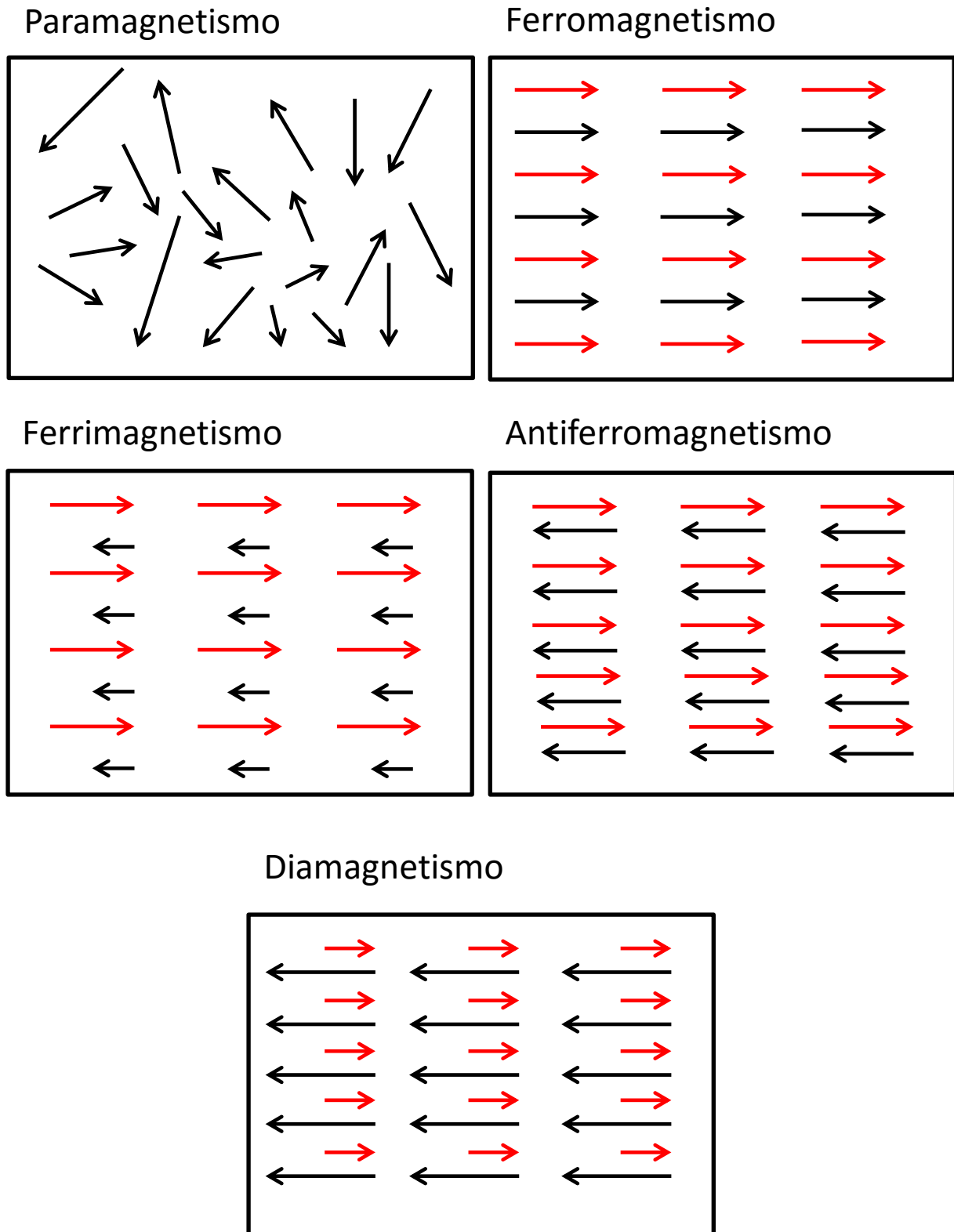
Os Materiais Antiferromagnéticos, diferentemente dos outros materiais citados acima, este tipo de material não se magnetiza, pois sempre que um campo magnético externo é aplicado, seus dipolos magnéticos se alinham de maneira contrária, de forma a gerar um campo contrário, mas dessa vez com a mesma intensidade que o campo externo fazendo assim com que o campo total seja zero [19]. Na figura 3d, observamos que as setas pretas possuem mesmo modulo e mesma direção que as setas vermelhas, mas possuem um sentido contrario ao do campo externo.

### **Diamagnéticos:**

Os materiais Diamagnéticos, dentre todos os já citados é o que possui a resposta magnética mais fraca, sendo assim é difícil observar este efeito. Quando o campo externo é aplicado, alguns dipolos magnéticos se alinham no sentido contrario a esse campo, enquanto que outros se alinham na direção do campo de maneira que a resultante desses momentos magnéticos aponta no sentido contrário ao externo. Como exemplos desses materiais têm o bismuto (Bi), o cobre (Cu) e a prata (Ag) [19]. Na figura 3e, observa-se o efeito de Diamagnetismo, onde o campo gerado pelo material possui a mesma direção do campo externo aplicado, mas apresenta sentido oposto e um modulo maior que o campo externo.

A seguir, uma figura com os diferentes tipos de materiais magnéticos, as setas vermelhas representam o campo aplicado, já as setas pretas, representam o campo gerado pelo material.

**Figura 3.** Esquema de diferentes tipos de materiais magnéticos



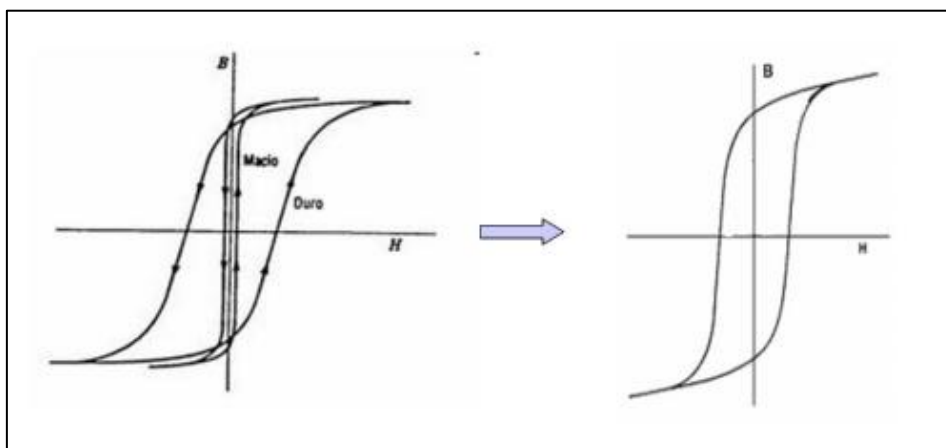
Fonte: Autoria Própria (2015)

### 3.3. ACOPLAMENTOS MAGNÉTICOS

#### 3.3.1 *Exchange Spring*

Em meados de 1990 um grupo de pesquisadores soviéticos liderados por Nikolay Manakov e independentemente Eckart Kneller na Alemanha criaram um novo tipo de material magnético com duas fases, uma com alta coercividade (magneticamente duro) e outra com alta magnetização de saturação, esse novo material possuía uma alta magnetização de remanência (magneticamente mole), os quais chamaram de *Exchange Spring* [24]. Na figura 4 é possível observar o efeito do acoplamento das duas fases nas curvas de histerese. Este tipo de material é promissor para a produção de magnetos permanentes com alta magnetização quando comparados a materiais monofásicos, além de possuir uma alta densidade de energia devido à fase mole [23]. Outra vantagem de se utilizar o acoplamento *Exchange Spring* é que ele representa uma possibilidade para a redução ou a eliminação da utilização de materiais de terra rara como, por exemplo, o uso do neodímio para a produção de ímãs permanentes [25]. Apesar de existirem diversas rotas de síntese para este tipo de material, ainda é uma problemática a síntese desse material, pois ambas as fases, tanto a magneticamente mole quanto a magneticamente dura, devem ser sintetizadas em escala nanométrica para que haja um acoplamento eficiente.

**Figura 4.** Esquema do efeito de acoplamento magnético *Exchange Spring*

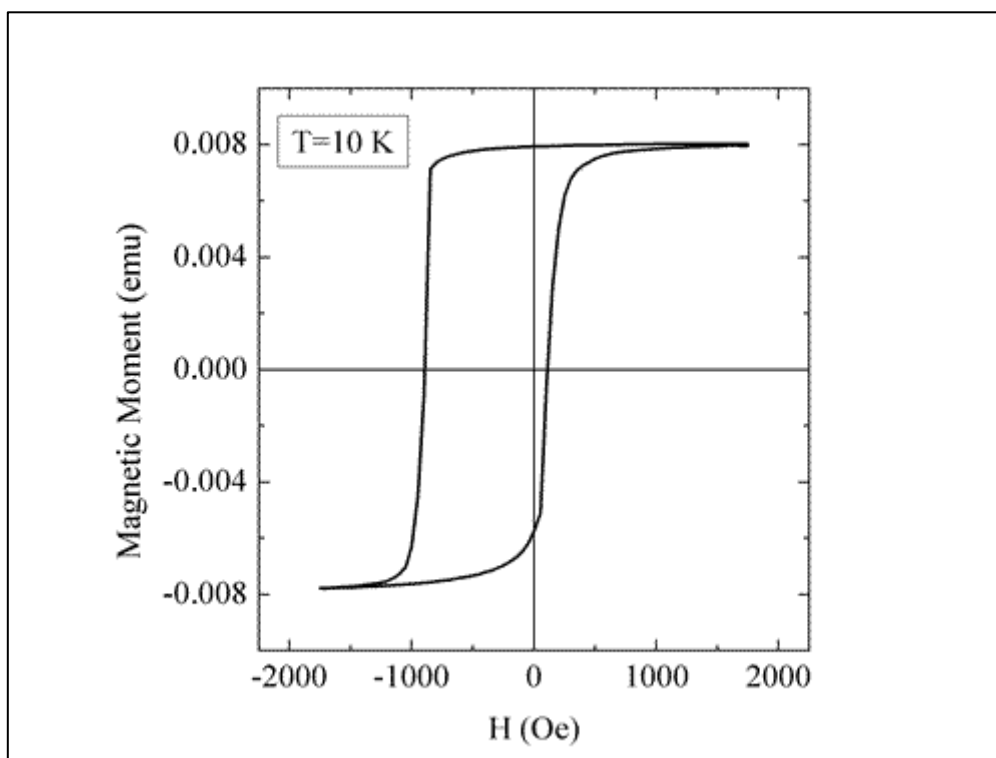


**Fonte:** Galdino (2011)

### 3.3.2 Exchange Bias

O acoplamento magnético conhecido como *Exchange Bias*, foi descoberto por W.H. Meiklejohn e C.P. Bean em 1956 nos laboratórios de pesquisa da empresa General Electric em Schenectady, Nova York (1956) [26]. Tal acoplamento é caracterizado por um deslocamento na curva de histerese, deslocamento esse causado pela interação entre um material Ferromagnético com um material Antiferromagnético. “Este tipo de interação também foi proposto como um possível modo para superar o comportamento superparamagnético que limita a aplicação de nanopartículas em mídia de armazenamento magnético” (Galdino, 2011, p.33) [27]. A figura 5 apresenta o efeito do acoplamento *Exchange Bias* de maneira bastante acentuada:

**Figura 5.** Esquema do efeito de acoplamento magnético *Exchange Bias*



**Fonte:** Helmut Fritzsche (2005)

Observe o deslocamento da curva de histerese no eixo-X, outro fator que também se deve levar em conta é que para observar este efeito deve-se fazer a medida de magnetização em baixas temperaturas, sendo assim devemos aplicar um campo magnético constante no material, baixar a temperatura e depois fazer a medida.

### 3.4. MÉTODO SOL-GEL DE SÍNTESE

A rota de síntese conhecida como Sol-Gel começou a ser estudada em meados de 1900 onde Ebelman e Graham faziam estudos com sílica gel. Porém, começou a ser utilizada em maior escala a partir de 1950 [28]. A rota Sol-gel apresenta uma boa homogeneidade quanto ao tamanho de cristalito, fácil preparação, amostras com alto grau de cristalinidade, custo relativamente baixo quando comparado a outras rotas de síntese. Apesar de várias vantagens, algumas desvantagens ainda existem tais como uma grande contração do material e um tempo prolongado para a conclusão do processo de síntese. O termo Sol nesse caso é utilizado para uma distribuição de partículas coloidais, ou seja, partículas com dimensões entre 1 e 100nm dispersas em um meio fluido, enquanto que o termo Gel pode ser entendido como um sistema formado por uma estrutura rígida de partículas coloidais (gel coloidal) ou de cadeias poliméricas (gel polimérico) que imobiliza a fase líquida dentro de si [29-30]. Desta maneira, géis coloidais resultam de uma agregação de partículas que ocorre devido a alguma alteração das condições físico-químicas do meio fluido. Por sua vez os géis poliméricos são preparados a partir de soluções a fim de favorecer as reações de polimerização, neste caso a gelatinização ocorre pela interação entre longas cadeiras poliméricas lineares. Precursores são compostos que vão gerar as cadeias poliméricas, geralmente são: um metal, um metalóide, um sal inorgânico ou um composto orgânico, rodeado por várias ligações. O método sol-gel proteico é um método usado na síntese de nanopartículas de óxido [31-34], bem como ligas magnéticas com alto grau de estabilidade química [35]. Esta rota de síntese difere da Sol-Gel convencional pela utilização de um precursor orgânico no caso a proteína presente na gelatina comestível [30].

## 4. TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO UTILIZADAS

### 4.1. ANÁLISE DE TERMOGRAVIMÉTRICA (TG/DTG)

Na análise de termogravimetria (TG) a variação de massa de uma determinada amostra em uma atmosfera controlada é registrada continuamente como uma função da temperatura ou do tempo. Um gráfico da massa ou da percentagem da massa como função da temperatura é chamado de curva termogravimétrica. Outra curva de grande utilidade em análise termogravimétrica é a primeira derivada da curva TG, a qual é chamada de termogravimetria derivada (DTG). Ela fornece informações sobre a variação de massa de cada evento na curva TG, indicando a faixa de temperatura onde ocorre uma determinada reação de decomposição, combustão, oxidação, etc.

No método termogravimétrico (TG), são registradas curvas de perda de massa da amostra ( $m$ ) em função do tempo ( $t$ ) ou da temperatura ( $T$ ), de modo que  $m = f(T \text{ ou } t)$ . Portanto, nas curvas de TG, os desníveis em relação ao eixo de ordenadas correspondem às variações de massa sofridas pela amostra. Na termogravimetria derivada (DTG), são registradas curvas da derivada da massa em relação do tempo ( $dm/dt$ ) ou em função da temperatura ( $dm/dT$ ) ou seja:

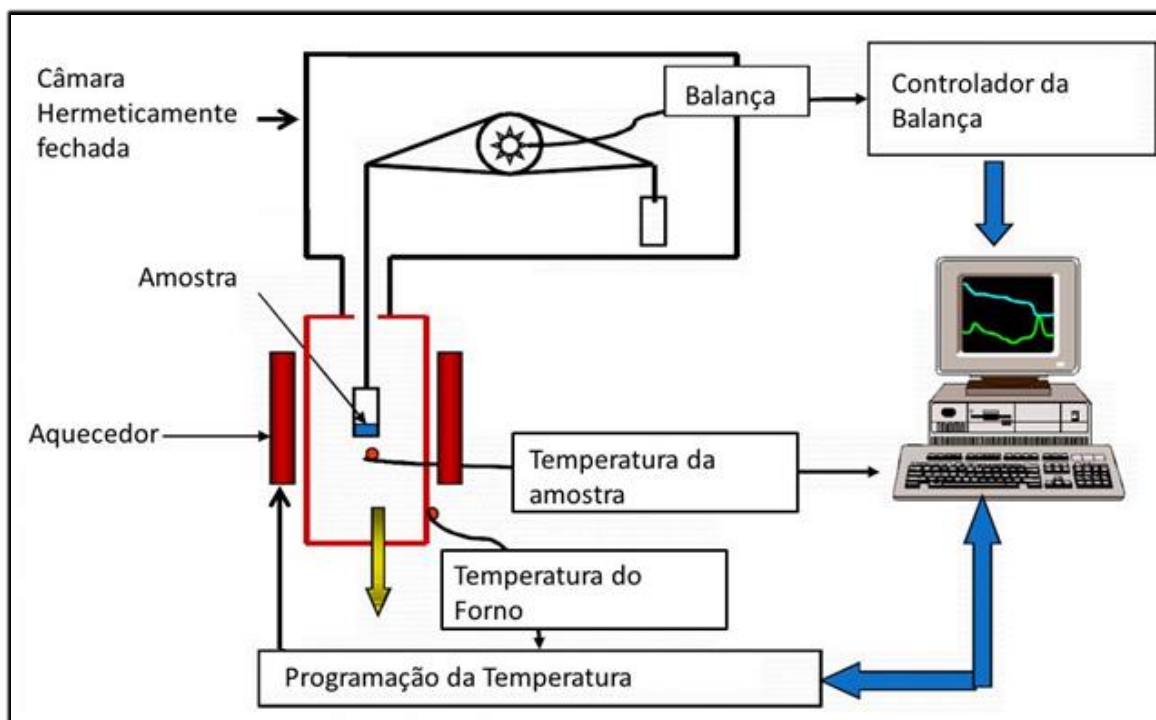
$$\frac{dm}{dt} = f(T \text{ ou } t) \quad (3)$$

As curvas DTG indicam com exatidão as temperaturas correspondentes ao momento em que a derivada é máxima e ao instante em que a reação chegou ao seu término. Os picos agudos permitem distinguir claramente uma sucessão de reações que muitas vezes não podem ser claramente distinguidas nas curvas TG. As áreas dos picos correspondem exatamente à perda ou ganho de massa e podem ser utilizadas em determinações quantitativas [36]. Além disso, as curvas TG permitem conhecer as alterações que o aquecimento pode provocar nos materiais, determinam também a que temperatura os materiais começam a se decompor, ou seja, a estabilidade térmica do material. Por fim ainda permite acompanhar o andamento das reações como: desidratação, oxidação, combustão, decomposição, etc [37].

A Figura 6 mostra um esquema simplificado de um equipamento de TG.



**Figura 6.** Esquema de um equipamento de TG.



Fonte: Prof. Dr. Paulo Renato de Oliveira Toledo (2011).

#### 4.2. MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA

A primeira vez que o conceito “microscopia de varredura” apareceu, foi no trabalho de M. Knoll (1935) [38], mas somente em 1938 Von Ardenne construiu o primeiro microscópio eletrônico de varredura (SEM). Na época as amostras não podiam ser espessas, pois se tratava de um microscópio de transmissão, e o tempo para a obtenção de uma foto era de aproximadamente 20 min. O aumento máximo era de 8000x, com resolução de cerca de 50nm.

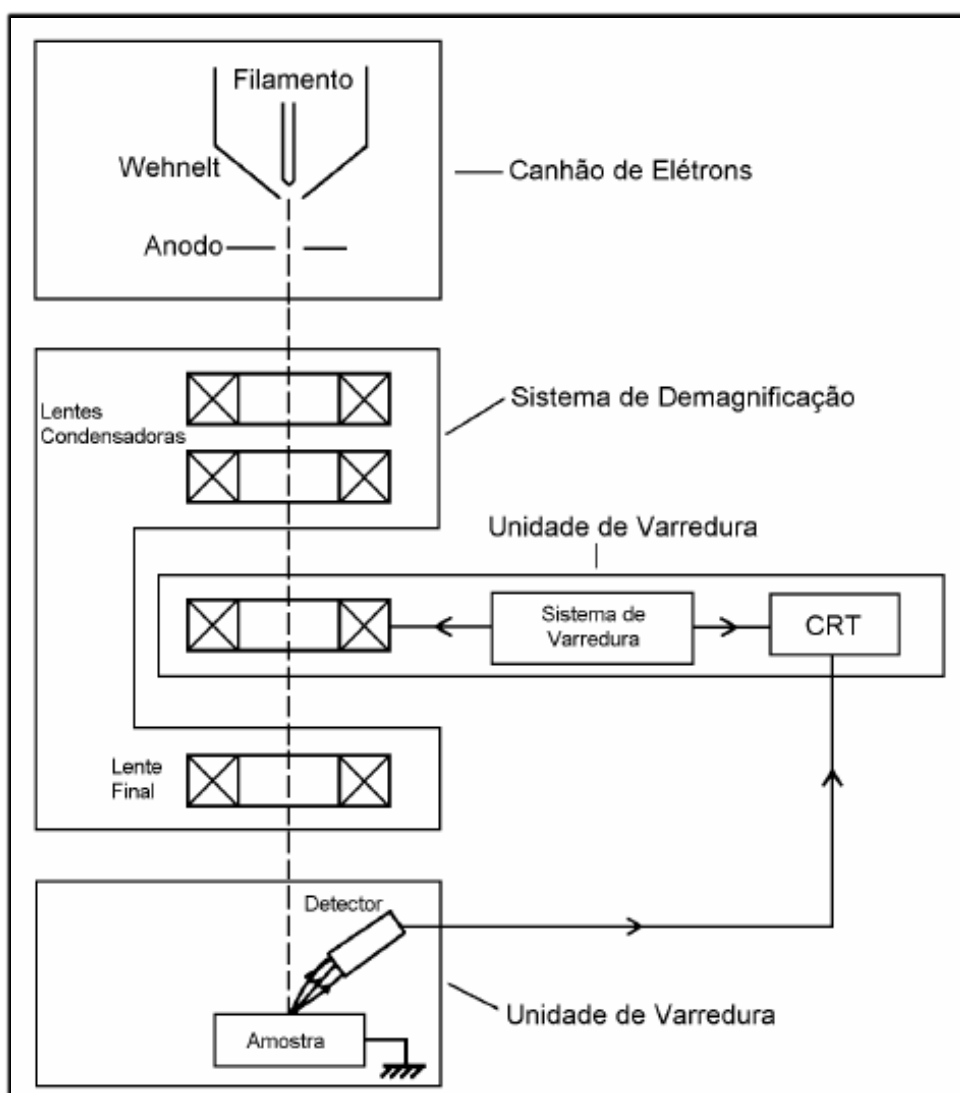
O primeiro MEV para observação de amostras espessas foi construído em 1942 nos laboratórios da RCA sob o comando de Zworykin e colaboradores, que utilizaram um detector de elétrons secundários para a obtenção da imagem. Na época a resolução conseguida era de apenas 1 $\mu$ m, o que era muito ruim, pois o microscópio ótico obtinha imagens de até 0,5 $\mu$ m. Após melhoramentos feitos para reduzir o diâmetro do feixe de elétrons e melhorar a parte eletrônica, principalmente a relação sinal-ruído através do uso de elétron-multiplicadora, conseguiu-se obter imagem com resolução de 50nm (500Å). A substituição de lentes eletrostáticas por lentes eletromagnéticas permitiu

melhorar ainda mais a resolução passando para 25nm [39].

Modificações foram sendo introduzidas através de melhoras nos detectores como, por exemplo, a introdução do cintilador que converte elétrons em sinal de luz, e a sua captação por uma fotomultiplicadora. Em 1965 foi fabricado o primeiro MEV comercial pela Cambridge Scientific Instrument. Desde então muitos avanços têm sido feitos, principalmente em relação às fontes de elétrons, a parte eletrônica e computacional [39].

Uma representação esquemática dos componentes de um MEV é mostrada na Figura 7 seguir:

**Figura 7.** Esquema dos componentes de um MEV



**Fonte:** Prof. Ana Maria Maliska (2000)

O canhão de elétrons produz um feixe com energia o bastante para que este seja

captado pelo detector. Esse feixe de elétrons passa pelas lentes condensadoras que são nada mais que lentes magnéticas cuja finalidade é para colimar o feixe de elétrons de modo que se obtém um feixe focado em uma determinada região da amostra. Este feixe de elétrons varre toda a superfície da amostra e transmite o sinal ao detector. A imagem é resultado da interação elétron-amostra [40].

O poder da técnica de microscopia de varredura está na possibilidade de conseguir captar e medir as diversas radiações provenientes da interação elétron-amostra. Estas interações podem revelar informações sobre a natureza da amostra incluindo composição, topografia, potencial eletrostático, campo magnético local entre outras propriedades da amostra.

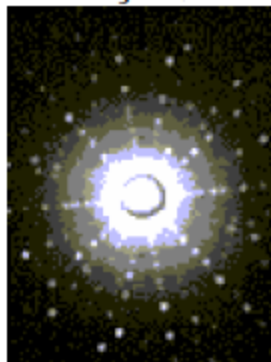
### 4.3. DIFRAÇÃO DE RAIOS-X

#### 4.3.1 Fundamentos sobre difração de raios X

Inicialmente descoberto pelo físico alemão W.C. Röntgen em 1895, os raios X, assim chamados por não se conhecer à natureza da radiação, foram estudados exaustivamente do qual foram observadas as seguintes características: possuem um comprimento de onda da ordem de  $1\text{Å}$  ( $10^{-8}$  cm). Observaram também que esta nova radiação se propagava em linha reta, possuía alta capacidade de penetração, não era afetada por campos magnéticos e ainda tinha a capacidade de impressionar chapas fotográficas, porém, não tiveram sucesso na observação da reflexão, refração e difração. Na época da descoberta uma das aplicações mais conhecida foi na medicina (radiografia). Röntgen ganhou um prêmio Nobel em física em 1901 pela descoberta. Em 1912 Laue começou seu estudo sobre a difração de raios X em cristais, inicialmente discutindo com P.P. Ewald que estava desenvolvendo sua tese de doutorado sobre a propagação da luz em cristais, o qual possuía um modelo teórico para cristais que consistia em pequenos osciladores espaçados periodicamente nas três dimensões com distâncias da ordem de  $10^{-8}$  cm. Laue já sabia dos experimentos de Röntgen que o comprimento de onda do raio X era da mesma ordem de grandeza e assim o cristal

poderia ser usado como uma rede de difração tridimensional. No mesmo ano Laue começou seus experimentos para tentar detectar o fenômeno o qual obteve sucesso conseguindo o primeiro padrão de difração de raio X do sulfato de cobre. Ainda em 1912 Laue formulou a teoria da difração de raios X em cristais e assim ganhou o premio Nobel. Na Figura 6 é possível observar o padrão de difração obtido por Laue em uma chapa fotográfica [41-42].

**Figura 8.** Padrão de difração obtido por Laue



**Fonte:** B.D. Cullity e S.R. Stock (2001).

A técnica de difração de raios X é baseada no fenômeno de interferência de ondas espalhadas pelo cristal. Inicialmente, faz-se incidir sobre o cristal um feixe de raios X, como o cristal funciona como uma rede de difração ocorre então uma interferência que pode ser construtiva caso respeite a lei de Bragg:

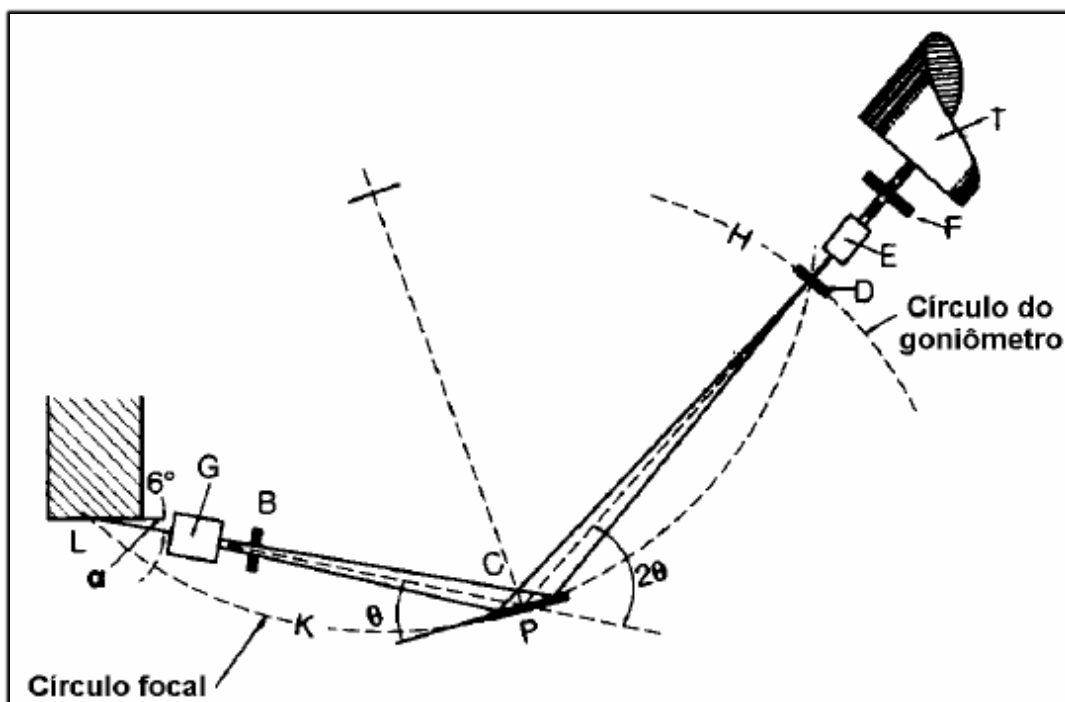
$$\lambda = 2d \sin \theta \quad (4)$$

onde  $\lambda$  é o comprimento de onda neste caso do raio X,  $d$  a distância interplanar e  $\theta$  o ângulo de incidência. A lei de Bragg mostra as condições geométricas para que ocorra de fato a difração de raios X por planos cristalinos. A lei de Bragg foi escrita por W.H Bragg e W.L. Bragg após estudarem o trabalho de Laue [41].

O resultado desta interferência pode ser detectado em chapas fotográficas, telas fluorescentes ou em detectores eletrônicos (o mais usado hoje em dia).

Um esquema com os componentes de um difratômetro de raios X na geometria Bragg Brentano é mostrado na Figura 9:

**Figura 9.** Esquema de um difratômetro de raios-x com geometria Bragg-Brentano



Fonte: Prof. Dr. Henrique Kahn

A partir da fonte de raios x (L), o feixe de radiação passa pelos colimadores paralelos (G) e depois pela fenda divergente (B), a radiação incide sobre a amostra (C) com um ângulo  $\theta$ . Os raios difratados de um ângulo  $2\theta$  convergem para uma fenda de recepção (D) que por sua vez passa novamente por um conjunto de colimadores (E) e por fim por uma fenda de espalhamento (F) antes de chegar ao detector de raios x (T) [42].

São exemplos de algumas das principais análises que podem ser realizadas em um difratômetro: a determinação dos arranjos atômicos, a identificação de compostos, a análise quantitativa das fases, a determinação do tamanho de cristalito, a orientação cristalina e por fim a microdeformação [35].

A seguir será dada uma breve discursão sobre o método Rietveld utilizado para retirar algumas informações sobre a amostra na difração de raios X.

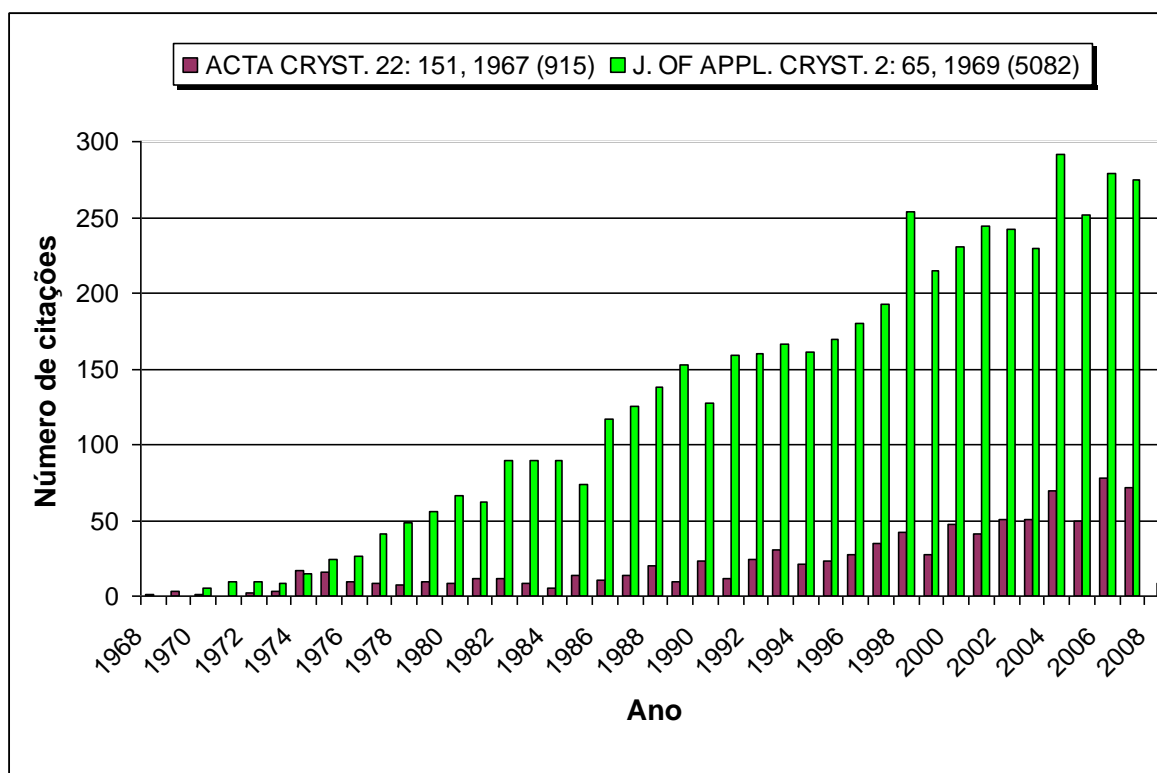
### 4.3.2. Método Rietveld

#### 4.3.2.1. *Um pouco de historia*

Hugo M. Rietveld, nascido em 7 de março de 1932 em Den Haag Alemanha, considerado por muitos como o cristalógrafo mais importante do século 20. Hugo Rietveld foi estudante de doutorado na Universidade de Western na Austrália entre os anos de 1961 a 1964, onde trabalhou com difração de Nêutrons e de Raios-X em monocristais para determinação de estruturas cristalinas. Na época a difração de Raios-X para pó era considerada uma técnica inferior para a determinação de estruturas. Nesta mesma época os computadores estavam começando a ser usados pelos cientistas para resolução de cálculos mais complicados, como exemplo temos o calculo do Fator de Estrutura que era resolvido quase que instantaneamente. Os computadores tornaram-se importantes para os seus trabalhos com cristalografia e mais futuramente com os trabalhos no campo de difração de pó. Depois de obter seu grau de doutor em 1964, começou a trabalhar no “Netherlands Energy Research Foundation ECN” em um grupo de difração de nêutrons, o qual possuía uma meta, a de construir um difratometro de nêutrons para policristais, pois seria quase impossível obter monocristais nas amostras que eles estavam trabalhando. O primeiro policristal a ser resolvido possuía alta simetria e apresentava picos de difração com um alto grau de resolução, eles utilizaram o mesmo método de refinamento que usavam para monocristais (Método da Intensidade Integrada). Mas as amostras seguintes mostraram um desafio ainda maior a ser superado, pois não possuíam um alto grau de simetria e separar os picos de difração sobrepostos era uma tarefa extremamente difícil, o não separamento deles poderia ocasionar a perda de informação contida no perfil dos picos sobrepostos. Com sua habilidade no uso de computadores para o refinamento de estruturas cristalinas com base nos monocristais e observando que era possível trabalhar com uma grande quantidade de dados, Hugo Rietveld conseguiu resolver o problema das intensidades publicando o primeiro artigo na área de refinamento de estrutura para policristais (Rietveld 1969) [43]. Neste mesmo trabalho, Rietveld sugeriu que o método poderia ser aplicado para difração de Raios-X com algumas alterações como, por exemplo, a mudança da função de perfil, pois um perfil de difração de Raios-X não é igual ao perfil

de difração de Nêutrons. No mesmo ano Rietveld apresentou seu trabalho no 7º Congresso da União Internacional de Cristalografia em Moscou, mas ao contrario do que ele esperava o método não foi muito bem recebido. Para se ter uma ideia os primeiros trabalhos que utilizaram método Rietveld começaram em 1977 mais de dez anos depois dele ter sido apresentado. Com o avanço da informática, computadores cada vez mais potentes sendo desenvolvidos, o método foi e esta sendo melhorado com o passar dos anos. Hugo Rietveld se aposentou em 1992 [43, 44]. Observe o gráfico a seguir mostrando o numero de citações por ano sobre o método Rietveld.

**Figura 10.** Gráfico ilustrativo do numero de citações por ano do primeiro artigo de Hugo Rietveld



Fonte: Web of Science (2008)

#### 4.3.2.2. O Método Rietveld

O método Rietveld funciona basicamente da seguinte forma, após fazer a medida de difração de Raios-x ou de Nêutrons em uma amostra policristalina, obteremos um perfil de difração (difratograma observado). Fazemos então o refinamento da estrutura

crystalina em cima desse perfil com base em um banco de dados (varias informações a respeito da estrutura do material) de maneira a gerar um perfil teórico (difratograma calculado), à medida que o refinamento se desenvolve, ou seja, os parâmetros estruturais (coordenadas atômicas, parâmetro térmico, parâmetros dos sítios de ocupação, parâmetro de rede) são ajustados (refinados) o perfil calculado deve se ajustar ao máximo do perfil observado. Observe que eu falei, “deve se ajustar ao máximo”, pois nem sempre o difratograma calculado será exatamente igual ao observado. Esse ajuste nos dá vários valores referentes aos parâmetros refinados, ou seja, quanto mais próximo o difratograma calculado estiver do observado, mais próximo da realidade vai ser a estrutura calculada [44, 46].

#### 4.3.2.3. Aspectos matemáticos do Método Rietveld

##### Os Mínimos Quadrados

O método dos mínimos quadrados é um modelo matemático poderoso, capaz de encontrar o melhor ajuste, para de uma serie de parâmetros (no nosso caso chamemos de parâmetros refináveis), para um determinado modelo, ou seja, dado um modelo inicial (modelo teórico) o método tenta minimizar a diferença entre o quadrado das distancias tomadas na vertical e um modelo final. Observe que o método nem sempre vai conseguir um ajuste perfeito entre o perfil inicial e o perfil final, de maneira que a diferença relativa entre as curvas ajustadas é chamada de resíduo [45]. No caso do Método Rietveld, este resíduo é a função que buscamos minimizar e sua expressão é dada por:

$$X^2 = \sum_{i=1}^N \frac{|y_i^E - f(\mathbf{a}, x_i)|^2}{\sigma_i^2} \quad (5)$$

onde neste caso  $y_i^E$  representa um conjunto de valores obtidos experimentalmente (no nosso caso o difratograma observado) e  $f(\mathbf{a}, x_i)$  representa um modelo teórico (no nosso caso o difratograma calculado), observe que  $\mathbf{a}$  representa os parâmetros a serem refinados[44, 45], temos ainda que  $\sigma_i^2$  representa o desvio padrão.



## O Cálculo da Intensidade

Temos que  $y_i^E$ , é dado pelo difratograma experimental, devemos nos preocupar apenas com  $f(\mathbf{a}, x_i)$ , esta por sua vez é calculada através da seguinte expressão:

$$y_{oi} = \phi_{rsi} \sum_n S_n \sum_{hn} J_{hn} Lp_{hn} |F_{hn}|^2 G_{hni} a_{hni} P_{hn} + y_{bi} \quad (6)$$

onde  $y_{oi}$  representa a intensidade calculada no  $i$ -ésimo ponto do difratograma, o somatório em  $n$  representa a contribuição da  $n$ -ésima fase cristalina, e o somatório em  $hn$  representa a  $h$ -ésima reflexão da  $n$ -ésima fase,  $\phi_{rsi}$  representa a correção de rugosidade superficial da amostra,  $S_n$  é o fator de escala,  $J_{hn}$  é a multiplicidade da reflexão  $h$ ,  $Lp_h$  é o fator de Lorentz e de polarização,  $F_{hn}$  é o fator de estrutura,  $G_{hni}$  e  $a_{hni}$  são respectivamente os valores da função de perfil e da função assimetria,  $P_{hn}$  é a função que corrige a orientação preferencial e por fim  $y_{bi}$  é a intensidade da radiação de fundo [44, 45].

Observe que, quando falamos de Método Rietveld muitas pessoas confundem com programas de refinamento, o que não é verdade, os programas de refinamento são usados única e exclusivamente para fazer os cálculos do método Rietveld. A pessoa que utiliza o método Rietveld deve estar familiarizada com cristalografia, bem como química básica e difração de raios-X, pois esses conhecimentos serão de extrema importância quando forem interpretar os resultados do refinamento. O não conhecimento dessas áreas leva a uma má utilização do método Rietveld [44].

### 4.3.3. Equação de Scherrer

Em 1918, Scherrer [46] notou que a largura da linha de difração variava com o inverso dos tamanhos dos cristalitos da amostra. Esta observação deu origem à famosa equação de Scherrer. Alguns anos depois, em 1949, Bragg reescreveu a equação Scherrer de forma mais simplificada baseada nos princípios da óptica de difração:

$$D = \frac{K\lambda}{\beta \cos\theta} \quad (7)$$

onde  $D$  é o tamanho do cristalito,  $K$  é uma constante que depende da forma dos cristais e reflexão,  $\lambda$  o comprimento de onda dos raios x,  $\beta$  é a largura a meia altura dos picos de difração e  $\theta$  é o ângulo de Bragg [47, 48].

Esta equação possui algumas limitações, a primeira e mais importante é que ela não pode ser usada para cristais com grande espessura (cristais grandes da ordem de dezenas de micrômetros) [48], outro problema desta equação é que ela não inclui a largura a meia altura provocada pela microdeformação do cristal. Se o cristal por sua vez se encaixar dentro das limitações da equação, esta dará como resultado uma aproximação muito boa do tamanho do cristalito.

#### 4.3.4. Equação de Williamson-Hall

Em 1949 G.K. Williamson e W.H. Hall [49] sugeriram um método para separar os efeitos do tamanho de cristalito e da microdeformação que se encontram na largura total dos picos de difração.

Partindo da lei de Bragg, temos que,

$$\left| \frac{\Delta d}{d} \right| = \cot(\theta) \Delta(\theta), \quad (8)$$

donde podemos reescrevê-la da seguinte forma:

$$2t \operatorname{tg}(\theta) \left| \frac{\Delta d}{d} \right| = \Delta(2\theta), \quad (9)$$

sabendo que a microdeformação é dada por:

$$2\varepsilon = \left| \frac{\Delta d}{d} \right| \quad (10)$$

onde  $d$  é o espaçamento entre os planos cristalinos e  $\Delta d$  é a diferencial de  $d$ , assim a contribuição para o alargamento do pico de difração causada pela microdeformação é dada por:

$$\beta_{\text{microdeformação}} = 4\varepsilon t \operatorname{tg}(\theta), \quad (11)$$

assim considerando que a largura de um pico de difração, excluindo a contribuição

instrumental, é dada pelas contribuições do tamanho e da microdeformação, ou seja:

$$\beta = \beta_{\text{tamanho}} + \beta_{\text{microdeformação}}. \quad (12)$$

Temos que  $\beta_{\text{tamanho}}$  é obtido a partir da equação de Scherrer, para isto basta isolar o  $\beta$ , assim obtemos:

$$\beta_{\text{tamanho}} = \frac{k\lambda}{D\cos(\theta)}. \quad (13)$$

Por fim substituindo  $\beta_{\text{tamanho}}$  e  $\beta_{\text{microdeformação}}$  e multiplicando os dois lados da equação por  $\frac{\cos(\theta)}{\lambda}$ , obtemos a equação de Williamson-Hall:

$$\frac{\beta\cos\theta}{\lambda} = \frac{k}{D} + \frac{4\varepsilon\text{Sen}\theta}{\lambda} \quad (14)$$

onde  $\lambda$  é o comprimento de onda dos raios x,  $\beta$  é a largura a meia altura dos picos de difração e  $\theta$  é o ângulo de Bragg, D o tamanho do cristalito e  $2\varepsilon$  a microdeformação ( $\frac{\Delta d}{d}$ ). A intercessão é proporcional ao inverso do tamanho do cristalito e a inclinação da curva é proporcional a microdeformação. Esta aproximação levou G.K. Williamson e W.H. Hall em 1953 [49] a formulação do gráfico de Williamson-Hall.

A partir do gráfico de  $\frac{\beta\cos\theta}{\lambda}$  versus  $\frac{4\text{Sen}(\theta)}{\lambda}$  pode-se calcular a microdeformação presente na amostra observando o coeficiente angular e o tamanho de cristalito o coeficiente linear.

Esta equação diferentemente da equação de Scherrer, separa as duas componentes da microestrutura, a microdeformação e o tamanho do cristalito, sendo assim apresenta valor mais confiável para o tamanho de cristalito.

O tópico a seguir serão discutidas as contribuições, instrumental e estruturais, existentes nas larguras dos picos de difração, bem como a importancia de se utilizar uma amostra padrão para se extrair a largura instrumental:

#### 4.3.5 Pico de difração

O alargamento de um pico de difração é causado por efeitos microestruturais da amostra, e efeitos instrumentais do equipamento ligados à geometria e propriedades do feixe de raios-x. Os efeitos microestruturais, como já citados anteriormente são dois, o tamanho e microdeformação do cristalito. Sabe-se que o tamanho de cristalito é inversamente proporcional a largura do pico, ou seja, quanto maior o cristalito menor a largura do pico, já a microdeformação, é diretamente proporcional à largura. Os efeitos instrumentais para a geometria Bragg-Brentano, segundo Ida e Toraya [50] causam um alargamento do pico bem como uma assimetria, são eles: Efeito da divergência axial, superfície plana (divergência equatorial), transparência da amostra, perfil espectral da radiação, perfil focal e fenda receptora.

Sendo assim é de extrema importância na hora do refinamento Rietveld que essa largura instrumental seja determinada e extraída da largura total, para isto, são utilizadas amostras padrões, este tipo de cristal padrão possui um tamanho de cristalito muito grande, sendo assim a contribuição da largura associado ao tamanho no pico de difração é desprezado, outra característica de uma amostra padrão é que elas são preparadas de maneira que em sua estrutura não exista nenhuma deformação na rede ou que tenha uma deformação bem baixa, fazendo com que a largura associada à microdeformação no pico de difração seja também desprezada, restando apenas o alargamento provocado pela largura instrumental nos picos de difração. Faz-se então o refinamento da amostra padrão a fim de se obter a largura instrumental. Essa largura é subtraída da largura dos picos da amostra em estudo, a equação a seguir mostra a expressão para a correção do efeito instrumental:

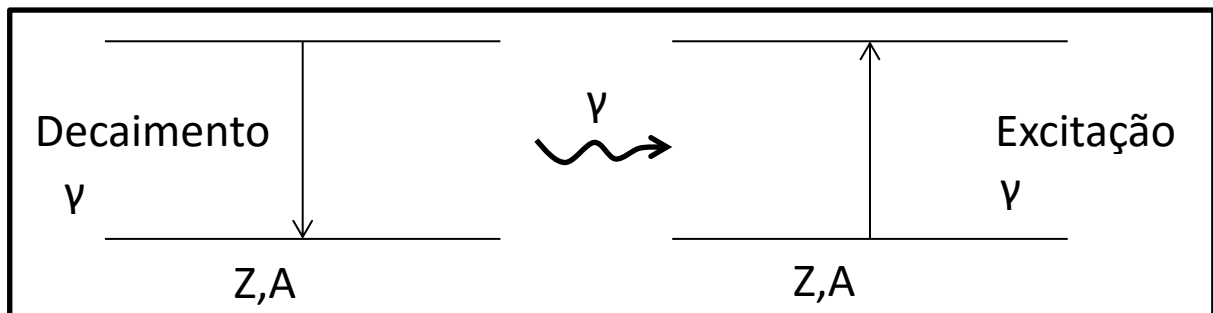
$$\beta = \sqrt{\beta_{exp}^2 - \beta_{padrão}^2} \quad (15)$$

onde  $\beta_{exp}$  é a largura medida e  $\beta_{padrão}$  é a largura obtida no refinamento da amostra padrão, de acordo com o Cullity [51], esta é a melhor expressão para corrigir tal efeito.

#### 4.4. ESPECTROSCOPIA MÖSSBAUER

A espectroscopia Mössbauer é uma técnica nuclear muito poderosa capaz de se obter informações precisas sobre a estrutura, o ambiente químico e sobre o magnetismo dos materiais compostos de ferro, tudo isso graças ao efeito Mössbauer [52]. Em 1958 um estudante de pós-graduação chamado Rudolph Mössbauer fez uma descoberta que permitiu o uso de razões extremamente pequenas entre a largura e a energia dos primeiros estados excitados como uso de um espectrômetro de energia de altíssima resolução. A ideia básica do efeito Mössbauer consiste em pegar um núcleo (emissor) que se encontra no estado excitado, ao decair para o estado fundamental, o núcleo (emissor) emite radiação  $\gamma$ . Essa radiação  $\gamma$  é então absorvida por um núcleo (receptor) não excitado, do mesmo tipo que o primeiro, ao absorver a radiação, o núcleo (receptor) efetua uma transição para um estado excitado idêntico aquele em que se encontrava o núcleo emissor [53]. Em 1961 Rudolph Mössbauer recebeu o prêmio Nobel pela descoberta, a figura 11 mostra um esquema do efeito Mössbauer.

**Figura 11.** Esquema do Efeito Mössbauer



**Fonte:** Autoria Própria (2015)

O princípio de funcionamento do espectrômetro de Mössbauer se dá no posicionamento de uma fina camada da amostra sólida (amostra a ser estudada) contendo núcleos no estado fundamental, e outra amostra com os mesmos núcleos da primeira amostra, mas desta vez no estado excitado e com grande probabilidade de sofrer decaimento radioativo, por exemplo, o  $^{57}\text{Fe}$ , é colocado próximo à amostra inicial e por fim um detector de radiação gama é posto após a amostra a ser estudada para se observar se existe ressonância ou não [54]. O resultado deste experimento é uma curva

da radiação transmitida através da amostra ressonante em função da velocidade relativa entre as duas amostras. Observe que esta velocidade relativa entre as amostras deve ser suficiente para que o efeito Doppler que vai aparecer destrua a condição de ressonância.

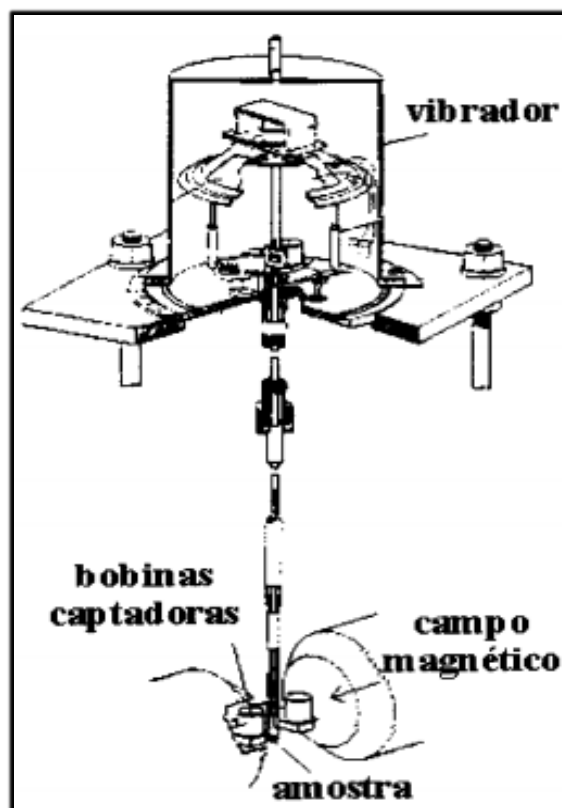
#### 4.5. MAGNETOMETRIA DE AMOSTRA VIBRANTE (VSM)

O magnetômetro de amostra vibrante foi desenvolvido por Simon Foner em 1955 [55]. Pode ser usado tanto na caracterização magnética do material (momento magnético) em função do campo magnético aplicado, como na determinação da temperatura de transição supercondutora e também na determinação de frações de fases supercondutoras.

O princípio básico de funcionamento do VSM está relacionado na detecção da força eletromotriz (fem) em bobinas detectoras devido o fluxo magnético do movimento da amostra.

A Figura 12 mostra um esquema de um magnetômetro de amostra vibrante.

**Figura 12.** Esquema de um VSM



**Fonte:** Revista Brasileira de Ensino de Física (2000)

A amostra é colocada na ponta de uma haste não magnética e posta a vibrar por um vibrador (geralmente é feito por um alto-falante de som de carro) que está localizado

na outra ponta da haste, tem-se ainda que a amostra esta imersa em um campo magnético, com bobinas de detecção próximas [55].

A medida da magnetização em função do campo magnético aplicado nos permite determinar a magnetização de saturação da amostra, e com a utilização de uma amostra padrão podemos ainda dar este valor em unidades absolutas como, por exemplo, emu/g.

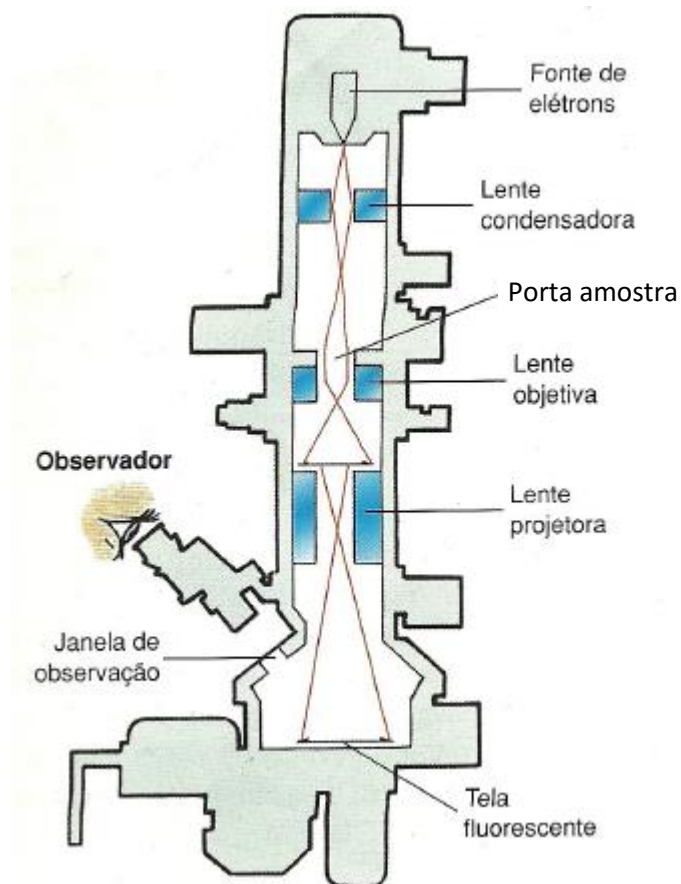
#### 4.6. MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE TRANSMISSÃO (MET)

O primeiro microscópio eletrônico de transmissão foi desenvolvido por Max Knoll e Ernst Ruska em 1931 na Alemanha[56], os quais tiveram como base o experimento de Hans Bush que em 1926 mostrou que era possível focalizar um feixe de elétrons utilizando-se de uma lente eletromagnética circular. Max Knoll e Ernst Ruska tinham interesse em observar defeitos cristalinos tais como defeitos de empilhamento que não eram possíveis de serem observados por microscopia ótica nem por microscopia de varredura. O primeiro MET comercial foi desenvolvido em 1938 pela Siemens Corporation, o qual exerceu uma enorme influencia na ciência ao permitir estudos de ultra-estruturas dos materiais. O MET é bastante utilizado também nos materiais biológicos pelo fato de permitir definição de imagens intracelulares, um estudo aprofundado sobre a morfologia celular, além de também ser possível observar a interação de parasitas com células e obter informações como alterações e efeitos causados pela interação.

O fundamento básico do funcionamento de um MET consiste em um feixe de elétrons que em conjunto com uma sequencia de lentes eletromagnéticas interagem com a amostra trazendo informações internas do material analisado como morfologia, estrutura cristalina e defeitos. Pode-se ainda acoplar um EDS para se obter informações sobre a composição da amostra. Na figura a seguir será dado um esquema básico de funcionamento de um MET [57- 59]:



**Figura 13.** Esquema do funcionamento básico de um MET



**Fonte:** modificado de Rafael Aranha (2012)

## 5. METODOLOGIA

### 5.1. SÍNTESE DA ESTRUTURA

A Síntese da estrutura *Core-Shell* FeCo/(Fe,Co)<sub>3</sub>O<sub>4</sub> é feita a partir do método sol-gel proteico. Este método é derivado do sol-gel convencional e utiliza como material orgânico precursor a gelatina comestível. As amostras foram preparadas visando obter 5g de liga com relação molar entre Fe e Co de 1:1. Inicialmente, foram preparadas duas soluções distintas, a primeira solução consiste de 21,1g de nitrato de ferro nona-hidratado {Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.9H<sub>2</sub>O} (Sigma Aldrich 98%) diluído em água destilada e em seguida misturado a 10,6g de gelatina hidrolisada (Sigma Aldrich) sob constante agitação magnética (40°C com rotação de 50 rpm) em tempo suficiente para que a mistura se torne uniformemente dispersa. Concomitantemente, a segunda solução contendo 15,2g de nitrato de cobalto hexa-hidratado {Co(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.6H<sub>2</sub>O} (Sigma Aldrich 98%) diluído em água destilada e em seguida misturado a 7,6g de gelatina hidrolisada (Sigma Aldrich) também sob constante agitação magnética (40°C com rotação de 50 rpm).

Posteriormente, as soluções contendo os compostos de gelatina e nitratos foram misturadas em um único recipiente e mantido sobre constante agitação térmica a uma temperatura de 40°C até que a mistura adquirisse a consistência de um gel uniforme.

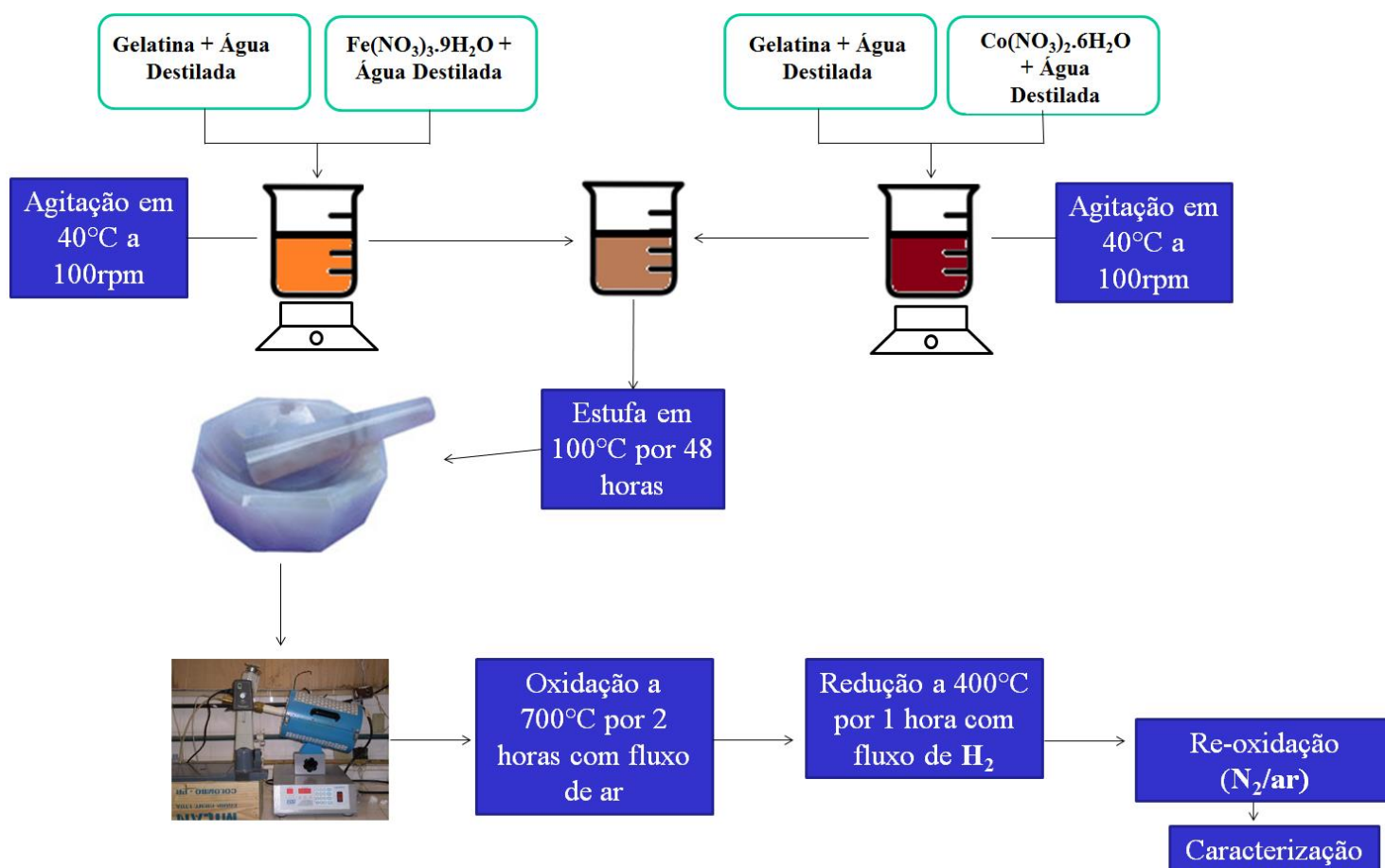
Essa mistura foi levada para estufa e permaneceu por 48 h a 100°C. A relação em massa entre metal e gelatina foi de 1:0,5. O xerogel obtido foi macerado, formando um pó bem fino, que é então levado ao forno rotativo a uma temperatura de 700°C por duas horas a uma atmosfera ambiente de 50mL/min e com uma rotação de 20 rpm, a fim de formar o óxido completamente a amostra em (Fe,Co)<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, em seguida ainda no forno rotativo é colocada a uma temperatura de 500°C por uma hora com um fluxo de hidrogênio de 40mL/min e com uma rotação de 20 rpm, a fim de reduzir completamente a amostra em FeCo.

A liga de FeCo é então colocada novamente no forno rotativo com um fluxo misto de nitrogênio e atmosfera ambiente (25mL/min de nitrogênio e 5mL/min de ar) por 5 min a diversas temperaturas a partir de 400° C a fim de controlar a razão FeCo/(Fe,Co)<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, visto que a liga de FeCo quando levada novamente ao forno a

temperaturas maiores que  $400^{\circ}\text{C}$  oxida, gerando Magnetita ( $(\text{Fe},\text{Co})_3\text{O}_4$ ), onde alguns átomos de cobalto entram na rede da magnetita a fim de completa-la. O fluxograma ilustrativo das diferentes etapas de síntese encontra-se presente na Figura 14.

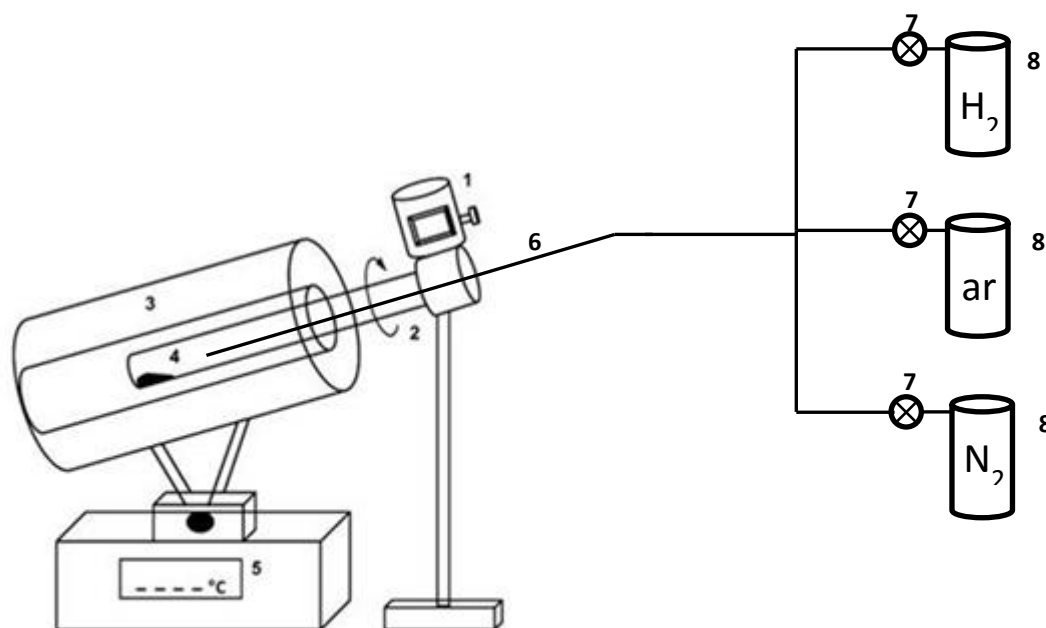
A fim de observar a fase de magnetita, com átomos de cobalto em sua rede, que irá recobrir a liga de FeCo, na etapa de oxidação foi retirada um pouco de amostra. Por fim, no intuito de analisar o que acontece com a liga de FeCo quando levada a temperaturas mais altas, foram feitos processos de re-oxidação nas temperaturas de  $450$  e  $500^{\circ}\text{C}$  por 15 min, ambas as amostras foram colocadas em uma atmosfera ambiente misturada com nitrogênio ( $25\text{mL}/\text{min}$  de  $\text{N}_2$  e  $5\text{mL}/\text{min}$  de ar). Um esquema do forno rotativo utilizado nas sínteses é mostrado na figura 15.

**Figura 14:** Fluxograma indicando as diferentes etapas do método de síntese.



Fonte: Autoria Própria (2015)

**Figura 15:** Esquema do forno rotativo; 1- Controlador da velocidade de rotação, 2- Tubo de Alumina rotativo (porta amostra), 3- Forno, 4-Amostra, 5- Controlador de temperatura, 6-Tubo de Alumina (entrada do Gás), 7- Válvula de controle do fluxo, 8- Cilindros de Gás.



Fonte: Autoria Própria (2015)

**Figura 16:** Esquema indicando as diferentes condições de síntese empregada e as diferentes amostras preparadas.



Fonte: Autoria Própria (2015)

Na Figura 16 mostra um fluxograma com as condições utilizadas para a obtenção das amostras bem como a legenda utilizada para cada amostra, temos que as amostras foram chamadas de CS-X° onde nesse caso X representa a temperatura de Re-oxidação.

## 5.2. CARACTERIZAÇÕES

Os materiais obtidos foram analisados pela técnica de difração de raios X utilizando um difratômetro para amostras policristalinas modelo X-Pert PRO MPD–Panalytical, a medida foi feita no laboratório de Raios-X do departamento de Física da Universidade Federal do Ceará.

A identificação das fases cristalinas foi feita utilizando o *software* X-PertHighScore Plus e as fichas referentes às fases encontradas foram obtidas utilizando a base de dados Inorganic Crystal Structure Database (ICSD). O método Rietveld de refinamento de estrutura foi aplicado em todas as medidas com código GSAS (General Structure Analysis System) [60] na interface gráfica EXPGUI [61]. A função Pseudo-Voigt modificada (Thompson-Cox-Hastings) foi escolhida para ajustar os perfis dos picos de difração das fases cristalinas identificadas. A largura a meia altura (FWHM) dos picos foi utilizada para calcular o tamanho de cristalito através da equação de Scherrer (S). O tamanho de cristalito e microdeformação foram calculados separadamente usando a equação de Williamson-Hall (W-H). Foi utilizado ainda uma amostra padrão de Hexaborreto de Lantânio ( $\text{LaB}_6$ ) para se extrair a largura instrumental, utilizado no refinamento Rietveld, e assim calcular tamanho e microdeformação de cristalito. O tamanho dos cristalitos foi calculado pelo gráfico de Williamson-Hall.

Foram feitas também análises termogravimétricas (TG) em um DTG-60H da Shimadzu no laboratório Langmuir do departamento de Química da Universidade Federal do Ceará. A medida foi feita em atmosfera ambiente (40 ml/min) em um intervalo de temperatura entre 23 e 1000°C a uma taxa de aquecimento de 10°C/min.

A fim de obter as propriedades magnéticas da estrutura bem como observar o efeito de acoplamento magnético da Magnetita com a liga de FeCo, foram feitas medidas de Magnetometria de Amostra Vibrante (VSM), a temperatura ambiente e a baixa temperatura (10K), aplicando um campo externo num intervalo de -12 à 12 kOe, a

medida foi feita no Laboratório de Análises Ópticas e Magnéticas do departamento de Física da Universidade Estadual do Rio Grande do Norte campus de Mossoró.

Os espectros Mössbauer foram obtidos à temperatura ambiente em um modo constante aceleração usando uma fonte de  $^{57}\text{Co}$  (Rh), a medida foi feita no laboratório de análises Magnéticas do departamento de Engenharia de Materiais e Metalurgia da Universidade Federal do Ceará. Os dados foram avaliados através do programa Normos-90, este por sua vez utiliza uma rotina não linear que utiliza o método dos mínimos quadrados. Todos os valores de deslocamento isomérico são relativos aos obtidos para  $\alpha\text{-Fe}$ .

A fim de obter informações com relação a morfologia bem como uma confirmação da obtenção da estrutura *Core-Shell* e tamanho das partícula/clusters, foram feitas imagens através de um MEV (Microscópio Eletrônico de Varredura) acoplado a um canhão de emissão de campo (FEG) que permitiu calcular a distribuição do diâmetro de partículas, a medida foi feita no Laboratório de Análises Ópticas e Magnéticas do departamento de Física da Universidade Estadual do Rio Grande do Norte.

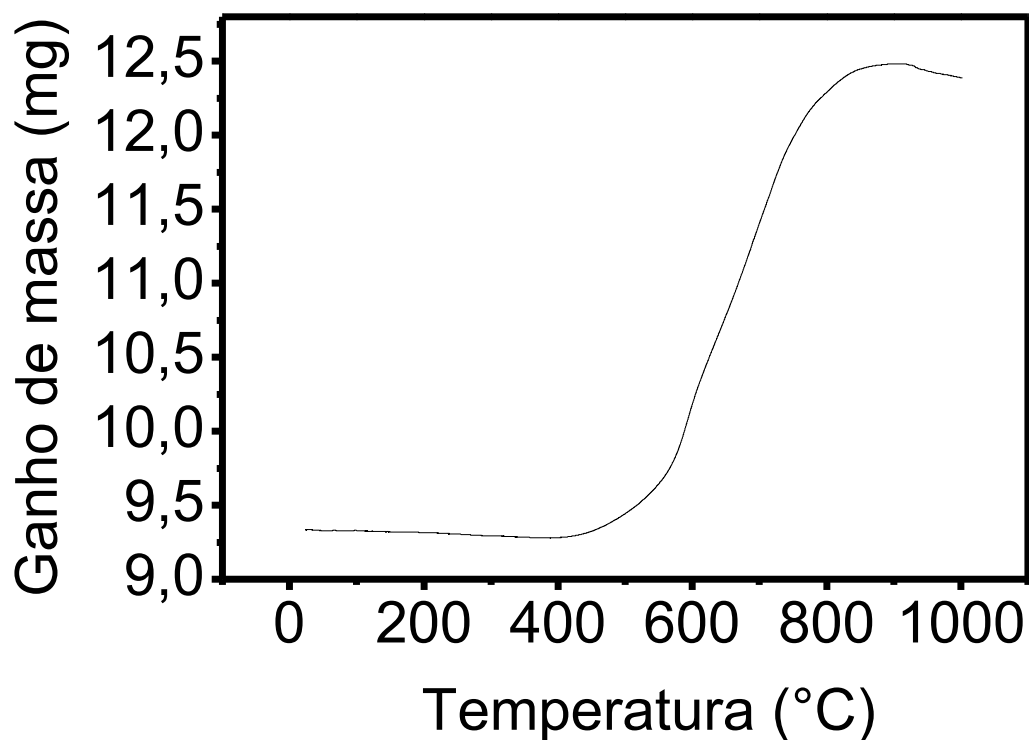
As análises de microscopia eletrônica de transmissão (MET) foram preparadas depositando uma gota do sólido disperso em álcool isopropílico, previamente macerado e sonicado, sobre um filme de carbono amorfo ultrafino em uma grade de cobre. As imagens foram obtidas no microscópio JEOL 2010 TEM de 200 kV, a medida foi feita no LNNano do complexo de laboratórios Cnpem de Campinas São Paulo.

## 6. RESULTADOS E DISCURSÕES

### 6.1. ANÁLISE TERMOGRAVIMETRICA

Visando encontrar a temperatura em que a liga de FeCo começa a oxidar, foi feito uma medida de TG em uma atmosfera ambiente, esta medida tenta reproduzir as condições que foram utilizadas no forno rotativo. O resultado da análise térmica está disposto na figura 17 e apresentou um ganho de massa devido à oxidação da liga acima de 400 °C, indicando que a liga de FeCo preparada pelo método do sol-gel proteico inicia seu processo de oxidação no intervalo entre 400 e 450°C. Portanto este será o intervalo temperatura utilizado no processo de re-oxidação para a obtenção da camada de óxido. Vale enfatizar que foi utilizado uma mistura de ar e N<sub>2</sub> (diluído em atmosfera inerte), visto que pretende-se obter apenas uma camada fina de óxido em liga, evitando a oxidação completa da liga.

**Figura 17:** Medida de termogravimetria.

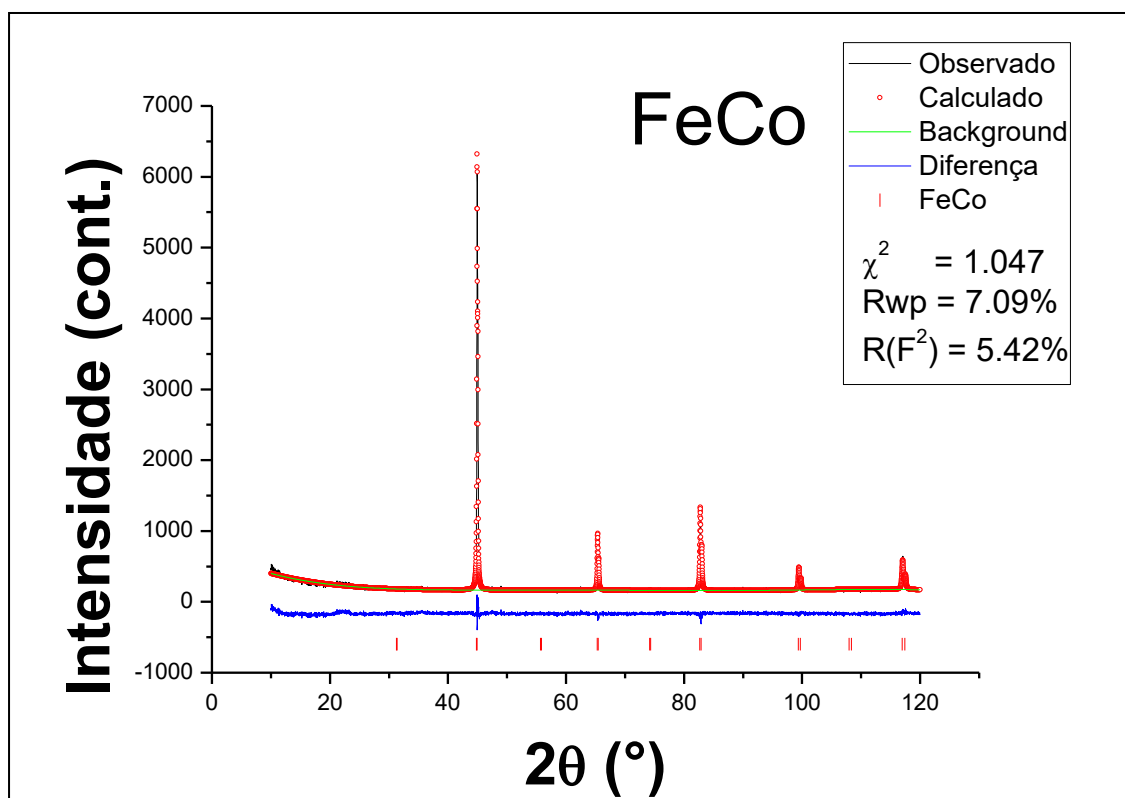


Fonte: Autoria Própria (2015)

## 6.2. DIFRAÇÃO DE RAIOS-X

A difração de raios-x da amostra reduzida, esta sendo mostrada na figura 18 mostra uma fase única de FeCo (ICSD no. 56273) a qual apresenta um grupo espacial do tipo Pm -3m e os parâmetros de rede da cela cúbica, obtidos via refinamento Rietveld, são  $a = 2,85687 \text{ \AA} \pm 0,00001 \text{ \AA}$ , como possui simetria cúbica, temos que  $a = b = c$  e  $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ . Comparando com o valor obtido na literatura ( $a = 2,857 \text{ \AA}$ ) temos que eles são praticamente iguais [62]. O tamanho médio de cristalito obtido via equação de Scherrer é 75,071 nm; Na figura 18 temos o perfil de difração da amostra, bem como o gráfico gerado pelo refinamento Rietveld e a curva de W-H é mostrada na figura 19:

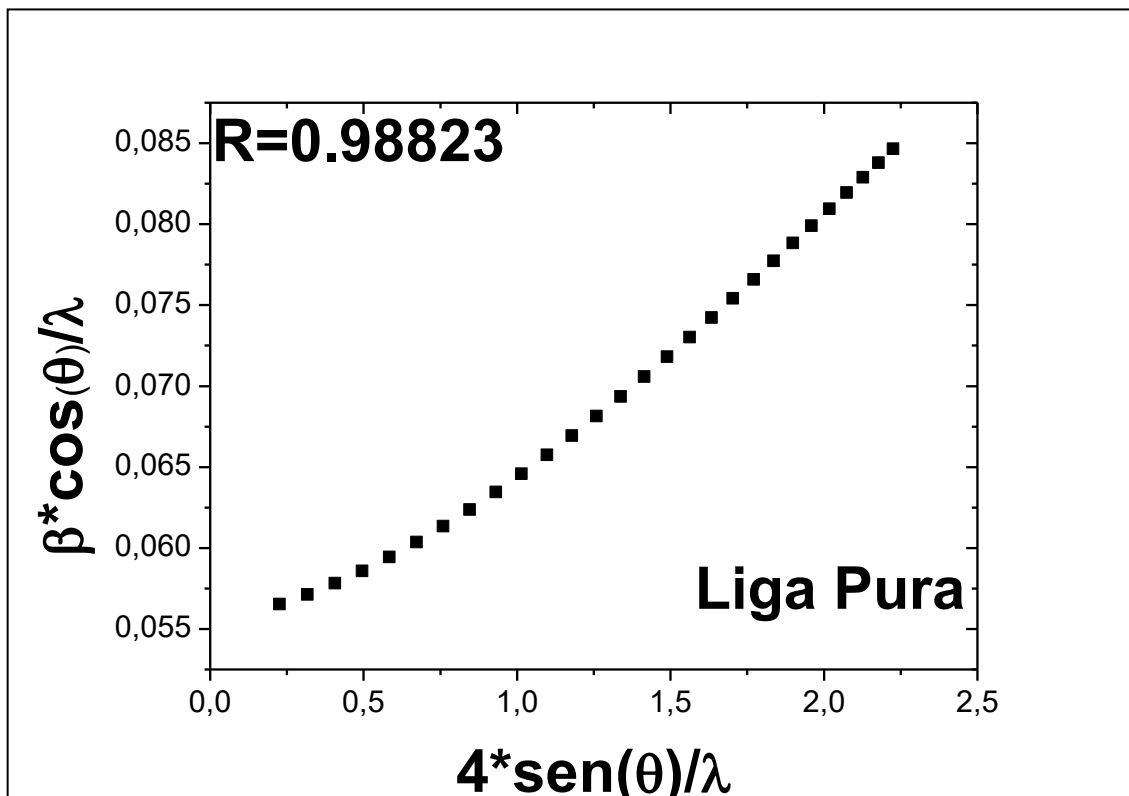
**Figura 18.** Refinamento Rietveld da liga pura



Fonte: Autoria Própria (2015)



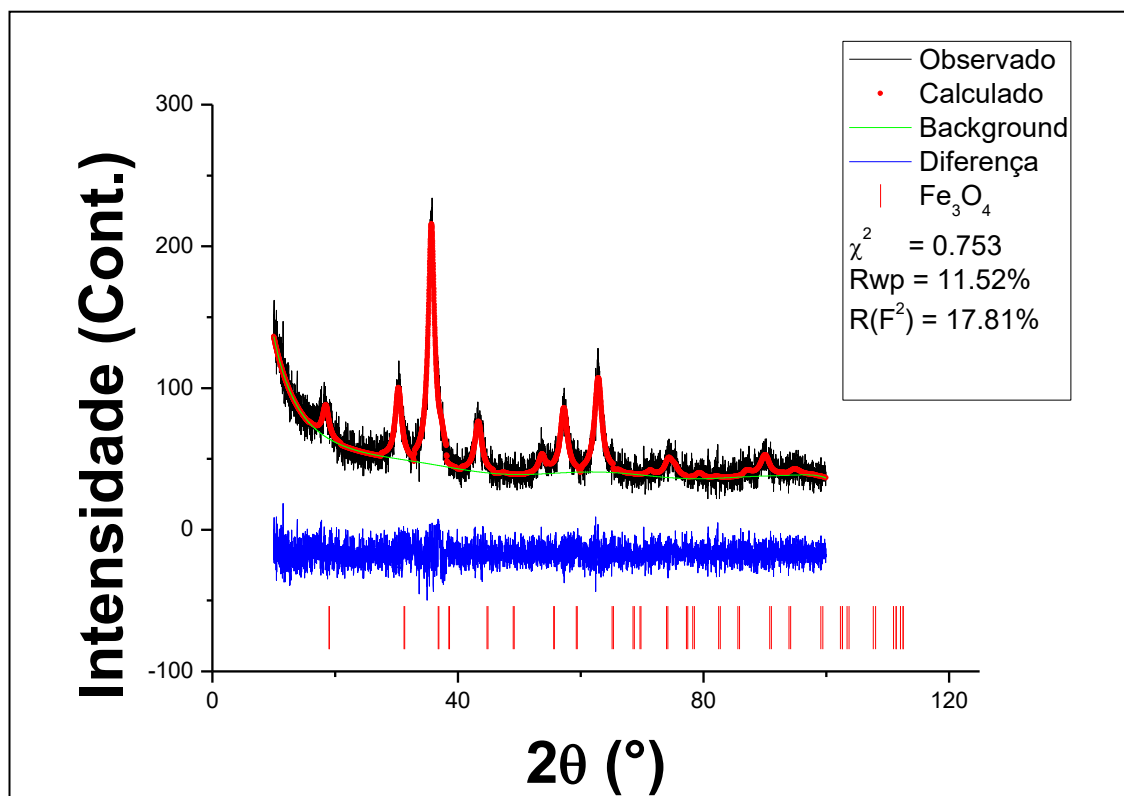
**Figura 19.** Curva de Williamson-Hall da liga pura



**Fonte:** Autoria Própria (2015)

Foi feita também a difração da amostra totalmente oxidada, a fim de observar separadamente a fase da casca (Shell), o refinamento mostra uma fase única de Magnetita ((Fe,Co)<sub>3</sub>O<sub>4</sub>) (ICSD no. 84611) com grupo espacial Pm -3m, cujos parâmetros de rede são  $a = 8,38077 \text{ \AA} \pm 0,0009 \text{ \AA}$ , comparado com a literatura, ( $a = 8,375 \text{ \AA} \pm 0,0001 \text{ \AA}$ ) [27]. Obtivemos uma magnetita com um parâmetro de rede um pouco diferente, levando em consideração que átomos de cobalto estão completando a rede da magnetita, temos ainda que o raio atômico tanto do cobalto como do ferro são bem parecidos e ambos os elementos possuem um fator de espalhamento semelhante, podemos afirmar que a fase que aparece é magnética com átomos de cobalto em sua estrutura. Na figura 20 temos o perfil de difração da amostra totalmente oxidada e o refinamento Rietveld da mesma:

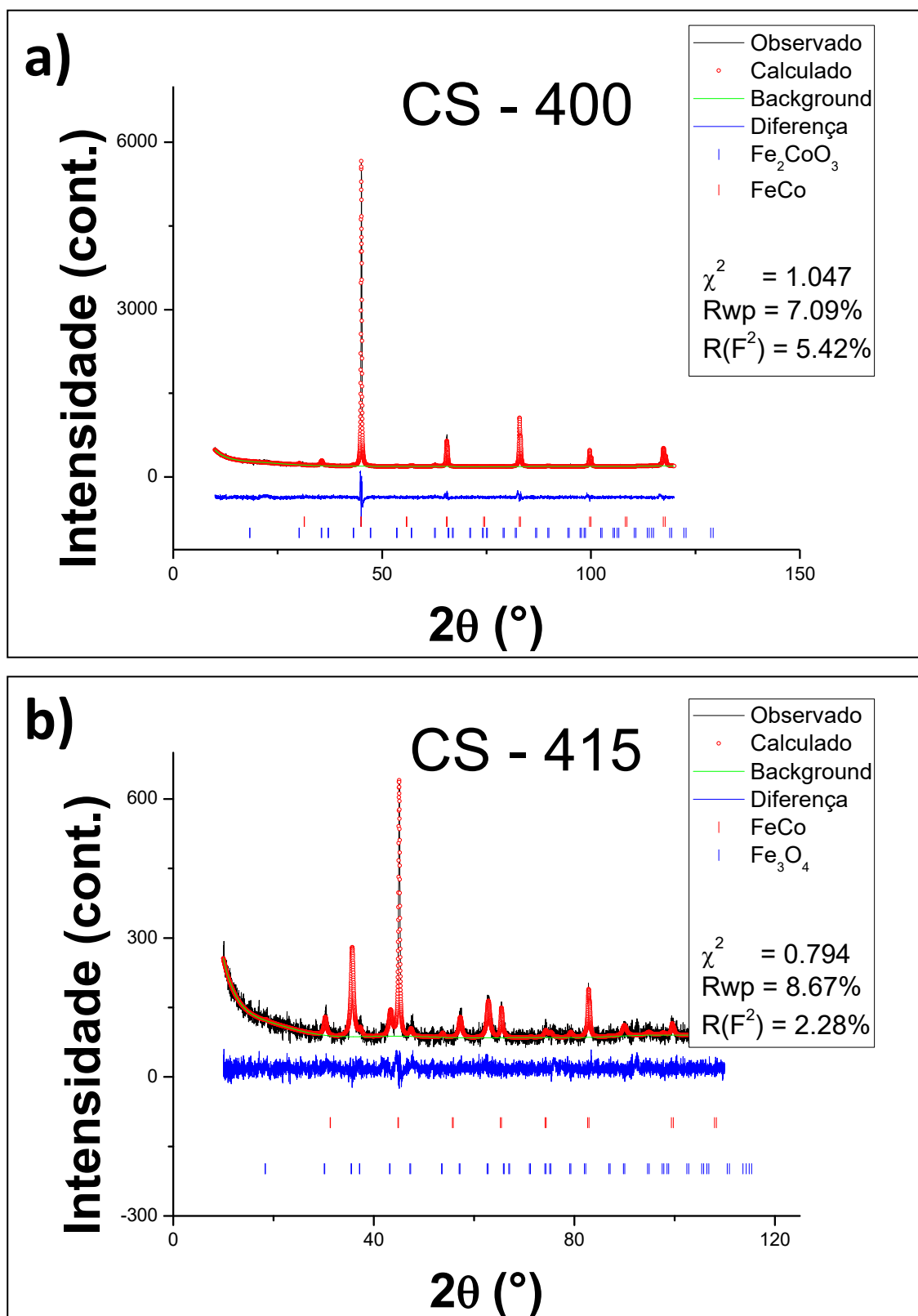
**Figura 20.** Refinamento Rietveld da Magnetita ((Fe,Co)<sub>3</sub>O<sub>4</sub>).

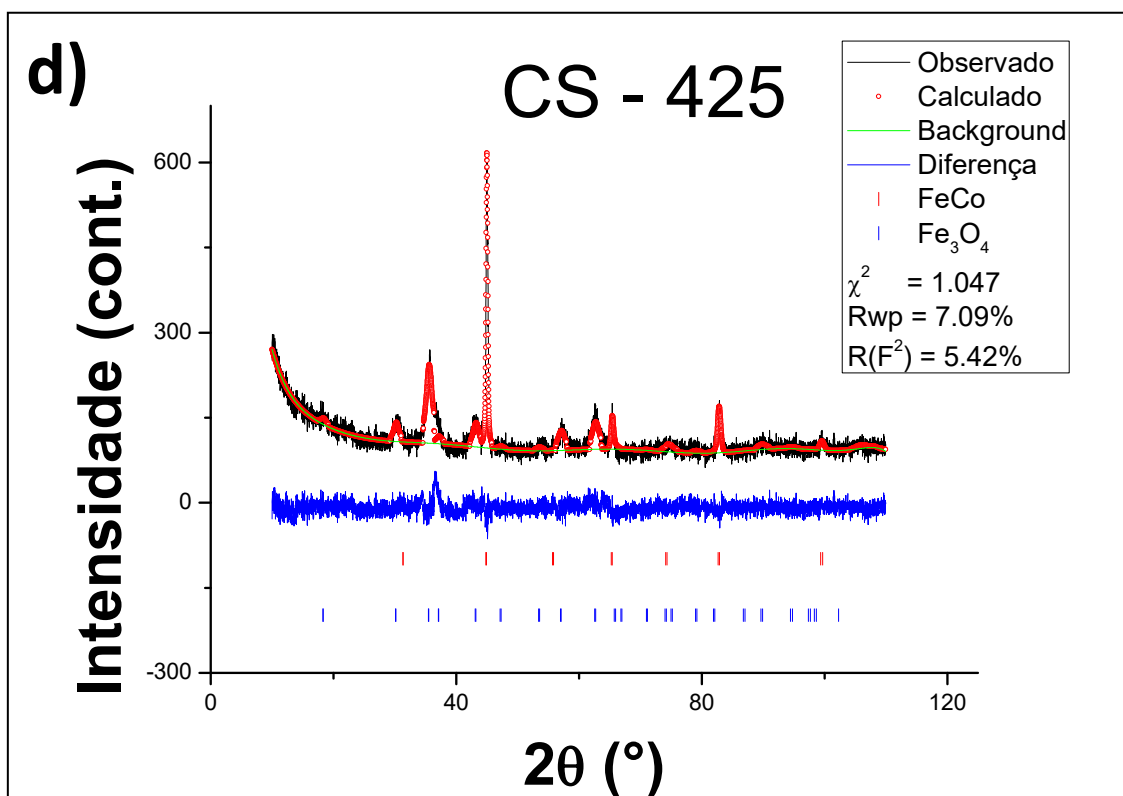
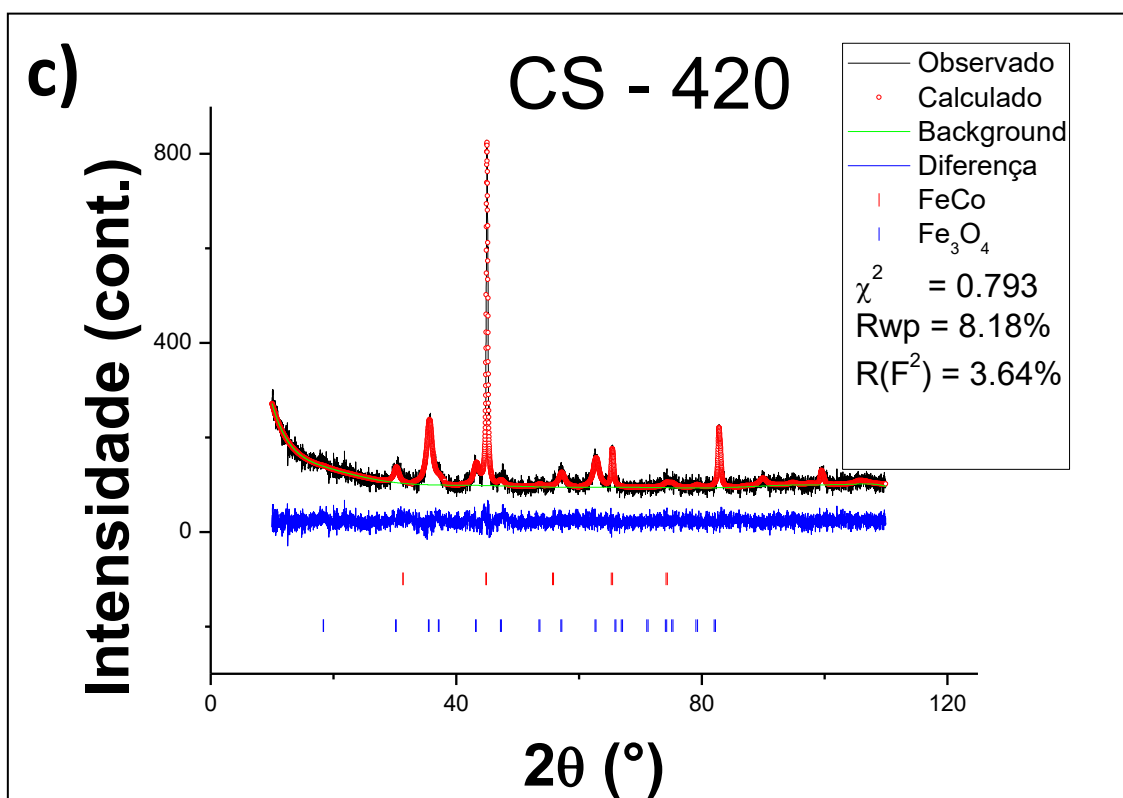


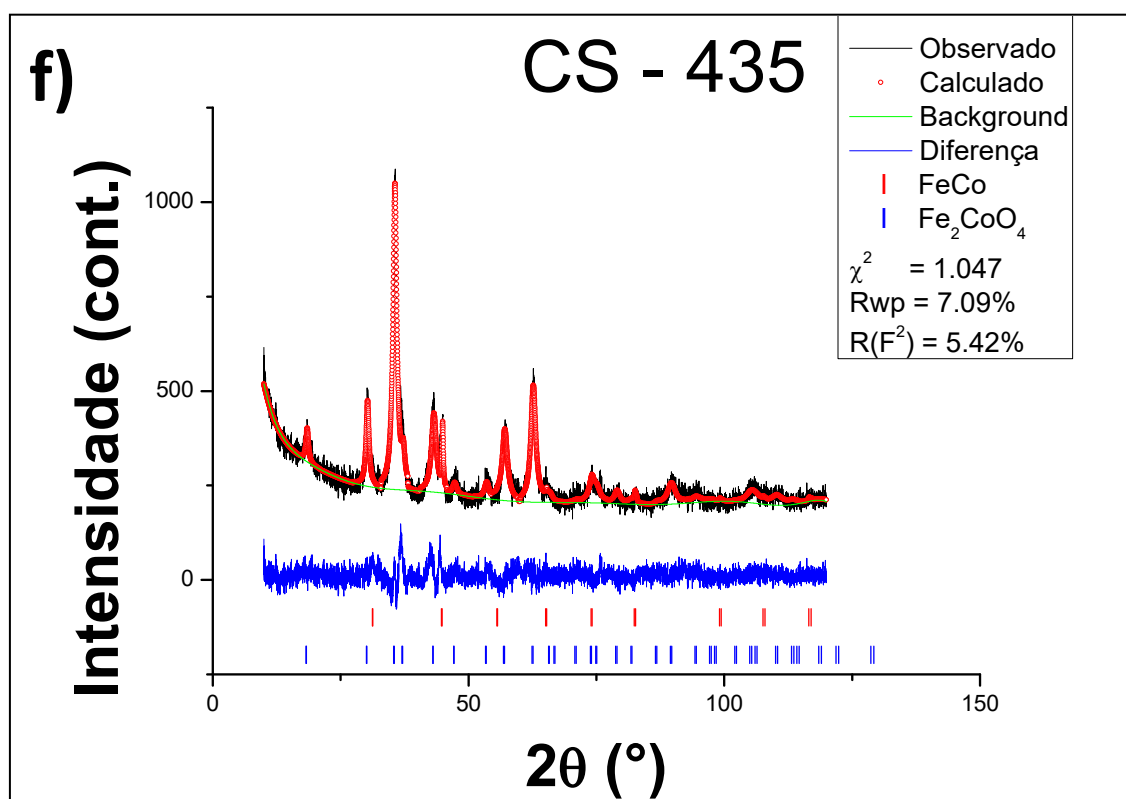
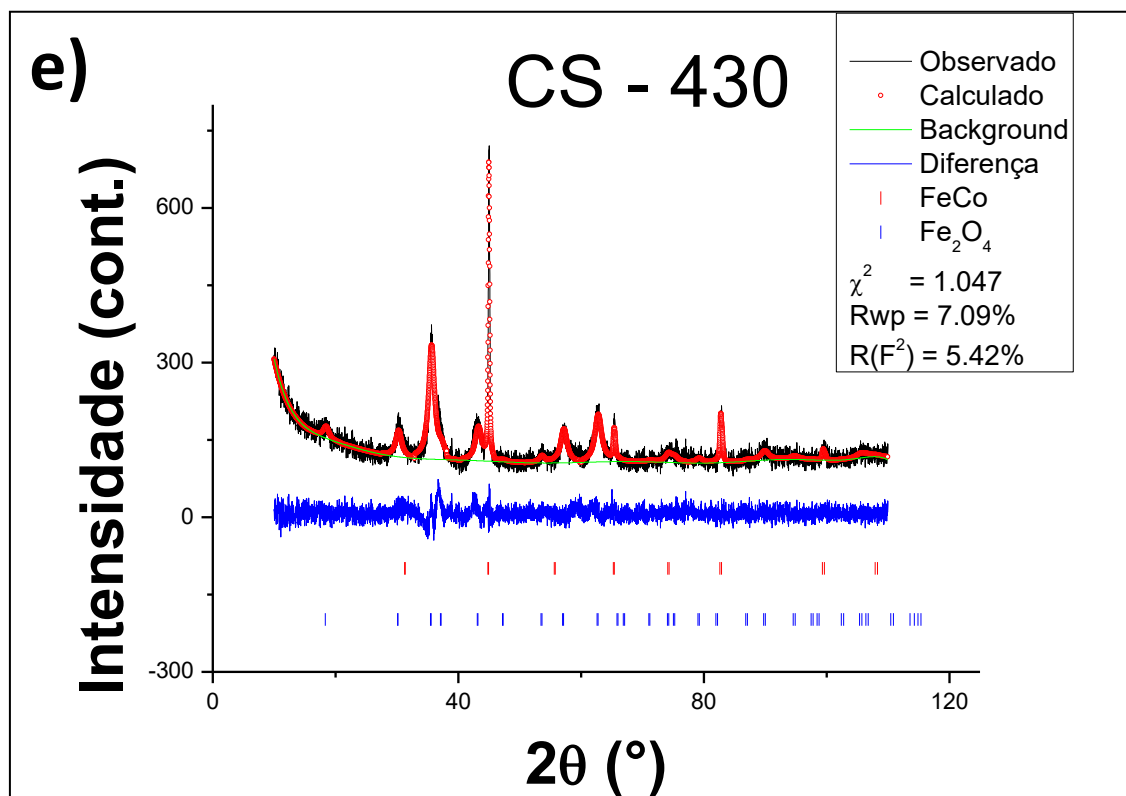
**Fonte:** Autoria Própria (2015)

A difração de raios-x das amostras re-oxidadas estão dispostas na figura 21, e é possível observar que todas as medidas apresentam duas fases, a primeira de FeCo (ICSD no. 56273) e a segunda de Magnetita [(Fe,Co)<sub>3</sub>O<sub>4</sub>] (ICSD no. 84611), a qual esta segunda fase apresenta um grupo espacial semelhante a da fase de FeCo, Pm -3m. Os parâmetros de rede obtidos via refinamento Rietveld são respectivamente da liga de FeCo e da Magnetita,  $a = 2,855092 \text{ \AA} \pm 0,000048 \text{ \AA}$  e  $a = 8,392179 \text{ \AA} \pm 0,001190 \text{ \AA}$ . Observe que estes valores estão um pouco diferentes dos valores encontrados na literatura ( $2,857 \text{ \AA}$  para a fase de FeCo e  $8,375 \text{ \AA}$  para a fase de ((Fe,Co)<sub>3</sub>O<sub>4</sub>) [62, 63], para a fase de FeCo a explicação dar se pelo motivo de que a liga de FeCo esta se oxidando ou seja esta ocorrendo uma transição de fase da liga de FeCo para (Fe,Co)<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, já a fase de (Fe,Co)<sub>3</sub>O<sub>4</sub> como já foi explicado anteriormente, esta colocando átomos de cobalto para completar a estrutura, o que causa uma leve alteração no parâmetro de rede. Os perfis de difração das amostras Re-oxidadas a diferentes temperaturas estão mostrados na figura 21. Temos ainda na tabela 2 os resultados quantitativos obtidos via refinamento Rietveld:

**Figura 21.** Refinamento Rietveld das amostras re-oxidadas: a) CS-400°, b) CS-415°, c) CS-420, d) CS-425, e) CS-430, f) CS-435.







**Tabela 1.** Resultados quantitativos obtidos via refinamento Rietveld, Equação de Scherrer

Amostra	Concentração (FeCo/(Fe,Co) <sub>3</sub> O <sub>4</sub> )	Tamanho via Eq. Scherrer ((Fe,Co) <sub>3</sub> O <sub>4</sub> )	Espessura da casca estimada via Eq. De Scherrer
(Fe,Co) <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	0/100	13,15	-
Amostras	Concentração (FeCo/(Fe,Co) <sub>3</sub> O <sub>4</sub> )	Tamanho via Eq. Scherrer (FeCo)	Espessura da casca estimada via Eq. De Scherrer
Liga Pura	100 / 0	144,91	-
CS-400	89,81 / 10,19	107,16	37,75
CS-415	50 / 50	96,53	48,38
CS-420	42,79 / 57,21	85,25	59,66
CS-425	31,72 / 68,28	59,51	85,4
CS-430	18,68 / 81,32	47,24	97,67
CS-435	3,11 / 96,88	39,26	105,65

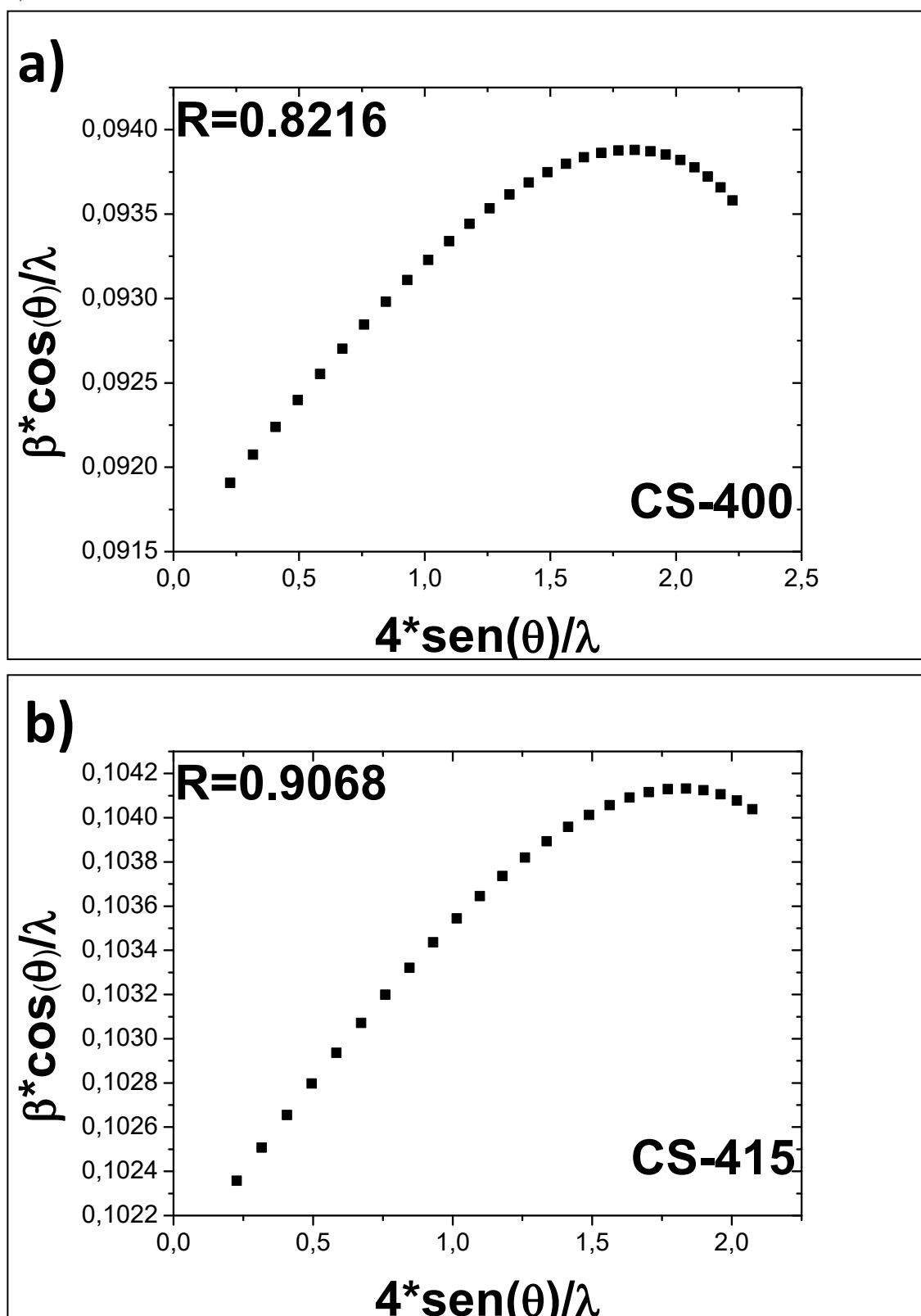
É observado que o aumento da temperatura de re-oxidação, influência diretamente na concentração da fase magnetita, ou seja, quanto maior a temperatura de re-oxidação maior é a concentração da fase de Magnetita. É possível observar também que à medida que a fase da magnetita aumenta, o tamanho dos cristalitos da fase da liga de ferro cobalto diminui.

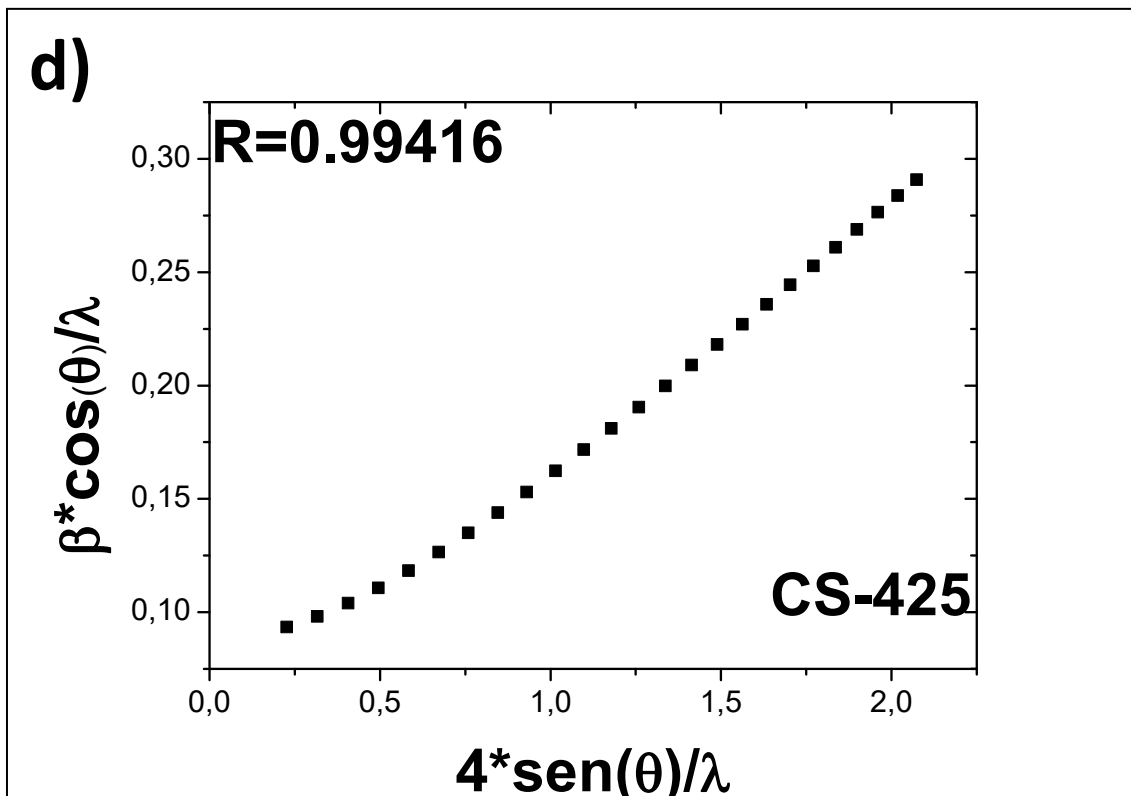
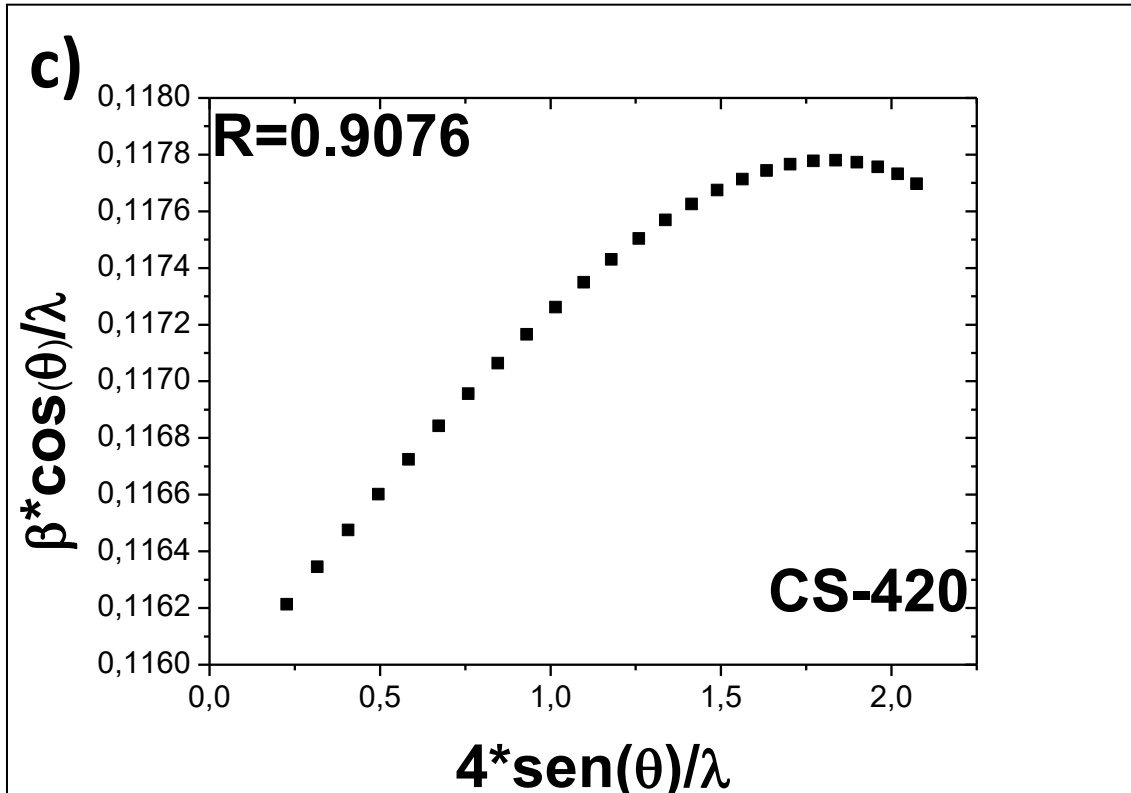
A fim de obter uma espessura média da casca utilizando-se do refinamento de Rietveld, foi feito um calculo a partir dos tamanhos de cristalitos da fase FeCo obtidos na amostra da liga pura e obtidos nas misturas. O Calculo é realizado da seguinte forma, se pega o tamanho de cristalito da fase da liga de FeCo das amostras re-oxidadas e o tamanho de cristalito da liga pura de FeCo, levando em consideração que todas as amostras de Liga Pura antes da re-oxidação possuam o mesmo tamanho e também que a casca impeça que a fase da liga de FeCo cresça. Logo temos um mecanismo para estimar a espessura da casca.

Outro resultado obtido via difração de raios X é a chamada curva de Williason-Hall, basicamente ela calcula o tamanho de cristalito separado da microdeformação,

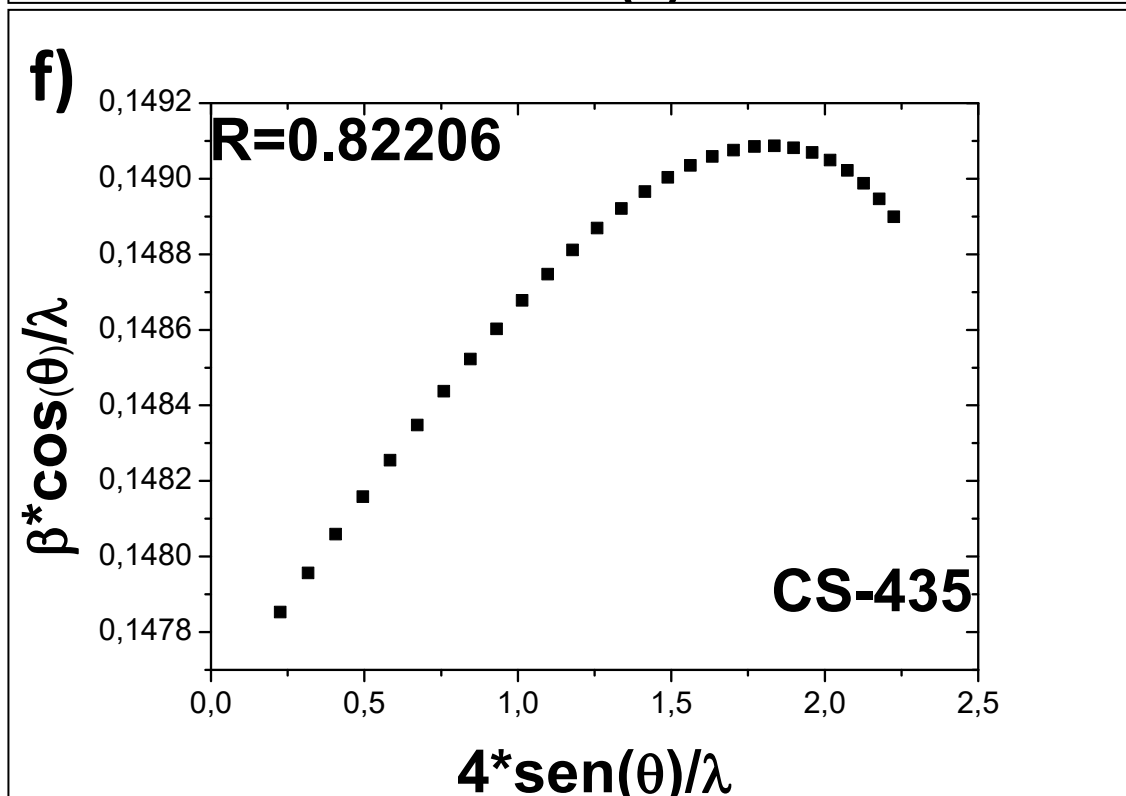
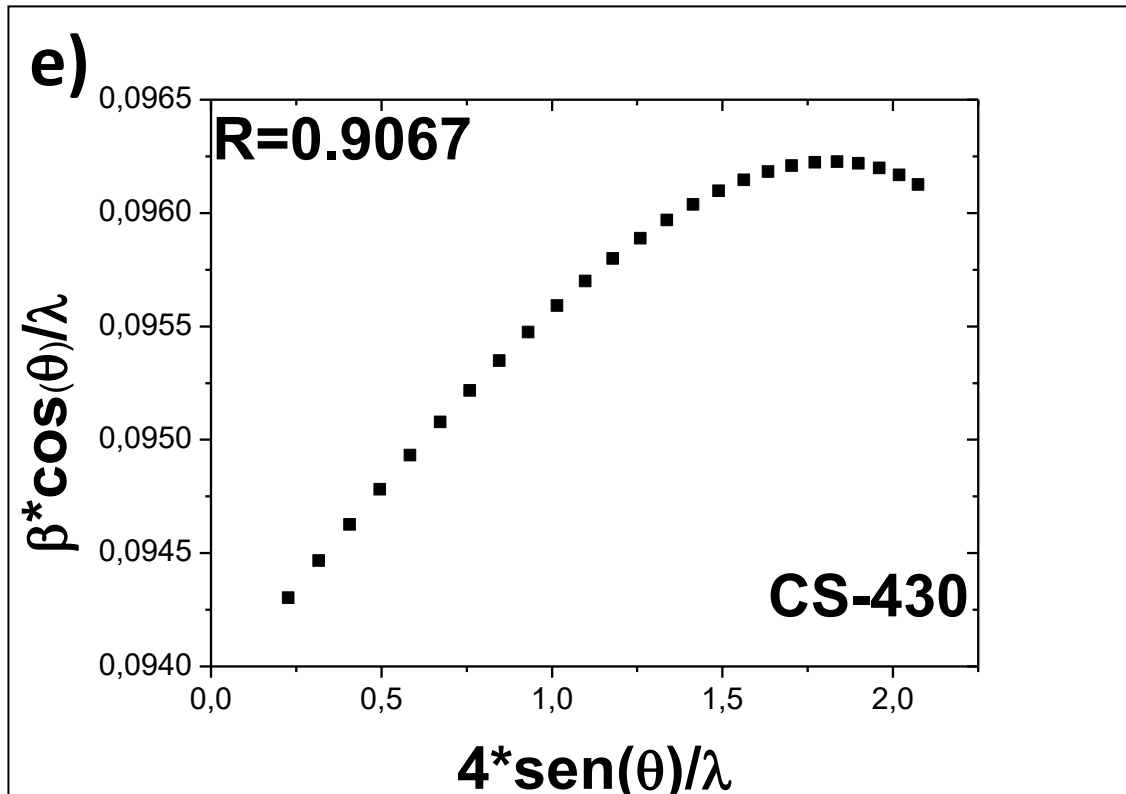
diferentemente da equação de Scherrer que calcula tudo junto. A Figura 22 mostram as curvas de Williamson-Hall para todas as amostras, onde R é o fator de correlação, ou seja, quanto mais próximo de 1 mais homogênea em relação aos tamanhos de cristalito é a minha amostra:

**Figura 22.** Curvas de Williamson-Hall das amostras re-oxidadas: a) CS-400°, b) CS-415°, c) CS-420, d) CS-425, e) CS-430, f) CS-435.







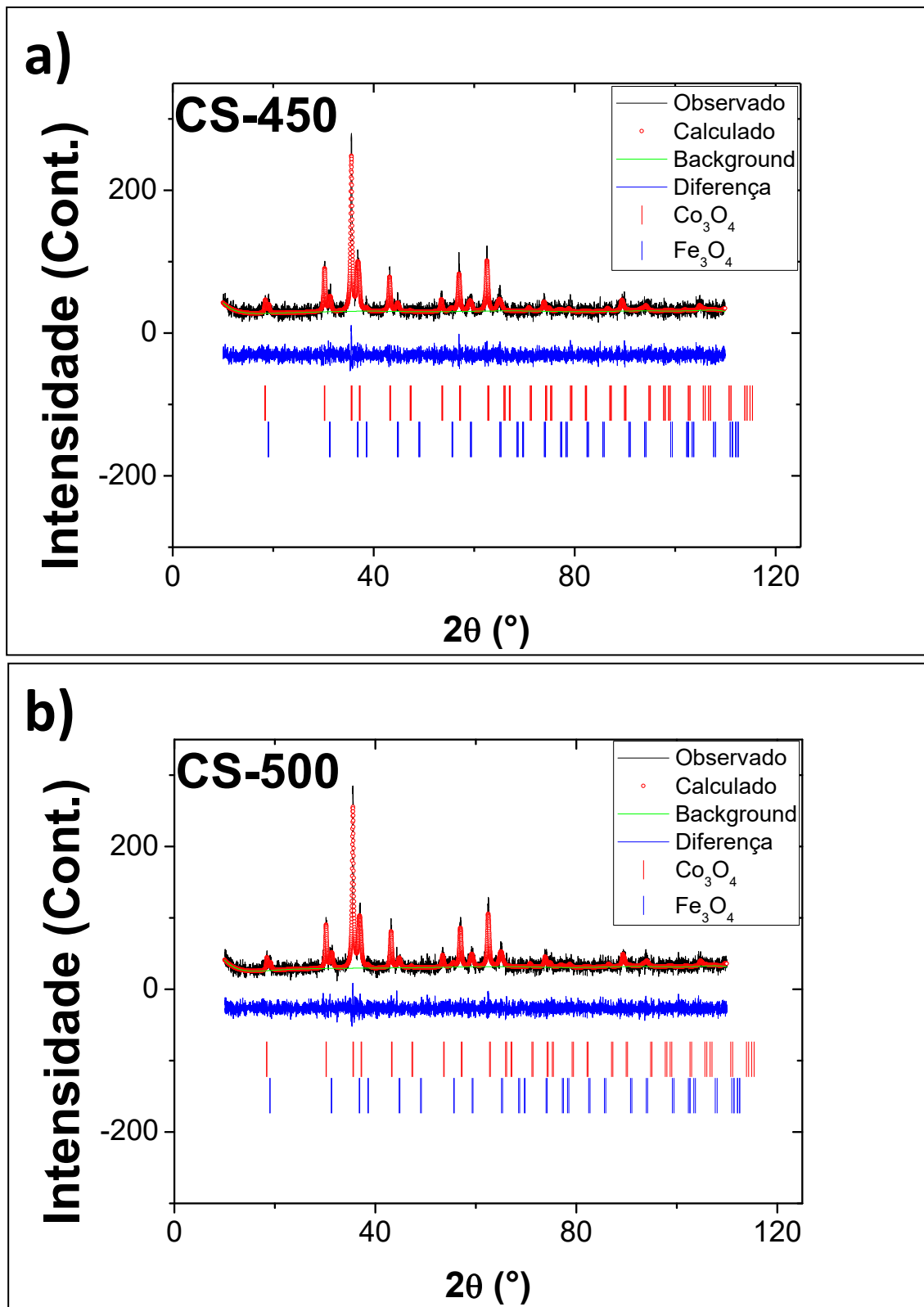


Fonte: Autoria Própria (2015)

Observando a curva de Williamson-Hall da liga pura de FeCo na figura 19, temos um R próximo de 1, isso quer dizer que o tamanho de cristalito da amostra é bem homogêneo ou seja todos os cristalitos da amostra possui aproximadamente o mesmo tamanho. O valor do tamanho de cristalito calculado através do coeficiente linear do fit é 196,77 nm. Temos ainda um valor para a microdeformação de 0,01461, obtido através do coeficiente angular do fit. Em contra partida as curvas de Williamson-Hall das amostras re-oxidadas se assemelham a parábolas exceto pela amostra CS-425. Este efeito é observado em amostras como um tamanho de cristalito não homogêneo, ou seja, os cristalitos possuem vários tamanhos, não sendo possível assim dar um valor absoluto para o tamanho de cristalito nem para a microdeformação.

A fim de observar o que acontece com a liga de Ferro-Cobalto em temperaturas mais altas após a re-oxidação, foi feita medida de difração de raios-x em uma amostra re-oxidada a 450°C e a 500°C, os perfis de difração bem como os refinamentos estão dispostos na figura 23. É possível observar através de uma identificação de fases e consequentemente após o refinamento, a presença de apenas duas fases nas amostras: Magnetita ((Fe,Co)<sub>3</sub>O<sub>4</sub>) e Óxido de Cobalto (Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>), observa-se também que a estrutura formada permanece inalterada no intervalo de 450 a 500°C, aumentando apenas o tamanho de cristalito por causa da temperatura, pois o perfil de difração é igual para as duas amostras. O fato de ter sido observado apenas óxidos nos sólidos re-oxidados a 450 e 500°C estão de encontro com o resultado de TG, visto que nessa faixa de temperatura já se observa um ganho significativo de massa.

Figura 23. Refinamento Rietveld das amostras re-oxidadas: a) CS-450°, b) CS-500.

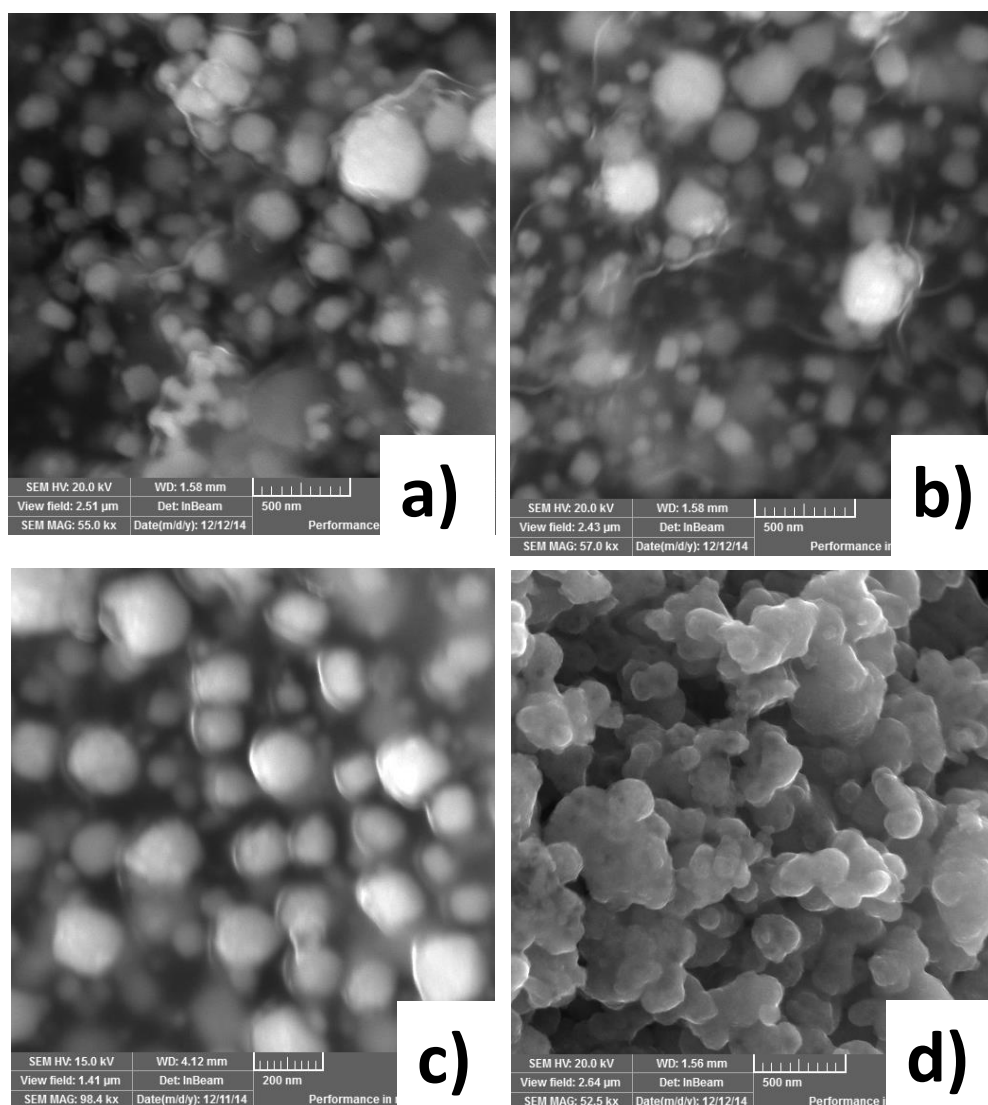


Fonte: Autoria Própria (2015)

### 6.3. MICROSCOPIA ELETRONICA DE VARREDURA (MEV)

Para obter informações relacionadas à morfologia dos materiais sintetizados assim como estimar o tamanho médio das partículas e comparar com o tamanho dos cristalitos obtidos por DRX usando a equação de Scherrer, foram feitas análises de microscopia eletrônica de varredura de alta resolução em duas amostras em específico, da liga pura de FeCo e da amostra CS-400, esta amostra foi escolhida, pois possui aproximadamente 90% de Liga Pura e 10% de Magnetita, as imagens de microscopia

**Figura 24.** Microscopias de varredura: a), b), c) CS-400, d) liga pura



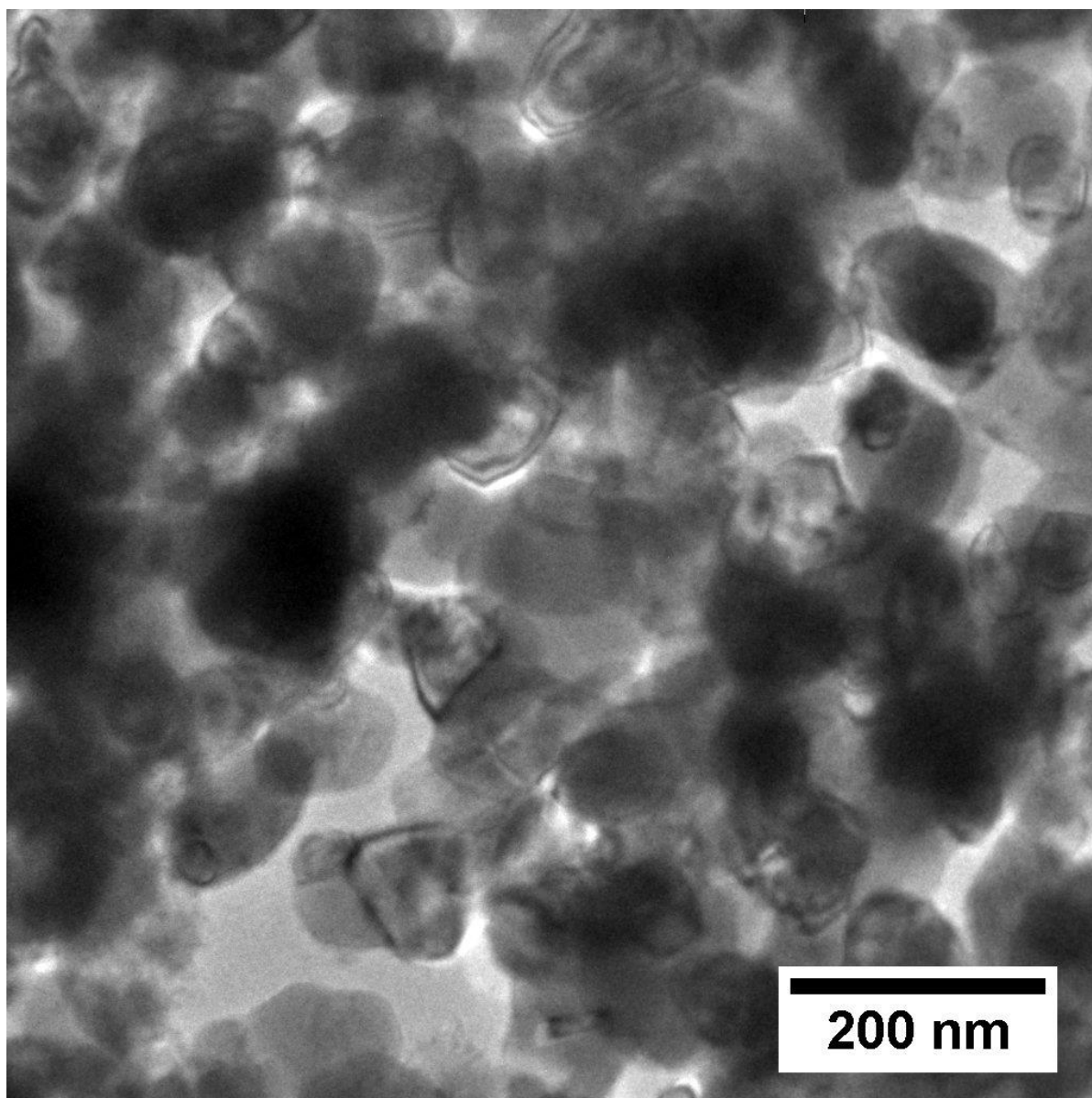
Fonte: Autoria Própria (2015)

Observa-se na figura 24a, 24b e 24c um aglomerado de Nanopartículas. Também é possível observar uma camada bem fina em volta das nanopartículas confirmando o aparecimento da estrutura *Core-Shell*. O tamanho médio dos aglomerados de partículas está disposto no intervalo de 100 à 140 nm, este resultado é próximo dos resultados obtidos via equação de Scherrer quando somamos o tamanho de cristalito com a espessura da casca, como havia sido previsto, e a espessura média da casca em todas as imagens é de 30 nm, este valor também é próximo ao estimado via método Rietveld. Na figura d observa-se um aglomerado de partículas de FeCo cujo tamanho médio é de 200 nm. Este valor está próximo do valor calculado via eq. de Williamson-Hall. Outro fator observado nas imagens quanto à morfologia das amostras, é que as amostras estão bastante aglomeradas. Essa aglomeração é causada principalmente por dois fatores, o primeiro é o fato de ter sido utilizada uma rota química para a síntese das nanopartículas, um estudo utilizando um sonicador está sendo realizado no Laboratório de Raios-x da UFC, a fim de desaglomerar as amostras sintetizadas por esta rota. O segundo fator, é o fato das nanopartículas serem bastante magnéticas, o que também causa o aglomeramento das nanopartículas e dificulta as análises por MEV.

#### 6.4. MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE TRANSMISSÃO (MET)

Pelo fato das amostras serem muito magnéticas, obter micrografias pelo método de transmissão foi um desafio, visto que os elétrons serem defletidos pelo campo, na figura 25 uma imagem de Microscopia de Transmissão da amostra CS-400. Por contraste, é possível observar que algumas partículas estão recobertas por uma fina camada, confirmando que a rota utilizada é efetiva para a produção de nanopartículas com estrutura *Core-Shell*. O diâmetro médio de cristalito gira em torno de 110 a 149 nm o que está em acordo com os valores obtidos via refinamento Rietveld e MEV-FEG. O valor médio da espessura da casca é de 30 nm, o que também está de acordo com os valores obtidos via refinamento Rietveld e MEV-FEG:

**Figura 25.** Microscopia de transmissão da amostra CS-400.



**Fonte:** Autoria Própria (2015)

## 6.5. MAGNETOMETRIA DE AMOSTRA VIBRANTE

As curvas de histerese magnética das amostras estão dispostas na figura 26, é possível observar que a baixa temperatura, ocorre um acréscimo na coercividade, quando comparadas com as medidas a temperatura ambiente, este efeito é observado com maior intensidade na amostra CS-435. Observa-se também, um acréscimo na magnetização de saturação para as amostras CS-400 e CS-415 e um decréscimo nas amostras CS-430 e CS-435, quando comparamos as medidas em temperatura ambiente e baixas temperaturas, a tabela 2 mostra a magnetização de saturação a temperatura ambiente e a baixa temperatura das amostras CS-400, CS- 415, CS-430 e CS-435. Este resultado é explicado pelo fato da fase majoritária, ou seja, a que possui maior concentração, é a liga de FeCo no caso das amostras CS-400 e CS-415, já nas amostras CS-430 e CS-435, a fase majoritária é a magnetita. Como nessas duas amostras a concentração de liga de FeCo (magneticamente mole) é bem baixa comparado ao óxido (magneticamente duro) é esperado que a magnetização de saturação decresça e a coercividade aumente.

**Tabela 2.** Magnetização de Saturação das amostras a temperatura ambiente e a baixas temperaturas

Amostra	Magnetização de Saturação a temperatura ambiente (emu/g)	Magnetização de Saturação a baixa temperatura (emu/g)
CS-400	61,76	70,96
CS-415	67,75	87,36
CS-430	41,45	34,27
CS-435	49,69	49,21

Outro efeito que podemos observar é o crescimento do valor da razão  $M_r/M_s$ , a medida que aumentamos a temperatura de re-oxidação. Além disso outro fenômeno observado, é quando comparamos a razão  $M_r/M_s$  das medidas a baixa temperatura e a temperatura ambiente, observe que para as amostras CS-400 e CS-415 ocorre um aumento na razão, já nas amostras CS-430 e Cs-435 ocorre uma diminuição desta razão. Na Tabela 4 estão dispostas a razão  $M_r/M_s$  a temperatura ambiente e a baixa temperatura.



**Tabela 3.** Razão entre a magnetização remanente e a magnetização de saturação, a temperatura ambiente e a baixa temperatura

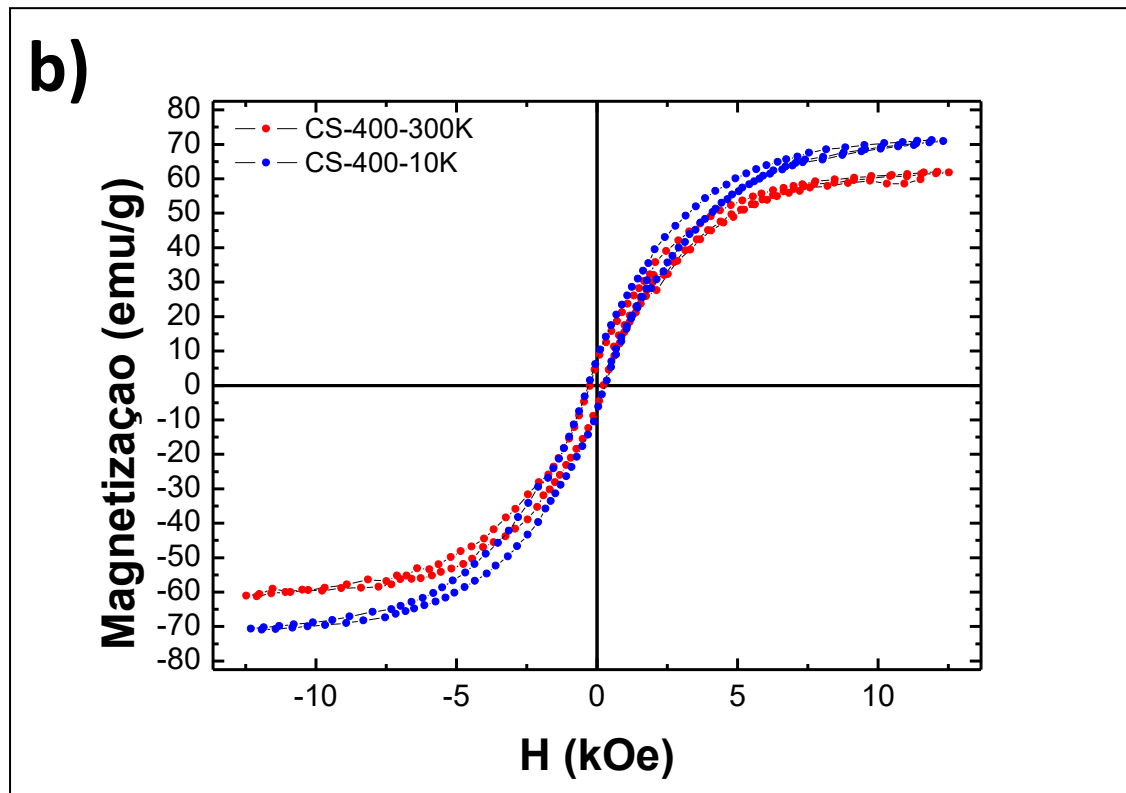
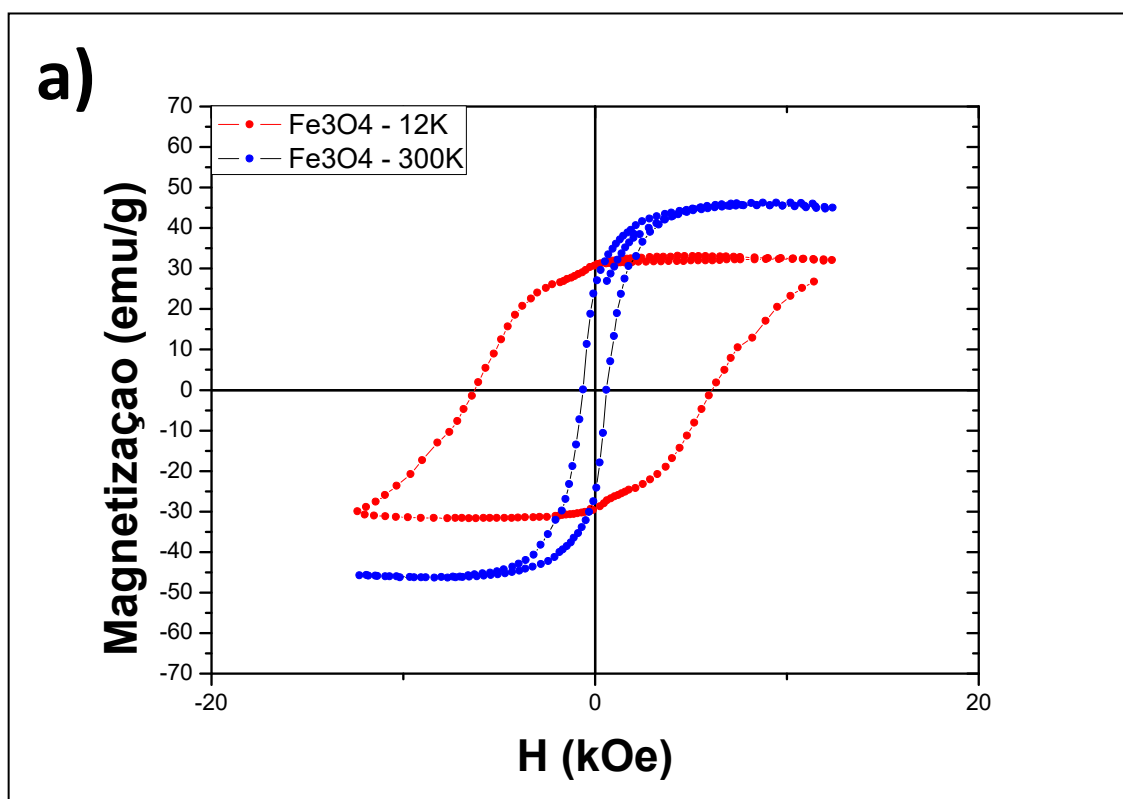
AMOSTRA	TEMPERATURA AMBIENTE	BAIXA	TEMPERATURA
	Mr/Ms	Mr/Ms	
CS – 400	0.10	0.11	
CS – 415	0.18	0.22	
CS – 430	0.38	0.35	
CS – 435	0.40	0.36	

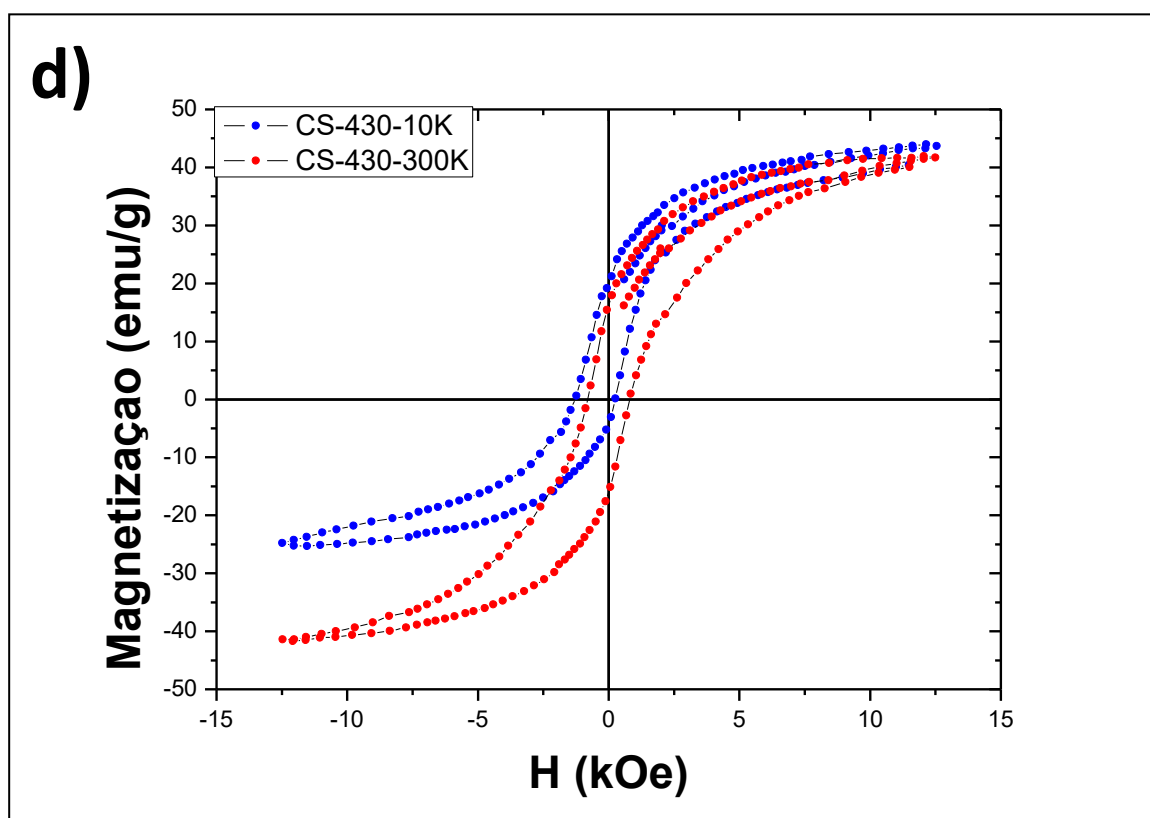
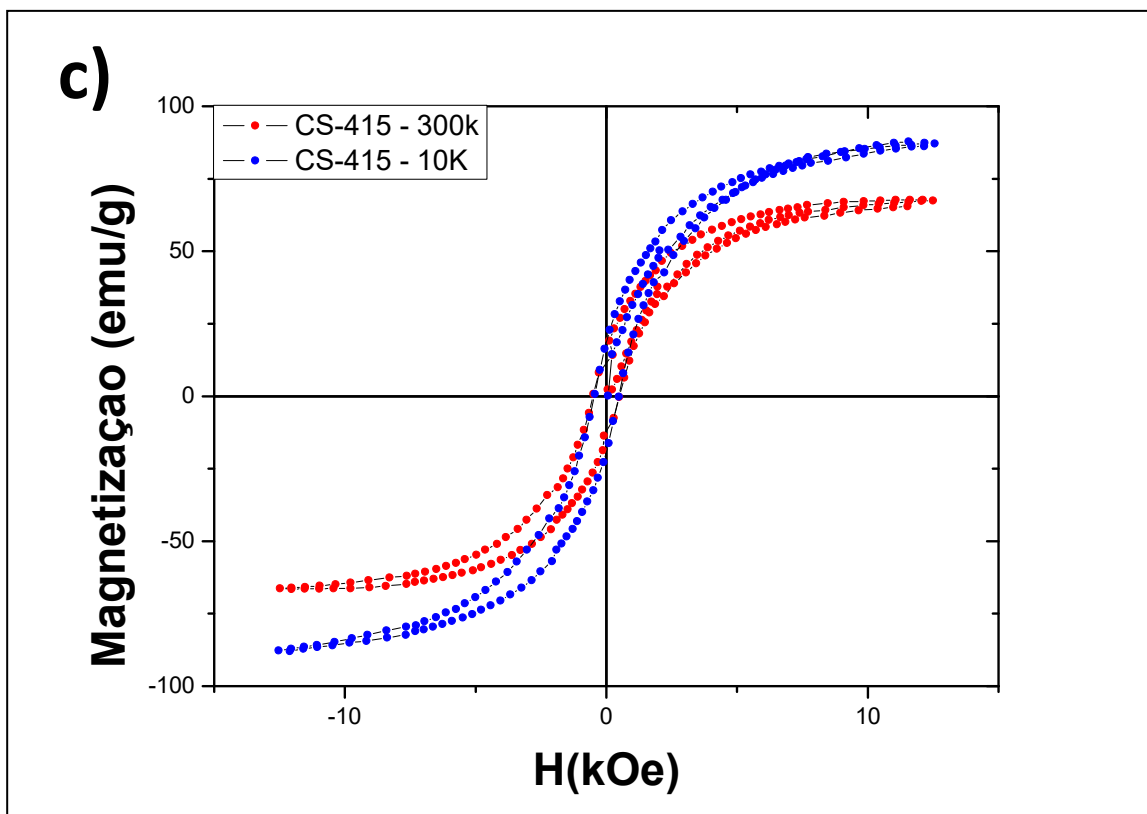
Segundo G.C.P. Leite [27], este efeito é causado por uma anisotropia uniaxial na superfície da amostra, necessitando de mais estudos para a explicação desse fenômeno.

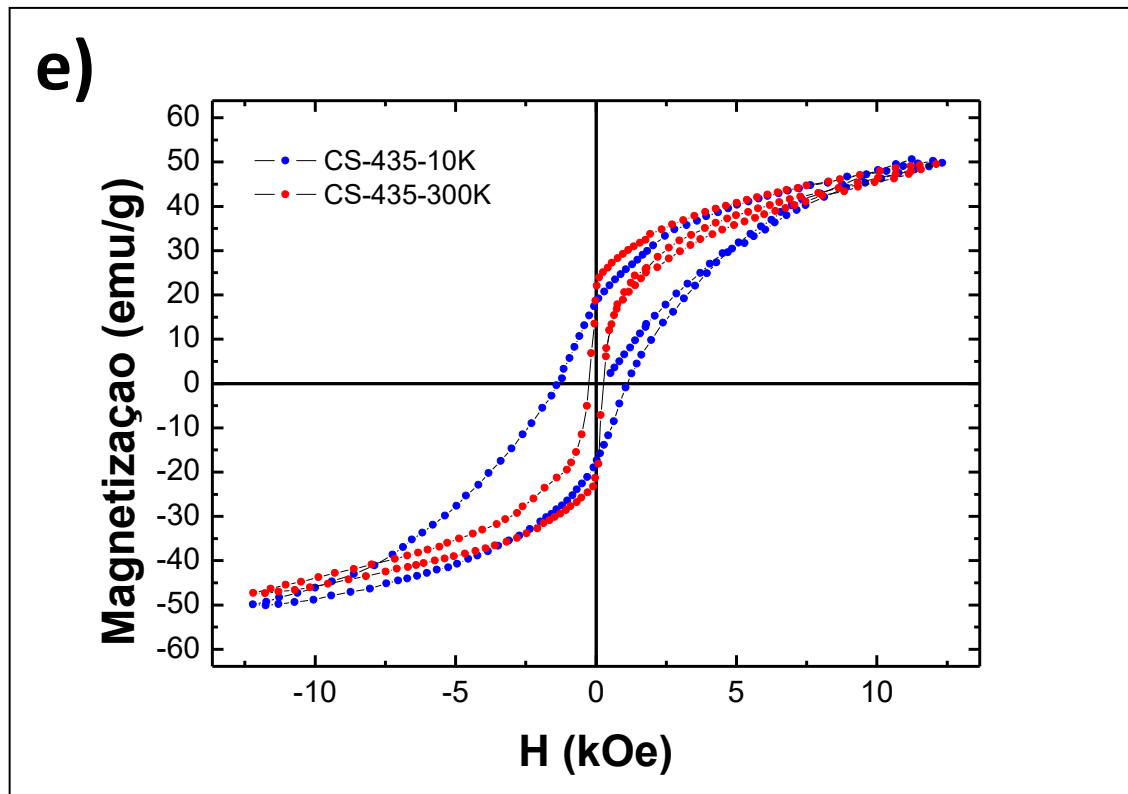
Em todas as curvas de magnetização observa-se que não existem degraus, ou seja, é uma curva semelhante a uma curva de histerese obtida para uma amostra de fase única, isto quer dizer que a magnetização de ambas as fases estão trabalhando cooperativamente, ou seja, os campos gerados por ambos os materiais estão trabalhando juntos e não se cancelando de alguma forma [27].

Outro fenômeno observado nas curvas de histerese a baixas temperaturas, quando comparadas às curvas em temperatura ambiente, é o deslocamento das curvas de histerese conhecido como *Exchange Bias*, onde esse efeito é melhor observado na amostra CS-430.

**Figura 26.** Curvas de Histerese em baixa temperatura e em temperatura ambiente: a)  $(\text{Fe,Co})_3\text{O}_4$ , b) CS-400, c) CS-415, d) CD-430, e) CS-435.





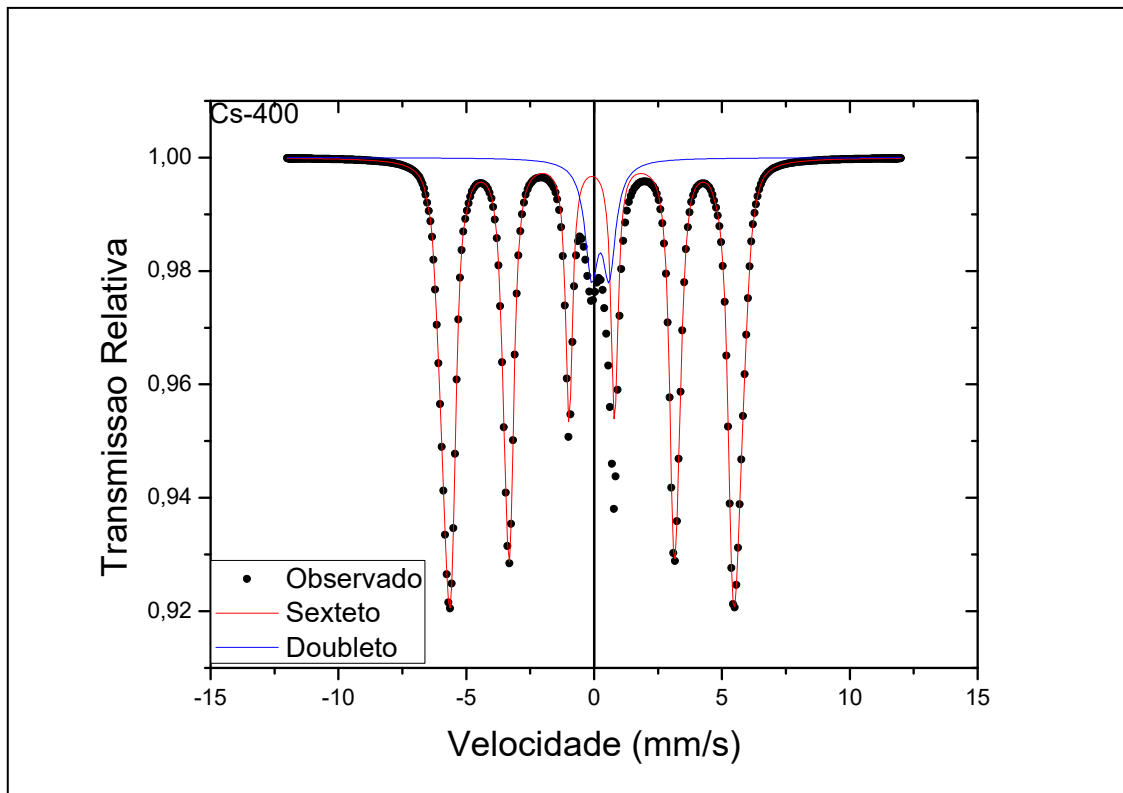
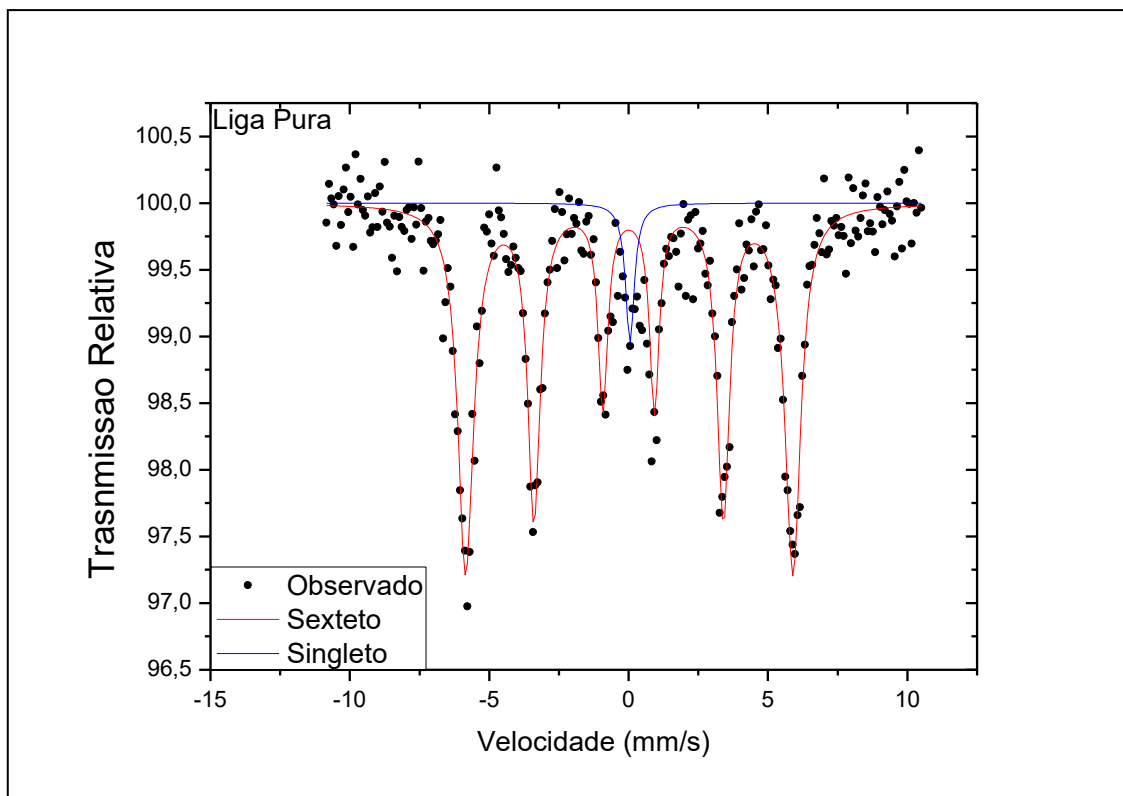


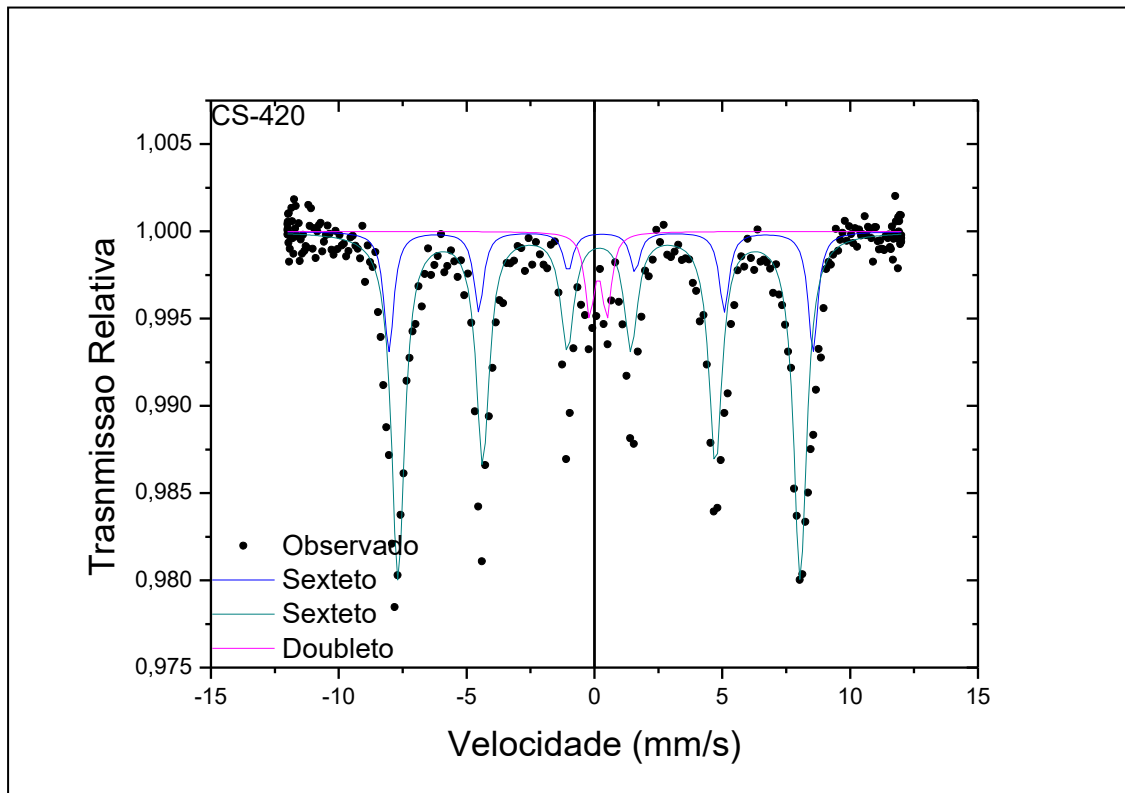
Fonte: Autoria Própria (2015)

## 6.6 ESPECTOMETRIA MÖSSBAUER

A espectroscopia Mössbauer foi realizada a temperatura ambiente, nas amostras de liga Pura de FeCo e nas amostras re-oxidadas CS-400 e CS-420, na figura 27 estão dispostos os espectros de Mössbauer, e na tabela 5 os parâmetros hiperfinos obtidos no ajuste dos espectros. Em relação à amostra de liga pura, é possível observar apenas um sexteto e um singleto, mostrando que a liga possui uma grande homogeneidade com relação ao ambiente químico do Ferro, ou seja, o Ferro se encontra em apenas um sítio, que de acordo com os parâmetros hiperfinos obtidos, confirma a estrutura observada na difração de raios X.

Por outro lado, no espectro das amostras re-oxidadas, é possível observar um dublete nas duas amostras, cujos parâmetros hiperfinos são equivalentes aos encontrados na fase  $(\text{Fe,Co})_3\text{O}_4$  (magnetita) [64]. Além disso, na amostra CS-400, foi observado um único sexteto, indicando que o ferro se encontra em apenas um único sítio, nesse caso BCC, enquanto que na amostra CS-420, foi observado dois sextetos, o que indica que o Ferro está presente em dois sítios, o primeiro BCC, enquanto que o segundo FCC, cubica de face centrada. Observa-se que os espectros obtidos via Espectroscopia Mössbauer, condizem com as fases observadas via difração de raios X, confirmados pelos refinamentos Rietveld. A seguir são mostrados os três espectros, tanto da liga pura de FeCo como das amostras re-oxidadas, será posto também uma tabela com todos os parâmetros hiperfinos observados.

**Figura 27.** Espectros de Mössbauer: a. Liga Pura, b. CS-400, c. CS-420.



Fonte: Autoria Própria (2015)

**Tabela 4.** Tabela contendo os parâmetros hiperfinos obtidos da espectroscopia Mössbauer.

Amostra	Tipo	HF (T)	QS (mm/s)	IS (mm/s)	Área (%)
Liga Pura	Sexteto	36,5164	0,025	0,0132	94,97
	Singleto			0,0489	5,03
CS-400	Sexteto	30,0	0,00	-0,11	95,63
	Doubleto		0,60	0,21	4,37
CS-420	Sexteto	51,435	-0,02	0,37	19,3
	Sexteto	48,868	0,00	0,29	74,6
	Doubleto		0,68	0,26	6,1

## CONCLUSÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Foi possível obter a estrutura *Core-Shell*, observado nas microscopias, onde o core (caroço) é a liga de FeCo sintetizada pela rota sol-gel proteico e o shell (casca) é a fase de  $(\text{Fe,Co})_3\text{O}_4$  (Magnetita) obtida pelo processo de re-oxidação da liga de FeCo, fases estas confirmadas via refinamento Rietveld. Foi observado ainda que dentro da estrutura da magnetita existiam alguns átomos de Co completando a rede, pelo fato de os átomos de cobalto possuírem um raio atômico, bem como uma distribuição eletrônica e os fatores de espalhamento bem próximos do átomo de ferro, tal substituição foi possível;
- As partículas não possuem uma homogeneidade quanto ao tamanho de cristalito, fato esse constatado nas curvas de Williamson-Hall e observado nas microscopias;
- Foi observado que com o aumento da temperatura de re-oxidação ocorre um aumento na fase da magnetita, bem como uma diminuição do raio do core, temos assim então uma forma de controlar a concentração de fase, bem como o raio do core, através da temperatura;
- Foi observado nas microscopias que as partículas possuem um tamanho muito variado, o que está de acordo com as curvas de Williamson-Hall. Outro fato observado nas microscopias é que nem todas as partículas foram recobertas;
- Foi observado nas medidas de Mössbauer da liga pura apenas um sexteto e um singleto, que de acordo com a literatura, temos apenas uma fase de FeCo e está possui um alto grau de homogeneidade quanto ao sítio do Ferro. Já na amostra re-oxidada foi observado a presença de um sexteto e um dubleto, o sexteto é referente à liga de Ferro cobalto, enquanto que o dubleto é referente a fase da magnetita;
- Nas medidas de magnetometria de amostra vibrante (VSM), foi constatado o acoplamento magnético do tipo *Exchange-Spring*. Outro fato curioso que foi observado nas medidas de VSM foi a razão da magnetização de saturação pela magnetização remanescente ...;



- Como Sugestão de um trabalho futuro temos a síntese inversa, ou seja, no core colocamos a magnetita e na casca a liga de FeCo, um estudo inicial foi feito, onde inicialmente sintetizamos a magnetita utilizando apenas um fluxo de oxigênio e logo em seguida a magnetita com átomos de cobalto na estrutura passa por um processo de redução bem rápido, para assim obter a camada de liga de FeCo;
- Outra sugestão seria a de obter multicamadas pela rota sol-gel proteico, onde no caso a liga de FeCo passaria por inúmeros processos de re-oxidação e redução a fim de obtermos varias camadas de Magnetita e de liga de FeCo;
- Um estudo mais aprofundado sobre o uso do sonicador para desaglomerar estas particulas é necessário, bem como a busca de um meio de recobrir 100% das partículas (estruturas core-shell mais uniformes);

**REFERÊNCIAS**

- [1] G.Schmid. **Nanoparticles: From Theory to Application**. New York: Wiley Interscience; 2004.
- [2] P.Tartaj, M.P. Morales, S.Veintemillas-Verdaguer, T.Gonzalez-Carreno, CJ.Serna. *J.Phys. D* 36 (2003) p 182–97.
- [3] M. Arruebo, R. Fernández-Pacheco, M.R. Ibarra. *Nanotoday*. 2 (2007) p 22–32.
- [4] K. J. Miller, A. Colletti, P. J. Papi, M. E. McHenry; *J. Appl. Phys.* 107 (2010) p 313.
- [5] A. H. Habib, C. L. Ondeck, P. Chaudhary, M. R. Bockstaller, M. E. McHenry; *J. Appl. Phys.* 103(2008) p 307.
- [6] A. Hutten, D.Sudfeld, I.Ennen, G. Reiss, K.Wojczykowski, P.Jutzi. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. 293 (2005) p 93–101.
- [7] M. Koike, Y. Hisada, L. Wang, D. Li, H. Watanabe, Y. Nakagawa, K.Tomishige; *Applied Catalysis B: Environmental* 140–141 (2013) p 652–662.
- [8] F.Y. Qiu, Y.J. Wang, Y.P. Wang, L. Li, G. Liu, C. Yan, L.F. Jiao, H.T. Yuan; *Catalysis Today* 170 (2011) p 64–68.
- [9] L. Wang, Y. Hisada, M. Koike, D. Li, H. Watanabe, Y. Nakagawa, K.Tomishige; *Applied Catalysis B: Environmental* 121–122 (2012) p 95–104.
- [10] A. R. VonNeida, G. Y. Chin; *J. Appl. Phys.* 36 (1965) p 1231-1232.
- [11] S. Parhofer, C. Kuhrt, J. Wecker, G. Gieres, and L. Schultz; *J. Appl. Phys.* 8 (1998) p 2735.
- [12] L. Blaney. **Magnetite (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>): Properties, Synthesis, and Applications**. *Lehigh Review* 15 (2007).
- [13] A. Bill, H.B. Braun. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. 272-276 (2004) p 1266-1267.
- [14] R. G. Chaudhuri, S. Paria. *Chem. Rev.* 112 (2012) p 2373–2433.

- [15] F. Qiu, Y. Dai, L. Li, C. Xu, Y. Huang, C. Chen, Y. Wang, L. Jiao, H. Yuan. *International Journal of Hydrogen Energy*. 39 (2014) 436 – 441.
- [16] K. Zhang, O. Amponsah, M. Arslan, T. Holloway, D. Sinclair, W. Cao, M. Bahoura, A.K. Pradhan. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. 324 (2012) 1938 – 1944.
- [17] J.M. Soares, O.L.A. Conceição, F.L.A. Machado, A. Prakash, S. Radha, A.K. Nigam. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. 374 (2015) 192 – 196.
- [18] T. P. Braga, D. F. Dias, M. F. Sousa, J. M. Soares, J. M. Sasaki. *Journal of Alloys and Compounds* 622 (2015) p 408-417.
- [19] B. D. Cullity, C. D. Graham. **Introduction to Magnetic Materials**. New Jersey: Wiley; 2009.
- [20] H. M. Nussenzveig. **Curso de Física Básica vol.3**. São Paulo: Blucher; p 2002.
- [21] D. J. Griffiths. **Eletrodinâmica**. São Paulo: Pearson; p 2011.
- [22] – aula 9-1, Materiais Magnéticos, Física Geral e Experimental 3 Prof. Cláudio Graça UFSM
- [23] H. Zeng, J. Li, J. P. Liu, Zhong L. Wang, S. Sun. *Nature*. 420 (2002) p 395-398
- [24] G. Hadjipanayis, A. Gabay. **The Incredible Pull of Nanocomposite Magnets** (<http://spectrum.ieee.org/semiconductors/nanotechnology/the-incredible-pull-of-nanocomposite-magnets>) acessado em 31/11/2015 as 14:02.
- [25] E. F. Kneller, R. Hawig. *IEEE Transactions on Magnetics*. 27 (1991) p 4.
- [26] V. B. Galdino. **Estudo dos Acoplamentos Magnéticos em Nanopartículas  $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{CoFe}_2$  com Estrutura de Núcleo-Camada**. Departamento de Física, Universidade do Estado do Rio Grande do Norte, Mossoró, 2011.
- [27] G.C.P. Leite, E.F. Chagas, R. Pereira, R.J. Prado, A. J. Terezo, M. Alzamora, E. Alzamora. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 324 (2012) p 2711-2716.
- [28] L. L. Hench, J. K. West. *Chem Rev*. 90 (1990) p 33-72.

- [29] A. O. Florentino. **Processo Sol-Gel: Aspectos Físico-Químicos** (<https://www.fc.unesp.br/Home/PosGraduacao/MestradoDoutorado/EducacaoparaaCien/cia/revistacienciaeducacao/cen01a07.pdf>) acessado em 31/11/2015 as 14:26.
- [30] N. A. S. Nogueira. Síntese. **Caracterização e Aplicação de Nanopartículas de NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> produzidas via Método Sol-Gel Protéico**. Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza (2013).
- [31] J.M.A. Almeida, C.T. Meneses, A.S. de Menezes, R.F. Jardim, J.M. Sasaki. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 320 (2008) p 304-307.
- [32] N. A. S. Nogueira, E. B. da Silva, P. M. Jardim, J. M. Sasaki. *Materials Letters* 61 (2007) p 4743–4746.
- [33] A.S. de Menezes, C.M.R. Remédios, J.M. Sasaki, L.R.D. da Silva, P.M. Jardim d, M.A.R. Miranda. *Journal of Non-Crystalline Solids* 353 (2007) p 1091–1094.
- [34] A. M. L. Medeiros; M. A. R. Miranda; A. S. Menezes ; P. M. Jardim ; L. R. Silva ; S. T. Gouveia ; J. M. Sasaki. *Journal of Metastable and Nanocrystalline Materials*, 20 (2004) p 399-406.
- [35] 2º Curso Ibero-americano sobre caracterização de catalisadores e adsorventes, São Carlos, (2001).
- [36] P.J. Haines, **Principles, Application and Problems**, Chapman & Hall, New York (1995)
- [37] M. Knoll. *Physik*. 16 (1935) p 467-475.
- [38] A. D. Berenice, I. G. Carmem, M. Giovanna. **Microscopia Eletrônica de Varredura Aplicações e Preparação de Amostras**, Porto Alegre, Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul (2007).
- [39] A. M. Maliska. **Microscopia Eletrônica de Varredura**, Universidade Federal de Santa Catarina (2003).
- [40] L. Bleicher, J. M. Sasaki. **Introdução à Difração de Raios X em Cristais**, Universidade Federal do Ceará (2000).
- [41] A. Authier. **Early Days of X-ray Crystallography**. Oxford (2013).

- [42] Material do V Curso do Método Rietveld. Universidade Federal do Ceará (2013).
- [43] R. A. Young. **The Rietveld Method**. Oxford (1993).
- [44] C. O. P. Santos. **Aplicações do Método de Rietveld**. Instituto de Química. UNESP.
- [45] A. N. C. Lima. **Refinamento Rietveld das Funções Instrumentais e Construção de Figura de Polos Inversa**. Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza (2015).
- [46] P. Scherrer, *Göttinger Nachrichten Gesell.*, Vol. 2, 1918, p 98.
- [47] Material do III Curso do Método Rietveld. Universidade Federal do Pará (2015).
- [48] A.M.L. Batista. **Síntese do Padrão Difratométrico de Óxido de Cério para Determinação da Largura Instrumental**. Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, (2013).
- [49] G. K. Williamson, W. H. Hall. *Acta Metall.* 1, (1953), p 22-31.
- [50] T. Ida, H. Toraya. *Jornal of Applied Crystallography*, 35 (2002) p 58-68
- [51] B.D. Cullity. **Elements of X-ray diffraction**. second ed. Addison-Wesley Publishing Company; 1978.
- [52] J. W. Niemantsverdriet. **Spectroscopy in catalysis an introduction**. Weinheim: federal republico of germany, (1995).
- [53] UliGonser **Mössbauer Spectroscopy. Topics in Applied Physics**. SpringerVerlag (1975).
- [54] K. S. Krane. **Introductory Nuclear Physics** John Wiley & Sons (1988).
- [55] L. C. Sampaio, F. Garcia, G. R. C. Cernicchiaro, Y. Takeuchi. *Técnicas de Magnetometria, Revista Brasileira de Ensino de Física* 22, (2000) p 3.
- [56] E. Ruska. **The Early Development of Electron Lenses and Electron Microscopy**. Hirzel. (1980).
- [57] H. Bethge. *Ultramicroscopy*. 10 (1982) p 181-186.

- [58] C. T. K. H. Stadtländer. *Formatex*. (2007) p 122-131.
- [59] *An introduction to electron microscopy*. FEI.
- [60] A.C. Larson and R.B. Von Dreele, "General Structure Analysis System (GSAS)", Los Alamos National Laboratory Report LAUR 86-748 (1994).
- [61] B. H. Toby, EXPGUI, a graphical user interface for GSAS, *J. Appl. Cryst.* (2001). 34, 210-213.
- [62] P. Bayliss, University of Calgary, Alberta, Canada., ICDD Grant-in-Aid, (1990).
- [63] S. Sasaki, *Acta Crystallogr., Sec. B: Structural Science*, 53 (1997) p 762.
- [64] N. N. Greenwood, T. C. Gibb. **Mössbauer Spectroscopy**. Champman and Hall. London (1971).