



UNIVERSIDADE FEDERAL DO CEARÁ
CENTRO DE CIÊNCIAS
DEPARTAMENTO DE FÍSICA

DIEGO FELIX DIAS

**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÕES DE NANOPARTÍCULAS DE FeCo PELO
METODO SOL-GEL PROTEICO**

FORTALEZA

2013

DIEGO FELIX DIAS

SÍNTESE E CARACTERIZAÇÕES DE NANOPARTÍCULAS DE FeCo PELO
METODO SOL-GEL PROTEICO

Monografia apresentada ao Curso de Graduação em Física Bacharelado do Departamento de Física da Universidade Federal do Ceará, como parte dos requisitos para obtenção do título de Bacharel em Física. Área de concentração: Física da Matéria Condensada.

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

Co-Orientador: Dr. Tiago Pinheiro Braga –
Universidade Federal do Ceará (UFC)

FORTALEZA

2013

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação

Universidade Federal do Ceará

Biblioteca do Curso de Física

D531s Dias, Diego Felix

Síntese e caracterização de nanopartículas FeCo pelo método sol-gel proteico /
Diego Felix Dias. – 2013.

48 f. : il. color., enc. ; 30 cm.

Monografia (Graduação) – Universidade Federal do Ceará, Centro de Ciências,
Departamento de Física, Programa de Graduação em Física, Fortaleza, 2011.

Área de Concentração: Física da Matéria Condensada

Orientação: Prof. Dr. José Marcos Sasaki

1. Física da matéria condensada. 2. Nanopartículas. 3. Sol-gel proteico. I.
Título.

CDD530.41

DIEGO FELIX DIAS

SÍNTESE E CARACTERIZAÇÕES DE NANOPARTICULAS DE FeCo PELO
METODO SOL-GEL PROTEICO

Monografia apresentada ao Curso de Graduação em Física Bacharelado do Departamento de Física da Universidade Federal do Ceará, como parte dos requisitos para obtenção do título de Bacharel em Física. Área de concentração: Física da Matéria Condensada

Aprovada em:20/12/2013

BANCA EXAMINADORA

Prof. Dr. José Marcos Sasaki (Orientador)

Universidade Federal do Ceará (UFC)

Prof. Dr. Antoninho Valentini

Universidade Federal do Ceará (UFC)

Prof. Dr. Paulo de Tarso Cavalcante Freire

Universidade Federal do Ceará (UFC)

AGRADECIMENTOS

Inicialmente gostaria de agradecer a minha Família, que sempre estiveram ao meu lado me ajudando nas escolhas difíceis que a vida me trouxe.

Gostaria de agradecer também aos meus orientadores José Marcos Sasaki e Tiago Pinheiro Braga, pelo total apoio durante essa fase da minha vida acadêmica, gostaria de agradecer também a Matheus Falcão de Sousa pelas diversas discussões durante a execução do trabalho.

Aos meus amigos do Laboratório de Raios X da UFC: Tereza Raquel, Edipo Silva, Tiago Muniz, Anderson Batista, Adanny Filipe, Joel Pedrosa, Edilan Silva, Yuri Magalhães e Erandir Brasil.

Aos meus grandes amigos do departamento de física da UFC: Augusto Placido, Deric Albuquerque, Vanderley Junior, Andreij Gadelha, Paulo Vitor, Fabio Medeiros, Democrito Sobreira, Duarte José, Gabriel Oliveira, Carlos Eduardo, Ravenna Rodrigues, Luan Vieira, João Paulo Nogueira e a todos os outros não citados aqui alunos da Graduação do Curso de Física Bacharelado pelos momentos divertidos.

Aos Professores Paulo de Tarso Cavalcante Freire e Antoninho Valentini pela presença na banca avaliadora.

Ao Professor João Maria e ao Lessandro Jorge pelo apoio e dado na UERN.

Ao Langmuir pelas medidas de TG.

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

Aos meus professores do Departamento de Física da Universidade Federal do Ceará que contribuíram para minha formação acadêmica.

Resumo

Nanopartículas de FeCo com alta estabilidade à química foram sintetizadas pelo método sol-gel proteico utilizando um forno rotativo. Os materiais sintetizados foram caracterizados por TG, Difração de Raios X, TPR, VSM, Espectroscopia Mössbauer e MEV. Os resultados mostraram o efeito da temperatura e do fluxo de hidrogênio na formação da liga pura de FeCo e no tamanho de cristalito. A utilização do forno rotativo se mostrou eficiente, afetando diretamente na homogeneidade e na pureza da liga. A liga sintetizada possui alta magnetização de saturação segundo os resultados de VSM. As caracterizações realizadas confirmaram que a rota de síntese é eficiente na formação de nanopartículas de FeCo com alta estabilidade química.

Palavras-Chave: Nanopartículas, FeCo, sol-gel proteico, elevada estabilidade.

Abstract

Highly air stable FeCo nanocrystals were synthesized by the proteic sol-gel method using a rotary oven. The synthesized materials were characterized by TG, DTA, XRayDiffraction, TPR, VSM, Mössbauer spectroscopy and SEM. The results showed the effect of temperature and the influence of the hydrogen flow rate on the formation of pure FeCo alloy and on the average crystallite size. The use of a rotary oven is efficient, directly influencing the homogeneity and the purity of the FeCo alloy. The synthesized alloy has high values of saturation magnetization according to the VSM results. The performed characterizations confirmed that the synthetic route is interesting in the formation of FeCo alloy nanocrystallites with high chemical stability.

Keywords: Nanoparticles, FeCo, proteic sol-gel, high chemical stability.

Sumário

1 -Introdução Teórica	09
1.1 – Ligas de FeCo contendo nanopartículas	09
1.2 – Fundamentação Teórica	10
1.2.1 - Termogravimetria (TG/DTG) e Análise Térmica Diferencial (DTA)	10
1.2.3 - Redução a Temperatura Programada (TPR)	11
1.2.4 – Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV)	13
1.2.5 – Difração de Raios X	15
1.2.6 – Espectroscopia Mössbauer	20
1.2.7 – Magnetômetro de Amostra Vibrante (VSM)	21
2 – Procedimento Experimental	21
2.1 – Síntese da Liga de FeCo.....	23
2.2–Caracterizações	27
3 – Discursão dos Resultados	29
3.1 - Análise Termogravimétrica (TG)	29
3.2 – Efeito da Temperatura na Formação da Liga	30
3.3 – Redução a Temperatura Programada (TPR)	32
3.4 – Estabilidade Química Frente a Oxidação	34
3.5 - Efeito do Fluxo na Formação da Liga	35
3.6 – Efeito da Rotação na Formação da Liga	37
3.7 – Espectroscopia Mössbauer	38
3.8 – Magnetometria de Amostra Vibrante (VSM)	41
3.9 –Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV)	42
4 – Conclusão	44
Referencias	45

1. Introdução Teórica

1.1 –Ligas de FeCo contendo nanopartículas

Sabe-se que as propriedades dos materiais compostos de partículas com dimensão nanométrica diferem drasticamente daquelas do mesmo material enquanto sólido estendido, pois a fração de átomos na superfície é maior comparado às micropartículas [1]. Neste meio encontra-se a liga magnética de FeCo, por possuir algumas características únicas, tais como larga permeabilidade, alta magnetização de saturação e alta temperatura de Curie [2-4]. 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].

As propriedades das nanopartículas são extremamente dependentes do tamanho das partículas bem como a rota de síntese empregada. As principais rotas utilizadas e que se encontram na literatura para a síntese de ligas magnéticas são: sol gel convencional [12], moagem mecânica [13], método poliol [14] e método da co-precipitação [15]. Apesar de existirem várias rotas de preparação para a síntese de nanopartículas, o desenvolvimento de novos materiais com elevada estabilidade química à oxidação e baixo custo de produção continua sendo um desafio a ser explorado. Além disso, são poucos os trabalhos que utilizam etapas de oxidação e redução [16,17] durante a preparação de ligas magnéticas. O método sol-gel proteico é um método usado na síntese de nanopartículas de óxido [18-21], no entanto, nunca foi explorada a síntese de ligas magnéticas. Com o objetivo de obter nanopartículas de FeCo mais estáveis à oxidação utilizando um método de síntese diferenciado este trabalho mostra o primeiro estudo sobre a preparação de ligas magnéticas de FeCo empregando o método sol-gel proteico combinado ao uso de um forno rotativo [22].

1.2- Fundamentação Teórica

1.2.1-Análise de Termogravimetria (TG/DTG) e Análise Térmica Diferencial (DTA)

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.

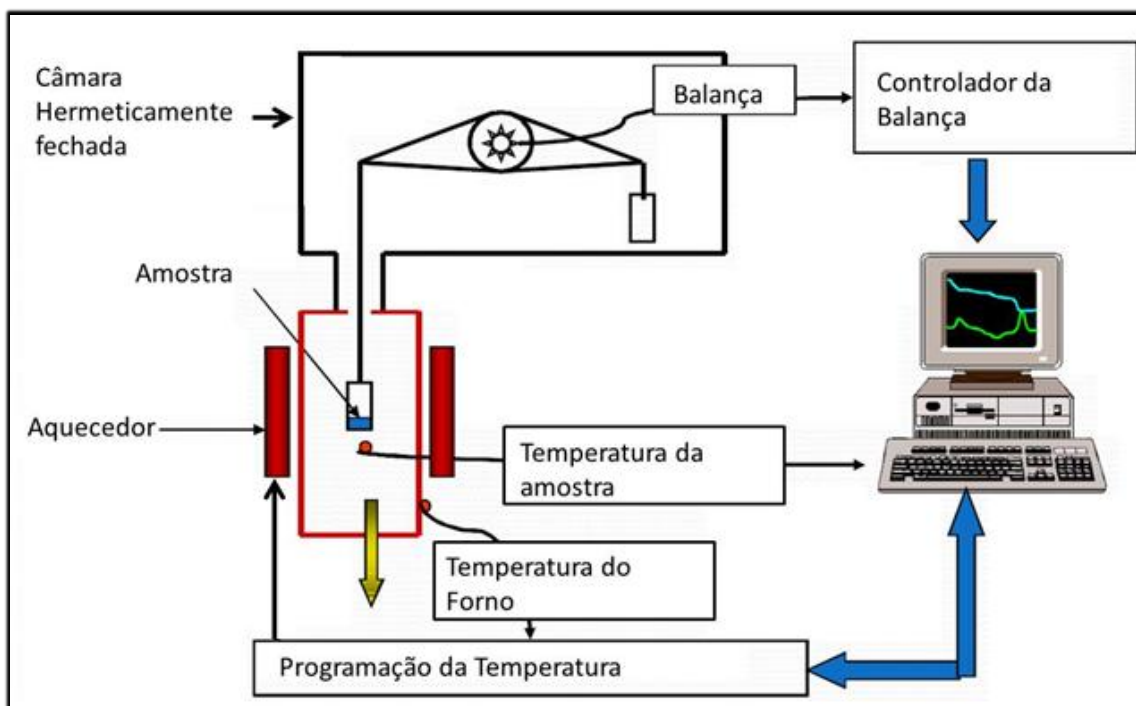
No método termogravimétrico (TG), são registradas curvas de perda de massa da amostra (m) em função do tempo (t) ou da temperatura (T), de modo que $m = f(T \text{ ou } t)$. Portanto, nas curvas de TG, os desníveis em relação ao eixo de ordenadas correspondem às variações de massa sofridas pela amostra.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

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

As curvas DTG indicam com exatidão as temperaturas correspondentes ao momento em que a velocidade 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[23]. 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 e por fim ainda permite acompanhar o andamento das reações de: desidratação, oxidação, combustão, decomposição, etc[24].

A Figura 1 mostra um esquema simplificado de um equipamento de TG.

Figura 1- Esquema de um equipamento de TG.



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

A análise térmica diferencial (DTA) é uma técnica de medição contínua das temperaturas da amostra e de um material de referência termicamente inerte, à medida que ambos vão sendo aquecidos ou resfriados em um forno. Estas medições de temperatura são diferenciais, pois registra-se a diferença entre a temperatura da referência T_r , e a da amostra T_a , ou seja ($\Delta T = T_r - T_a$), em função da temperatura ou do tempo, dado que o aquecimento ou resfriamento são sempre feitos em ritmo linear ($dT/dt = \text{Constante}$) [23]. A curva DTA é obtida através do gráfico de ΔT em função do tempo ou temperatura do processo.

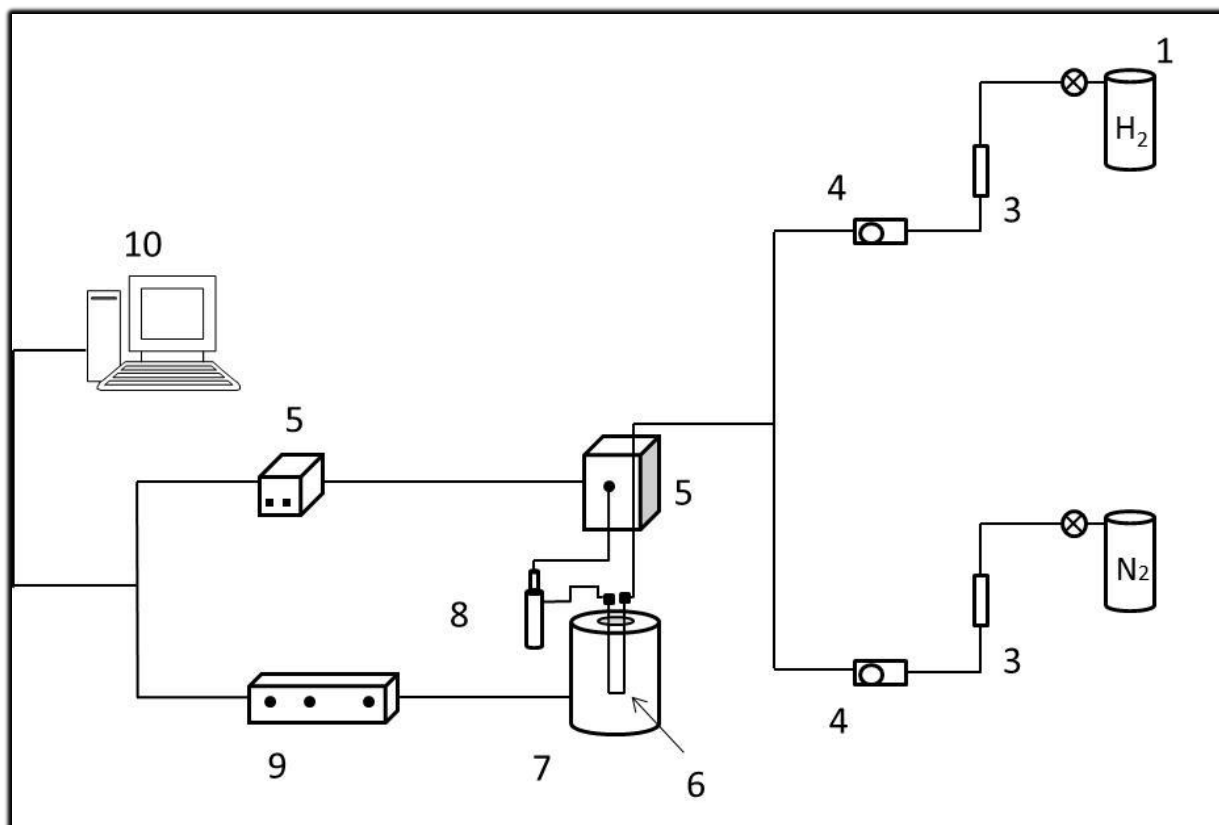
1.2.2-Redução a Temperatura Programada (TPR)

A técnica de Redução a Temperatura Programada é utilizada para se obter uma aproximação tanto qualitativa quanto quantitativa das fases redutíveis do material. Foi desenvolvida por Robertson em 1975 [25]. A técnica consiste na medição do consumo de hidrogênio do agente redutor associado com a redução das espécies oxidadas presentes na amostra quando esta é submetida a um regime de aquecimento em condições de temperatura programada. Em sua variante mais convencional, a técnica utiliza uma mescla de hidrogênio/gás inerte como agente redutor, o que faz possível a

medida do consumo de hidrogênio mediante um detector de termocondutividade[26].

A Figura 2 mostra um esquema básico da instalação utilizada nas medições de TPR.

Figura 2 - Esquema da TPR. 1- Cilindro de hidrogênio; 2- Cilindro de gás inerte (argônio ou nitrogênio); 3- Armadilha para a purificação do gás; 4- Medidores de fluxo; 5- Detector de termocondutividade; 6- Porta amostra; 7- Forno; 8- Armadilha para retirar água produzida durante a redução; 9- Controlador de temperatura; 10- Computador;



Fonte: Imagem modificada do 2º Curso Ibero-americano sobre caracterização de catalisadores e adsorventes São Carlos (2001).

Uma vez estabelecido o fluxo dos gases e programada a temperatura selecionada, no instante em que a temperatura alcança valor necessário para que comece a redução de alguma das espécies presentes na amostra, ocorrerá um consumo de hidrogênio que será medido pelo detector na forma de um sinal elétrico registrado em um computador, juntamente com o valor pontual da temperatura, obtendo-se um gráfico de consumo de H_2 versus temperatura, onde cada máximo representa um processo de redução de uma determinada espécie.

1.2.3– Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV)

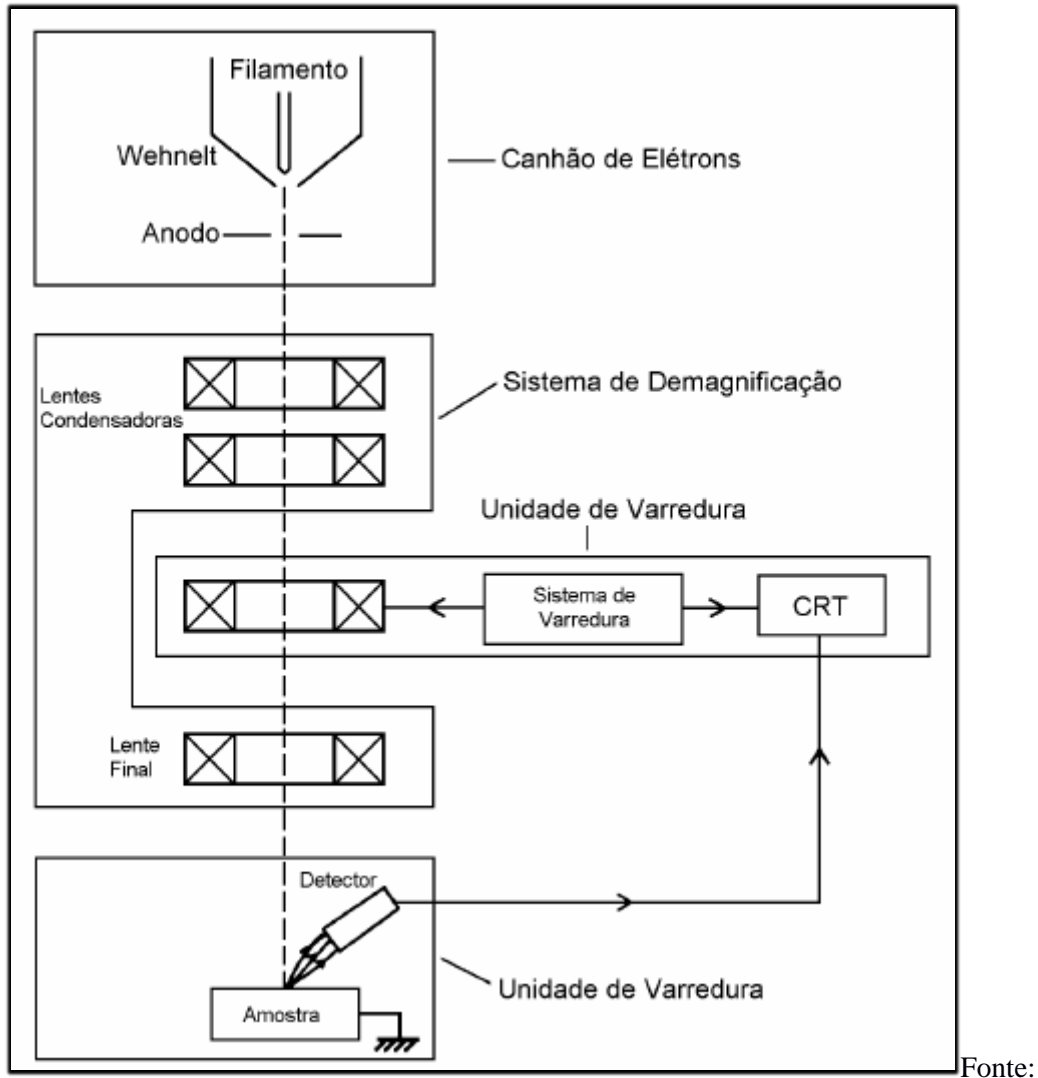
A primeira vez que o conceito “microscopia de varredura” apareceu, foi no trabalho de M. Knoll (1935)[27], mas somente em 1938 Von Ardenne construiu o primeiro microscópio eletrônico de transmissão de varredura (STEM). Na época as amostras não podiam ser espessas, pois tratava de um microscópio de transmissão, 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 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 μ m, o que era muito ruim, pois o microscópio ótico obtinha imagens de até 0,5 μ 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 [28].

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 [28].

Uma representação esquemática dos componentes de um MEV é mostrada na Figura 3:

Figura 3 - Esquema dos componentes de um MEV



Prof. Ana Maria Maliska (2000)

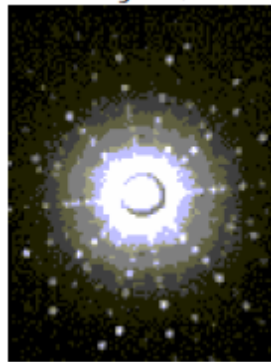
O canhão de elétrons produz um feixe com energia o bastante para que este seja captado pelo detector. Esse feixe de elétrons passa pelas lentes condensadoras que são nada mais que lentes magnéticas cuja finalidade é única e exclusiva para reduzir o diâmetro do feixe de elétrons de modo que se obtém um 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[29].

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.

1.2.4-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\AA (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 prêmio Nobel. Na Figura 4 é possível observar o padrão de difração obtido por Laue em uma chapa fotográfica [30].

Figura 4 - Padrão de difração obtido por Laue



Fonte: Prof. Dr. José Marcos Sasaki (2000).

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:

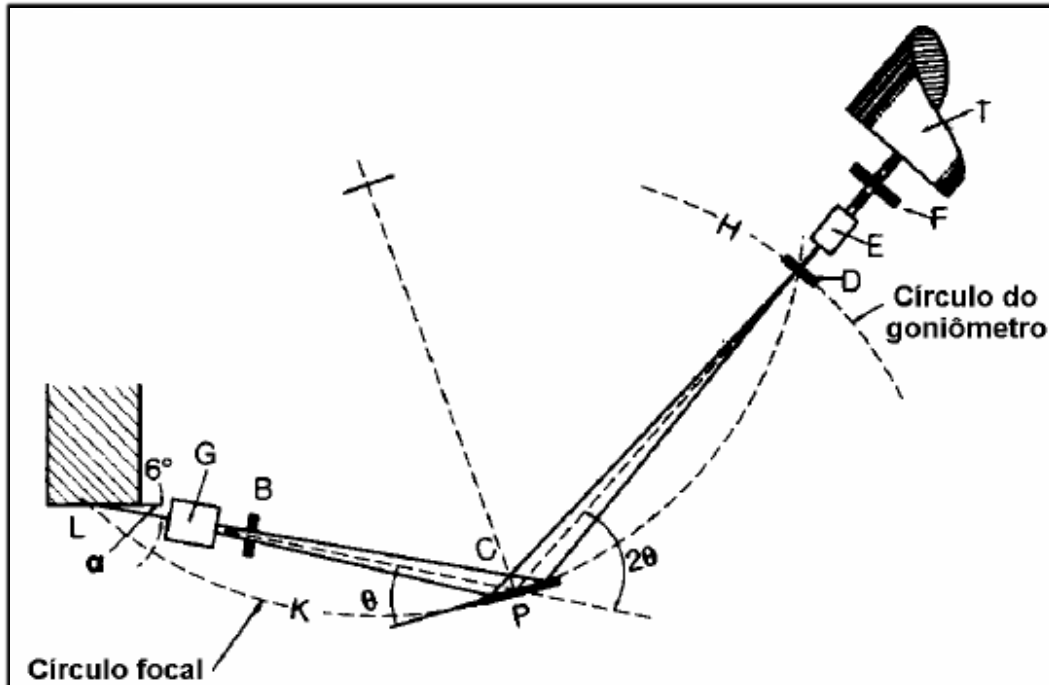
$$\lambda = 2d\sin\theta$$

onde λ é o comprimento de onda neste caso do raio x, d a distância interplanar e θ 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[30].

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 é mostrado na Figura 5:

Figura 5 Esquema de um difratômetro de raios x



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) de um ângulo θ . Os raios difratados de um ângulo 2θ 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)[31].

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[23].

A seguir será dada uma pequena explanação sobre as equações de Sherrer e de Williamson-Hall, utilizadas nesse trabalho para calcular o tamanho médio do cristalito e a microdeformação a partir das larguras dos picos de difração obtidos pelo método de refinamento Rietveld.

1.2.4.1 Equação de Scherrer

Em 1918, Scherrer 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:

$$D = \frac{K \lambda}{\beta \cos \theta}$$

onde D é o tamanho do cristalito, K é uma constante que depende da forma dos cristais e reflexão, λ o comprimento do onda dos raios x, β é a largura a meia altura dos picos de difração e θ é o ângulo de Bragg [32].

Esta equação possui algumas limitações, a primeira e mais importante é que ela não pode ser usada para cristais com grande espessura [32], outro problema desta equação é que ela não leva em consideração 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.

1.2.4.2 Equação de Williamson-Hall

Em 1949 W.H. Hall sugeriu um método para separar os efeitos do tamanho de cristalito e da microdeformação pelo gráfico das larguras dos pontos da rede recíproca contra sua distância a origem. 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 [33] a formulação do gráfico de Williamson-Hall.

A equação de Williamson-Hall é dada por:

$$\frac{\beta \cos \theta}{\lambda} = \frac{1}{D} + \frac{4\varepsilon \sin \theta}{\lambda}$$

onde λ é o comprimento de onda dos raios x, β é a largura a meia altura dos picos de difração e θ é o ângulo de Bragg, D o tamanho do cristalito e ε a microdeformação ($\frac{\Delta d}{d}$).

O gráfico de $\frac{\beta \cos \theta}{\lambda}$ versus θ fornece o grau de imperfeições presentes na amostra, obtida pela inclinação da reta e o coeficiente linear fornece o tamanho dos cristalitos.

Esta equação diferentemente da equação de Scherrer, separa as duas componentes da microestrutura a microdeformação e o tamanho do cristalito obtido, apresenta valor bem mais próximo do tamanho real.

1.2.4.3 Método de Refinamento Rietveld

O Método Rietveld desenvolvido pelo físico holandês Hugo Rietveld foi utilizado inicialmente para o refinamento de estruturas cristalinas a partir de dados de difração de nêutrons [34].

A partir de dados experimentais (difratogramas) de uma determinada amostra bem como as informações sobre sua estrutura cristalina, o Método Rietveld consiste em calcular (simular) um difratograma com base nessas informações e comparar com o difratograma observado. O difratograma calculado possuirá algumas diferenças do difratograma observado; para diminuir tais diferenças os parâmetros estruturais (coordenadas atômicas, parâmetro térmico, parâmetros dos sítios de ocupação, parâmetro de rede) serão ajustados (refinados), em outras palavras, o refinamento fará com que o difratograma calculado se aproxime ao máximo do difratograma observado. O método matemático de mínimos quadrados é utilizado nos cálculos desses parâmetros estruturais [35]. A diferença entre as intensidades, chamado de resíduo, é a função minimizada em todo o processo e é dada por:

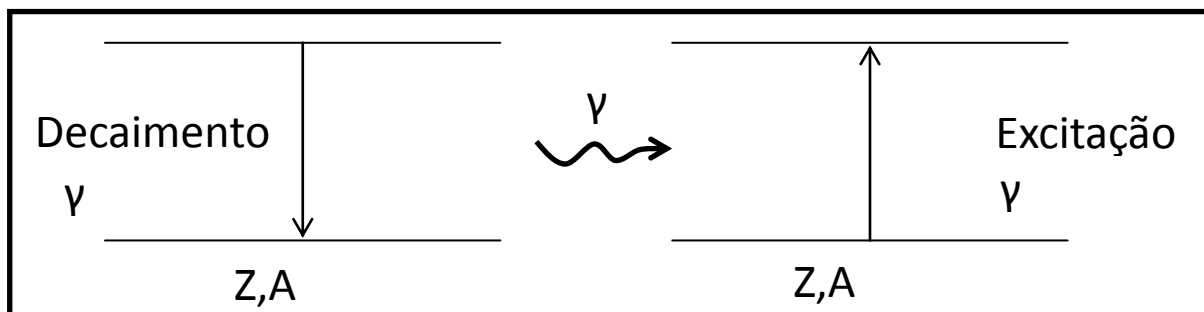
$$S = \sum_i W_i (Y_{oi} - Y_{ci})^2,$$

onde Y_{oi} é a intensidade observada, Y_{ci} a intensidade calculada e W_i é a soma do inverso das intensidades medidas.

1.2.5-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 [36]. 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 γ . Essa radiação γ 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 [37]. Em 1961 Rudolph Mössbauer recebeu o prêmio Nobel pela descoberta.

Figura 6 – Esquema do Efeito Mössbauer



Fonte: Autoria Própria (2013)

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}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 [38]. 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.

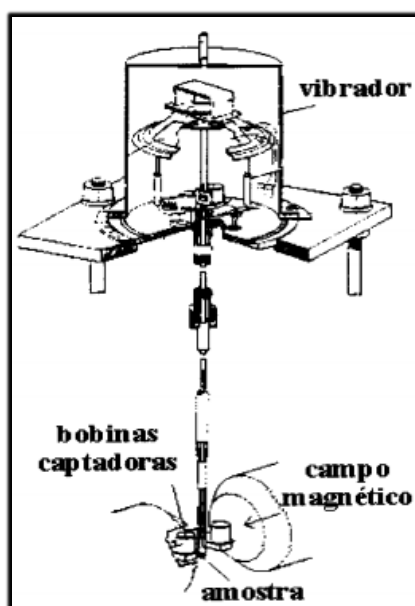
1.2.6– Magnetômetro de Amostra Vibrante (VSM)

O magnetômetro de amostra vibrante foi desenvolvido por Simon Fonerem 1955[39]. 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 etambém 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 Figura7 mostra um esquema de um magnetômetro de amostra vibrante.

Figura 7 - 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[39].

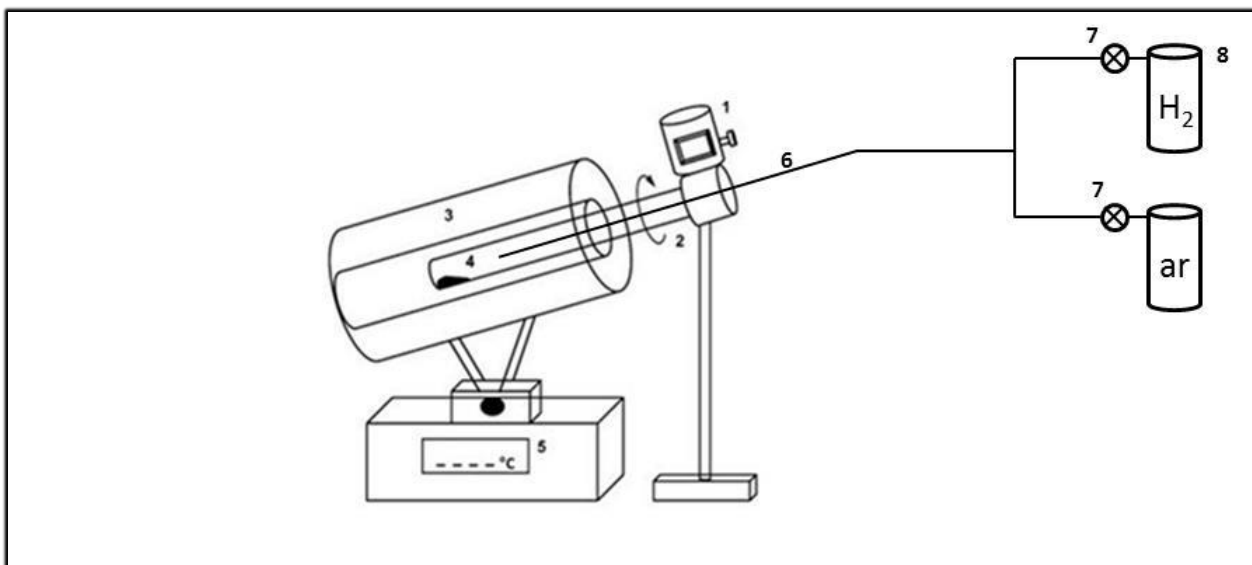
A medida da magnetização em função do campo magnético aplicado, nos permite determinar a magnetização de saturação da amostra, e com a utilização de uma amostra padrão podemos ainda dar este valor em unidades absolutas como, por exemplo, emu/g.

2.Procedimento Experimental

2.1 – Síntese da liga de FeCo

A síntese foi feita a partir do método sol-gel proteico [18- 21]. 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 $\{\text{Fe}(\text{NO}_3)_2 \cdot 9\text{H}_2\text{O}\}$ diluído em água destilada e em seguida misturado a 10,6g de gelatina (GELITA) sob constante agitação magnética em tempo suficiente para que a mistura se torne uniformemente dispersa. Concomitantemente, a segunda solução contendo 15,2g de nitrato de cobalto hexa-hidratado $\{\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}\}$ diluído em água destilada e em seguida misturado a 7,6g de gelatina também sob constante agitação magnética. 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 100°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 e calcinado a diversas temperaturas utilizando um forno rotativo conforme esquema ilustrado na Figura 8. O fluxograma ilustrativo das diferentes etapas de síntese encontra-se presente na Figura 9.

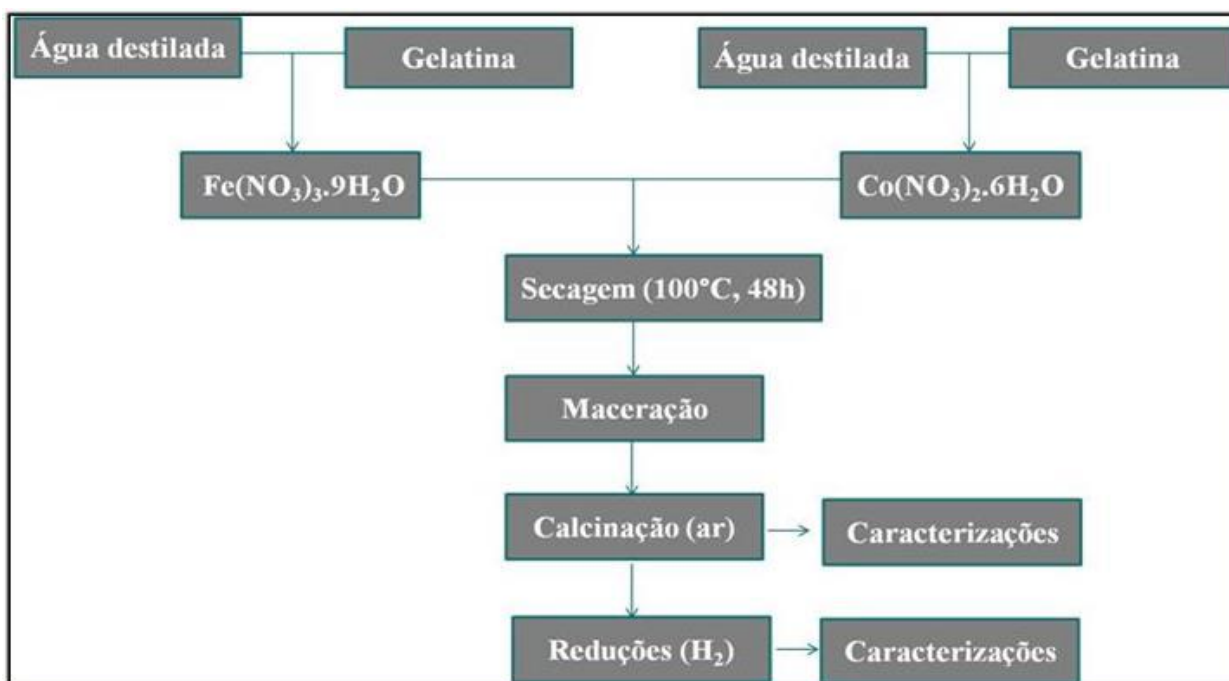
Figura 8 - Esquema do forno rotativo; 1- Controlador da velocidade de rotação, 2- Tubo de Alumina rotativo (porta amostra), 3- Forno, 4-Amostra, 5- Controlador de temperatura, 6-Tubo de Alumina (entrada do Gás), 7- Válvula de controle do fluxo, 8- Cilindros de Gás.



Fonte: Autoria própria (2013).

Para preparação das amostras foi realizado um processo de oxidação seguido de uma etapa de redução, considerando que a oxidação foi mantida fixa a uma temperatura de 700°C sob o fluxo de ar (40mL/min) por 2 h. Entretanto, foram feitas duas séries de reduções, a primeira foi fixado o fluxo de H₂ (30mL/min) por 1h e foi variada a temperatura de redução (500, 600, 700 e 800°C), na segunda foi fixada a temperatura de redução em 500°C e variou-se o fluxo de H₂ (20, 30, 40 e 50 mL/min), as diferentes condições empregadas encontram-se ilustradas na Figura 10.

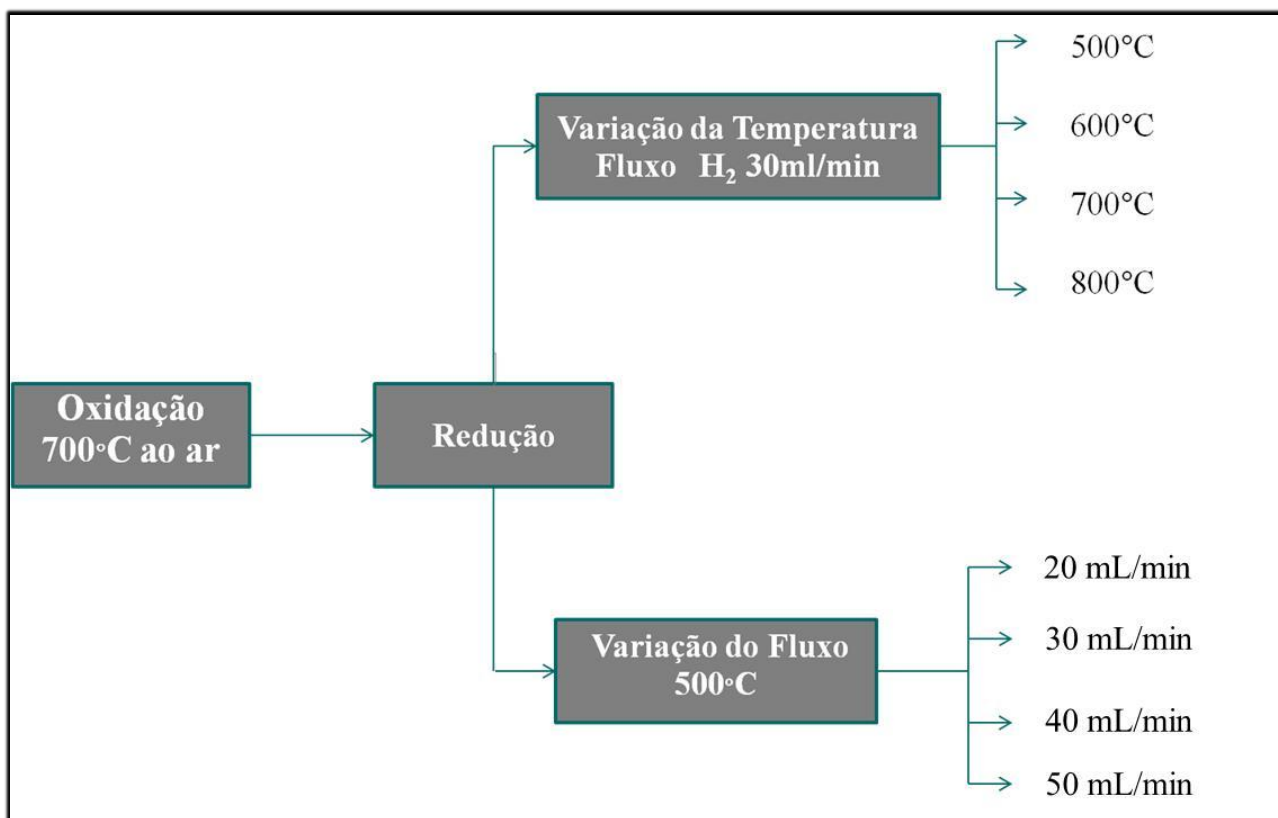
Figura 9 - Fluxograma indicando as diferentes etapas do método de síntese.



Fonte: Autoria própria (2013)

As amostras foram denominadas de FeCo-X-Y-Z onde X representa a temperatura de oxidação, Y a temperatura de redução e Z representa o fluxo de hidrogênio empregado (Figura 10).

Figura 10- Esquema indicando as diferentes condições de síntese empregada e as diferentes amostras preparadas.



Fonte: Autoria própria (2013)

Para analisar o efeito do forno rotativo sobre os parâmetros do refinamento, durante a oxidação e a redução foi preparada uma amostra sem a utilização do forno rotativo, esta foi analisada e comparada com a mesma amostra feita com rotação, tal amostra foi denominada de FeCo-X-Y-Z-SR (amostra preparada sem a ação do forno rotativo).

Foi visto na literatura que um dos problemas enfrentados pelos métodos de síntese convencionais é a estabilidade química da liga à oxidação. A fim, então, de analisar a estabilidade da liga foi feito um processo de reoxidação, que consiste basicamente em uma oxidação feita depois da redução. A amostra obtida foi denominada de FeCo-X-Y-Z-W, onde W representa a temperatura de reoxidação.

2.2 - 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 identificação das fases cristalinas foi feita utilizando o *software* X-PertHighScore (Panalytical) e as fichas referentes às fases encontradas foram obtidas utilizando a base de dados Inorganic Crystal Structure Database (ICSD). O método Rietveld de refinamento [40] de estrutura foi aplicado em todas as medidas com o uso do código DBWS 9807 através da interface gráfica DBWSTools [41]. A função Pseudo-Voigt foi utilizada para traçar 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) [42]. O tamanho de cristalito e o efeito da microdeformação foram calculados separadamente usando a equação de Williamson-Hall (W-H) [33]. A homogeneidade da distribuição do tamanho dos cristalito foi avaliado pela curva de Williamson-Hal e o respectivo valor do coeficiente de correlação.

Foram feitas também análises termogravimétricas (TG) em um DTG-60H da Shimadzu. As medidas foram feitas utilizando o fluxo de ar (40 ml/min) com um intervalo de temperatura entre 23 e 1000°C a uma taxa de aquecimento de 10°C/min.

Nos ensaios de redução à temperatura programada (TPR) a amostra FeCo-700-700-30 após oxidação foi introduzida em um reator de quartzo, alimentado por uma mistura gasosa redutora (8% em vol. de H₂ em N₂) sob fluxo de 25 mL/min. O aumento da temperatura foi programado para uma velocidade de aquecimento de 10°C/min, desde a temperatura ambiente até 930°C. Ao longo da análise foi registrado o consumo de hidrogênio, utilizando um detector de condutividade térmica, sendo que estes gases passam antes por uma armadilha para remover possíveis resquícios de água.

A fim de obter algumas propriedades magnéticas da liga de FeCo foram feitas medidas de Magnetometria de Amostra Vibrante (VSM) a temperatura ambiente, aplicando um campo externo num intervalo de -12 à 12 Koe.

Os espectros Mössbauer foram obtidos à temperatura ambiente em um modo constante aceleração usando uma fonte de ⁵⁷Co (Rh). Os dados foram avaliados através

de uma rotina não linear que utiliza o método dos mínimos quadrados. Todos os valores de deslocamento isomérico são relativos aos obtidos para $\nu\alpha$ -Fe.

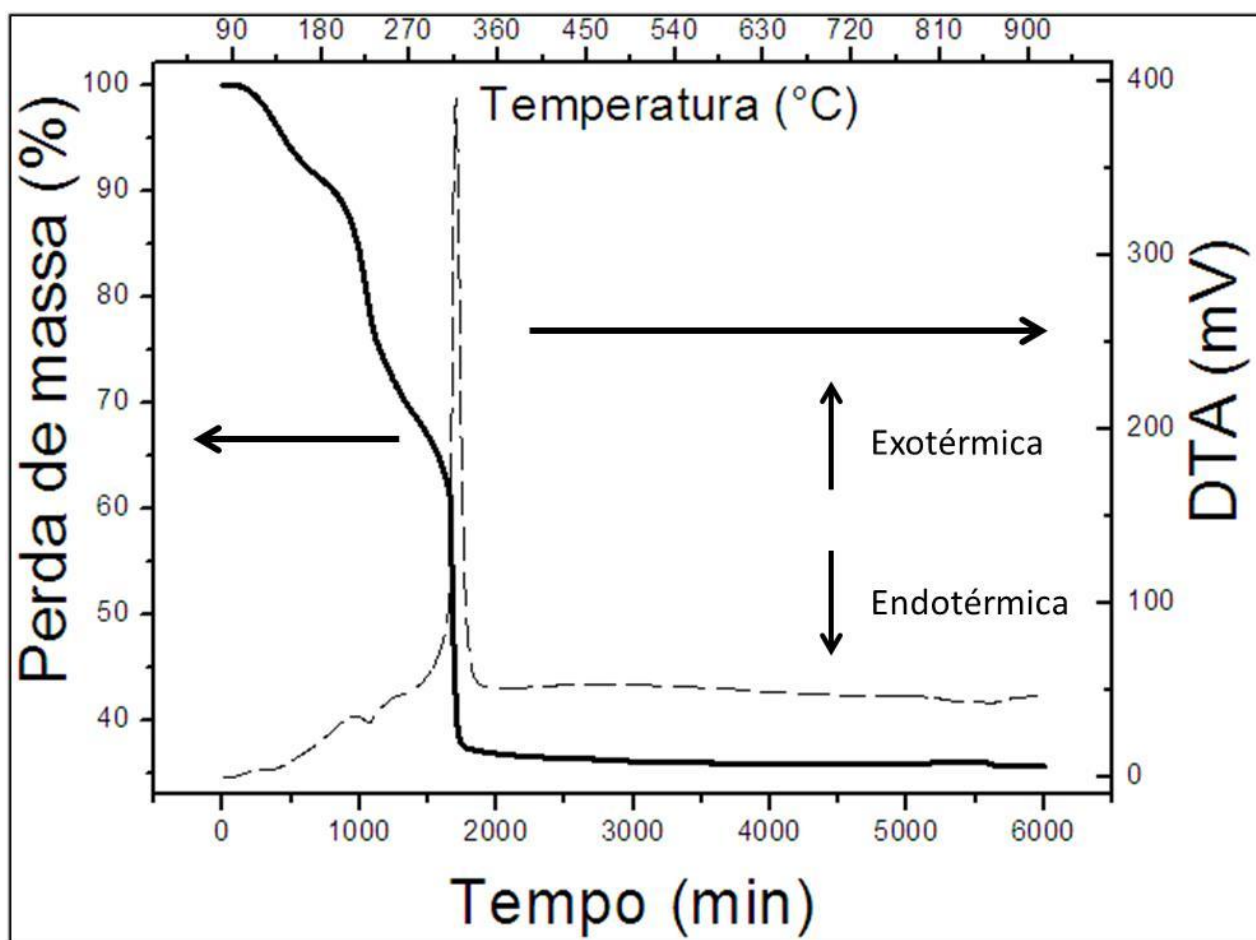
Para se obter a morfologia e tamanho das partícula/clusters, foi feita uma imagem através de um MEV (Microscópio Eletrônico de Varredura) acoplado a um canhão de emissão de campo (FEG) que permitiu calcular a distribuição do diâmetro de partículas.

3. Resultados e Discussão

3.1. Análise Termogravimétrica (TG)

As curvas da TG e DTA obtidas da resina são mostradas na Figura 11. A curva da TG apresenta três principais faixas de perda de massa. A primeira se encontra entre 27 e 130°C com 8,7% de perda de massa, o qual está relacionado com a perda de água fisisorvida e de acordo com a DTA este evento é endotérmico. A segunda região entre 140 e 260°C com 22,6% de perda da massa, é referente a decomposição do nitrato assim como ao início da decomposição do material orgânico, um evento endotérmico, pouco intenso, nos perfis de DTA. A terceira região entre 267 e 333°C com a maior concentração de perda de massa com valores por volta de 30%, que corresponde a combustão do material orgânico residual eliminada na forma de CO e CO₂ entre outros gases, em conformidade com a curva DTA este é um evento exotérmico.

Figura 11 - Gráfico de TG e DTA

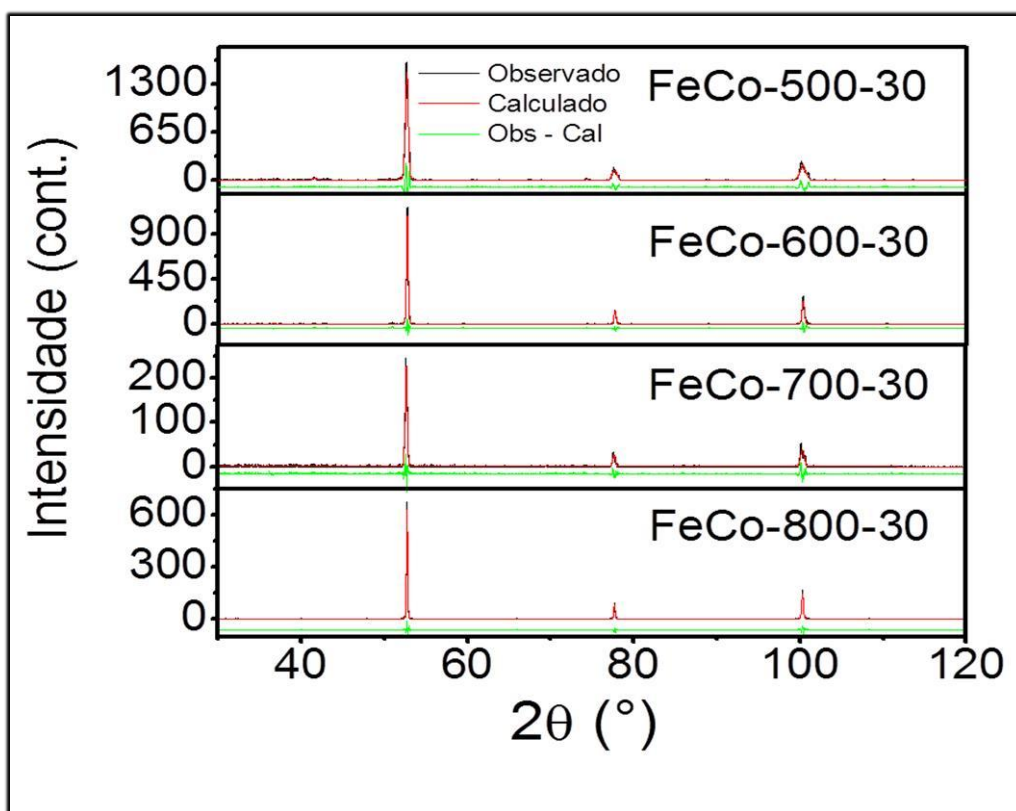


Fonte: Autoria própria (2013)

3.2. Efeito da temperatura na formação da liga

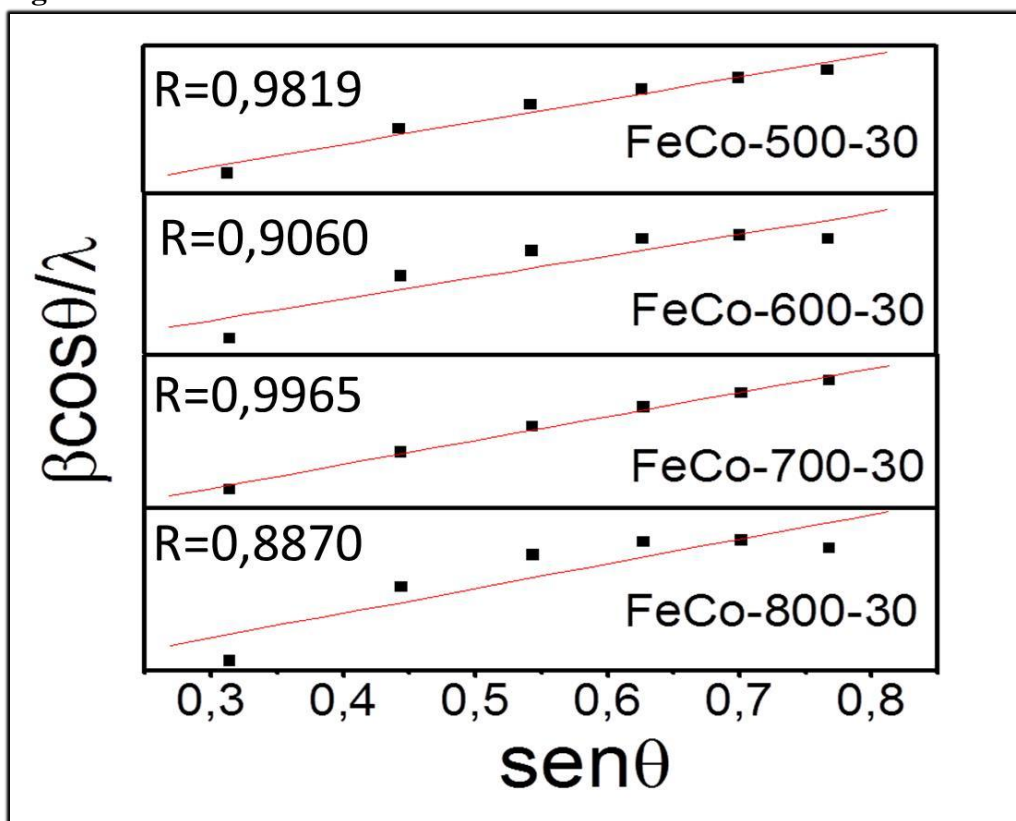
Os difratogramas calculados pelo método Rietveld, experimentais e a diferença entre eles para as amostras da primeira serie de reduções, como descrito anteriormente (Figura 10), são mostrados na Figura 12a e os gráficos de Williamson-Hall na Figura 12b. A partir da identificação de fase nota-se a obtenção da liga pura de FeCo (ICSD 56273) nas temperaturas de 700 e 800°C. Por outro lado, para amostras reduzidas nas temperaturas de 500 e 600°C foi observado a presença da fase de Fe₃O₄(magnetita) (ICSD 84611) juntamente com a liga de FeCo, com menor concentração da magnetita na temperatura de 600°C (1% massa). As concentrações em massa da liga calculadas com base no refinamento Rietveld estão presentes na Tabela 1.

Figura 12a- Perfis dos refinamentos da série 1



Fonte: Autoria própria (2013)

Figura 12b - Perfis de Williamson-Hall da serie 1



Fonte: Autoria própria (2013)

As larguras a meia altura dos picos de difração obtidos pelo refinamento foram usados no cálculo do tamanho dos cristalitos, microdeformação e grau de homogeneidade pela equação de Scherrer e pelo gráfico Williamson-Hall, os valores se encontram na Tabela 1. É possível notar também que com a variação da temperatura houve uma mudança no tamanho dos cristalitos, pois à medida que as temperaturas de redução diminuem o tamanho dos cristalitos diminuem. Isso indica que a temperatura é um parâmetro que afeta diretamente no tamanho dos cristalitos (sinterização). Foi obtido um tamanho de cristalito (equação de Scherrer) de 27 nm para amostra reduzida a 500°C e 77 nm para a reduzida a 800°C. Portanto, tais resultados indicam que o método de preparação conduz à formação de nanopartículas. A microdeformação também contribui no alargamento dos picos de difração e seus valores obtidos pela inclinação das retas ajustadas estão presentes na Tabela 1[43].

Tabela 1. Análise quantitativa referente ao efeito da temperatura obtido pelo refinamento Rietveld.

Amostra	FeCo (Porcentagem em massa)	D-S (nm)	D (nm)-W-H	Microdeformação (ϵ)
FeCo-700-500-30	94 %	27 \pm 1	74,6	0,00400
FeCo-700-600-30	99 %	23 \pm 1	136,3	0,00357
FeCo-700-700-30	100 %	38 \pm 1	122,1	0,00267
FeCo-800-500-30	100 %	77 \pm 3	220,8	0,00070

D-S: Diâmetro calculado pela equação de Scherrer. D-W-H: Diâmetro calculado pela equação de Williamson-Hall.

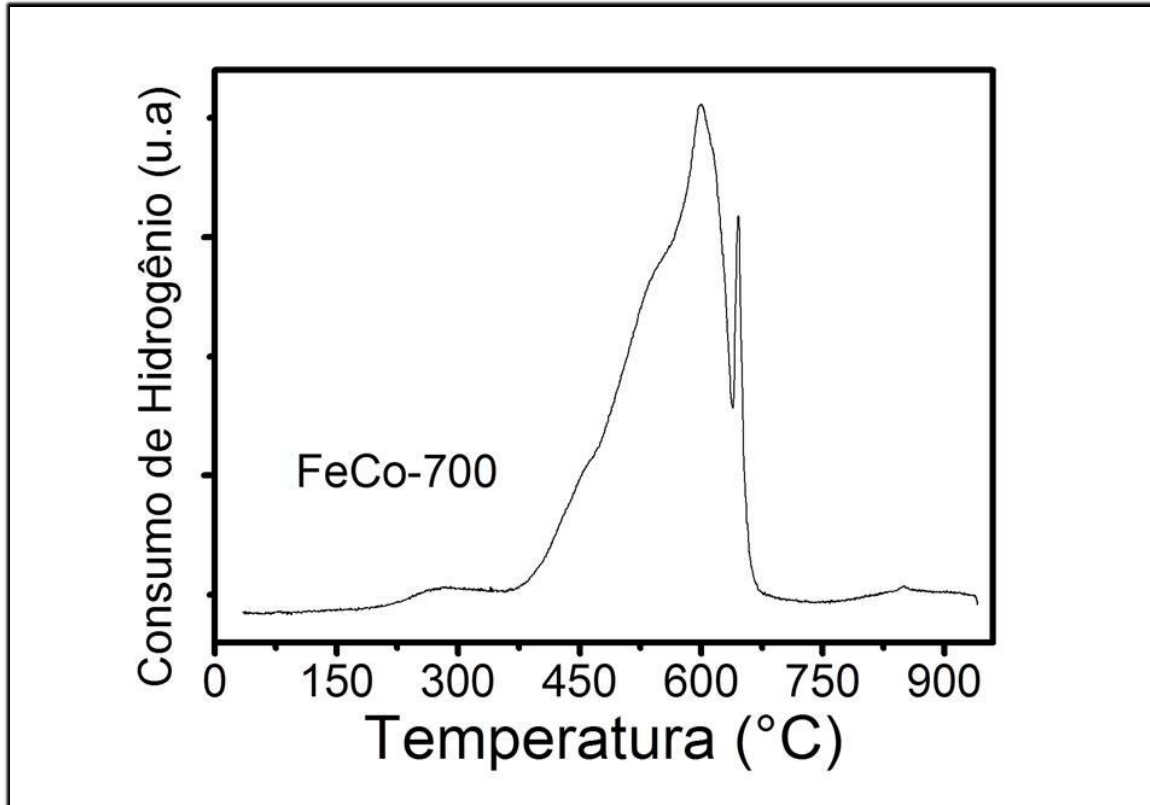
Os valores de microdeformação (Tabela 1) e as curvas de W-H (Figura 12b) mostram que à medida que a temperatura de redução aumenta existe um decréscimo significativo da microdeformação. Os valores positivos ($\epsilon > 0$) obtidos na Tabela 1 indicam uma expansão da rede e a microdeformação diminui à medida que temperatura de redução aumenta, portanto, maiores temperaturas de redução conduzem a formação da liga com maior organização estrutural, mas com maior tamanho de cristalito. Além disso, a partir da Figura 12b percebe-se que um aumento excessivo da temperatura de redução acarreta em uma menor homogeneidade na distribuição do tamanho dos cristalitos, conduzindo a menores valores do coeficiente de correlação (R) na curva de Williamson-Hall.

3.3. Redução a Temperatura Programada (TPR)

A análise de redução a temperatura programada é uma técnica bastante útil para avaliar a redutibilidade de óxidos metálicos quando submetido a uma atmosfera redutora. Portanto, no intuito de observar a redução da fase de óxido obtida (ferrita) com o aumento da temperatura foi feita uma análise de TPR na amostra oxidada previamente à 700°C, visto que, a segunda etapa da síntese ocorre empregando um processo de redução como já descrito anteriormente. A curva de TPR foi utilizada para justificar os resultados obtidos nos difratogramas presentes na Figura 12a e encontrar a temperatura

ideal para obtenção da liga. O perfil de TPR está presente na Figura 13.

Figura 13 - Perfil de redução à temperatura programada (TPR) da amostra oxidada.



Fonte: Autoria própria (2013)

É possível perceber dois picos de redução, o primeiro com intervalo de redução entre 370 e 630°C com máximo torno de 600°C provavelmente referente à redução do Fe^{3+} presente na ferrita para Fe^{2+} levando a formação da magnetita (Fe_3O_4) assim como a redução do Co^{2+} para Co^0 da ferrita. Entretanto, o segundo pico que está no intervalo entre 640 e 680°C com máximo por volta de 650°C deve estar relacionado com a redução da magnetita para ferro metálico (Fe^0), conduzindo a formação da liga. Portanto, ficou claro que o início da redução começa próximo de 420°C e próximo de 680°C a amostra se encontra completamente reduzida [44].

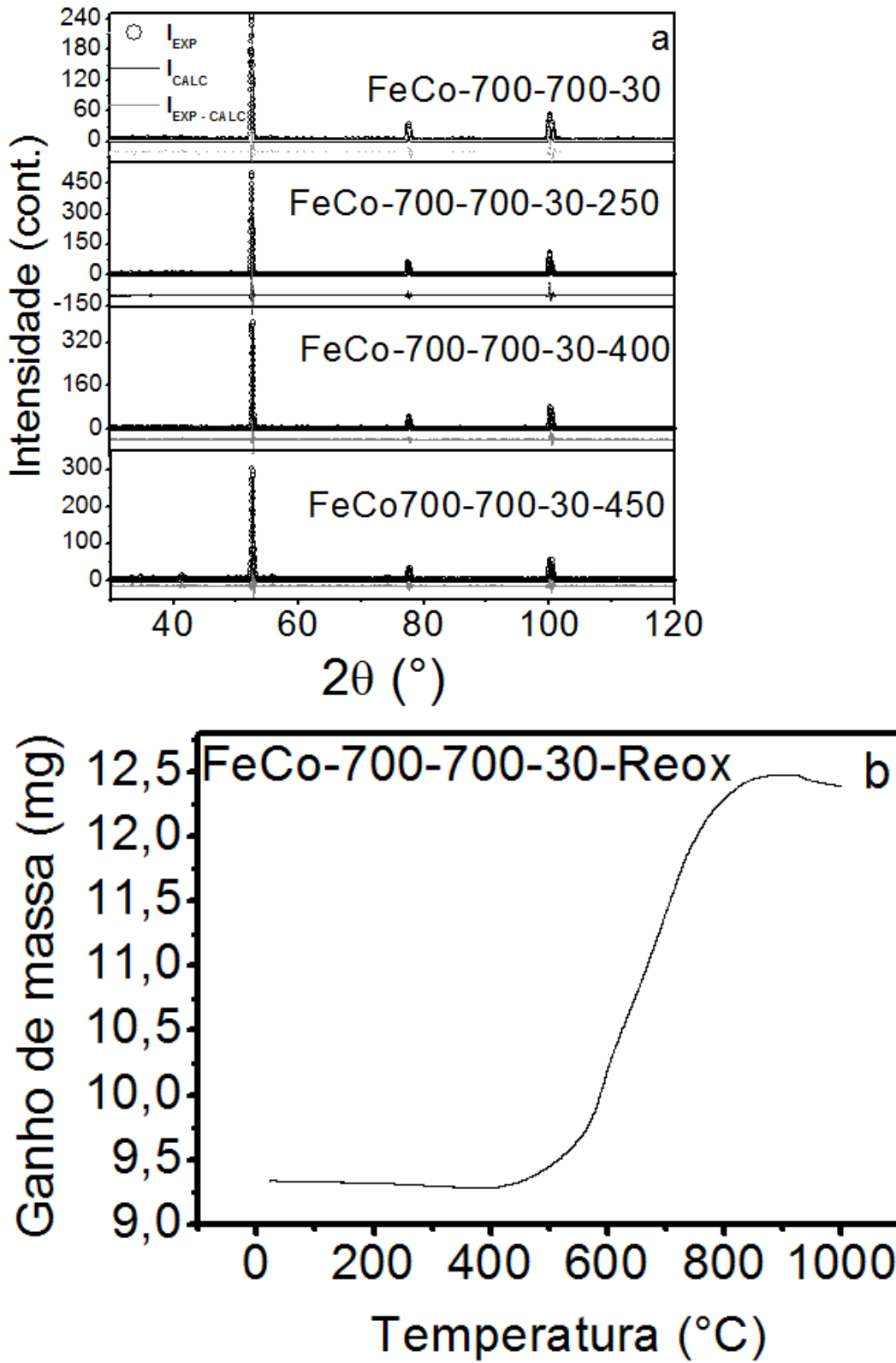
O resultado de TPR está de acordo com os dados obtidos no refinamento, pois para a amostra reduzida a 500°C é observada uma percentagem de magnetita em torno de 6% em massa (Tabela1), considerando que nesta faixa de temperatura nos perfis de TPR é o início do processo de redução da ferrita para magnetita (Figura 13). Por outro lado, o sólido FeCo-700-600-30 que foi reduzido a 600°C apresentou uma concentração

de óxido de 1% (muito baixa), em concordância com os resultados de TPR, pois nessa faixa de temperatura a amostra está quase completamente reduzida. Desta forma, o TPR indica que a temperatura mínima para redução total das espécies dos óxidos de ferro e cobalto levando a obtenção da liga encontra-se na faixa entre 680 e 700°C, o qual está em acordo com os difratogramas obtidos (Figura 12a) que mostrou a formação da liga pura (totalmente reduzida) nas temperaturas de 700 e 800°C.

3.4. Estabilidade química a oxidação

Visando contribuir com a literatura, a estabilidade química da liga de FeCo frente a oxidação foi estudada no presente trabalho. Visto que, este ainda permanece um desafio a ser explorado, foi selecionada a amostra FeCo-700-700-30, por ter formado liga pura, esta foi submetida a um processo de reoxidação como já descrito em detalhes anteriormente. Os difratogramas dos sólidos reoxidados estão apresentados na Figura 14a, e para confirmar a temperatura de início da oxidação da liga devido o ganho de massa, foi realizado paralelamente uma análise de termogravimetria (TG) sob atmosfera de ar, o perfil está presente na Figura 14b.

Figura 14–(a) Difratogramas e (b) TG referente ao processo de reoxidação da amostra FeCo-700-700-30.



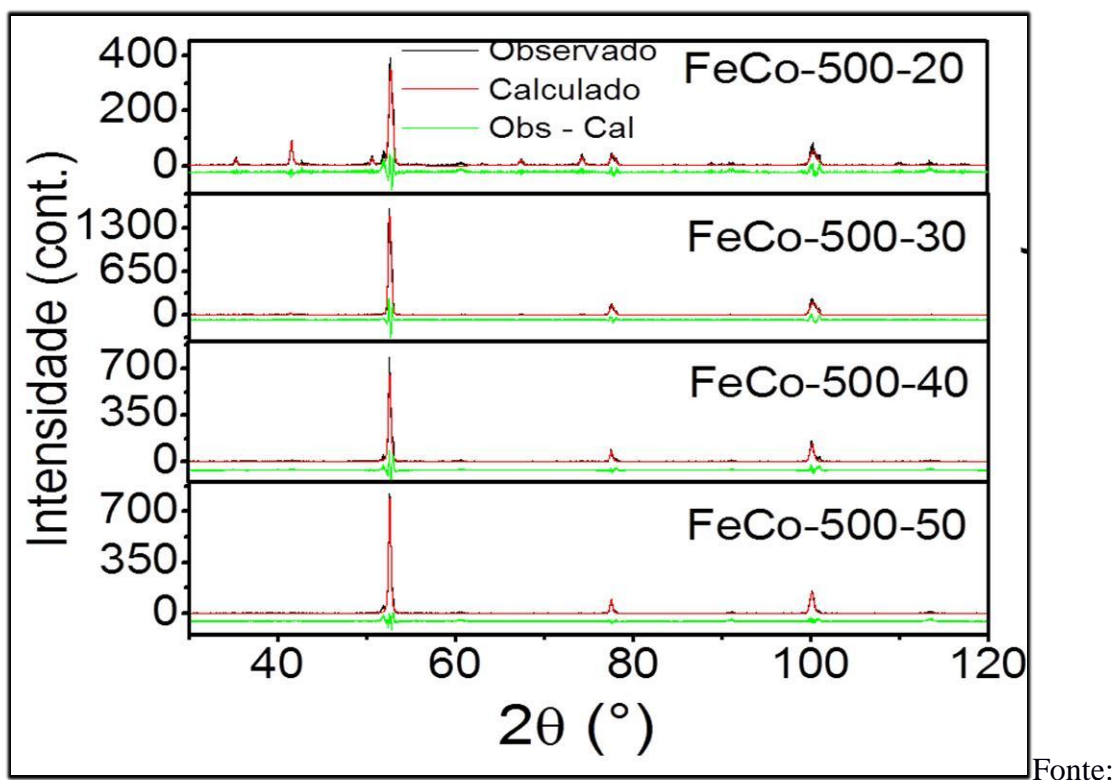
Fonte: Autoria própria (2013)

A partir dos difratogramas, Figura 14a, é possível observar que a amostra sintetizada possui estabilidade química até 400°C, pois os materiais FeCo-700-700-30-250 e FeCo-700-700-30-400 reoxidados nas temperaturas de 250 e 400°C, respectivamente, mostram apenas a formação da liga pura. Porém, o sólido FeCo-700-700-30-450, reoxidado a 450°C ao ar, além da liga de FeCo, observa-se a formação da magnetita (3,4% em massa de acordo com refinamento Rietveld). Tais resultados foram confirmados através dos perfis de análise térmica (Figura 14b), o qual 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 começa a oxidar no intervalo de 400 a 450°C. Portanto, estes materiais podem ser promissores para diversas aplicações, tal como catálise, devido sua elevada estabilidade química frente à oxidação.

3.5. Efeito do Fluxo na formação da liga

No intuito de obter liga pura com partículas ainda menores e mais homogêneas comparadas a primeira série (Figura 12) foi realizado um novo estudo variando o fluxo de H₂ como descrito previamente (Figura 10). Os difratogramas da segunda série de reduções são mostrados na Figura 15a e os perfis de Williamson-Hall na Figura 15b. A partir da identificação de fase, nota-se a obtenção da liga pura de FeCo nos fluxos de 40 e 50 mL/min de H₂, por outro lado, nas amostras reduzidas nos fluxos de 20 e 30 mL/min de H₂ foi observado a formação de Fe₃O₄ (magnetita) juntamente com a liga de FeCo, com percentagem de 40% do óxido de ferro no fluxo de 20 mL/min de H₂ e 6% de óxido de ferro no fluxo de 30 mL/min de H₂, valores obtidos pelo refinamento Rietveld. É possível notar que com o aumento do fluxo a concentração de óxido nas amostras diminui rapidamente, indicando que a presença do hidrogênio com fluxo adequado é fundamental para obtenção da liga pura. Os valores da percentagem em massa de liga desta segunda série de reduções estão presentes na Tabela 2.

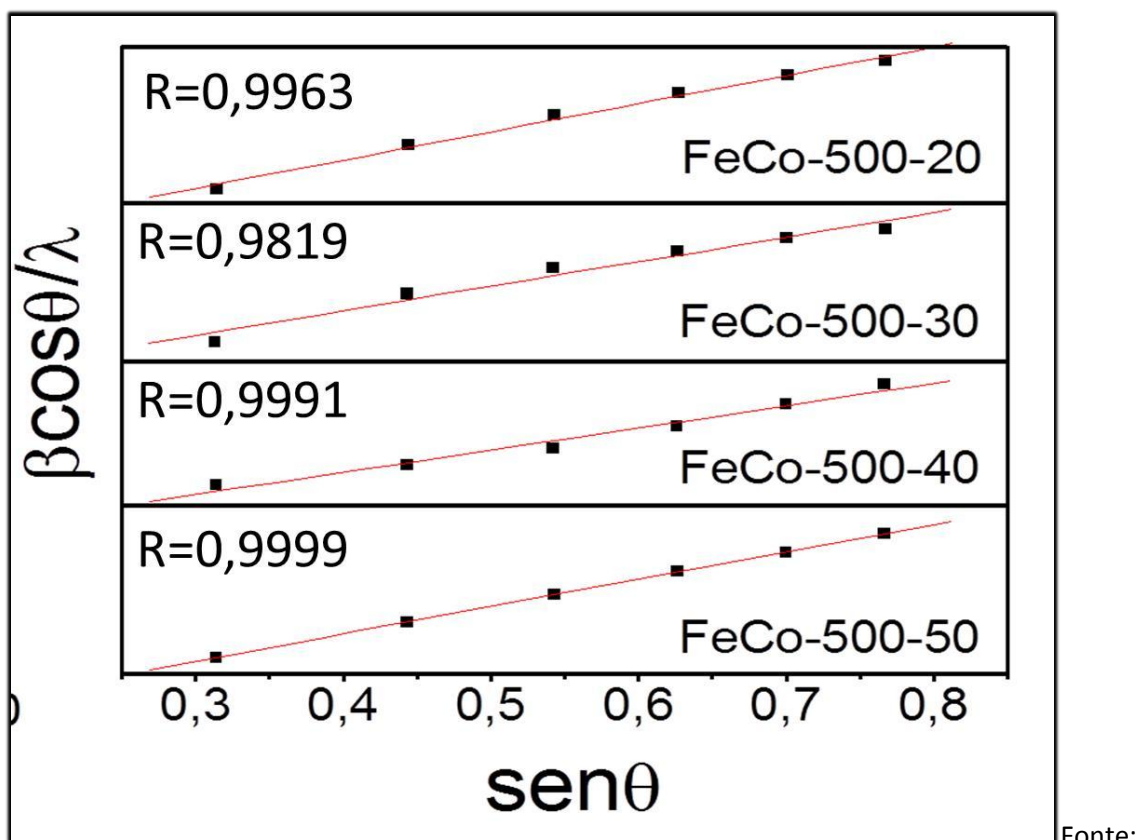
Figura 15a - Gráficos dos refinamentos da segunda série



Fonte:

Autoria própria (2013)

Figura 15b - Perfis de Williamson-Hall da segunda série



Autoria própria (2013)

A partir da largura a meia altura dos picos de difração e com base nas equações de Scherrer e Williamson-Hall foi possível calcular o tamanho de cristalito e a microdeformação, Tabela 2. Nota-se que a microdeformação não sofre nenhum tipo de alteração significativa comparando as amostras que mostraram a formação de mistura de fase e liga pura separadamente. Além disso, foi observado que a amostra FeCo-700-500-40 possui, dentre todas as amostras obtidas com a formação da liga pura de FeCo, o menor tamanho de cristalito e a melhor homogeneidade, indicando que esta apresentou as melhores propriedades dentre as variáveis trabalhadas.

Tabela 2. Análise quantitativa relacionada ao efeito da variação do fluxo obtido pelo refinamento Rietveld.

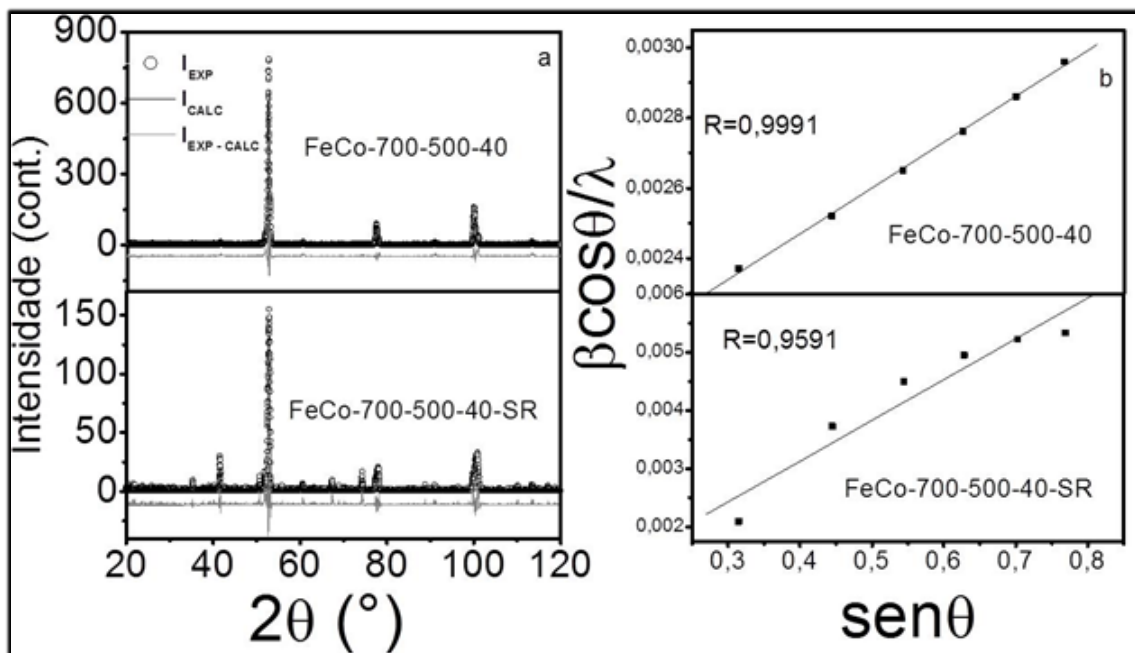
Amostra	FeCo (Porcentagem em massa)	D-S (nm)	D (nm)-W-H	Microdeformação (ϵ)
FeCo-700-500-20	60 %	21 ± 1	44,6	0,0020

FeCo-700-500-30	94 %	27 ± 1	74,6	0,0040
FeCo-700-500-40	100 %	34 ± 1	52,1	0,0006
FeCo-700-500-50	100 %	36 ± 1	64,1	0,0007

3.6. Efeito da Rotação na formação da liga

Para analisar o efeito da rotação empregada na síntese, sobre homogeneidade das fases obtidas, foi selecionada a amostra FeCo-700-500-40, o qual apresentou as melhores propriedades dentre os sólidos estudados. Para efeito de comparação foi então refeito o processo de oxidação e redução, mas dessa vez sem rotação. Os difratogramas dos sólidos com rotação e sem rotação estão ilustrados na Figura 16a e as curvas de Williamson-Hall na Figura 16b.

Figura16—(a) Difratogramas e (b) Perfis de Williamson-Hall da amostra FeCo-700-500-40 com e sem a rotação.



Fonte: Autoria própria (2013)

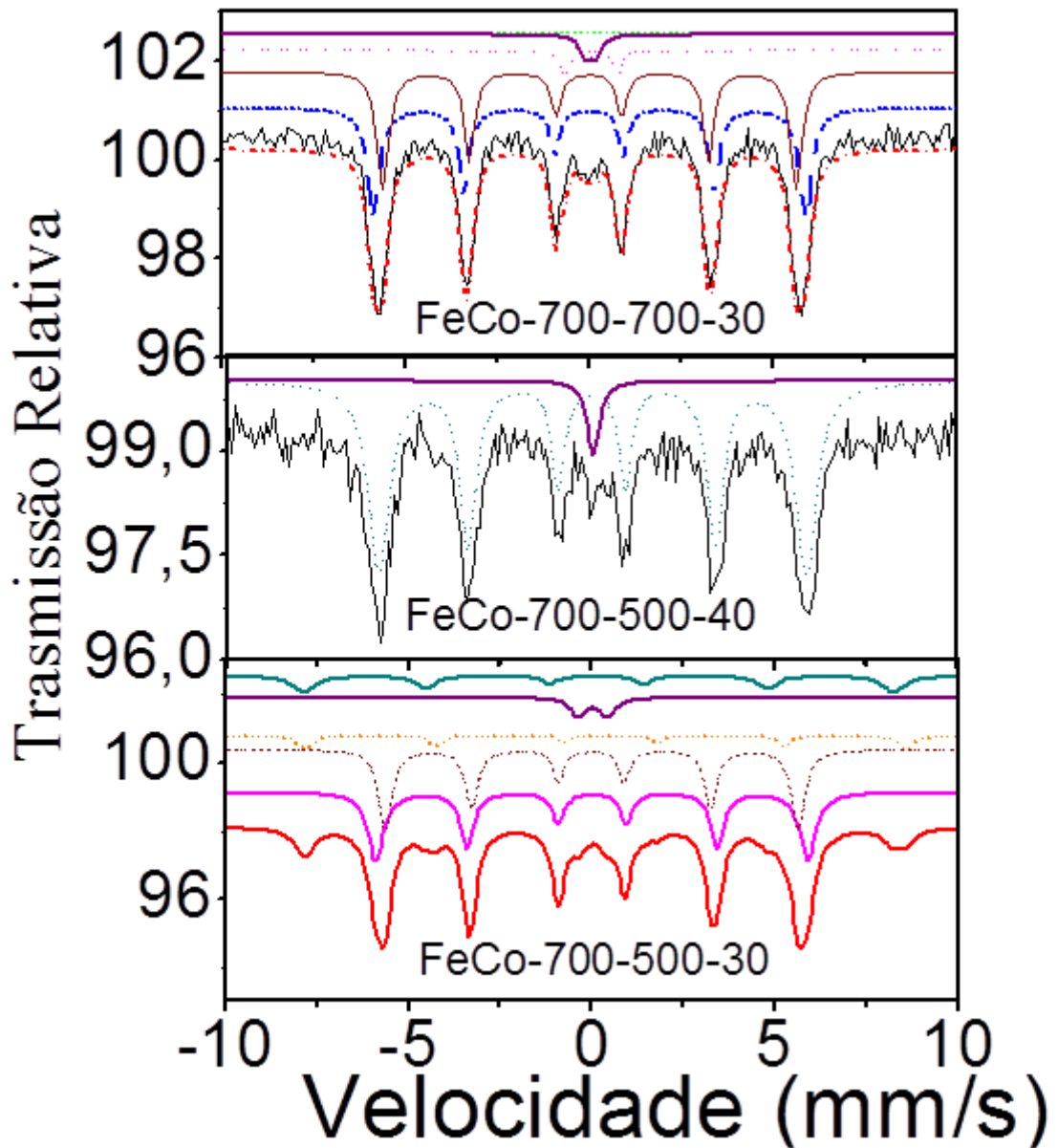
Comparando estes resultados com os dados obtidos para a amostra FeCo-700-

500-40 com rotação, observa-se que o efeito da rotação é essencial para a formação da liga pura, pois percebe-se a formação do Fe_3O_4 (4% em massa segundo refinamento Rietveld) quando a síntese é feita sem rotação, considerando que a magnetita não está presente quando o processo de síntese é feito com rotação (Figura 16a). As curvas de Williamson-Hall, Figura 16b, confirmam este efeito, pois o emprego do forno rotativo conduz a uma menor microdeformação e maior homogeneidade, pois apresentou um menor valor de ϵ e uma maior linearidade (maior valor do coeficiente de correlação). Portanto, o uso do forno rotativo é essencial para obtenção de materiais com baixo número de defeitos, alta pureza e elevada homogeneidade com relação ao tamanho dos cristalitos.

3.7. Espectroscopia Mössbauer

As medidas de espectroscopia Mössbauer foram feitas à temperatura ambiente. Na Figura 17 são mostrados os espectros de Mössbauer das amostras FeCo-700-700-30, FeCo-700-500-30 e FeCo-700-500-40, e na Tabela 3 estão dispostos os parâmetros hiperfinos obtidos com base nos espectros.

Figura 17– Espectros Mössbauer das amostras FeCo-700-700-30, FeCo-700-500-40, FeCo-700-500-30;



Fonte: Autoria própria (2013)

Nota-se no espectro da amostra FeCo-700-700-30 a presença de dois dubletos e dois sextetos, os quais estão associados à formação da liga de FeCo com diferentes tamanhos dos cristalitos e/ou em diferentes ambientes químicos. A presença de dois sextetos é devido à coexistência de duas estruturas cristalinas para liga FeCo, BCC e FCC, quando os percentuais de Fe e Co são os mesmos [45]. Entretanto, no espectro da amostra FeCo-700-500-40 observa-se a formação de um sexteto e um singlete, ambos

relacionados a liga de FeCo com diferentes tamanhos de cristalito e/ou em diferentes ambientes químicos. Apesar de ambas apresentarem a mesma fase cristalina, como mostrados nos resultados de DRX, pode-se dizer que o sólido FeCo-700-500-40 possui maior homogeneidade com relação ao ambiente químico do Fe comparado com o material FeCo-700-700-30. Tais resultados estão de acordo com os valores obtidos pelo refinamento Rietveld, pois a amostra FeCo-700-500-40 apresenta menor valor de microdeformação comparado com o FeCo-700-700-30, Tabelas 1 e 2.

Por outro lado, no espectro do sólido FeCo-700-500-30 observa-se a presença de quatro sextetos e um dubleto, sendo que dois destes sextetos e o dubleto ocorrem devido à formação da liga de FeCo em diferentes ambientes químicos e/ou cristalito, considerando que os mesmos espectros foram observados no material FeCo-700-700-30. Porém, os outros dois sextetos são devido à formação da magnética (Fe_3O_4) nos respectivos ambientes tetraédrico e octaédrico característico da sua estrutura de espinélio. Vale destacar que os resultados da difração de raios x da amostra FeCo-700-500-30 também mostrou uma mistura de fase referente à liga de FeCo e a magnetita, Figura 12. Na Tabela 3 estão presentes os valores dos parâmetros hiperfinos da liga de FeCo e da magnetita para os diferentes espectros obtidos, o qual condizem com os valores presentes na literatura [46-48].

Tabela 3 -Parâmetros Hiperfinos obtidos a partir dos espectros Mössbauer.

	Tipo	HF	QS	IS	Área (%)
FeCo-700-700-30	Sexteto	36,6376	0,0122	0,0048	45,86
	Dubleto		1,4371	0,0416	3,68
	Dubleto		0,2805	0,0341	3,68
	Sexteto	35,0437	0,0165	-0,0004	46,77
FeCo-700-500-30	Sexteto	36,6625	-0,0097	0,0053	37,88
	Dubleto		0,7968	0,0341	5,01
	Sexteto	35,0586	0,0139	-0,0088	38,80
	Sexteto	50,9780	-0,1159	0,4433	7,45
	Sexteto	50,0357	0,0613	0,1526	10,86

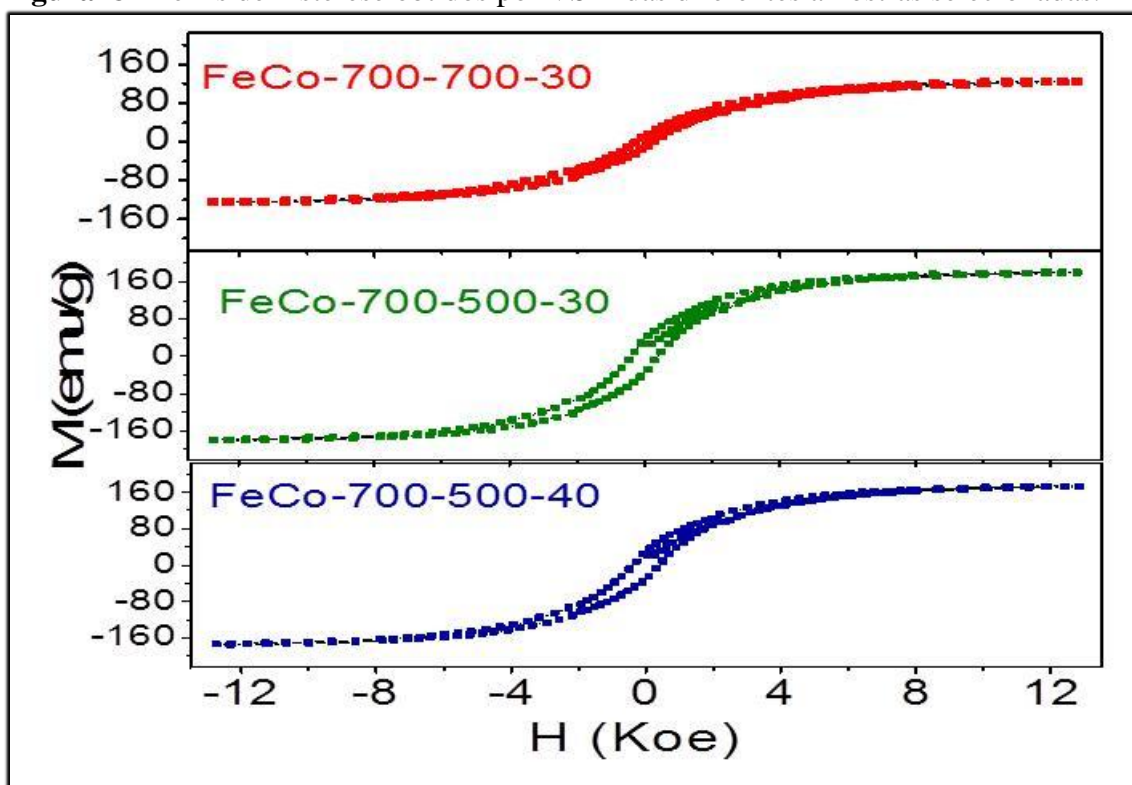
FeCo-700-500-40	Sexteto	36,5164	0,0215	0,0132	94,97
	Singleto			0,0489	5,03

Fonte: Autoria Própria (2013)

3.8. Magnetometria da Amostra Vibrante (VSM)

Buscando observar as propriedades magnéticas da liga de FeCo, foram selecionadas as amostras FeCo-700-700-30, FeCo-700-500-30 e FeCo-700-500-40. As medidas de VSM foram feitas a temperatura ambiente. Os ciclos de histerese estão dispostos na Figura 18 e os valores da magnetização de saturação (M_S) e da coercividade (H_C) estão presentes na Tabela 4.

Figura18 - Perfis de histerese obtidos por VSM das diferentes amostras selecionadas.



Fonte: Autoria Própria (2013)

Pela Tabela 4 é possível verificar que a magnetização de saturação das amostras FeCo-700-500-30 e FeCo-700-500-40 são maiores que a da amostra FeCo-700-700-30, indicando que a magnetização de saturação depende diretamente da temperatura de

redução e do fluxo de hidrogênio empregado. De acordo com as Tabelas 1 e 2, o tamanho de cristalito obtido pela equação de Scherrer das amostras FeCo-700-500-30 e FeCo-700-500-40 são menores que a FeCo-700-700-30, confirmando então que existe uma forte dependência entre o tamanho de cristalito e as propriedades magnéticas. Foi observado também que as amostras FeCo-700-500-30 e FeCo-700-500-40 possuem uma coercividade de 400 Oe e para o sólido FeCo-700-700-30 uma coercividade de 200 Oe. O tamanho médio das partículas obtidas por DRX foi 27 nm, e este valor está próximo da dimensão crítica de domínio único ($D_c = 25$ nm) para a liga de ferro-cobalto, [49]. Na dimensão crítica, os valores dos parâmetros magnéticos, tal como a coercividade, a remanência e a saturação de magnetização são maximizados.

Tabela 4. Propriedades magnéticas referente às curvas de histerese (VSM).

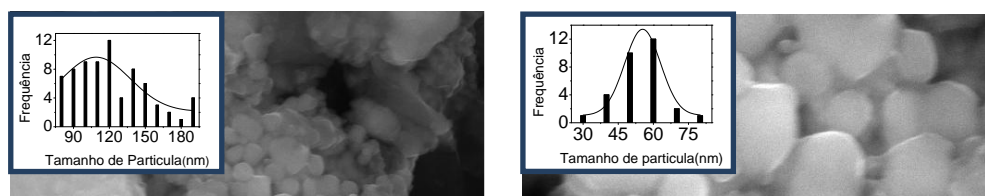
Amostra	Ms (emu/g)	Hc (KOe)
FeCo-700-700-30	123,8	0,2
FeCo-700-500-30	179,6	0,4
FeCo-700-500-40	173,0	0,4

Fonte: Autoria Própria (2013)

3.9. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

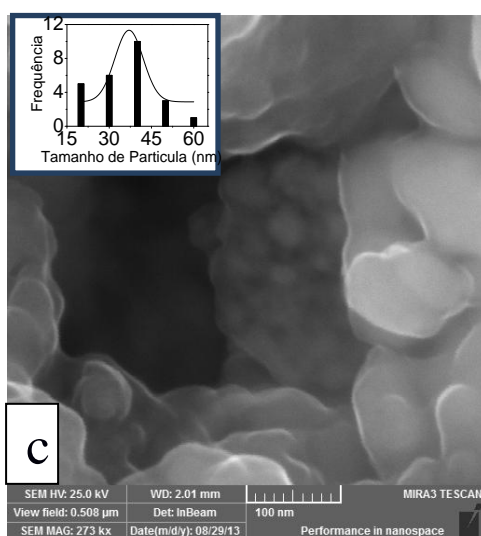
Para obter informações relacionadas à morfologia dos materiais sintetizados assim como estimar o tamanho médio das partículas e comparar com o tamanho dos cristalitos obtidos por DRX usando a equação de Scherrer foram feitas análises de microscopia de alta resolução. A amostra FeCo-700-500-40 foi selecionada para análise de FEG-MEV, Figura 19.

Figura 19 - Imagens obtidas por FEG-MEV apenas da amostra FeCo-700-500-40 para diferentes escalas de aproximação e curvas de distribuição de tamanho de cristalitos/clusters (insert). Escalas: (a) 1 μ m; (b) 200 nm e (c) 100 nm.



a

b



c

Fonte: Autoria própria (2013)

Observa-se nas imagens com maior escala (1 μ m) a presença de aglomerados de cristalitos (*clusters*) de formas irregulares e tamanhos variados, compostos de FeCo segundo medidas de EDS (não apresentado). O tamanho médio dos *clusters* está em torno de 126,5nm, Figura 18a inserida. Por outro lado, nas imagens com menor escala (100 e 200 nm), as nanopartículas de FeCo possuem tamanho médio por volta de 15-75nm, segundo a distribuição do tamanho da partículas (Figuras 18b e 18c inseridas). Os valores médios de partículas obtidos nas imagens das Figuras 18b e 18c estão próximos dos obtidos pela equação de Scherrer presente na Tabela 2. Desta forma, as imagens presentes na Figura 18 confirmam mais uma vez que o emprego do método de síntese (sol-gel proteico) leva a produção de nanopartículas.

4. Conclusão

O método sol-gel proteico e o procedimento utilizado para a síntese além de possuírem um baixo custode produção, pois utilizam a gelatina comestível como precursor orgânico favorece o aparecimento de nanopartículas e propiciam uma elevada estabilidade química à oxidação. A temperatura de redução influencia diretamente no tamanho do cristalito e a variação do fluxo de H_2 afeta diretamente na concentração de óxido. O forno rotativo é essencial para a formação de liga pura e partículas com baixa microdeformação e elevada homogeneidade, visto que a sua não utilização propicia a formação de óxidos (mistura de fases). Foi observado ainda, por meio do VSM, que a liga possui altos valores de magnetização de saturação. Desta forma, a rota de sol-gel proteico combinada ao uso do forno rotativo se mostra uma alternativa interessante para produção de ligas magnéticas nanoparticuladas com alta estabilidade química e com baixo nível de defeitos.

Referências

- [1] G.Schmid. **Nanoparticles: From Theory to Application**. New York: Wiley Inter-science; 2004.
- [2] P.Tartaj, M.P. Morales, S.Veintemillas-Verdaguer, T.Gonzalez-Carreno, C.J.Serna. *J.Phys. D* 36 (2003) 182–97.
- [3] M.Arruebo, R. Fernández-Pacheco, M.R. Ibarra. *Nanotoday*. 2 (2007) 22–32.
- [4] K. J. Miller, A. Colletti, P. J. Papi, M. E. McHenry; *J. Appl. Phys.* 107 (2010) 313.
- [5] A. H. Habib, C. L. Ondeck, P. Chaudhary, M. R. Bockstaller, M. E. McHenry; *J. Appl. Phys.* 103(2008) 307.
- [6] A. Hutten, D.Sudfeld, I.Ennen, G. Reiss, K.Wojczykowski, P.Jutzi.*Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. 293 (2005) 93–101.
- [7] M. Koike, Y. Hisada, L. Wang, D. Li, H. Watanabe, Y. Nakagawa, K.Tomishige; *Applied Catalysis B: Environmental* 140–141 (2013) 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) 64–68.
- [9] L. Wang, Y. Hisada, M. Koike, D. Li, H. Watanabe, Y. Nakagawa, K.Tomishige; *Applied Catalysis B: Environmental* 121–122 (2012) 95–104.
- [10] A. R. VonNeida, G. Y. Chin; *J. Appl. Phys.* 36 (1965) 1231-1232.
- [11] S. Parhofer, C. Kuhrt, J. Wecker, G. Gieres, and L. Schultz; *J. Appl. Phys.* 8 (1998) 2735.
- [12] L.Hai-bo, X. Shi-chong, L. Mei, F. Ming and Y.Ji-zhe.*Chem.Res. Chinese Universities*.26 (2010) 344—347.
- [13] H. Moumeni, S. Alleg, C. Djebbari, F. Z. Bentayeb, J. M. Greneche. *Journal of Materials Science*. 39 (2004) 5441 – 5443.
- [14] S.Sun, C. B.Murray, D.Weller, L. Folks. *Science*, 287 (2000) 1989.

- [15] C. W. Kim, Y. H. Kim, H. G. Cha, D. K. Lee, Y.S.Kang. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology* 6 (2006) 3417-3421.
- [16] M.H. Xu, W. Zhong, Z.H. Wang, Chaktong Au, Y.W. Du. *Physica E* 52 (2013) 14–20.
- [17] M.H. Xu, et al., *Chinese Physics Letters* 26 (2009) 116103.
- [18] J.M.A. Almeida, C.T. Menezes, A.S. de Menezes, R.F. Jardim, J.M. Sasaki. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 320 (2008) 304-307.
- [19] N. A. S. Nogueira, E. B. da Silva, P. M. Jardim, J. M. Sasaki. *Materials Letters* 61 (2007) 4743–4746.
- [20] 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) 1091–1094.
- [21] 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) 399-406.
- [22] H.M. Rietveld, *Acta Crystallogr.* 22 (1967) 151.
- [23] 2º Curso Ibero-americano sobre caracterização de catalisadores e adsorventes, São Carlos, (2001).
- [24] P.J. Haines, **Principles, Application and Problems**, Chapman & Hall, New York (1995)
- [25] Robertson S.D., Mc. Nicol D. D., De Daas J. H., Kloet S. C.; *J. Catal* 37, (1975), 424.
- [26] Hurst N.W., Gentry S.J., Jones A., McNicol B.D.; *Catal. Ver. –Sci. Eng* 24 (2),(1982) 233.
- [27] Knoll M. *Physik* 16 (1935) 467-475.
- [28] Berenice A.D., Carmem I.G., Giovanna M., **Microscopia Eletrônica de Varredura** Aplicações e Preparação de Amostras, Porto Alegre, Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul (2007).

- [29] Maliska A. M., **Microscopia Eletrônica de Varredura**, Universidade Federal de Santa Catarina (2003).
- [30] Bleicher L., Sasaki J.M. **Introdução à Difração de Raios X em Cristais**, Universidade Federal do Ceará (2000).
- [31] Material do V Curso do Método Rietveld. Universidade Federal do Ceará (2013)
- [32] Batista A.M.L., **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).
- [33]G. K. Williamson, W. H. Hall. *Acta Metall.* 1, (1953), 22-31
- [34]H. Rietveld. *J.Appl. Cryst.* 2, (1969), 65-71
- [35] W.C. Leite. **Qualidade do Refinamento do Método de Rietveld em Amostras de Solo**, Universidade Estadual de Ponta Grossa, Ponta Grossa (2012).
- [36]J.W. Niemantsverdriet, **Spectroscopy in catalysis** an introduction, Weinheim: federal republico of germany, (1995).
- [37] UliGonser **Mössbauer Spectroscopy**. Topics in Applied Physics, Springer-Verlag(1975).
- [38] Kenneth S. Krane: **Introductory Nuclear Physics** John Wiley & Sons (1988).
- [39]Sampaio L.C., Garcia F., Cernicchiaro G.R.C., Takeuchi Y. **Técnicas de Magnetometria**, revista brasileira de ensino de física 22, 3 (2000).
- [40] R.A. Young, et al., *Appl. Crystallogr.* 28 (1995) 366.
- [41] L. Bleicher, J. M. Sasaki, C. O. P. Santos. *Journal of Applied Crystallography* 33 (2000) 1189-2000.
- [42] L.V. Azaroff, **Elements of X-ray Crystallography**, McGraw-Hill, USA,(1968).
- [43] N.S. Gonçalves, J.A. Carvalho, Z.M. Lima, J. M. Sasaki. *Materials Letters*, 72 (2012) 36-38.

- [44] T. P. Braga, B.M. C. Sales, A. N. Pinheiro, W. T. Herrera, E. Baggio-Saitovitch and A. Valentini, *Catalysis Science & Technology*, 1 (2011) 1383-1392.
- [45] C. Kuhrt, L. Shultz, *J. Appl. Phys.*, 71 (1992) 1896.
- [46] H. Martínez, L. D'Onofrio, G. González. *Hyperfine Interact* (2013).
- [47] H. H. Hamdeh, B. Fultz, D.H. Pearson. *Physical Review B* 39 (1989) 11233–11240.
- [48] E. C. Passamani, C. Larica, V. P. Nascimento. *J. Mat. Science.* 37 (2002) 819 – 823.
- [49] F. E. Luborsky, T. O. Paine, *J. of Appl. Phys.* 31 (1960) 68S-70S.