



**UNIVERSIDADE FEDERAL DO CEARÁ**  
**CENTRO DE CIÊNCIAS**  
**DEPARTAMENTO DE FÍSICA**  
**CURSO DE FÍSICA BACHARELADO**

**ADANNY FILIPE NOGUEIRA MARTINS**

**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE LIGAS METÁLICAS NANOMÉTRICAS DE  
FeNi PELO MÉTODO SOL-GEL PROTEICO**

**FORTALEZA**

**2016**

ADANNY FILIPE NOGUEIRA MARTINS

SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE LIGAS METÁLICAS NANOMÉTRICAS DE FeNi  
PELO MÉTODO SOL-GEL PROTEICO

Monografia apresentada ao Curso de Física do  
Departamento de Física da Universidade  
Federal do Ceará, como requisito parcial para  
obtenção do Título de Bacharel em Física.  
Orientador: Prof. Dr. José Marcos Sasaki  
Coorientador: Dr. Cássio Morilla dos Santos

FORTALEZA

2016

ADANNY FILIPE NOGUEIRA MARTINS

SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE LIGAS METÁLICAS NANOMÉTRICAS DE FeNi  
PELO MÉTODO SOL-GEL PROTEICO

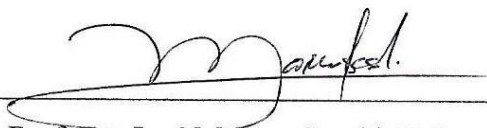
Monografia apresentada ao Curso de Física do  
Departamento de Física da Universidade  
Federal do Ceará, como requisito parcial para  
obtenção do Título de Bacharel em Física.

Orientador: Prof. Dr. José Marcos Sasaki

Coorientador: Dr. Cássio Morilla dos Santos

Aprovada em: 11 / 11 / 2016

BANCA EXAMINADORA



Prof. Dr. José Marcos Sasaki (Orientador)

Universidade Federal do Ceará (UFC)



Prof. Dr. Paulo de Tarso Cavalcante Freire

Universidade Federal do Ceará (UFC)



Prof. Dr. Antoninho Valentini

Universidade Federal do Ceará (UFC)

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação  
Universidade Federal do Ceará  
Biblioteca Universitária  
Gerada automaticamente pelo módulo Catalog, mediante os dados fornecidos pelo(a) autor(a)

---

M341s Martins, Adanny Filipe Nogueira.  
SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE LIGAS METÁLICAS NANOMÉTRICAS DE FeNi PELO  
MÉTODO SOL-GEL PROTEICO / Adanny Filipe Nogueira Martins. – 2016.  
93 f. : il. color.

Trabalho de Conclusão de Curso (graduação) – Universidade Federal do Ceará, Centro de Ciências,  
Curso de Física, Fortaleza, 2016.

Orientação: Prof. Dr. José Marcos Sasaki.

Coorientação: Prof. Dr. Cássio Morilla dos Santos.

1. Ligas . 2. Nanométricas. 3. Difração. 4. Raios X. 5. Rietveld. I. Título.

CDD 530

---

*A Deus. Aos meus  
avós, Antônio e  
Lúcia. Aos meus  
pais, Sheyla e  
Aramyde. À minha  
namorada, Gabriela.  
Aos meus amigos e  
demais familiares .*

## AGRADECIMENTOS

Ao CNPq pelo apoio financeiro com a manutenção da bolsa de auxílio referente ao programa de iniciação científica PIBIC por um período de 3 anos.

A CAPES pela concessão das bolsas de iniciação científica referente ao programa Jovens Talentos para a Ciência.

Ao Prof. Dr. José Marcos Sasaki pela exímia e eficiente orientação.

Aos meus co-orientadores, Dr. Cássio Morilla dos Santos e Prof. Dr. Tiago Pinheiro Braga, pelo excelente acompanhamento durante o trabalho, pelos ensinamentos e por toda sua contribuição nos desenvolvimentos deste projeto, resultando na apresentação deste trabalho em diversos eventos, bem como o desenvolvimento de um artigo científico.

Aos meus colegas de curso, cuja amizade irá dura por muitos anos ainda, por todos os momentos vividos durante a graduação, tanto acadêmicos, como sociais.

Aos meus colegas do grupo do Laboratório de Raios X, da UFC, pelos seminários, ajuda nas provas, viagens e diversos momentos satisfatórios.

Aos meus avôs, Antônio Magalhães Barbosa e Lúcia de Fátima Nogueira Barbosa, pela dedicação na minha criação desde o momento do meu nascimento, sem nunca deixar faltar nada para mim e sempre estando presente em todos os momentos da minha vida. Certamente, nada disso seria possível sem a presença deles em minha vida.

A minha mãe, Sheyla Maria Nogueira Barbosa, pela atenção dedicada a mim desde a gestação, pela amizade verdadeira e por todo o amor que ela tem por mim.

A minha namorada Gabriela, pelo sentimento dedicado a mim, pela paciência, apoio, companheirismo, proporcionando momentos maravilhosos durante todo esse período.

Aos meus irmãos Davi, Tiago e Caio. E à minha irmã, Luana Emily Gomes Nogueira, por todo seu amor e sua amizade, mesmo nos momentos mais difíceis estando sempre ao meu lado.

Aos meus amigos, em especial àqueles de infância, que considero irmãos: Ilan Negreiros dos Santos e Stevão Martins de Freitas e aos demais familiares.

Agradeço a Deus por tudo.

## RESUMO

Nas últimas décadas, a nanociência tem levado a ciência a revolucionar a área de materiais. As propriedades superparamagnéticas dos nanocristais estão sendo bastante estudadas, devido às suas aplicações nas áreas médicas e biológicas, onde são utilizadas no tratamento do câncer, além de serem importantes vetores de transporte de células, proteínas e medicamentos. O trabalho objetiva a síntese e determinação das propriedades de nanocristais de Ferro-Níquel (FeNi), cuja aplicação mais expressiva é na indústria, onde atua como importante catalisador. O método Sol-Gel proteico é um processo de síntese rápido e economicamente viável, que permite produzir materiais em escala nanométrica com características atualmente muito desejáveis em termos de aplicações. As ligas metálicas produzidas utilizaram nitratos de ferro e níquel, gelatina comestível da marca Gelita como agente precursor e hidrogênio como agente redutor. A calcinação dos xerogéis ocorreu primeiramente em um forno tubular com sistema rotativo acoplado, em 700°C por duas horas com fluxo de ar de 30 mL/min para a oxidação da amostra. E para a redução consequente formação da liga FeNi, realizaram-se séries variando a temperatura (500, 600 e 700°C) e o fluxo de hidrogênio (25, 30, 40 e 50 mL/min). Observou-se a formação da liga pura em todas as séries térmicas à 700°C e para os fluxos de 40 e 50 mL/min aplicados aos materiais reduzidos à 500 e 600°C. A difração de raios X foi utilizada na caracterização das ligas obtidas, identificando as fases presentes em cada amostra. O método Rietveld de refinamento de estrutura foi aplicado, determinando os parâmetros estruturais e microestruturais das amostras. A equação de Scherrer e os métodos gráfico de Williamson-Hall foram utilizados nos cálculos do tamanho de cristalito e a microscopia eletrônica de varredura das características morfológicas dos nanocristais. A magnetometria de amostra vibrante foi utilizada no estudo das propriedades magnéticas, onde uma variação de campo magnético aplicada ao material a temperatura ambiente determinou a saturação magnética e o campo coercivo. A obtenção dos espectros Mössbauer foram de fundamental importância devido a baixa concentração de fases espúrias contendo o elemento ferro presente na liga que a técnica de difração de raios X não detecta. O método Sol-gel proteico mostrou resultados significativos para a síntese da liga FeNi, que apresentou escala nanométrica, morfologia parcialmente esférica e homogeneidade na distribuição de tamanho de grão, mostrando a eficiência desta rota sintética para obtenção da liga metálica com características expressivas para suas aplicações.

**Palavras-chave:** Ligas metálicas. FeNi. Nanocristais. Sol-Gel proteico. Difração de Raios-X.

## ABSTRACT

In recent decades, nanoscience has led science to revolutionize the field of materials. The superparamagnetic properties of nanocrystals are being widely studied due to their applications in medical and biological areas, which are used in cancer treatment, and are important vectors cell transport, proteins and drugs. The work aims at the synthesis and determination of the nanocrystal properties of iron-nickel (FeNi), whose most significant application is in industry, where it acts as an important catalyst. The protein sol-gel method is a fast synthesis process and economically viable, which allows to produce materials with nanoscale features currently very desirable in terms of applications. Alloys produced used iron and nickel nitrates, edible gelatin Gelita mark as a precursor agent and hydrogen as a reducing agent. The calcining the xerogel occurred primarily in a tubular furnace coupled with rotation, at 700°C for two hours with an air flow of 30 mL/min to oxidize the sample. And reducing subsequent formation of FeNi alloy, series were carried out varying the temperature (500, 600 and 700°C) and hydrogen flow (25, 30, 40 and 50 mL/min). We observed the formation of pure alloy thermal all series at 700°C and for streams 40 and 50 mL/min applied to the material reduced at 500 to 600°C. The X-ray diffraction was used to characterize the obtained alloys, identifying the phases present in each sample. The Rietveld structure refinement was applied, determining the structural and microstructural parameters of the samples. The equation of Scherrer and graphical method of Williamson-Hall were used in the calculations of the crystallite size and scanning electron microscopy of the morphological characteristics of the nanocrystals. The vibrating sample magnetometry was used in the study of magnetic properties, where a magnetic field variation applied to the material at room temperature caused magnetic saturation and coercive field. Obtaining the Mössbauer spectra were of fundamental importance because of the low concentration of spurious phases containing iron element in the alloy that the technique of X-ray diffraction does not detect. The protein Sol-gel method showed significant results for the synthesis of FeNi alloy, which showed nanoscale spherical partially morphology and homogeneous grain size distribution showing the efficiency of this synthetic route to obtain the alloy with significant features for their application.

**Keywords:** Metal alloys. FeNi. protein Sol-Gel. X-Ray Diffraction.



## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Composições das gelatinas da marca Gelita por fluorescência de raios X. . . . .	49
Tabela 2 – Composições das gelatinas da marca Sigma–Aldrich por fluorescência de raios X. . . . .	50
Tabela 3 – Dados do refinamento Rietveld para as amostras da série S05. . . . .	78

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Padrão de difração da liga FeNi. . . . .	15
Figura 2 – Espectros Mössbauer da liga FeNi: (a) temperatura ambiente e (b) 4,2 K. . . . .	16
Figura 3 – Padrões de difração da liga FeNi com diferentes composições. . . . .	17
Figura 4 – Micrografia das amostras (a) S2 e (b) S4. . . . .	18
Figura 5 – Curvas de histerese das amostras S1 e S4 em 300 K. . . . .	18
Figura 6 – Difratogramas das amostras obtidas por moagem mecânica. . . . .	19
Figura 7 – Microscopia eletrônica de varredura: tempo de mistura (a) 0h e (b) 12h. . . . .	20
Figura 8 – Espectros Mössbauer das amostras obtidas por moagem mecânica. . . . .	20
Figura 9 – Microscopia eletrônica de transmissão das amostras sintetizadas com diferentes temperaturas de evaporação (a)850°C, (b) 900°C e (c) 950°C. . . . .	21
Figura 10 – Padrões de difração das amostras obtidas por redução. . . . .	22
Figura 11 – Micrografias dos precursores preparados sob diferentes concentrações de íons metálicos: (a) 0,4 (b) 0,6 (c) 0,8 e (d) 1,0 mol/L. . . . .	23
Figura 12 – Micrografias dos precursores preparados sob diferentes temperaturas: (a) 40 (b) 50 (c) 60 e (d) 70°C. . . . .	24
Figura 13 – Micrografias dos precursores preparados sob diferentes valores de pH: (a)3,0 (b)5,5 (c) 6,0 e (d) 6,2. . . . .	24
Figura 14 – Curva de TG-DTA da liga precursora FeNi . . . . .	25
Figura 15 –(a) difratogramas e (b) micrografia da liga formada por redução direta. . . . .	25
Figura 16 – Padrões de difração das amostras S1, S2, S3 e S4. . . . .	27
Figura 17 – Padrões de difração das amostras (a) S1, (b) S2, (c) S3 e (d) S4, após o tratamento térmico. . . . .	27
Figura 18 – Micrografias das amostras (a)S1, (b) S2, (c) S3 e (d) S4. . . . .	28
Figura 19 – Micrografias das amostras tratadas termicamente (a) S1-450°C, (b) S1-800°C, (c) S3-450 C e (d) S3- 800°C. . . . .	28
Figura 20 – Histerese das amostras S1, S2, S3 e S4 não recozidas. . . . .	28
Figura 21 – Histerese das amostras S1 antes e após o recozimento. . . . .	29
Figura 22 – Etapas do método Sol - Gel protéico. . . . .	31
Figura 23 – Análise térmica: Curvas de TG e DTA. . . . .	33
Figura 24 – Condição para interferência construtiva na difração de raios X. . . . .	34
Figura 25 – Padrão de difração da fase FeNi. . . . .	34
Figura 26 – Curva teórica de histerese. . . . .	36

Figura 27 –Modelo esquematizado de um espectrômetro Mössbauer. . . . .	37
Figura 28 –Esquematização de um microscópio eletrônico de varredura. . . . .	38
Figura 29 –Esquematização de um microscópio eletrônico de transmissão. . . . .	39
Figura 30 –Amostras da série S03. . . . .	44
Figura 31 –Valores das larguras a meia altura para os padrões de Si, SiO <sub>2</sub> e LaB <sub>6</sub> . . .	45
Figura 32 –Pico de difração do LaB <sub>6</sub> evidenciando a presença de uma superfície regular.	46
Figura 33 –Refinamento Rietveld do padrão instrumental LaB <sub>6</sub> . . . . .	46
Figura 34 –Análise Térmica: termogravimétrica (TG) e térmica diferencial (DTA) no xerogel. . . . .	51
Figura 35 –Análise de redução à temperatura programada na amostra oxidada. . . .	52
Figura 36 –Difratograma da amostra S01A03. . . . .	53
Figura 37 –Região ampliada do difratograma da amostra S01A03. . . . .	53
Figura 38 –Microscopia eletrônica de varredura da amostra S01A03 – 1000X. . . . .	54
Figura 39 –Microscopia eletrônica de varredura da amostra S01A03 – 30000X. . . . .	54
Figura 40 –Microscopia eletrônica de varredura da amostra S01A03 – 75000 X. . . . .	55
Figura 41 –Difratograma da amostra S02A01. . . . .	55
Figura 42 –Região ampliada do difratograma da amostra S02A01. . . . .	56
Figura 43 –Difratograma da amostra S02A02. . . . .	56
Figura 44 –Região ampliada do difratograma da amostra S02A02. . . . .	57
Figura 45 –Difratograma da amostra S02A03. . . . .	57
Figura 46 –Região ampliada do difratograma da amostra S02A03. . . . .	58
Figura 47 –Difratograma da amostra S02A04. . . . .	58
Figura 48 –Região ampliada do difratograma da amostra S02A04. . . . .	59
Figura 49 –Difratograma da amostra S02A05. . . . .	59
Figura 50 –Curvas de Williamson – Hall para a amostra S02A04. . . . .	60
Figura 51 –Curvas de Williamson – Hall para a amostra S02A05. . . . .	60
Figura 52 –Análise de estabilidade térmica. . . . .	61
Figura 53 –Microscopia eletrônica de varredura da amostra S02A04 – 10000X. . . . .	62
Figura 54 –Microscopia eletrônica de varredura da amostra S02A04 – 10000X. . . . .	62
Figura 55 –Microscopia eletrônica de varredura da amostra S02A04 – 45000X. . . . .	62
Figura 56 –Difratograma da amostra S03A01. . . . .	63
Figura 57 –Região ampliada do difratograma da amostra S03A01. . . . .	63
Figura 58 –Difratograma da amostra S03A02. . . . .	64
Figura 59 –Região ampliada do difratograma da amostra S03A02. . . . .	64
Figura 60 –Difratograma da amostra S03A03. . . . .	65
Figura 61 –Região ampliada do difratograma da amostra S03A03. . . . .	65

Figura 62 –Difratograma da amostra S03A04. . . . .	66
Figura 63 –Região ampliada do difratograma da amostra S03A04. . . . .	66
Figura 64 –Refinamento Rietveld da amostra S03A04. . . . .	67
Figura 65 –Microscopia eletrônica de varredura da amostra S03A04 – 100000X. . . . .	67
Figura 66 –Microscopia eletrônica de varredura da amostra S03A04 – 324877X. . . . .	68
Figura 67 –Difratograma da amostra S04A01. . . . .	68
Figura 68 –Região ampliada do difratograma da amostra S04A01. . . . .	69
Figura 69 –Difratograma da amostra S04A02. . . . .	69
Figura 70 –Difratograma da amostra S04A02. . . . .	70
Figura 71 –Difratograma da amostra S04A03. . . . .	70
Figura 72 –Região ampliada do difratograma da amostra S04A03. . . . .	71
Figura 73 –Refinamento Rietveld da amostra S04A03. . . . .	71
Figura 74 –Difratograma da amostra S04A04. . . . .	72
Figura 75 –Região ampliada do difratograma da amostra S04A04. . . . .	72
Figura 76 –Refinamento Rietveld da amostra S04A04. . . . .	73
Figura 77 –Microscopia eletrônica de varredura da amostra S04A04 – 62800 X. . . . .	73
Figura 78 –Microscopia eletrônica de varredura da amostra S04A04 – 107000 X. . . . .	74
Figura 79 –Microscopia eletrônica de transmissão da amostra S04A04. . . . .	74
Figura 80 –Espectro Mössbauer da amostra S04A04. . . . .	75
Figura 81 –Curva de histerese da amostra S04A04. . . . .	76
Figura 82 –Refinamento Rietveld da amostra S05A01. . . . .	76
Figura 83 –Refinamento Rietveld da amostra S05A02. . . . .	77
Figura 84 –Refinamento Rietveld da amostra S05A03. . . . .	77
Figura 85 –Refinamento Rietveld da amostra S05A04. . . . .	78
Figura 86 –Microscopia eletrônica de varredura da amostra S05A04 – 23700X. . . . .	79
Figura 87 –Microscopia eletrônica de varredura da amostra S05A04 – 30100X. . . . .	79
Figura 88 –Microscopia eletrônica de transmissão da amostra S04A04. . . . .	80
Figura 89 –Curva de histerese da amostra S04A05. . . . .	81

## LISTA DE SÍMBOLOS

Å	Angstrom
$\mu$	micro = $10^{-6}$
$\lambda$	Comprimento de onda
$\theta$	Ângulo de difração
A	Ampere
atm%	Porcentagem atômica
emu	Unidade de Susceptibilidade magnética
g	Gramma (unidade de massa)
$H_c$	Campo Coercivo
K	Kelvin (unidade de temperatura)
k	kilo = $10^3$
L	Litro (unidade de volume)
$M_s$	Magnetização de Saturação
m	mili = $10^{-3}$
min	minuto (unidade de tempo)
$M_r$	Magnetização Remanente
n	nano = $10^{-9}$
Oe	Oersted (unidade de campo magnético externo)
Pa	Pascal (unidade de pressão)
rad	Radiano (unidade de ângulo)
RPM	Rotações por minuto (unidade de velocidade angular)
T	Tesla (unidade de campo magnético)
V	Volt (unidade de diferença de potencial)

## LISTA DE SIGLAS

BCC	Sigla em inglês para cúbico de corpo centrado
DSC	Sigla em inglês para calorimetria exploratória diferencial
EDX	Sigla em inglês para espectroscopia de energia dispersiva de raios X
FCC	Sigla em inglês para cúbico de face centrada
FEG	Sigla em inglês para canhão de emissão de campo
FRX	Sigla em inglês para fluorescência de raios X
FWHM	Sigla em inglês para largura a meia altura
NIST	<i>National Institute of Standards and Technology</i>
SEM	Sigla em inglês para microscopia eletrônica de varredura
TEM	Sigla em inglês para microscopia eletrônica de transmissão
TG	Sigla em inglês para termogravimetria
TPR	Sigla em inglês para redução à temperatura programada
VSM	Sigla em inglês para magnetometria de amostra vibrante
XRD	Sigla em inglês para difração de raios X

## SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO . . . . .	13
2	REVISÃO DA LITERATURA . . . . .	15
3	FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA . . . . .	30
3.1	O método Sol-Gel proteico . . . . .	30
3.2	Técnicas de análise . . . . .	32
3.2.1	<i>Fluorescência de raios X (FRX)</i> . . . . .	32
3.2.2	<i>Análises térmicas (TG – DTA)</i> . . . . .	32
3.2.3	<i>Redução à temperatura programada (TPR)</i> . . . . .	33
3.2.4	<i>Difração de raios X (XRD)</i> . . . . .	34
3.2.5	<i>Magnetometria de Amostra Vibrante (VSM)</i> . . . . .	35
3.2.6	<i>Espectroscopia Mössbauer</i> . . . . .	37
3.2.7	<i>Microscopia eletrônica de varredura (SEM-FEG)</i> . . . . .	38
3.2.8	<i>Microscopia eletrônica de Transmissão (TEM)</i> . . . . .	39
3.3	O Método de Rietveld . . . . .	40
4	PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS . . . . .	41
4.1	Composição da gelatina de marca Sigma-Aldrich . . . . .	41
4.2	Síntese das amostras . . . . .	41
4.3	Fluorescência de Raios X (FRX) . . . . .	43
4.4	Análise térmica (TG-DTA) . . . . .	43
4.5	Redução à temperatura programada (TPR) . . . . .	43
4.6	Difração de raios X (XRD) . . . . .	43
4.6.1	<i>Comparação entre os padrões instrumentais</i> . . . . .	44
4.6.2	<i>Refinamento do padrão instrumental LaB<sub>6</sub></i> . . . . .	45
4.7	Microscopia eletrônica de varredura (SEM-FEG) e Microscopia eletrônica de transmissão(TEM). . . . .	47
4.8	Espectroscopia Mössbauer . . . . .	47
4.9	Magnetometria de amostra vibrante (VSM) . . . . .	48
5	RESULTADOS E DISCUSSÕES . . . . .	49
5.1	Composições das gelatinas das marcas GELITA e Sigma–Aldrich	49
5.2	Ligas de FeNi da série S01 . . . . .	50
5.3	Ligas de FeNi da série S02 . . . . .	55
5.4	Ligas de FeNi da série S03 . . . . .	63

5.5	Ligas de FeNi da série S04 . . . . .	68
5.6	Liga de FeNi da série S05 . . . . .	76
6	CONCLUSÃO . . . . .	82
	REFERÊNCIAS . . . . .	83



## 1 INTRODUÇÃO

Uma liga metálica é caracterizada pela presença de dois ou mais metais, ou por metais e outros elementos químicos, originando composto que possuem propriedades metálicas. Existem várias aplicações relacionadas a esse tipo de material em nossa sociedade, como o aço inoxidável que é composto por ferro, cromo e níquel, sendo bastante utilizado em utensílios domésticos, construção civil e na indústria automobilística. O latão, composto formado por cobre e zinco, que oferecem à liga flexibilidade para moldagem e boa aparência, utilizado na fabricação de torneiras e instrumentos musicais. As ligas de níquel e cromo também podem ser citadas, pois são utilizadas nas resistências elétricas de ferros de passar roupa e chuveiros, devido a sua baixa condutividade térmica e elevada dureza. [Djekoun 1998]

A liga composta por ferro e níquel possui aplicações mais avançadas, suas propriedades estão sendo estudadas há décadas, principalmente devido à importantes características magnéticas que podem ser observadas. Variações estequiométricas em escala nanométrica permitem a obtenção de propriedades como alta permeabilidade, baixa coercividade e alta magnetização de saturação. Por essas razões, são utilizadas em cabeças de gravação, transformadores e blindagem magnética. [Wohlfarth 1980] [Qin 1999].

A liga de FeNi tem sido obtida através de diferentes técnicas nas últimas décadas. Os métodos físicos [Qin 1999] [Djekoun 2004] [Guittoum 2008], a redução química [Xu 2013], a evaporação gasosa [Scorzelli 1994] [Suh 2006], a co-precipitação coordenada [Chuan-fu] e as rotas sol-Gel [Scherer e Brinker 1990]. Os métodos físicos são utilizados em larga escala, contudo, devido às altas temperaturas utilizadas os materiais formados geralmente possuem grãos grandes e de baixa homogeneidade. Dessa forma, os métodos químicos apresentam resultados mais favoráveis como a obtenção de ligas nanométricas puras e homogêneas dentre outras propriedades desejadas, nesse sentido, têm recebido atenção especial nos últimos anos.

Devido à facilidade do processo, custos relativamente baixos e qualidade do produto obtido, as rotas Sol-Gel são muito utilizadas para síntese de materiais cerâmicos. Entretanto, para síntese de ligas metálicas a literatura carece de trabalhos relacionados com essa rota sintética. Nesse sentido, o método de Pechini e o método Sol-Gel protéico surgem como alternativas para obtenção das ligas metálicas. O último, utilizando a gelatina bovina como agente quelante e formador da cadeia polimérica, já obteve êxito na síntese da liga contendo ferro e cobalto [Braga 2015], podendo ser utilizada na obtenção da liga contendo ferro e níquel.

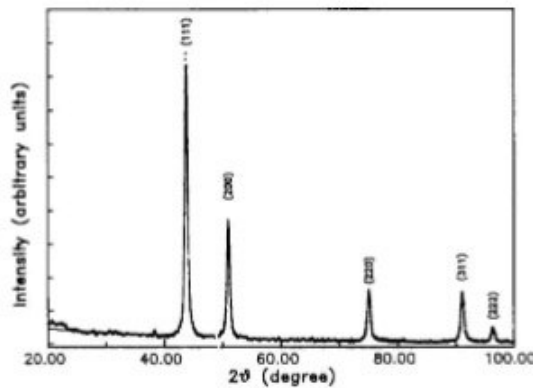
O trabalho teve como principal objetivo a síntese e a caracterização estrutural morfológica e magnética das ligas metálicas de FeNi nanométricas. Além disso, os objetivos específicos são: o uso do método Sol-Gel protéico como rota sintética, utilizando-se diferentes temperaturas e fluxos de redução, o estudo da estabilidade química das ligas metálicas obtidas frente à oxidação em uma câmara de alta temperatura, a observação das características térmicas do material através da redução à temperatura programa (TPR) e análise termogravimétrica (TG-DTA), a caracterização estrutural por meio da difração de raios X (XRD), a determinação dos parâmetros estruturais de cada amostra com o auxílio do método Rietveld de refinamento, a determinação das espécies químicas contendo ferro por meio da espectroscopia Mössbauer, a determinação dos valores da magnetização de saturação e do campo coercivo utilizando a técnica de magnetometria de amostra vibrante (VSM) e a iniciação da atividade científica de um aluno de graduação no Estado do Ceará, no desenvolvimento das ligas metálicas nanocristalizadas.

## 2 REVISÃO DA LITERATURA

Na década de 90 um dos principais métodos utilizados para a sinterização da liga metálica FeNi era a técnica de evaporação gasosa. No ano de 1994, o material foi sintetizado por meio da *gas-evaporation-coalescence technique*. Nesse trabalho, a liga constituída por partículas ultrafinas foi obtida em concentrações de 38 a 50 atm% Ni, cuja atmosfera de reação era composta por argônio a 13 kPa de pressão. Devido à baixa difusão atômica, os autores argumentaram que essa liga é difícil de ser obtida em temperaturas abaixo de 500°C, mesmo com a utilização de tratamentos térmicos de longa duração. Dessa forma, a utilização da decomposição térmica de sais é justificada, uma vez que esta pode acelerar o equilíbrio de fase. [Franco e Rechenberg 1985]. [Scorzelli 1994].

A observação da composição química das amostras foi realizada através da microanálise eletrônica, mostrando a obtenção das ligas nas concentrações desejadas. A figura 1 mostra o resultado da difração de raios X que permitiu a determinação da fase cristalina, cuja estrutura observada é da taenite, de simetria cúbica e grupo espacial Fm3m. Os tamanhos de cristalito estimados por meio da equação de Scherrer foram da ordem de 16 nm. [Scorzelli 1994]

Figura 1 – Padrão de difração da liga FeNi.

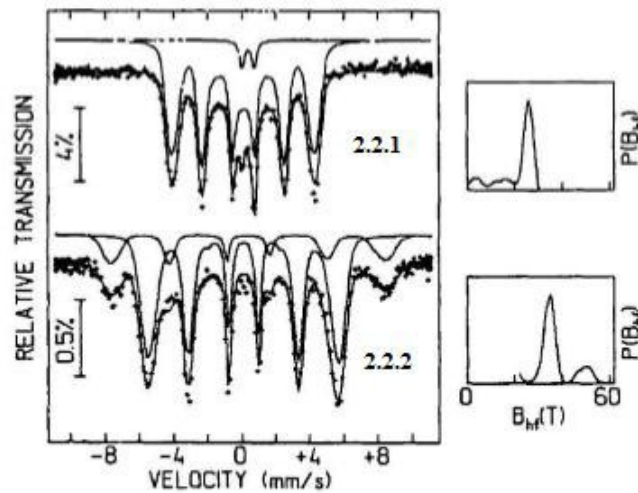


Fonte: Scorzelli, 1994.

A espectroscopia Mössbauer foi realizada em temperatura ambiente e na temperatura do hélio líquido, utilizando uma fonte de  $^{57}\text{Co}$  em uma matriz de Ródio. Por meio desta análise, foi observada a predominância das fases desordenadas ricas em níquel, como ilustram as figuras 2(a) e 2(b). À temperatura ambiente, os espectros analisados mostraram uma distribuição de campo hiperfino assimétrico, típico de ligas composição na faixa de 35 a 50 at% Ni. Os autores indicaram a coexistência da liga desordenada (FeNi) e da liga ordenada ( $\text{Fe}_{50}\text{Ni}_{50}$ ), a primeira em maior quantidade, bem como uma pequena con-

tribuição paramagnética observada nos materiais obtidos em concentrações menores que 30%. Os padrões de difração são bastante similares, impossibilitando a observação dessas diferenças pela difração de raios X. A fase paramagnética minoritária foi magneticamente alterada sob uma temperatura de 4,2 K, isso evidencia um campo hiperfino correspondente ao óxido de ferro, provavelmente formada na hora da coleta, e em quantidade insuficiente para a sua detecção pela difração de raios X. [Franco e Rechenberg 1985]. [Scorzelli 1994].

Figura 2 – Espectros Mössbauer da liga FeNi: (a) temperatura ambiente e (b) 4,2 K.



Fonte: Scorzelli, 1994.

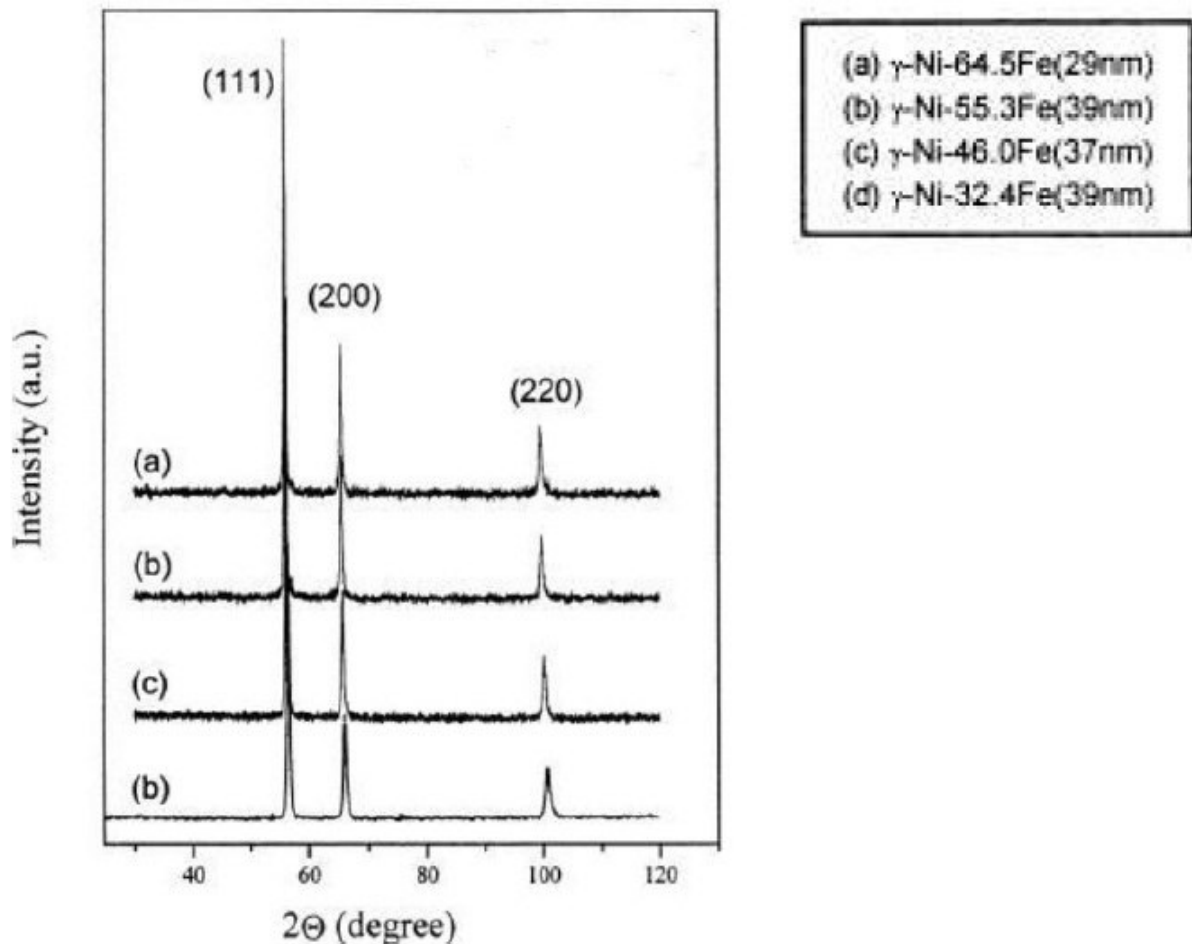
A dependência da magnetização com a temperatura também foi estudada nas faixas de 4,2 e 400 K e de 0 e 25 kOe, respectivamente. A alteração da magnetização foi bastante pequena em temperaturas inferiores a 350°C visto que a temperatura de Curie desse composto é relativamente alta e, para baixos campos, a magnetização aumentou rapidamente atingindo a saturação com maior facilidade. Este comportamento é o esperado para ferromagnetos de baixa coercividade. [Scorzelli 1994]. Alguns trabalhos mais antigos afirmam que a fase desordenada  $\text{Fe}_{50}\text{Ni}_{50}$  é um mineral magnético, com anisotropia magnetocristalina uniaxial e alta coercividade independente do tamanho de grão. [Nagata 1991]. Contudo, realizando um tratamento térmico à 500°C, o material apresenta uma fase taenite, desordenada e rica em níquel, apresentando baixa coercividade. [Wasilewski 1988]. O predomínio de fases desordenadas reforça a existência de amostras com baixa coercividade. [Scorzelli 1994].

No ano de 1999, Qin e colaboradores obtiveram a liga FeNi por meio de um processo mecânico-químico. Na síntese, foram misturados em um vial contendo álcool metílico os respectivos óxidos:  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  e NiO. Após este processo, a mistura foi colocada em um moinho de bolas com rotações de 300 RPM no intervalo de 10 a 20 horas, para a obtenção da liga em concentrações de 30, 45, 55 e 65 atm%Fe. Em seguida, após a

secagem e peneiramento do material, foi realizada a redução à 500°C em uma atmosfera de hidrogênio durante uma hora, e subsequente calcinação à 600°C durante 20 minutos para formação da liga metálica.

A figura 3 ilustra os padrões de difração das amostras obtidas, nos quais a formação estrutural típica da liga FeNi pode ser observada. A análise indicou que os resultados obtidos com radiação  $\text{FeK}\alpha$  não apresentam picos pertencentes a fases secundárias e mostram claramente estruturas nanométricas como produto final do processo descrito. O alargamento instrumental foi calibrado, previamente à aplicação da equação de Scherrer, utilizando-se uma amostra calcinada à 900°C por 6 horas, resultando em um tamanho de grão médio de 1  $\mu\text{m}$ , observado por microscopia ótica. As amostras nomeadas como S1, S2, S3 e S4 apresentaram tamanho de cristalitos da ordem de 29, 39, 37.5 e 39.5 nm, respectivamente. [Qin 1999].

Figura 3 – Padrões de difração da liga FeNi com diferentes composições.

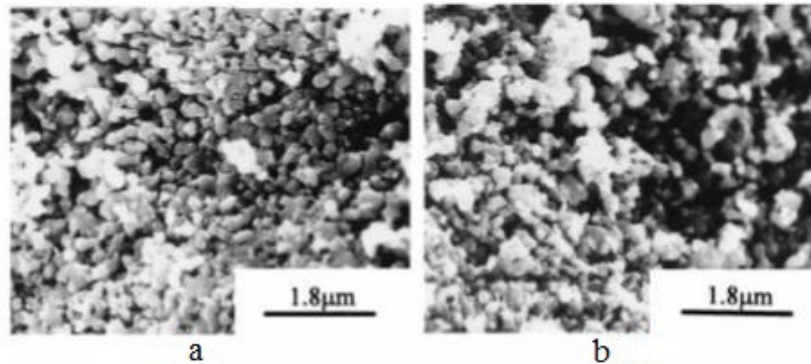


Fonte: Qin, 1999.

A microscopia eletrônica de varredura, ilustrada nas figuras 4.(a) e 4.(b), foi realizada para avaliar as características morfológicas dos materiais obtidos. As amostras contendo 55.3 e 32.4 atm%Fe apresentaram grãos circulares de razoável homogeneidade e

tamanhos de cristalito da ordem de 200 nm. [Qin 1999].

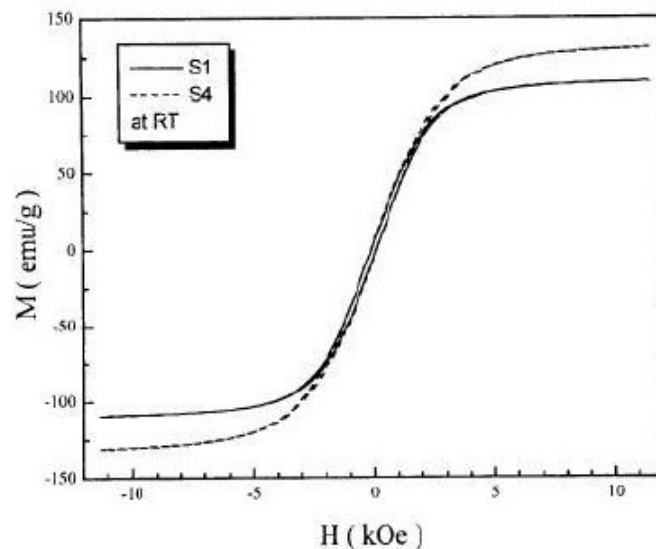
Figura 4 – Micrografia das amostras (a) S2 e (b) S4.



Fonte: Qin, 1999.

As amostras foram analisadas em um magnetômetro de amostra vibrante, na faixa de temperatura de 8,5 a 300 K, para avaliação das curvas de histerese referentes às ligas. O resultado é observado na figura 5, para as amostras S1 e S4 em 300 K. O comportamento de um material mole foi observado para os materiais à temperatura ambiente, com a magnetização de saturação ( $M_s$ ) presente na região entre 5 a 10 kOe. O valor da magnetização aumentou com o teor de ferro, apresentando o comportamento esperado. [Qin 1999].

Figura 5 – Curvas de histerese das amostras S1 e S4 em 300 K.



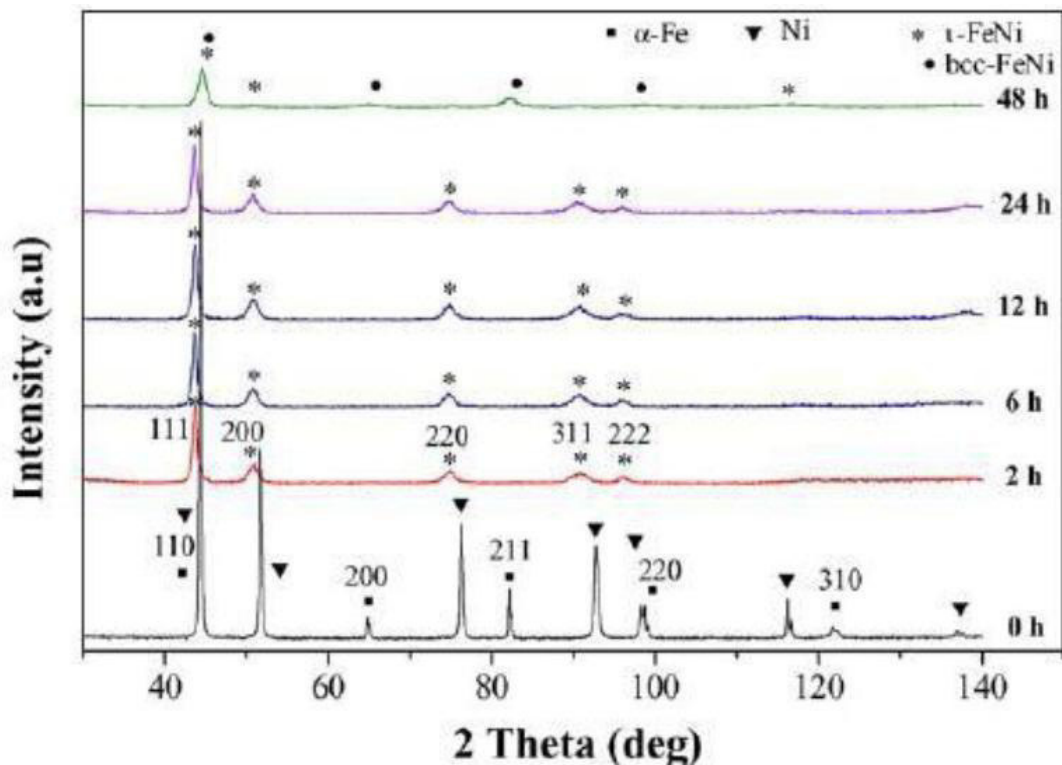
Fonte: Qin, 1999.

A amostra contendo o menor teor de ferro apresentou o menor valor de campo coercivo ( $H_c$ ) na faixa térmica entre 8,5 e 300 K. As demais amostras não apresentaram diferenças significativas no valor de  $H_c$ . O autor indica que as evidências de um superparamagnetismo não foram detectadas. [Qin 1999].

A moagem mecânica é uma técnica considerada de grande interesse, devido à larga faixa de materiais que podem ser sintetizados; fases amorfas, nanocristalinas e ligas formadas por elementos imiscíveis são exemplos aplicáveis à este método. [Djekoun 2004] Este processo foi utilizado em 2004 para a obtenção da liga ordenada  $\text{Fe}_{50}\text{Ni}_{50}$ . Em uma atmosfera redutora de argônio, ferro e níquel foram misturados em um vial, junto a esferas de aço. [Ping, Rancourt e Dunlap 1992] .Em seguida, para analisar os efeitos de moagem, foi utilizado um moinho planetário. [Djekoun 2004].

Os difratogramas das amostras obtidas em diferentes tempos de moagem estão presentes na figura 6. Os picos de difração do Fe (BCC) e o Ni (FCC) podem ser observados anteriormente à moagem. A fase  $\alpha$ -Fe não pode ser observada duas horas após este processo, permanecendo somente os picos característicos à fase BCC com um pequeno deslocamento para ângulos menores, indicando a formação de uma solução sólida FeNi. O aumento do tempo de moagem induziu o aumento da microdeformação e a redução no tamanho de domínio, efeito presumido pelo alargamento das linhas de difração. Após 48 horas, foram detectadas uma fase desordenada FeNi (FCC) e um fase FeNi (BCC). O tamanho de cristalito foi reduzido de 22 para 8nm, entre 2 e 48 horas, respectivamente. Os valores encontrados foram os menores até então.

Figura 6 – Difratogramas das amostras obtidas por moagem mecânica.

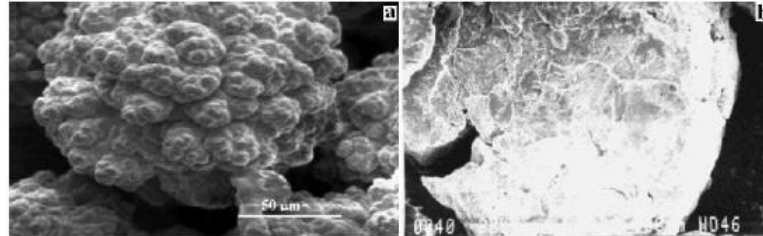


Fonte: Djekoun, 2004.

Através da microscopia eletrônica de varredura foram analisadas a as carac-

terísticas morfológicas do material, mostrando grãos de ferro e de níquel (figura 7) previamente ao processo de moagem. Foi observada, após a moagem em 12 horas, uma estrutura lamelar típicas de ligas metálicas dúcteis e quebradiças (figura 7.b) que desaparecem com o aumento no tempo do processo de moagem. [Djekoun 2004]

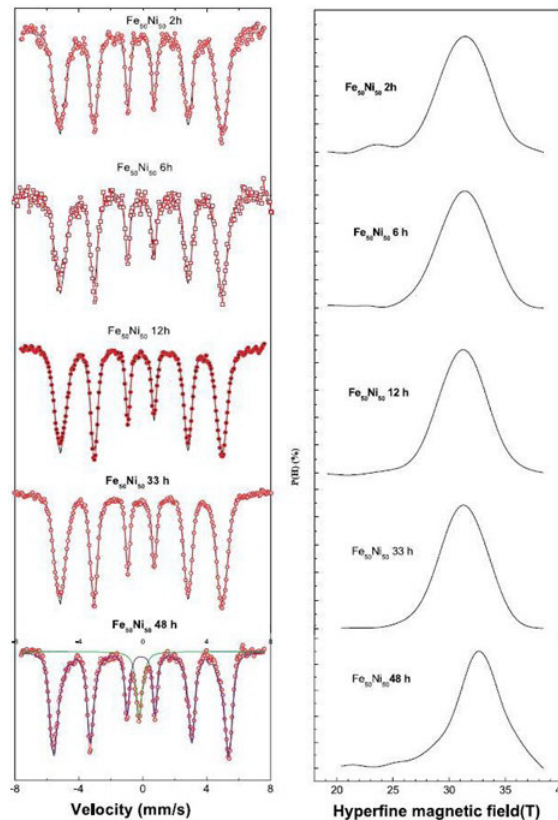
Figura 7 – Microscopia eletrônica de varredura: tempo de mistura (a) 0h e (b) 12h.



Fonte: Djekoun, 2004.

É necessária a formação da liga em todos os estágios de moagem, dessa forma foi utilizada a espectroscopia Mössbauer à temperatura ambiente para confirmar este propósito; os espectros são observados na figura 8. Um sexteto e uma distribuição de campo hiperfino na ordem de 31,2 T foram observados entre 2 e 33 horas de moagem. Essa distribuição apresentou intensidade assimétrica típica de ligas FeNi desordenadas de composição 35 a 50%Ni.

Figura 8 – Espectros Mössbauer das amostras obtidas por moagem mecânica.



Fonte: Djekoun, 2004.

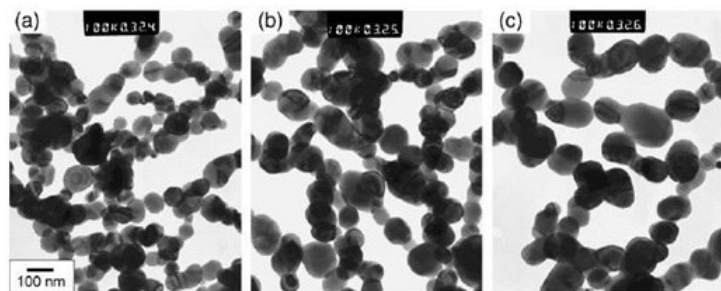


A coexistência da liga com duas composições diferentes foi observada somente 48 horas após o início do procedimento. O sexteto, correspondente à fase taenite, representa a primeira e o singleto, correspondente a uma solução sólida FeNi com baixa concentração de níquel, da ordem de 30%, representa a segunda. Os autores compararam os resultados com aqueles obtidos pelo método de evaporação, indicando uma concomitância entre os resultados. O campo hiperfino determinado para o tempo de moagem de 48 horas foi de 33,6 T, mostrando um pequeno deslocamento para valores maiores de campo. [Djekoun 2004].

A técnica de redução de cloretos metálicos foi utilizada em 2006 para obtenção da liga FeNi. As fases sólidas  $\text{NiCl}_2$  e  $\text{FeCl}_2$  foram separadamente evaporadas, e conduzidas à seção de pré-aquecimento de um reator por um fluxo de argônio. O hidrogênio foi utilizado como agente redutor dos cloretos metálicos na fase de vapor para formação da liga metálica dentro de uma câmara. O material resultante deste processo foi coletado em uma membrana de 20  $\mu\text{m}$  de diâmetro que foi mantido durante 12 horas sob uma atmosfera de argônio, para reagir com a pequena quantidade de oxigênio presente no meio. Devido à facilidade de oxidação das ligas FeNi, os autores indicaram que a fina camada de óxido na superfície ajuda a proteger o material quando este está em contato direto com ar.

A temperatura de reação foi fixada à 900°C, variando apenas a temperatura de evaporação para avaliar o efeito da concentração dos metais. No interior da câmara, a taxa de alimentação dos reactantes foi de  $7,94 \cdot 10^{-6}$ ,  $1,77 \cdot 10^{-5}$  e  $2,68 \cdot 10^{-5}$  mol/L à 850, 900 e 950°C respectivamente. Essa influência foi avaliada por medidas de microscopia de transmissão, figura 9, nas quais as partículas assumiram formatos predominantemente esféricos, formando cadeias ligadas por interações magnéticas. Foi observado um aumento do diâmetro medido das partículas de 74 a 109 nm à medida que a concentração dos reactantes aumentou. [Suh 2006].

Figura 9 – Microscopia eletrônica de transmissão das amostras sintetizadas com diferentes temperaturas de evaporação (a) 850°C, (b) 900°C e (c) 950°C.



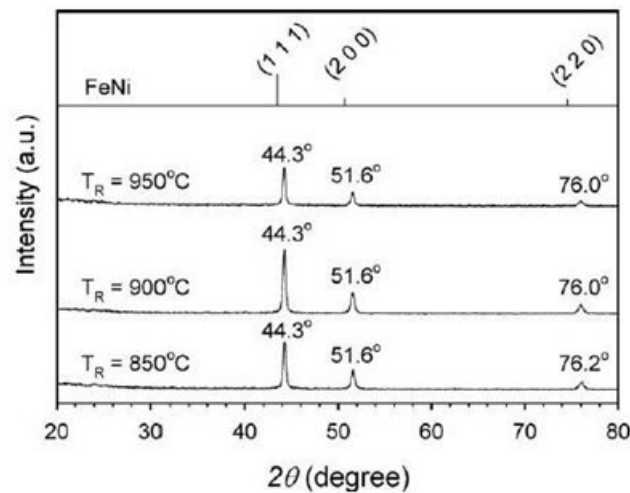
Fonte: Suh, 2006.

A difração de raios X também foi realizada para avaliar a temperatura de

evaporação. Os padrões de difração, figura 10, mostram a formação de liga FeNi e ausência de fases secundárias. Devido à proximidade das linhas nas fichas cristalográficas dos compostos FeNi, FeNi<sub>3</sub> e Fe<sub>64</sub>Ni<sub>36</sub>, a determinação precisa da fase da liga metálica obtida foi comprometida. [Suh 2006].

A espectroscopia de energia dispersiva de raios X (EDX), utilizada como complemento da análise dos padrões de difração de raios X, auxiliou na obtenção da estequiometria mais aproximada para as ligas obtidas. Os autores afirmaram que as ligas metálicas obtidas eram formadas principalmente pela fase FeNi<sub>3</sub> de estrutura cúbica, pois as análises de EDX indicaram que a composição da liga é de aproximadamente 29,2 at% Fe e 70,8 at% Ni. [Suh 2006].

Figura 10 – Padrões de difração das amostras obtidas por redução.



Fonte: Suh, 2006.

Foi observada uma redução no diâmetro médio de partícula de 69 a 63 nm como o aumento na temperatura de redução de 850 a 950°C. O mesmo sofreu um aumento de 56 a 60 nm com a redução na taxa de fluxo de gás de 5 a 3 L/min. Esses resultados, como os autores afirmaram, são opostos às outras análises realizadas por eles considerando a temperatura de reação. Isso indica a necessidade de novos estudos visando a redução no tamanho de partículas para suas devidas aplicações. [Suh 2006].

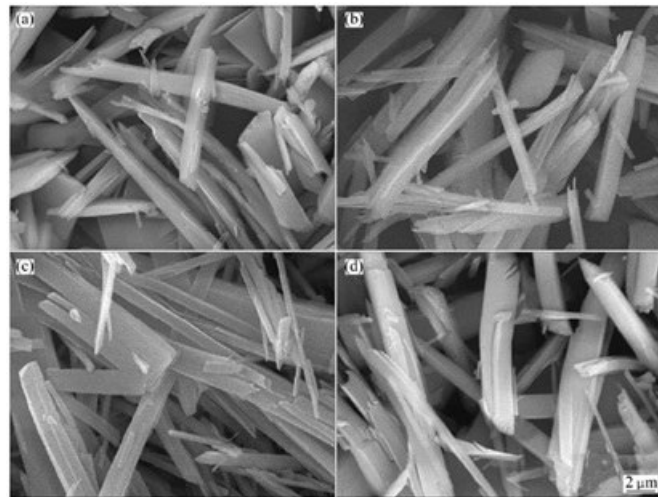
No ano de 2012, Chuan-Fu e seus colaboradores utilizaram o método da coprecipitação coordenada para a obtenção do material na conformação de fibras ultrafinas. O efeito da concentração do reactante, da temperatura de reação e do valor do pH no preparo dos precursores foram os pontos principais observados neste trabalho

O ácido oxálico foi aquecido em um banho com água no interior de um reator onde foi acrescentado posteriormente o polivinilpirrolidona (PVP) para atuar como surfactante. Em seguida, soluções contendo  $FeSO_4 \cdot 7H_2O$  e  $NiSO_4 \cdot 6H_2O$  foram adicionados ao reator juntamente com etilenodiamina que foi utilizado como agente de coordenação e

regulador do pH. Após a formação do precipitado, o mesmo foi filtrado, lavado em água deionizada, mantido encharcado em metanol durante 30 minutos. Após este processo, o material sofreu uma secagem durante 24 horas em uma estufa a vácuo sob temperatura de 60°C para obtenção de oxalato de ferro e níquel. O precursor foi então colocado em um cadinho de porcelana e levado a um forno tubular para ser calcinado sob atmosfera de hidrogênio objetivando a redução direta do material. A parte final da síntese consistiu em resfriar o pó obtido a temperatura ambiente sob atmosfera de nitrogênio. [Chuan-fu].

A micrografia dos precursores preparadas a 50°C, pH de 5,8 com a utilização de diferentes concentrações de íons metálicos está representada na figura 11. Algumas partículas no formato de hastes com baixa uniformidades foram observadas com concentrações de 0,4 e 0,6 mol/L. Posteriormente, a concentração foi aumentada para 0,8 mol/L, propiciando uma melhoria no aspecto e na dispersão das partículas. Contudo, as partículas apresentaram novamente formatos irregulares à 1 mol/L. [Chuan-fu].

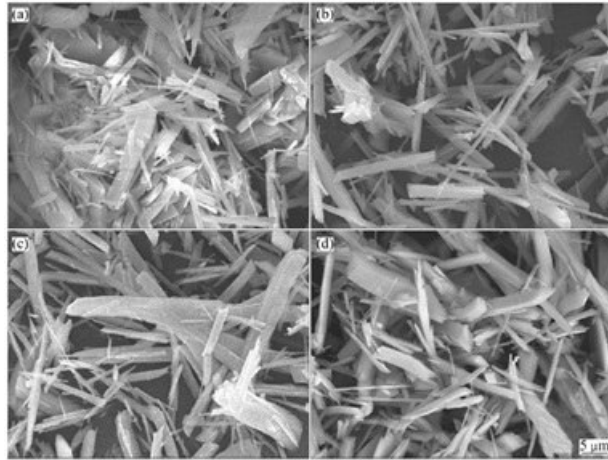
Figura 11 – Micrografias dos precursores preparados sob diferentes concentrações de íons metálicos: (a) 0,4 (b) 0,6 (c) 0,8 e (d) 1,0 mol/L.



Fonte: Chuan-Fu, 2012.

A figura 12 mostra a importância da temperatura de síntese na morfologia dos precursores. Sintetizadas com 0,8 mol/L e pH 5,8 à 40°C, as partículas apresentaram tamanhos não uniformes pois a solução possui alta viscosidade e a taxa de difusão dos íons metálicos é pequena. As partículas mais homogêneas e com melhor dispersão foram obtidas com o aumento da temperatura para 50 e 60°C devido ao aprimoramento das condições para nucleação e crescimento do cristal propiciado por este aumento térmico. A 70°C ocorreu a formação de partículas maiores devido à velocidade de crescimento, contudo, a dispersão das mesmas foi reduzida. Além disso, foi realizado um estudo da acidez do material obtido, para avaliar o tamanho e a forma das partículas, observando as mudanças morfológicas e de tamanho de acordo com este parâmetro. [Chuan-fu].

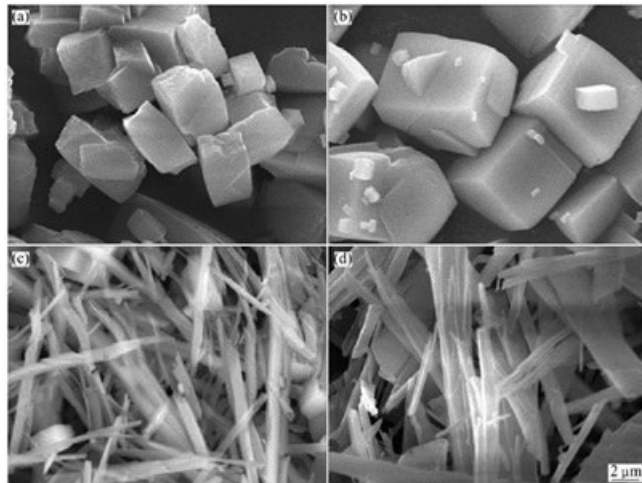
Figura 12 – Micrografias dos precursores preparados sob diferentes temperaturas: (a) 40 (b) 50 (c) 60 e (d) 70°C.



Fonte: Chuan-Fu, 2012.

O estudo da acidez foi realizado para as amostras sintetizadas com 0,8 mol/L à 60°C. Foram obtidas, para valores do pH de 3 e 5,5, partículas cúbicas de tamanho irregulares, como mostra a figura 13. Aumentando o pH para 6 e 6,2, as partículas precursoras assumiram formato de hastes, com boa dispersão e tamanhos pequenos. [Chuan-fu].

Figura 13 – Micrografias dos precursores preparados sob diferentes valores de pH: (a)3,0 (b)5,5 (c) 6,0 e (d) 6,2.

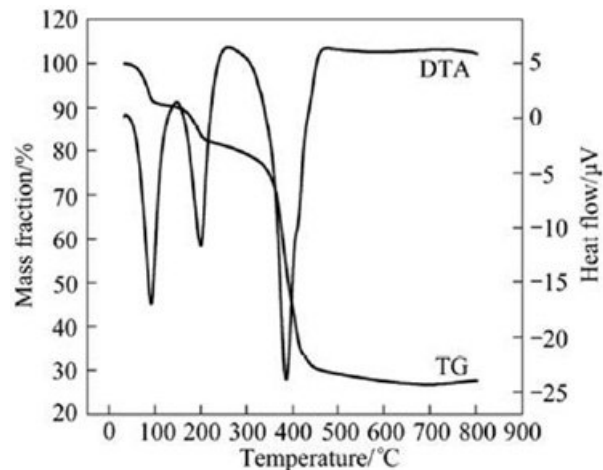


Fonte: Chuan-Fu, 2012.

A faixa de temperatura de redução direta foi determinada através da análise térmica (TG-DTA) dos precursores, como mostra a figura 14. Foi observado que a decomposição térmica sob atmosfera de nitrogênio pôde ser dividida em três partes. A curva termogravimétrica (TG) indicou a perda de massa de 8,59% para temperaturas inferiores a 100°C. A curva correspondente na análise térmica diferencial (DTA) mostrou um pico endotérmico que pode ser justificado pela remoção do etilenodiamina no precursor.

Próximo a 200,75°C foi observado a perda de massa de 5,58%, associada a outro

Figura 14 – Curva de TG-DTA da liga precursora FeNi

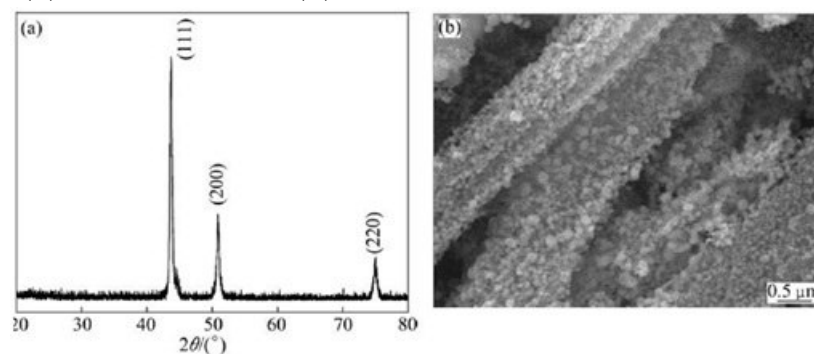


Fonte: Chuan-Fu, 2012.

pico endotérmico, desta vez correspondente ao processo de remoção de água cristalizada no precursor. A decomposição do complexo oxálico contendo ferro níquel pode ser observada pela observação da perda de massa em torno de 52,36 % à 386,11°C.

A morfologia e a dispersão das partículas fibrosas foram aprimoradas pela utilização de 2% de PVP e o precursor da liga foi obtido para uma concentração de 0,8 mol/L pH de 6,2 à 60°C. Posteriormente, sob atmosfera contendo hidrogênio e nitrogênio à 420°C a liga foi obtida por redução direta. O difratograma e a micrografia do material, figura 15, indicam uma morfologia granular de estrutura fibrosa com boa dispersão e estrutura cristalina bem definida, conseqüências da eficiência do precursor durante todo o procedimento. Os picos de difração são correspondentes à fase taenite, mostrando predominância da mesma na estrutura da liga sintetizada. A liga apresentou alto teor de pureza, pois os autores não relataram a presença de fases secundárias. Os tamanhos de cristalito determinado estão entre 300 e 400 nm, sendo obtido através da equação de Scherrer. [Chuan-fu].

Figura 15 – (a) difratogramas e (b) micrografia da liga formada por redução direta.



Fonte: Chuan-Fu, 2012.

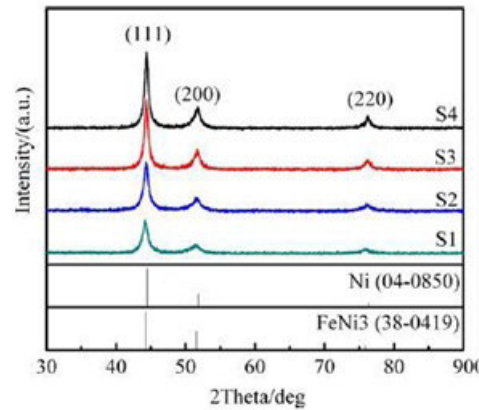
O processo de redução com hidrazina também foi utilizado para produzir ligas FeNi nanoparticuladas ricas em níquel com diferentes composições. Este método foi desenvolvido em 2013 por Zhicao e seus colaboradores. O procedimento consiste em dissolver  $FeSO_4 \cdot 7H_2O$  e  $NiCl_2 \cdot 6H_2O$  em uma solução contendo água e etanol na proporção volumétrica 2:3. A solução foi mantida em banho termostático à 80°C, ajustando o pH para 11 com adição de hidróxido de sódio com uma concentração de 5 mol/L. Em seguida, uma solução de hidrazina à 10 mol/L foi adicionada, causando a precipitação de finas partículas pretas. O processo de redução durou 30 minutos e após sua conclusão as partículas obtidas foram lavadas em água destilada e etanol diversas vezes, passando posteriormente por uma secagem à vácuo sob um temperatura de 60°C durante 5 horas. A nomeação das amostras foi determinada de acordo com a razão Fe:Ni como S1(1:3), S2(1:4), S3(1:6) e S4(1:10). O material foi tratado à 450 e 800°C durante 2 horas em atmosfera de argônio para a análise da influência do recozimento sobre as propriedades cristalográficas, morfológicas e magnéticas. [Xu 2013].

Os padrões de difração das amostras são demonstrados pela figura 16. Comparando o resultado com ficha cristalográfica cuja fase predominante é FeNi – awaruite, foi determinado que as amostras possuem simetria cúbica primitiva e grupo espacial Pm-3m. Considerando o plano (111), observou-se um ligeiro crescimento dos parâmetros de rede, justificado pela diferença entre o raio dos átomos que é maior no ferro (1,26 Å) do que no níquel (1,24 Å). [Xu 2013].

A difração de raios X foi realizada novamente, figura 17, após o tratamento térmico das amostras em 450 e 800°C durante duas horas em atmosfera de argônio. Considerando o plano (111) e a equação de Scherrer, os tamanhos de cristalito obtidos foram da ordem de 13 a 15 nm previamente ao processo de calcinação. Para o tratamento realizado à 450°C os tamanhos de cristalito estão entre 45 e 51 nm, sendo maiores do que 100 nm para temperaturas superiores a 800°C. Os autores indicaram que, devido ao último resultado, não foi possível a determinação satisfatória dos tamanhos de cristalito. [Xu 2013]

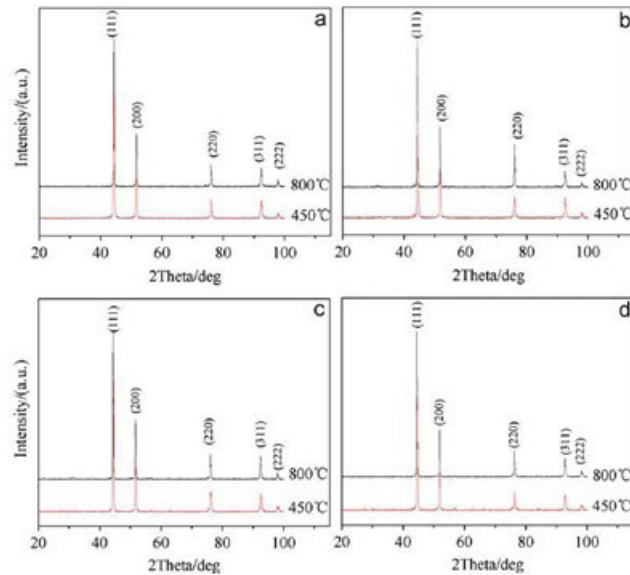
A micrografia das amostras S1, S2, S3 e S4 previamente ao processo de recozimento estão na figura 18. Por meio dela, é possível observar a presença de grãos com tamanhos da ordem de 50 a 80 nm. Os autores indicam que pequenos cristalitos formam os grãos visualizados, mostrando concordância desse resultado com a difração de raios X. A figura 19 mostra a micrografia das amostras S1 e S3 tratadas termicamente para o estudo da morfologia das mesmas. Portanto, conforme o esperado, o tamanho dos grãos aumenta com o aumento da temperatura, fator esse observado também nos demais resultados referentes ao tratamento térmico de ligas metálicas. [Xu 2013].

Figura 16 – Padrões de difração das amostras S1, S2, S3 e S4.



Fonte: Xu, 2013.

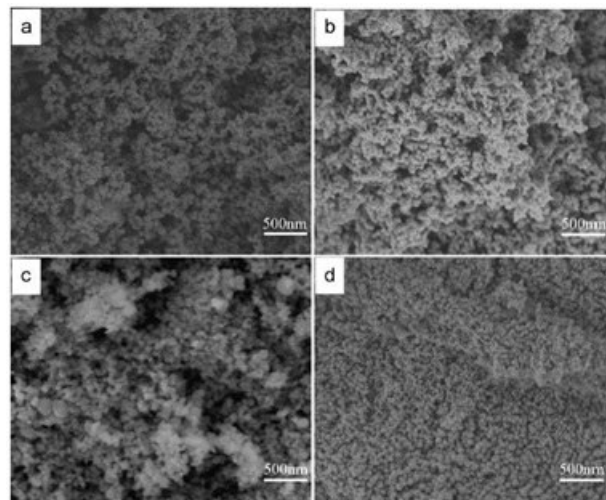
Figura 17 – Padrões de difração das amostras (a) S1, (b) S2, (c) S3 e (d) S4, após o tratamento térmico.



Fonte: Xu, 2013.

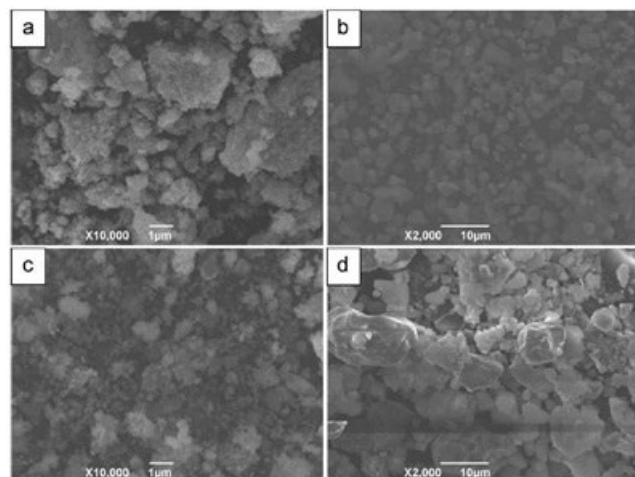
Para o estudo das propriedades magnéticas foi utilizada a técnica de magnetometria de amostra vibrante, ilustrada nas figuras 20 e 21. As amostras S1, S2, S3 e S4 que não passaram pelo tratamento térmico apresentaram altos valores para o campo coercivos. Os autores indicam que as amostras apresentaram um comportamento magnético meio duro, cujos valores de  $H_c$  aumentam com a redução na concentração de ferro. Além disso, a magnetização de saturação foi reduzida com o aumento no teor de níquel. O resultado está de acordo com o previsto, já que para materiais bulk, o valor de  $M_s$  para ferro e para o níquel são, respectivamente, da ordem de 222 e 55 emu/g. [Cullity e Graham 2011] [Xu 2013]

Figura 18 – Micrografias das amostras (a)S1, (b) S2, (c) S3 e (d) S4.



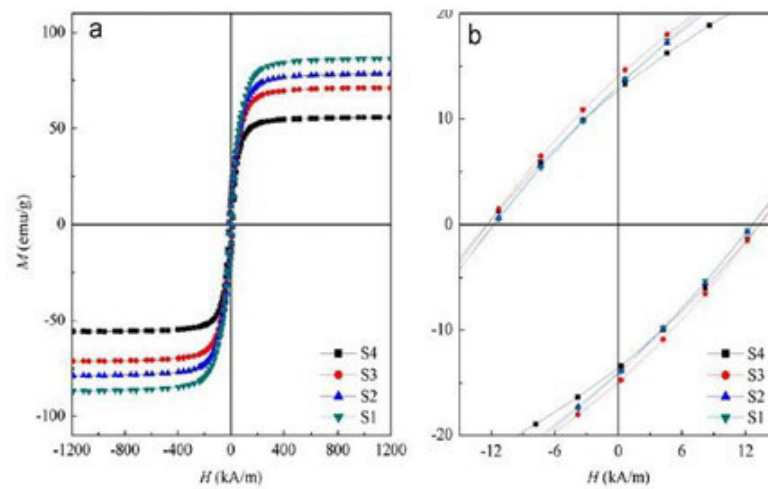
Fonte: Xu, 2013.

Figura 19 – Micrografias das amostras tratadas termicamente (a) S1-450°C, (b) S1-800°C, (c) S3-450°C e (d) S3-800°C.



Fonte: Xu, 2013.

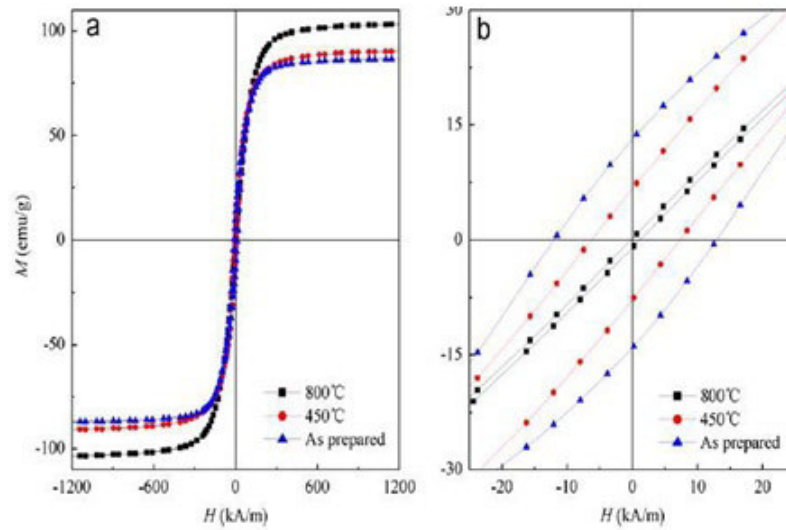
Figura 20 – Histerese das amostras S1, S2, S3 e S4 não recozidas.



Fonte: Xu, 2013.



Figura 21 – Histerese das amostras S1 antes e após o recozimento.



Fonte: Xu, 2013.

Observando a figura 21, é possível observar que, para a amostra S1, houve uma redução no valor de  $H_c$  e aumento no valor de  $M_s$  com a temperatura. Devido a um parâmetro magneticamente intrínseco, os autores argumentaram que se não houver mudança de fase, o valor da magnetização de saturação permanece o mesmo. Essa mudança foi atribuída ao relaxamento da tensão interna, também citada por outros autores, Tian (2008) e Azizi (2010). Também foi observado que o campo coercivo diminuiu com a redução da temperatura, isso caracteriza a mudança de um material de comportamento meio duro para um material magneticamente mole. [Xu 2013].

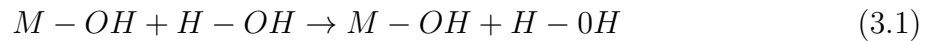
A redução do campo coercivo pode ser atribuída ao aumento no valor da magnetização de saturação e ao crescimento dos cristalitos. Os resultados obtidos foram bastante satisfatórios, contudo, os autores frisaram a necessidade de estudos relacionados às transições de fase, efeitos de tamanho, propriedades mecânicas e absorção de micro-ondas visando o aprimoramento na compreensão das propriedades dessa liga objetivando suas possíveis aplicações. [Xu 2013]

### 3 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

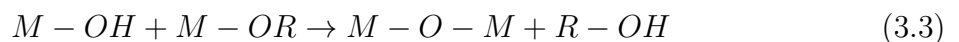
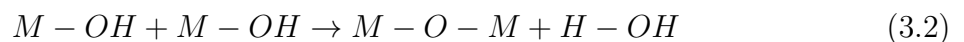
#### 3.1 O método Sol-Gel proteico

A técnica de síntese através de rotas químicas conhecidas como Sol – Gel surgiu aproximadamente em meados do século XIX. Esse processo é caracterizado pela hidrólise e policondensação de precursores baseados em alcóxidos, tais reações aparecem nos trabalhos do químico francês J.J. Ebelmen no ano de 1846. Contudo, essa rota sintética começou a receber maior atenção somente após meio século, quando em 1903, W. Geffcken e E. Berger publicaram um trabalho com filmes óxidos. A metodologia Sol - Gel é fundamentada na formação de uma solução composta por partículas dispersas em movimento browniano, obtendo um gel polimérico após etapas intermediárias e a retirada do solvente. [Cushing, Kolesnichenko e O'Connor 2004]

O método Sol – Gel é descrito em diferentes etapas. A primeira parte é caracterizada pela hidrólise de precursores e a formação de uma solução estável de metais alcóxidos ou de metais solvatados. Nesta etapa, o metal representado por M reage com a água formando uma suspensão coloidal de metais ligados a ânions hidróxidos. O processo está esquematizado na relação a seguir (reação 3.1) onde R pertence ao grupo alquila.



O processo de policondensação do óxido ocorre após a hidrólise, levando a um aumento na viscosidade da solução e a formação do gel. A policondensação do precursor hidrolisado pode ocorrer de acordo com duas reações 3.2 e 3.3. Primeiramente o material reage com um metal alcóxido hidrolisado (M-OH), formando água. Em seguida a reação é realizada com um metal alcóxido não hidrolisado (M-OR), obtendo R-OH como produto final deste processo.



Devido à ocorrência da sinérese, a reação de policondensação continua e o gel é transformado numa massa sólida. Esse processo exige bastante atenção, pois duas possíveis alterações podem ocorrer no gel. A evaporação térmica realizada para a secagem do material, tem como resultado um material sólido microporoso e denso chamado

de xerogel.[Cushing, Kolesnichenko e O'Connor 2004] Entretanto, se a secagem ocorrer sob condições críticas, o material obtido é macroporoso e possui baixa densidade sendo denominado de aerogel. Após o processo de densificação, o material é levado à calcinação para ocorrência da remoção das espécies voláteis e formação das fases desejadas. [Scherer e Brinker 1990].

Existem diferentes métodos Sol-Gel utilizados para síntese de óxidos cerâmicos e ligas metálicas. O processo Sol-Gel protéico pode ser evidenciado devido a sua praticidade, custo/benefício considerável e qualidade dos produtos obtidos. [Morilla-Santos 2012] [Macedo e Sasaki]. As etapas do método são observadas na figura 22.[Braga 2015]

Figura 22 – Etapas do método Sol - Gel protéico.



Fonte: Braga, 2015.

No método Sol-Gel protéico a gelatina é responsável pelas funções de quelação e poliesterificação. Cada um dos sais envolvidos no processo é dissolvido em solução aquosa aquecida, seguida da adição da gelatina que é composta por proteínas. [Meneses 2007] Os aminoácidos, componentes formadores das proteínas, possuem radicais  $-OH$  na sua estrutura cuja função é a realização da ligação com os metais. Após a retirada do solvente, a formação do gel é iniciada sendo posteriormente colocado para serem secas em estufa.

Posteriormente, são realizados tratamentos térmicos que são responsáveis pela queima da mistura metal-gelatina e volatilização da fração orgânica, permitindo que as ligações entre o oxigênio e os metais ocorram, obtendo óxidos inorgânicos. [Braga 2015] Em seguida, com a utilização de uma atmosfera redutora, os metais realizam ligações entre si, formando as ligas metálicas e finalizando o processo. [Maia 2006] [Francisco Jr e Francisco 2006].

## 3.2 Técnicas de análise

### 3.2.1 *Fluorescência de raios X (FRX)*

A análise por fluorescência de raios X objetiva à determinação qualitativa ou quantitativa da composição de um material. A técnica consiste na medição das intensidades dos raios X característicos emitidos pelos elementos químicos presentes em uma amostra. A emissão dos raios X, decorrente de fontes radioativas ou tubos de raios X, excita os elementos constituintes de uma amostra, que emitem linhas espectrais características de cada elemento, e cujas intensidades estão relacionadas à sua concentração. Os fótons de raios X, como uma dada energia, ao interagirem com os elétrons localizados nas camadas mais internas do átomo possibilitam a emissão desses elétrons. Os elétrons localizados nas camadas mais externas transitam para as vacâncias geradas, ocasionando a emissão de fotoelétrons com energias características de cada átomo. [Nascimento Filho 1999] [Santos 2013].

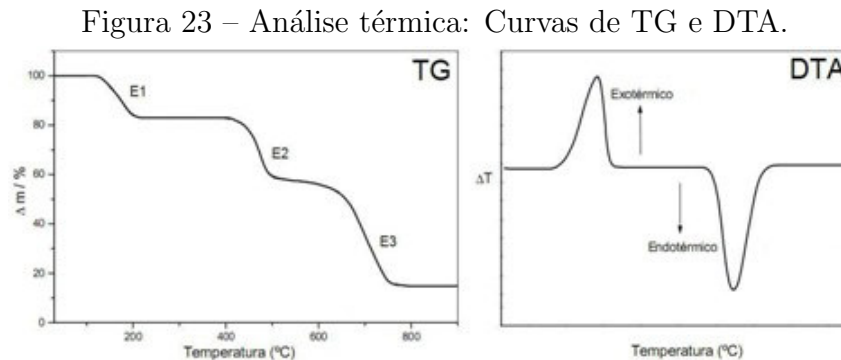
### 3.2.2 *Análises térmicas (TG – DTA)*

A termogravimetria (TG) analisa as alterações que a temperatura pode provocar na massa de uma substância, indicando as faixas em que ocorrem reações como decomposição, desidratação, oxidação, redução, entre outras. Neste processo são utilizadas termobalanças que mensuram a massa de uma amostra em função da temperatura durante o seu aquecimento. O resultado final desta análise são curvas descendentes e ascendentes associadas, respectivamente, à perda e ao ganho percentual de massa. Através dessa técnica é possível conhecer a estabilidade térmica de um material e de compostos intermediários. [Ionashiro et al. 2005].

A análise térmica diferencial (DTA) realiza uma comparação entre as temperaturas de uma amostra e de um padrão de referência termicamente inerte durante o processo de aquecimento, à taxa linear, de ambos. Esta análise pode ser caracterizada pela presença de um evento endotérmico e outro exotérmico. No processo endotérmico a amostra absorve calor da vizinhança, tornando o seu termopar mais frio que o termopar do padrão de referência. O procedimento continua até que a velocidade de absorção de calor

seja igual à velocidade do fluxo térmico diferencial da amostra. O instante de ocorrência desse evento é representado por um ponto mínimo da curva. Após um determinado tempo, a absorção do calor começa a diminuir, indicando o final do evento endotérmico, caracterizado por uma curva de concavidade negativa. O evento exotérmico será representado por uma curva de concavidade positiva, oposto ao descrito anteriormente. Esta análise é útil para o estudo da cinética de transformação. [Ionashiro et al. 2005]).

As curvas descritas nessa seção estão representadas na figura 23. A variação de massa em função da temperatura é representada por três eventos na termogravimetria (TG). As perdas de massa estão em torno de 19, 21 e 45% para os eventos E1, E2 e E3, respectivamente. Na análise térmica diferencial (DTA) podem ser observados dois picos, onde os eventos exotérmico e endotérmico estão associados, respectivamente, às curvas de concavidade positiva e negativa.



Fonte: Adaptado de Ionashiro, 2004.

### 3.2.3 Redução à temperatura programada (TPR)

A finalidade desta técnica é a determinação das fases redutíveis de um material em função da temperatura.

A amostra é submetida à ação de um gás redutor, cujo consumo do mesmo é associado aos processos de redução que ocorrem no material durante a aplicação da técnica. Através da utilização do gás hidrogênio como agente redutor, é possível determinar a temperatura referente aos processos de redução e avaliar suas respectivas fases óxidas. [Garzon, Mukundan e Brosha 2000].

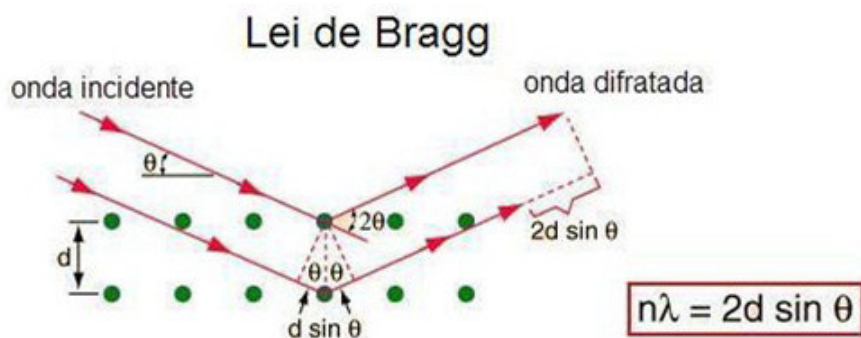
A amostra é colocada na parte inferior de um tubo de quartzo em forma de “U”, posicionado verticalmente ao equipamento. A água e o oxigênio presentes são eliminados por meio do processo de purificação do sistema com gás nitrogênio. Em seguida, o fluxo de gás redutor é direcionado ao porta amostra, o sistema é aquecido e um detector, localizado na extremidade de saída do porta amostra, realiza a medição do consumo de gás durante o procedimento. O ponto de maior valor do perfil de cada pico indica cada etapa de

redução referente à sua respectiva temperatura, que varia de acordo com a substância utilizada. Além disso, o consumo de gás é proporcional a área de cada pico. O tamanho das partículas, a velocidade aquecimento, o tipo de amostra, a velocidade do fluxo do gás redutor e a concentração influenciam diretamente no resultado da temperatura de redução máxima e do consumo total de gás. [Garzon, Mukundan e Broscha 2000] [Mendes 2013].

### 3.2.4 Difração de raios X (XRD)

A identificação de fases cristalinas é realizada através da técnica de difração de raios X. Esta análise indica a presença de uma ou mais fases constituintes de um material bem como a ausência das mesmas. Os raios X são incididos sobre a estrutura de um cristal e são difratados. O fenômeno ocorre principalmente, quando o comprimento de onda da radiação incidente possui a mesma ordem de grandeza das distâncias interatômicas do cristal. Os raios X difratados podem sofrer interferência destrutiva e construtiva, sensibilizando um detector para formar um padrão de difração. A figura 24 ilustra um esquema da geometria que fundamenta a lei de Bragg. Durante o procedimento, quando as condições permitirem a ocorrência da interferência construtiva, satisfazendo a lei de Bragg, será observado um pico de difração. A figura 25 mostra o difratograma da fase FeNi com seus respectivos índices de Miller, que indicam exatamente os planos que originaram essas reflexões.[Cullity 2001].

Figura 24 – Condição para interferência construtiva na difração de raios X.

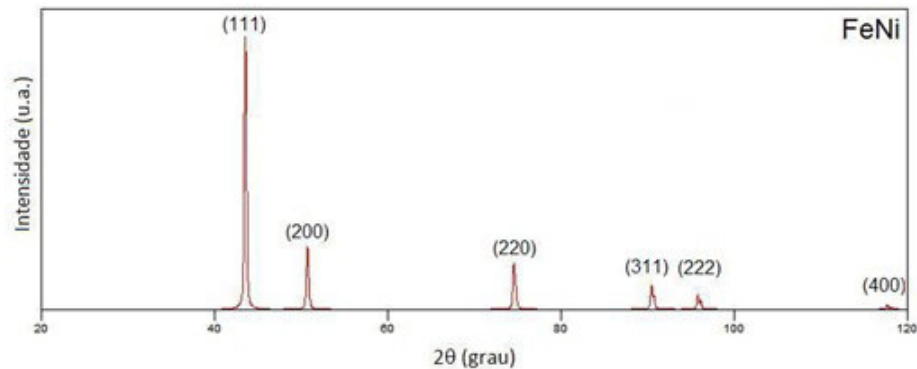


Fonte: Cullity, 2001.

Algumas informações cristalográficas e microestruturais de uma amostra podem ser obtidas com a técnica de difração de raios X.

A cristalografia física mostra a relação direta entre as posições dos picos de difração e os parâmetros da cela unitária, que também está associado ao seu volume. Possíveis alterações no tamanho da cela unitária são indicadas por pequenas variações nas posições, que podem ser relacionadas a mudanças composicionais, como no caso de dopagens. As fases de uma amostra possuem suas próprias intensidades relativas dos picos

Figura 25 – Padrão de difração da fase FeNi.



Fonte: Cullity, 2001.

de difração. Dessa forma, difratogramas de diferentes fases apresentam diferenças significativas, mesmo que ambos pertençam ao mesmo grupo espacial e possuam parâmetros de rede próximos. Este fato é justificado pela dependência das intensidades às posições atômicas, ao número de planos que contribuem para uma mesma reflexão, à forma de espalhamento da radiação e aos fatores de Polarização e de Lorentz. Além disso, a possibilidade de orientação preferencial também deve ser considerada. [Cullity 2001].

As larguras dos picos oferecem informações importantes. Os picos estreitos com alta intensidade indicam a presença de estruturas cristalinas, já os materiais amorfos são representados por picos largos e de baixa intensidade. [Wuensch e Azároff 1968] Além disso, os valores da largura a meia altura (FWHM) fornecem informações relativas ao tamanho médio de cristalito e a microdeformação da rede. A equação de Scherrer é utilizada para a obtenção dos tamanhos médios de cristalito do material. Contudo, para a determinação simultânea do tamanho de cristalito e da microdeformação, é utilizada a equação de Williamson – Hall. [Cullity 2001] [Lemine 2009].

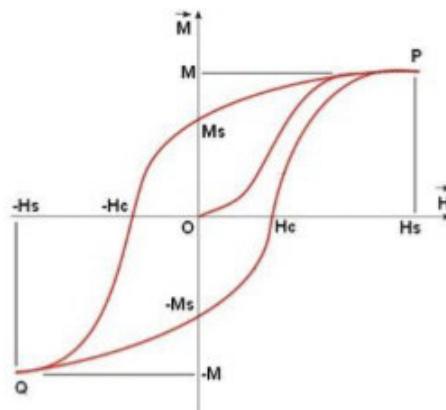
### 3.2.5 Magnetometria de Amostra Vibrante (VSM)

Algumas propriedades magnéticas importantes do material são obtidas por meio da técnica de Magnetometria de Amostra Vibrante. Dentre elas, a determinação da histerese magnética do material, os valores da magnetização de saturação, da magnetização remanente e do campo coercivo devem ser destacadas. Uma fonte fornece corrente elétrica para as bobinas de um eletroímã presente no magnetômetro, gerando um campo magnético na região onde a amostra está localizada. O campo magnético induzido, produzido devido à magnetização da amostra, é identificado por sensores. As informações obtidas por meio do campo induzido com a utilização de uma modelagem eletromagnética teórica, possibilita a obtenção do momento magnético da amostra para cada valor de campo aplicado.

Um dos modelos existentes que realizam esta análise é o magnetômetro de amostra vibrante. A amostra é fixada na extremidade de uma haste rígida, enquanto a extremidade oposta é presa à membrana de um alto-falante. O material é submetido a uma determinada frequência de vibração, que gera uma tensão alternada induzida nas bobinas de detecção com o mesmo valor para a frequência. A vibração da amostra produz campos AC que são detectados pelo equipamento, que converte os sinais e gera uma curva de histerese. As amostras podem ser resfriadas à temperaturas da ordem de 2 K porém, são geralmente realizadas à temperatura ambiente. [Sampaio 2000].

As curvas teóricas de histerese estão representadas na figura 26. O processo é iniciado na origem do gráfico, ponto O, onde a amostra ainda não foi submetida à ação de um campo magnético externo. Quando o campo é aplicado, ocorre o ordenamento dos domínios magnéticos do material. No início do processo, a orientação acontece com uma considerável dificuldade, contudo, à medida que a intensidade do campo aumenta, o alinhamento ocorre com maior facilidade. A magnetização de saturação ( $M_s$ ) é atingida, no ponto P, somente quando todos os domínios estão orientados paralelamente ao campo. Em seguida, pode ser observada uma redução do campo para um valor nulo a partir do ponto P, quando isso acontece, a amostra pode manter certa magnetização, denominada de magnetização remanente ( $M_r$ ), cujo valor demonstra a intensidade do fluxo magnético presente na amostra mesmo na ausência do campo magnético externo. A magnetização tenderá a atingir um valor nulo após a inversão do sentido de aplicação do campo, isso é caracterizado pelo valor de campo coercivo ( $-H_c$ ), que é definido como o campo necessário para levar o valor da magnetização presente na amostra a zero. Prosseguindo com a análise, a magnetização de saturação ( $-M_s$ ) é novamente observada, ponto Q, seguida da magnetização remanente ( $-M_r$ ), do campo coercivo ( $H_c$ ), voltando ao ponto P, onde o processo é finalizado. [Askeland e Phulé 2003].

Figura 26 – Curva teórica de histerese.



Fonte: Askeland, 2003.

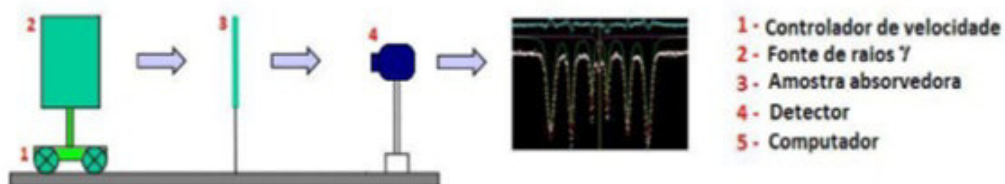


### 3.2.6 Espectroscopia Mössbauer

Essa técnica visa principalmente, a obtenção de informações precisas relativas às propriedades químicas e estruturais de certos materiais. Os núcleos atômicos estão sujeitos a transições entre níveis de energia, relacionados com a emissão ou absorção de raios  $\gamma$ . Esses níveis estão associados à ressonância fluorescente, oferecendo informações sobre o ambiente atômico local. O fenômeno de ressonância é impedido, sobretudo, devido ao recuo do núcleo durante a emissão ou absorção de raios  $\gamma$ . Entretanto, R. L. Mössbauer descobriu que a massa efetiva dos átomos é bem maior quando os mesmos estão dentro de uma matriz sólida. Quando a energia dos raios  $\gamma$  for suficientemente pequena, o recuo dos núcleos será muito pequeno, o que impede a transmissão na forma de fônons; assim, a energia de recuo será praticamente nula devido ao recuo total do sistema. Durante o processo pode ocorrer emissão ou absorção ressonante, que podem ser utilizados para detectar interações hiperfinas bastante pequenas entre os núcleos atômicos e seu ambiente. [De Lima 2015].

A figura 27 ilustra o funcionamento de um espectrômetro Mössbauer. O equipamento possui dois suportes, um que pode oscilar horizontalmente e outro que permanece fixo. O primeiro possui uma velocidade máxima ajustável, onde é colocada uma fonte radioativa. No suporte fixo é presa uma amostra contendo núcleos potencialmente absorvedores em seu estado fundamental. A fonte oscila de maneira longitudinal assim, a radiação  $\gamma$  transmitida pela amostra sofre alteração de energia devido ao efeito Doppler e segue para um detector. Dessa forma, o espectro Mössbauer é caracterizado por uma curva de contagem de radiação  $\gamma$  transmitida em função da velocidade da fonte. [De Lima 2015].

Figura 27 – Modelo esquematizado de um espectrômetro Mössbauer.



Fonte: de Lima, 2015.

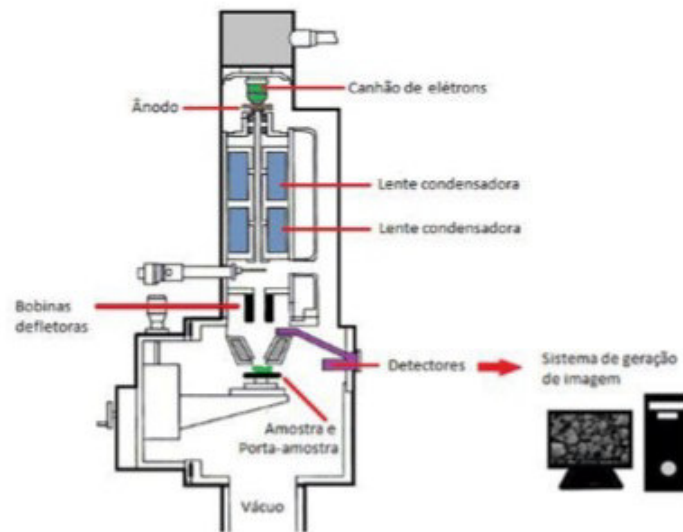
O espectro Mössbauer oferece informações significativas sobre o deslocamento isomérico, que está relacionado à probabilidade de interação entre os elétrons localizados nas camadas mais internas com o núcleo do átomo, estando também associado ao estado de valência dos elétrons. O desdobramento quadrupolar, resultado da interação do momento quadrupolar nuclear com o gradiente de campo elétrico na região do núcleo, também pode ser analisado. O mesmo está relacionado com a distribuição assimétrica de

cargas elétricas, que interagem com os gradientes de campo elétrico presentes na amostra. Além disso, a interação hiperfina magnética é obtida. Isso é resultado das interações do campo magnético na região nuclear, que quebram os estados de degenerescência nos níveis de energia dos estados nucleares e originam um desdobramento magnético proporcional ao campo magnético aplicado na região nuclear, permitindo a identificação da ordem estrutural magnética. [De Lima 2015].

### 3.2.7 Microscopia eletrônica de varredura (SEM-FEG)

A microscopia eletrônica de varredura (SEM) visa a obtenção de informações morfológicas e químicas das amostras. A técnica possibilita a análise da forma e dimensão dos grãos, além de fornecer informações relacionadas à porosidade ou densificação. Um microscópio eletrônico de varredura é composto por uma coluna eletro - óptica que gera e colima o feixe de elétrons, um sistema de vácuo e um sistema de sinal e geração de imagem. A representação esquematizada deste equipamento é ilustrada pela figura 28. [Maliska 2004]

Figura 28 – Esquematização de um microscópio eletrônico de varredura.



Fonte: Maliska, 2006.

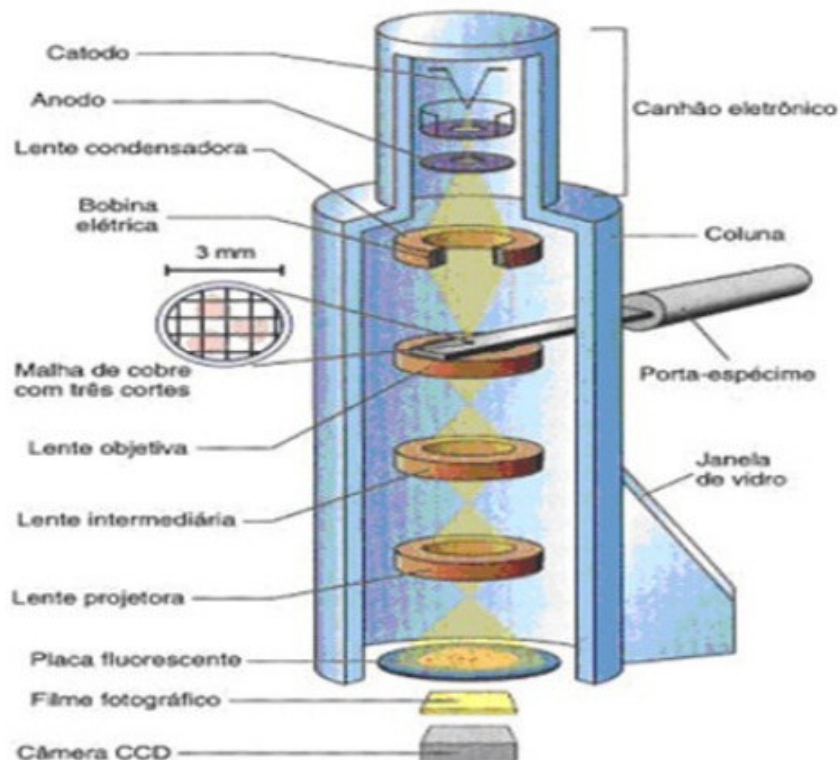
O cátodo de tungstênio aquecido origina um feixe de elétron de alta energia, que é acelerado na direção do ânodo. As lentes magnéticas condensadoras reduzem o feixe de elétron à aproximadamente 100 ângstrons durante o percurso até a amostra. Além disso, o feixe de elétron é capaz de mover-se sobre a amostra, isso ocorre devido ao sistema possuir uma corrente ajustável que pode ser aplicada a uma bobina de deflexão. No momento em que o feixe de elétrons atinge a amostra, interagem com os átomos do material e originam elétrons secundários, elétrons retroespalhados e raios X, que po-

dem ser utilizados para a formação de imagens e para a determinação de concentrações atômicas. Em alguns sistemas, a aplicação de um alto potencial gera o feixe que por sua vez origina um campo elétrico, as fontes FEG (*Field Emission Gun*) são responsáveis por esse efeito. Isso possibilita a formação de imagens de maior resolução, pois viabiliza a utilização de uma maior densidade de corrente por unidade de área. [Maliska 2004] [Dedavid, Gomes e Machado 2007].

### 3.2.8 *Microscopia eletrônica de Transmissão (TEM)*

Esta técnica utiliza elétrons para a formação de imagens com alta resolução. Um feixe de elétrons atravessa a amostra e, dependendo do material em análise, sofre diversos tipos de espalhamento. São formados dois tipos de imagens, as de campo claro e campo escuro. A primeira resulta de elétrons que sofreram pouco desvio, enquanto que a segunda é decorrente de elétrons difratados pelos planos cristalinos do material. O feixe de elétrons interage com o material, gerando raios X específicos, que fornecem informações estruturais sobre os elementos químicos presentes na amostra, permitindo a análise da morfologia do material. [Galleti 2003]. A figura 29 representa um modelo esquemático de um microscópio eletrônico de transmissão.

Figura 29 – Esquematização de um microscópio eletrônico de transmissão.



Fonte: Universidade Federal de Santa Maria.

### 3.3 O Método de Rietveld

Os padrões de difração de raios X são obtidos através do método de refinamento Rietveld. O método permite a determinação precisa dos parâmetros de rede, das posições atômicas e ângulos interatômicos, do volume da cela unitária, da ocorrência de orientação preferencial, e o cálculo de tamanho de cristalito e da microdeformação. Durante o refinamento, os parâmetros relacionados à estrutura cristalina e à função de perfil dos picos de difração são ajustados, o último permite a obtenção de informações microestruturais da amostra. O método pode ser resumido pela minimização da diferença entre a intensidade calculada ( $Y_{ci}$ ) e a intensidade observada ( $Y_{oi}$ ), pelo refinamento dos parâmetros da equação 3.4 abaixo. [Rietveld 1969] [Young 1993].

$$Y_{ci} = \phi_{rsi} \sum_{\phi} S_{\phi} \sum_h J_{h\phi} L_{ph\phi} |F_{h\phi}|^2 G_{h\phi i} a_{h\phi i} P_{h\phi} + Y_{bi} \quad (3.4)$$

Onde:

- a)  $\phi_{rsi}$  é a rugosidade superficial;
- b)  $S_{\phi}$  é o fator de escala;
- c)  $J_{h\phi}$  é a multiplicidade da reflexão;
- d)  $L_{ph\phi}$  é o fator de Lorentz e de Polarização;
- e)  $F_{h\phi}$  é o fator de estrutura;
- f)  $G_{h\phi i}$  é a função perfil;
- g)  $a_{h\phi i}$  é a função para corrigir a assimetria;
- h)  $P_{h\phi}$  é a função para corrigir a orientação preferencial;
- i)  $Y_{bi}$  é a intensidade da radiação de fundo.

A função Pseudo-Voigt, correspondente à convolução das funções de Gauss e de Lorentz, é geralmente utilizada para o refinamento do perfil dos picos de difração. Dessa forma, é possível a realização das análises isotrópicas e anisotrópicas de cristalito e para microdeformação. [Stephens 1999] Além disso, os valores de FWHM podem ser utilizados para a aplicação da equação de Williamson-Hall.

## 4 PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS

O objetivo deste capítulo é apresentar as etapas de cada processo experimental que contribuiu para o desenvolvimento do trabalho, desde os processos de síntese até os métodos de caracterização e análise do material obtido. Primeiramente, foi realizada uma análise por fluorescência de raios X do agente precursor, neste caso, a gelatina comestível. Posteriormente, é detalhada cada etapa do processo de síntese, seguido das técnicas de caracterização na ordem cronológica em que as mesmas foram realizadas.

### 4.1 Composição da gelatina de marca Sigma-Aldrich

O método sol-gel protéico utiliza um agente precursor, durante sua fase intermediária, para obtenção do material desejado. O processo de síntese da liga de FeNi utilizou as gelatinas Sigma-Aldrich tipo B, obtida da pele bovina, e Sigma-Aldrich hidrolisada. A escolha foi baseada na frequência de utilização dos reagentes dessa marca em sínteses químicas. A fluorescência de raios X foi realizada para estimar a pureza, e decidir sobre a utilização ou não deste tipo de gelatina.

### 4.2 Síntese das amostras

O método sol – protéico foi utilizado como rota sintética, objetivando 1 g de liga FeNi na proporção de 1:1 para cada amostra. No processo, 17,64 g de nitrato de ferro nonahidratado ( $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ ), e 12,69 g de nitrato de níquel hexahidratado ( $\text{Fe}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ), ambos da marca Sigma-Aldrich, foram dissolvidos em água destilada contendo 30,33 g da gelatina. A temperatura utilizada no processo foi na ordem de 80°C, em um agitador magnético, garantindo a dissolução total dos reagentes e a homogeneidade da solução. Após a polimerização, a solução foi levada à estufa, onde permaneceu por um período de 72 horas, à temperatura de 100°C para formação do xerogel. Depois de seco, o material obtido foi macerado até a obtenção de um pó bastante fino. Para a obtenção de uma liga homogênea, foi utilizado um forno com sistema rotativo acoplado. O material foi submetido a uma rampa de aquecimento de 10°C/min e a frequência de rotação utilizada foi de 18 RPM, valores fixados no processo de oxidação e redução do material. A calcinação ocorreu à 700°C durante 120 minutos para todas as séries. O processo de oxidação foi uma etapa necessária, uma vez que reduções diretas utilizando o hidrogênio podem apresentar algum risco, como combustão do material obtido. A partir das amostras no estado oxidado, o estudo das ligas foi dividido em cinco séries:

- Série S01: Os primeiros estudos com relação à formação da liga foram realizados nesta série de amostras. Após o processo de secagem na estufa, o material foi submetido a uma análise térmica, cuja finalidade foi de associar a variação de massa aos processos térmicos envolvidas na queima do xerogel. Em seguida, a oxidação foi realizada e a análise de redução à temperatura programada (TPR) foi utilizada, estimando a temperatura de redução do ferro e do níquel para o estado metálico. Esta medida contribuiu significativamente para a interpretação dos dados obtidos pela difração de raios x. A temperatura de redução utilizada foi de 500°C durante 60 minutos, com taxa de aquecimento de 10°C/min e fluxo de hidrogênio de 40 mL/min. A identificação das fases foi verificada por difração de raios X, e com a microscopia eletrônica de varredura foi realizado o estudo morfológico das amostras;
- Série S02: Esta série de amostras foi utilizada para o estudo da influência da temperatura de redução na formação das amostras. O tempo de redução foi de 60 minutos, com taxa de aquecimento de 10°C/min. O fluxo de hidrogênio foi fixado à 30 mL/min e as temperaturas utilizadas foram: 500, 600, 650 e 700°C. Em seguida, a amostra reduzida à 700°C foi escolhida para determinar a influência do sistema de rotação na síntese das amostras. Finalizando esta série, foi realizado o teste de estabilidade térmica por meio da difração de raios X, utilizando uma câmara de alta temperatura acoplada ao difratômetro. A difração de raios X possibilitou a identificação das fases cristalinas e microscopia eletrônica de varredura mostrou a estrutura morfológica do material;
- Série S03: Nesta série, a temperatura de redução foi fixada em 500°C durante 60 minutos, a taxa de aquecimento foi de 10°C/min e o fluxo de hidrogênio foi variado em 25, 30, 40 e 50 mL/min. O objetivo foi a determinação da influência do fluxo de redução a uma dada temperatura de redução. A difração de raios X possibilitou identificar as fases presentes, e a morfologia foi observada por microscopia eletrônica de varredura;
- Série S04: As amostras dessa série foram submetidas a uma temperatura de redução de 600°C durante 60 min, com taxa de aquecimento de 10°C/min, variando o fluxo de hidrogênio em 25, 30, 40 e 50 mL/min. Procurou-se determinar a influência do fluxo de redução a uma dada temperatura de redução. As fases cristalinas foram determinadas por difração de raios X, a morfologia observada por microscopia eletrônica de varredura. Além disso, foram realizadas espectroscopia Mössbauer e magnetometria de amostra vibrante para a determinação das propriedades magnéticas do material;

- Série S05: As amostras dessa série foram reduzidas à 700°C durante 60 min, com taxa de aquecimento de 10°C/min e o fluxo sendo variado em 25, 30, 40 e 50 mL/min. A influência do fluxo de redução a uma dada temperatura de redução foi novamente determinada. A formação das fases cristalinas foi verificada por difração de raios X, a morfologia observada por microscopia eletrônica de varredura, e as propriedades magnéticas foram obtidas por magnetometria de amostra vibrante.

### 4.3 Fluorescência de Raios X (FRX)

Os espectros da fluorescência de raios X foram utilizados para a determinação da composição química e percentual das gelatinas. O equipamento que realizou o procedimento foi o ZSXMini II, fabricado pela Rigaku e localizado na Universidade Federal do Ceará. O equipamento possui uma fonte de paládio (Pd) e capacidade de análise dos elementos do flúor ao urânio. A tensão utilizada foi de 40 kV e a corrente de 1,2 mA.

### 4.4 Análise térmica (TG-DTA)

Após o processo de secagem na estufa, uma amostra foi escolhida para a realização da análise térmica, o equipamento utilizado foi o DTA-60H da Shimadzu. As análises termogravimétricas e térmica diferencial foram realizadas simultaneamente no intervalo de 25 a 1000°C, em uma taxa de aquecimento de 10°C/min e um fluxo de ar sintético de 40 mL/min.

### 4.5 Redução à temperatura programada (TPR)

O efeito da temperatura no processo de redução após a oxidação de uma amostra foi realizada utilizando um TPR-H<sub>2</sub>, equipamento montado no Departamento de Química da Universidade Federal do Ceará. Um reator de quartzo foi utilizado no processo, o fluxo foi de 25 mL/min de uma mistura de 8% H<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>, a taxa de aquecimento de 10°C / min no intervalo térmico de 50 à 800°C. Ao decorrer da análise, foi utilizado um detector de condutividade térmica para registrar o consumo de hidrogênio.

### 4.6 Difração de raios X (XRD)

As análises de difração de raios X foram realizadas no Laboratório de Raios X da Universidade Federal do Ceará, o equipamento utilizado foi o difratômetro para amostras policristalinas XPert Pro MPD da Panalytical. A identificação das fases foi realizado por meio do programa X'Pert HighScore (Panalytical BV, 2006) e o banco de dados JCPDS-ICDD versão 2003. As análises foram realizadas com varredura angular de

10 a  $100^\circ$ , passo de  $0,013^\circ$ , tempo de análise de 2 horas. O sistema possui a seguinte configuração: tubo de cobre, filtro de níquel, fenda Soller de  $2,3^\circ$  ( $0,04$  rad), fenda divergente de  $0,5^\circ$ , máscara de 15 mm, amostra, fenda receptora aberta para utilização de  $3,347^\circ$ , monocromador de grafite e detector PSD.

As amostras da série S03 são ilustradas na figura 30 após o processo de redução, preparadas para a análise da difração de raios X.

Figura 30 – Amostras da série S03.



Fonte: Autor.

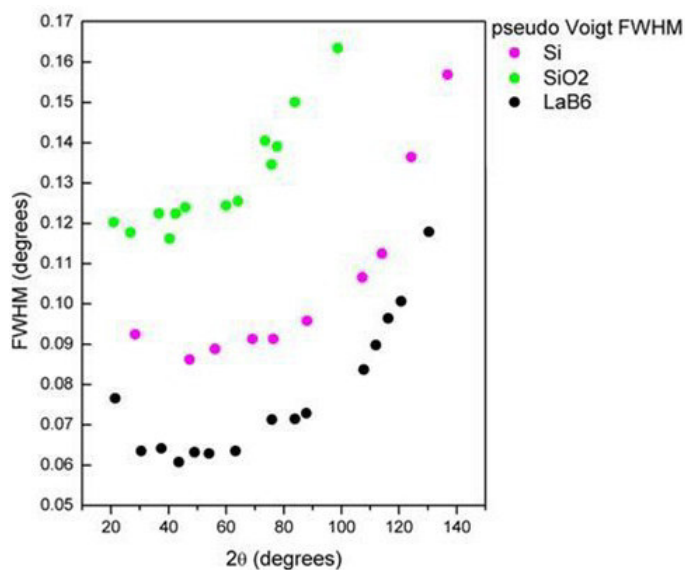
Os refinamentos com as medidas de difração de raios X foram realizados através do programa GSAS e a interface do EXPGUI. [Toby 2001]. [Larson e Von Dreele 1994].

#### 4.6.1 *Comparação entre os padrões instrumentais*

Os valores das larguras a meia altura (FWHM) ao arranjo experimental deve ser considerado, caso contrário, a análise de microestrutura de uma amostra por meio da difração de raios X apresentaria erros significativos. [Meneses 2007]). Para isso, é necessária a utilização de padrões certificados pelo *National Institute of Standards and Technology* (NIST), cujas características principais são a presença de cristalitos relativamente grandes e de baixa microdeformação. A figura 31 ilustra uma comparação entre as larguras a meia altura dos padrões de Si,  $\text{SiO}_2$  e  $\text{LaB}_6$ , calculados através de uma função Pseudo-Voigt. Observando o resultado exibido pela figura 31, o hexabuoreto de lantânio ( $\text{LaB}_6$ ) foi escolhido como padrão para a avaliação instrumental, pois o mesmo apresentou o menor valor para a largura a meia altura entre os três possíveis padrões analisados.



Figura 31 – Valores das larguras a meia altura para os padrões de Si, SiO<sub>2</sub> e LaB<sub>6</sub>.



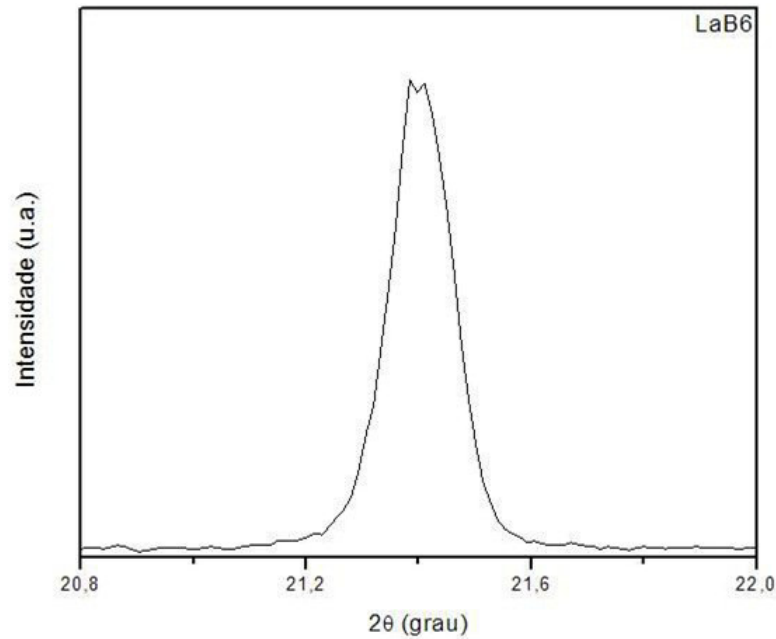
Fonte: Marcus Aurélio Ribeiro Miranda.

#### 4.6.2 Refinamento do padrão instrumental LaB<sub>6</sub>

É necessário bastante cuidado na preparação do LaB<sub>6</sub> para a análise por difração de raios X. Eventuais erros podem causar irregularidades na superfície, indicadas pela formação de ombros à esquerda dos picos de difração, isso contribui para os valores das larguras de pico, oferecendo valores errôneos para FWHM. Para evitar a formação desses ombros, o excesso de material utilizado deve ser retirado e a utilização do álcool isopropílico é indicada, pois auxilia na distribuição do material sobre todo o porta amostra. A figura 32 exibe o primeiro pico de difração do LaB<sub>6</sub>, com ausência dos ombros comentados anteriormente, caracterizando uma superfície homogênea e confirmando o bom preparo do padrão para análise.

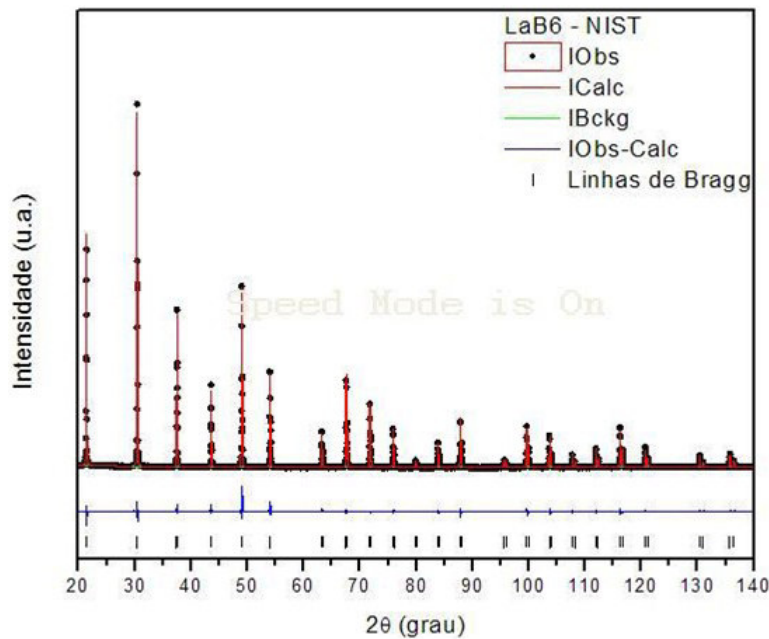
O refinamento Rietveld para a fase LaB<sub>6</sub> realizada com o programa GSAS e a interface do EXPGUI, está ilustrado na figura 33. Para obtenção do difratograma foi realizada uma varredura angular de 18 a 140°, passo de 0,013° e tempo de análise de quatro horas. Os pontos pretos representados no gráfico são referentes aos dados experimentais, a linha em vermelho indica os dados calculados, em verde é a linha de background, em azul o resíduo. As linhas verticais pretas representam as linhas de Bragg da fase refinada.

Figura 32 – Pico de difração do LaB<sub>6</sub> evidenciando a presença de uma superfície regular.



Fonte: Cássio Morilla dos Santos e Marcus Aurélio Ribeiro Miranda..

Figura 33 – Refinamento Rietveld do padrão instrumental LaB<sub>6</sub>



Fonte: Laboratório de Raios X -UFC.

Essa amostra é um padrão instrumental, portanto, foram refinados os parâmetros de cela unitária, o deslocamento da amostra, as posições atômicas, a polarização e os parâmetros de deslocamento. A função número 4 do GSAS, neste caso foram refinados apenas os parâmetros de perfil U, V, W e X. O modelo utilizado apresentou o tamanho de cristalito somente com a contribuição de Lorentz, dessa forma, o parâmetro P foi mantido com valor nulo. Os valores obtidos para os indicadores estáticos foram  $wRp = 9,66\%$ ,

$\chi^2 = 1,87$  e  $RF2 = 4,91\%$ . As equações 4.1 e 4.2 representam, respectivamente, as contribuições de Gauss ( $\Gamma_G$ ) e de Lorentz ( $\Gamma_L$ ) para a função perfil. [Larson e Von Dreele 1994]

$$\Gamma_G^2 = (0,01232) \cdot tg^2(\theta) + (0,01839) \cdot tg(\theta) + (0,01225) \quad (4.1)$$

$$\Gamma_L = (0,03401) \cdot cos(\theta) \quad (4.2)$$

Os valores desses parâmetros foram salvos em um arquivo instrumental, com a finalidade de serem utilizados nos refinamentos das amostras sintetizadas, e para o cálculo correto da microestrutura.

#### **4.7 Microscopia eletrônica de varredura (SEM-FEG) e Microscopia eletrônica de transmissão(TEM).**

A Universidade Estadual Paulista Julio de Mesquita Filho (UNESP) contribui para este trabalho com as análises de microscopia eletrônica, realizadas no campi de Bauru e Araraquara, sendo algumas medidas realizadas na Central Analítica da Universidade Federal do Ceará. Em Bauru, as medidas foram realizadas no microscópio eletrônico Carls Zeiss modelo EVO LS15, com resolução teórica de 3 nm. O canhão de Inca da Oxford foi utilizado para a medida de EDX. As medidas de maior resolução foram obtidas na unidade de Araraquara, com o microscópio eletrônico JOEL, modelo 7500 F, com resolução teórica de 1 nm. Além disso, o microscópio eletrônico Quanta FEG450, localizado na Central Analítica da Universidade Federal do Ceará, foi utilizado como complemento para as análises de microscopia, este equipamento possui resolução teórica de 1 nm. As medidas de TEM foram realizadas no Laboratório Nacional de Nanotecnologia (LNNano/CNPEM).

#### **4.8 Espectroscopia Mössbauer**

Os espectros Mössbauer foram obtidos, utilizando o espectômetro montado no Departamento de Engenharia de Materiais da Universidade Federal do Ceará. A temperatura ambiente foi utilizada durante a realização das análises, em um modo constante de aceleração, utilizando um fonte de  $^{57}\text{Co}$  (Rh). Os softwares Normos e PCMoss foram utilizados para o tratamento dos dados obtidos, com rotinas que utilizam a deconvolução e o método matemático de mínimos quadrados. Todos os valores de deslocamento isomérico são relativos aos obtidos para o  $\alpha$ -Fe.

#### 4.9 Magnetometria de amostra vibrante (VSM)

As curvas de histerese foram obtidas no magnetômetro localizado no Departamento de Física da Universidade Estadual do Rio Grande de Norte. As medidas foram realizadas em temperatura ambiente, com a aplicação de um campo externo na faixa de -12 a 12kOe.

## 5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Neste capítulo serão apresentados os resultados referentes à liga metálica FeNi, cuja síntese foi discutida anteriormente. Cada sessão traz as discussões relativas a cada série de amostras realizadas, bem como as medidas de caracterização feitas em cada amostra da respectiva série. Além disso, os resultados obtidos, sempre que necessário, são comparados aos demais métodos de síntese de FeNi descritos no capítulo 2.

### 5.1 Composições das gelatinas das marcas GELITA e Sigma–Aldrich

A análise de fluorescência de raios X, realizadas nos quatro tipos de gelatinas disponíveis durante o trabalho de síntese, é mostrada nas tabelas 1 e 2. As gelatinas hidrolisada e não hidrolisada não apresentaram diferenças significativas para uma comparação entre ambas. Os elementos detectados são de impurezas, visto que a FRX não detecta elementos leves.

Tabela 1 – Composições das gelatinas da marca Gelita por fluorescência de raios X.

Gelita Alimentícia		Gelita colágeno hidrolisada	
Elemento químico	Massa(%)	Elemento químico	Massa(%)
Enxofre (S)	35,32	Enxofre (S)	45,63
Cálcio (Ca)	32,23	Cálcio (Ca)	30,14
Cloro (Cl)	19,56	Cloro (Cl)	17,36
Potássio (K)	12,89	Silício(Si)	6,87

Fonte: Laboratório de raios X - UFC.

As gelatinas hidrolisadas e não hidrolisadas da marca Sigma – Aldrich apresentaram mais elementos químicos em sua composição. Porém, as duas marcas apresentaram impurezas como enxofre, cálcio, cloro, potássio e silício. Devido à maior quantidade de impurezas, a gelatina da marca Gelita alimentícia foi utilizada como precursor polimérico para o desenvolvimento do método Sol – Gel protéico. Comparativamente, as gelatinas hidrolisada e não hidrolisada apresentaram diferenças desprezíveis nos resultados obtidos. Dessa forma, este parâmetro não foi utilizado como variável experimental na obtenção das ligas de FeNi.

Tabela 2 – Composições das gelatinas da marca Sigma–Aldrich por fluorescência de raios X.

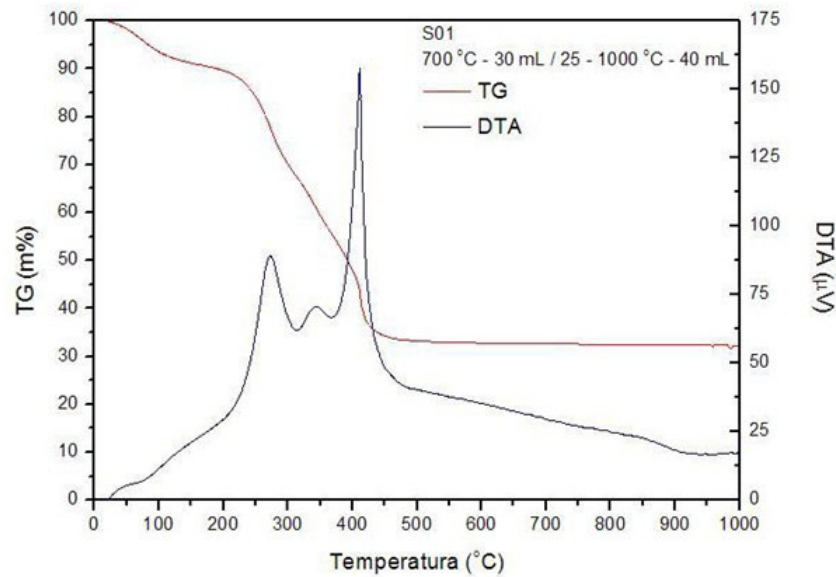
Sigma-Aldrich tipo B		Sigma-Aldrich hidrolisada	
Elemento químico	Massa(%)	Elemento químico	Massa(%)
Enxofre (S)	51,83	Enxofre (S)	40,84
Cloro (Cl)	30,69	Molibdênio (Mo)	16,29
Cálcio (Ca)	9,52	Cálcio(Ca)	14,70
Silício (Si)	4,18	Potássio(K)	7,33
Fósforo (P)	2,21	Cloro (Cl)	6,87
Alumínio (Al)	1,57	Prata (Ag)	5,95
		Ítrio (Y)	1,84
		Silício (Si)	1,30
		Urânio (U)	1,15
		Tório (Th)	1,01
		Rubídio (Rb)	0,64
		Tecnécio (Tc)	0,61
		Nióbio (Nb)	0,56
		Estrôncio (Sr)	0,53
		Zircônio (Zr)	0,38

Fonte: Laboratório de raios X - UFC.

## 5.2 Ligas de FeNi da série S01

A figura 34 ilustra a análise térmica (TG-DTA), realizada no xerogel, no intervalo térmico entre 25 e 1000°C, utilizando uma taxa de aquecimento de 10°C/min, 6 mg de amostra e fluxo de ar sintético de 40 mL/min. Analisando a curva TG, dois eventos principais relacionados à perda de massa são observados. Primeiramente entre 25 e 150°C, a perda de massa foi em torno de 8,1%. A análise do DTA indica que esse evento é de natureza endotérmica, proveniente do processo de dessorção de água. Posteriormente, entre 155 e 505°C pode ser observado o segundo evento, com perda de massa de 56,1% que é atribuído à queima de proteína, decomposição de nitratos, degradação de compostos orgânicos como processo oxidativo, e combustão seguida de volatilização de monóxidos e dióxido de carbono. Esses processos, caracterizados através da análise da curva de DTA, são exotérmicos. A massa do material não variou significativamente para temperaturas maiores que 505°C, permanecendo com 35,8% de sua massa inicial. [Braga 2015].

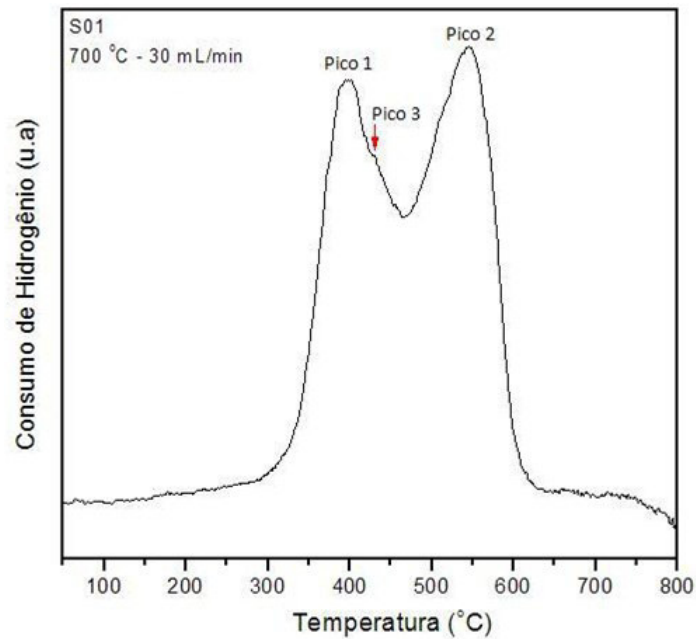
Figura 34 – Análise Térmica: termogravimétrica (TG) e térmica diferencial (DTA) no xerogel.



Fonte: Autor.

A figura 35 mostra o processo de redução do ferro e do níquel em uma amostra oxidada, onde a redução à temperatura programada (TPR) foi realizada de 50 a 800°C, sob uma mistura gasosa de 8% de  $H_2/N_2$ , com taxa de aquecimento de 10°C/min. O processo de redução é iniciado à 260°C, sendo finalizado próximo a 650°C, onde a amostra se encontra totalmente reduzida. Dois picos de redução são bem evidentes neste intervalo, com máximo em 400 e 545°C, o terceiro pico, menos evidente que os demais, está localizado próximo a 430°C. O primeiro pico (400,2°C) indica a redução do ferro com valência +3 na ferrita de níquel ( $NiFe_2O_4$  com deficiência em ferro), para o ferro no estado de oxidação +2. O segundo pico (545,4°C) é atribuído à redução do ferro para o estado metálico. O terceiro pico (430°C), é referente à redução do níquel com valência +2 no óxido de níquel (NiO) para o estado metálico. [Braga 2015]. A análise do TPR indica as possíveis temperaturas nas quais a liga pura de FeNi pode ser obtida após sofrer o processo de redução. A princípio, a liga metálica deverá ser obtida em temperaturas próximas de 650°C. Contudo, esse resultado é fortemente dependente do fluxo de hidrogênio utilizado na síntese.

Figura 35 – Análise de redução à temperatura programada na amostra oxidada.



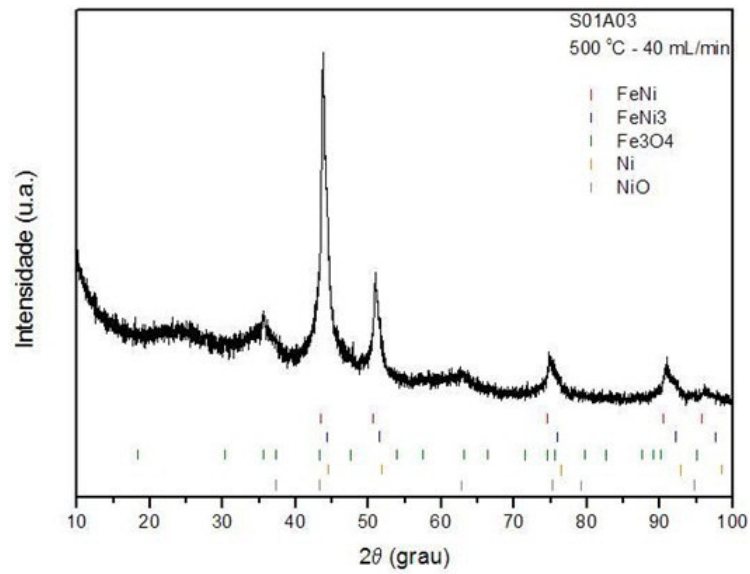
Fonte: Autor.

O difratograma da amostra S01A03 é ilustrado na figura 36. O material foi reduzido sob temperatura de 500°C em atmosfera de hidrogênio com fluxo de 40 mL/min. Nessas condições de síntese, a redução não foi completa. Dois picos, localizados em 35,6 e 62,9 graus, indicam que o ferro não foi totalmente reduzido, parte dele permanecendo na forma de  $Fe_3O_4$ . Além disso, o níquel também não foi totalmente reduzido, apresentando a fase óxida (NiO) indicada pelo difratograma.

Nessa amostra foi observada a formação da liga FeNi desordenada denominada taenite (JCPDS 47-1417), de simetria cúbica e grupo espacial  $Fm\bar{3}m$ . Na figura 37, que mostra a região ampliada do difratograma deste material entre 40 e 56 graus, pode ser observado um ombro à direita da fase FeNi, que é atribuído à fase  $FeNi_3$ . As fases NiO e uma pequena fração de níquel metálico também são observadas (JCPDS 04-0850). Isso sugere que o fluxo de hidrogênio foi interrompido somente após o término do processo de redução, dificultando a oxidação de uma pequena fração desse elemento.

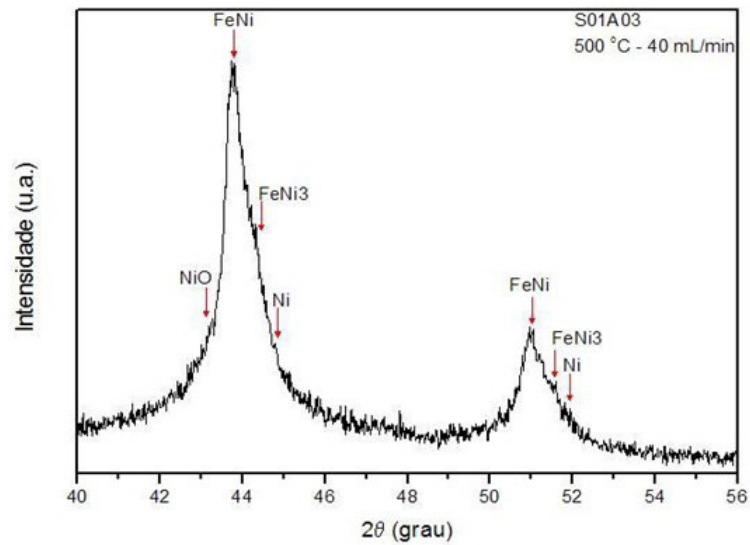


Figura 36 – Difratoograma da amostra S01A03.



Fonte: Autor.

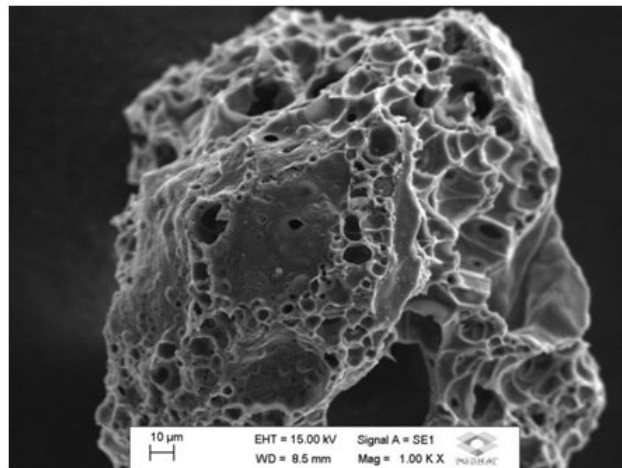
Figura 37 – Região ampliada do difratograma da amostra S01A03.



Fonte: Autor.

A figura 38 ilustra a morfologia da amostra S01A03 obtida através da técnica de microscopia eletrônica de varredura, com aproximação de 1000 vezes. A presença de grãos menores e bem agregados é observada na micrografia. A análise de EDX realizada na região analisada possui razão  $\text{Fe}/\text{Ni} = 1,08$ , indicando relativa homogeneidade.

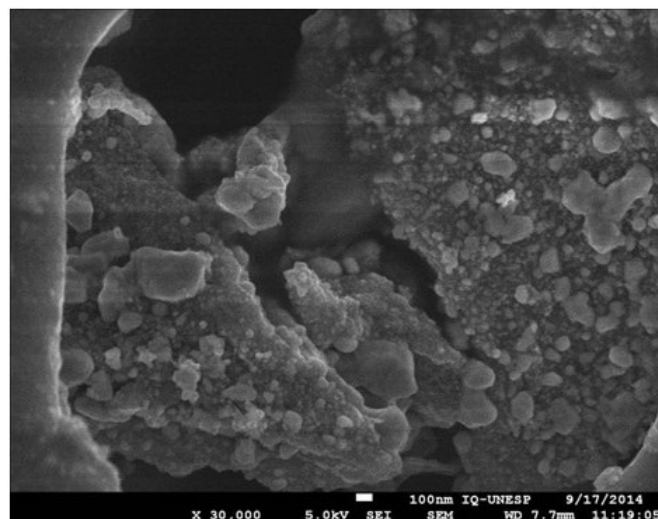
Figura 38 – Microscopia eletrônica de varredura da amostra S01A03 – 1000X.



Fonte: Autor.

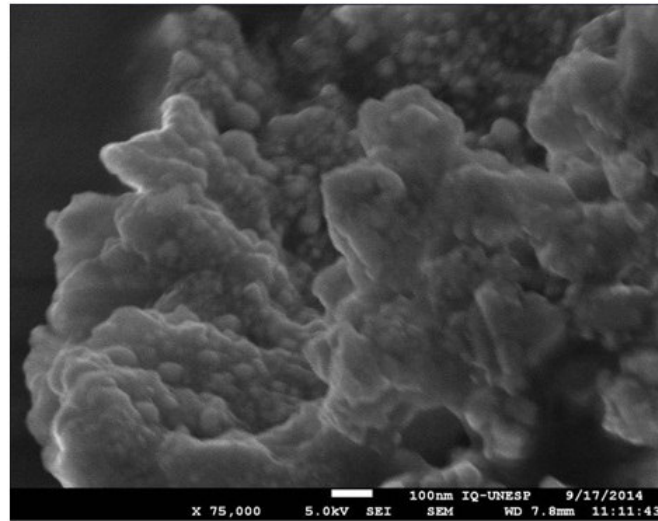
A amostra foi submetida a outras duas análises por MEV, com aproximações de 30000 e 75000 vezes, ilustradas pelas figuras 39 e 40 respectivamente. A morfologia dos grãos não é bem definida, sendo aproximadamente esféricos, os mesmo estão bem aglomerados e os tamanhos de grão obtidos pela análise do MEV estão na ordem de 25 a 50 nm. A análise química elementar foi realizada em duas regiões distintas do material, fornecendo razões  $Fe/Ni = 0,95$  e  $Fe/Ni = 1,00$ . A técnica de EDX é semi-quantitativa, porém, ela indicou que o metais estão bem distribuídos pela amostra, resultado esperado devido à rota sintética utilizada.

Figura 39 – Microscopia eletrônica de varredura da amostra S01A03 – 30000X.



Fonte: Autor.

Figura 40 – Microscopia eletrônica de varredura da amostra S01A03 – 75000 X.

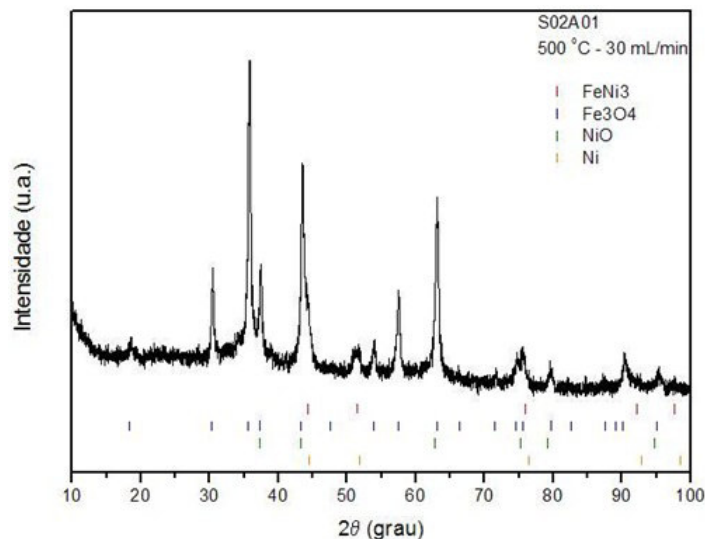


Fonte: Autor.

### 5.3 Ligas de FeNi da série S02

A avaliação da influência da temperatura no processo de redução e formação da liga foi realizada nesta série de amostras, nas quais o fluxo de hidrogênio permaneceu constante, em 30 mL/min. A figura 41 mostra o difratograma da amostra S02A01, reduzida em 500°C. É possível observar a formação da liga FeNi<sub>3</sub>, indicando que a redução completa do material não foi atingida.

Figura 41 – Difratograma da amostra S02A01.

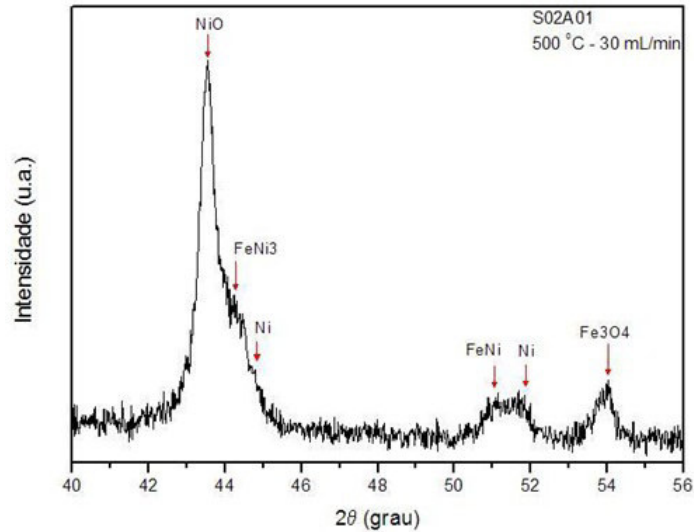


Fonte: Autor.

O pico mais intenso, em 35,95 graus, é atribuído a fase Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> e os picos localizados em 37,49, 43,47 e 63,11 graus são característicos da fase NiO em grande concentração. O pico referente ao óxido de níquel está muito próximo ao pico de maior intensidade da

liga de FeNi, isso dificulta na detecção da formação da liga FeNi. Contudo, é possível que a liga tenha sido formado, porém, em pequena quantidade. Além disso, o níquel metálico também foi observado, como ilustra a figura 42.

Figura 42 – Região ampliada do difratograma da amostra S02A01.

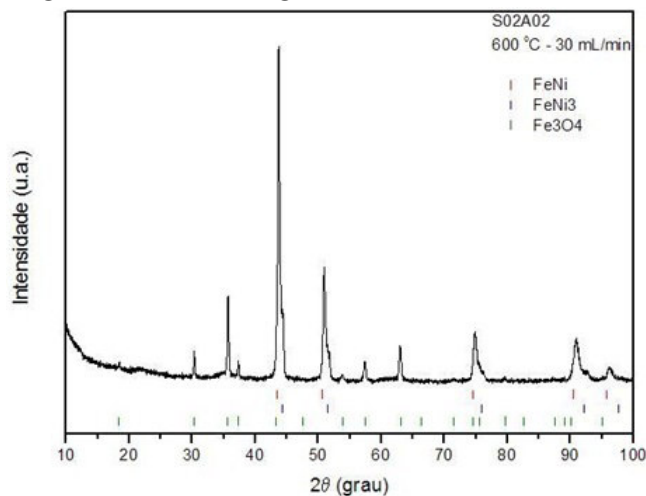


Fonte: Autor.

A temperatura de redução foi aumentada para 600°C, obtendo a amostra S02A02. É possível notar uma significativa redução na concentração das fases de óxidos, justificando o aparecimento dos principais picos da liga FeNi, como indica a figura 43. Contudo, a redução completa do material também não foi observada.

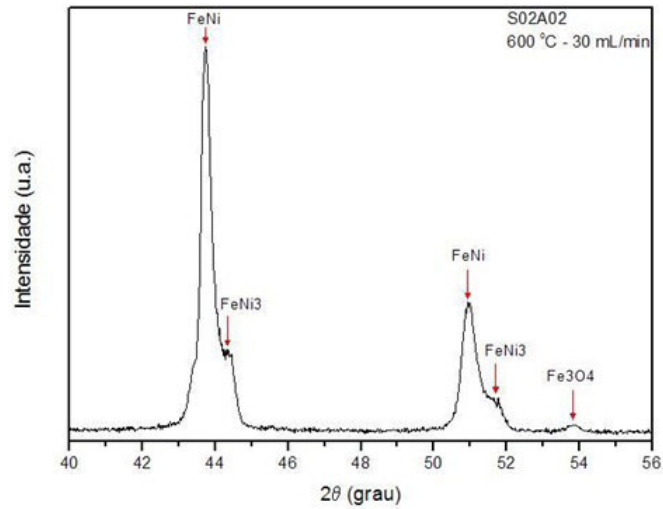
Comparativamente à amostra reduzida a 500°C, a fase de  $FeNi_3$  também apresentou uma significativa redução de sua concentração, como ilustra a figura 44. A fase óxido de níquel (NiO) não foi detectada.

Figura 43 – Difratograma da amostra S02A02.



Fonte: Autor.

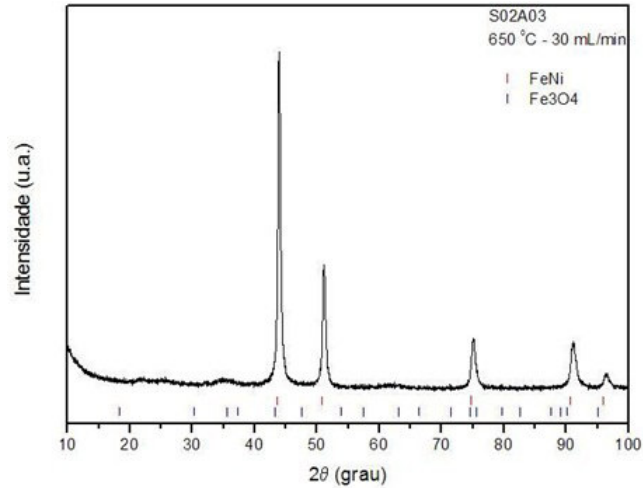
Figura 44 – Região ampliada do difratograma da amostra S02A02.



Fonte: Autor.

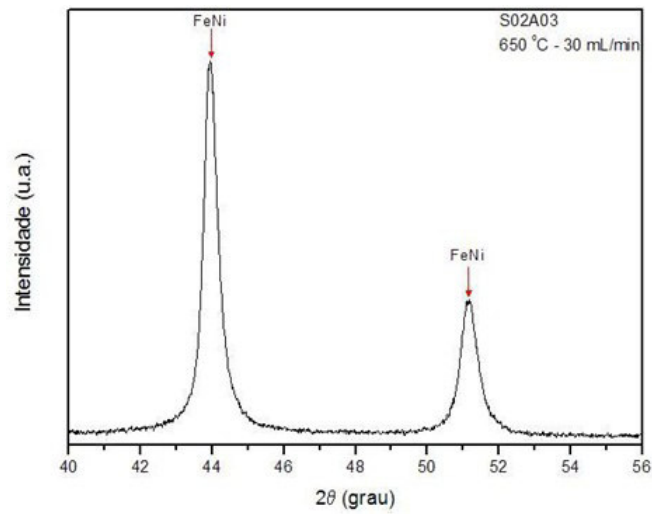
A utilização de temperaturas maiores apresentou uma evolução na formação da liga. As figuras 45 e 46, referentes ao difratograma da amostra S02A03, reduzida em 650°C, comprovam que fase da liga pura de FeNi quase foi obtida, com uma pequena concentração de óxido de ferro ainda presente.

Figura 45 – Difratograma da amostra S02A03.



Fonte: Autor.

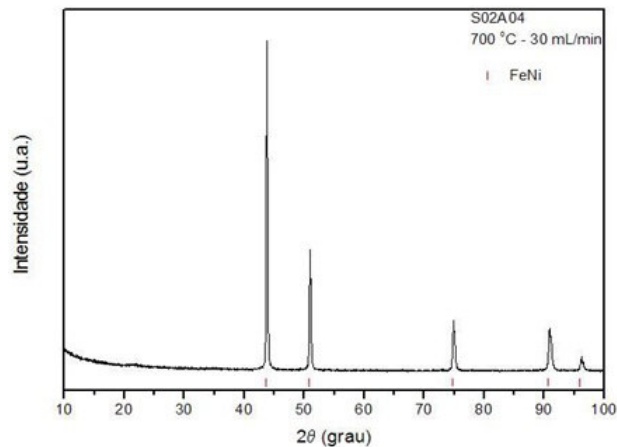
Figura 46 – Região ampliada do difratograma da amostra S02A03.



Fonte: Autor.

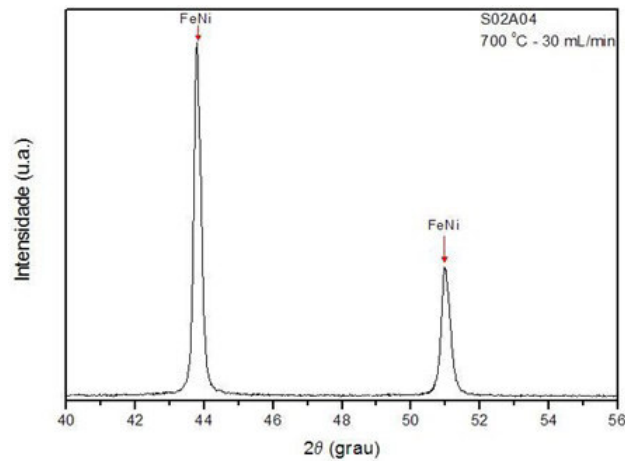
A liga pura de FeNi denominada de taenite foi finalmente obtida para a amostra S02A04, em um temperatura de redução de 700°C e com fluxo de 30 mL/min em atmosfera de hidrogênio. O difratograma dessa amostra, observado nas figuras 47 e 48, mostra os picos característicos da fase pura do material. Dessa forma, com o estudo desta série de amostras é possível observar a importância da temperatura de redução na formação da liga pura de FeNi.

Figura 47 – Difratograma da amostra S02A04.



Fonte: Autor.

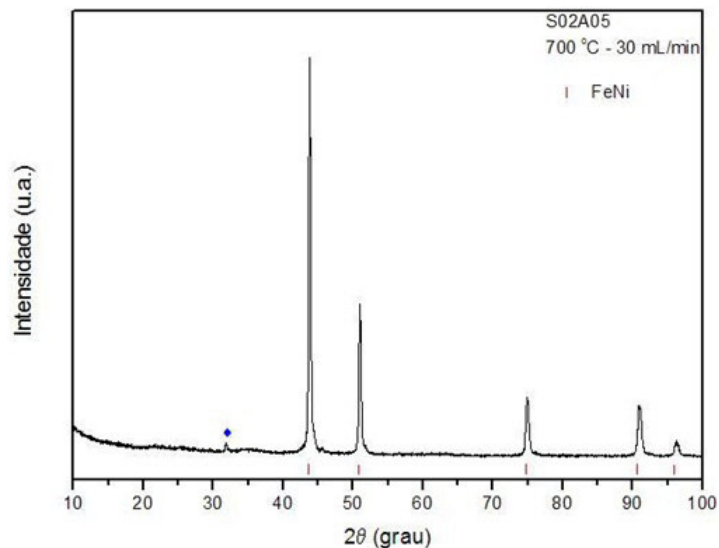
Figura 48 – Região ampliada do difratograma da amostra S02A04.



Fonte: Autor.

Ainda nesta série de amostras, foi realizado o estudo do efeito da rotação na formação da liga de FeNi. A amostra foi feita nas mesmas condições de síntese da S02A04, porém com o sistema de rotação do forno desligado. [Carvalho 2011]. Para outras ligas metálicas, como na síntese de FeCo, o efeito de rotação apresentou grande influência na formação homogênea da liga metálica. (Braga, 2015). A figura 49 ilustra o difratograma da amostra S02A05, sintetizada sem o sistema de rotação. A liga pura foi obtida, porém, outra fase, representada por um ponto azul, foi detectada em baixa concentração. Contudo, não foi possível identificar essa fase através das fichas JCPDS-ICDD 2003.

Figura 49 – Difratograma da amostra S02A05.

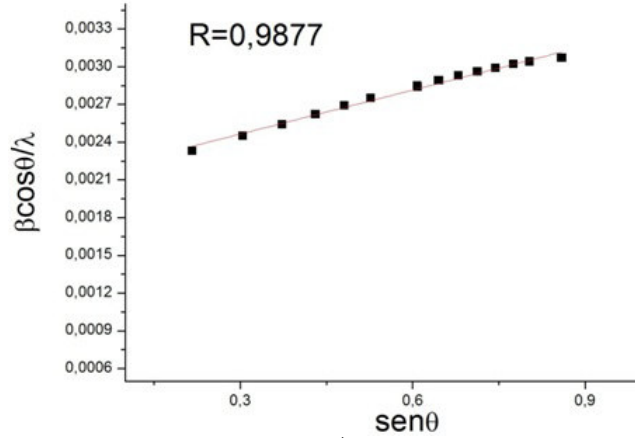


Fonte: Autor.

Além disso, os valores para a microdeformação das amostras obtidas com e sem o sistema de rotação apresentaram diferenças significativas. As figuras 50 e 51 apresentam as curvas de Williamson – Hall para as amostras S02A04 e S02A05, respectivamente.

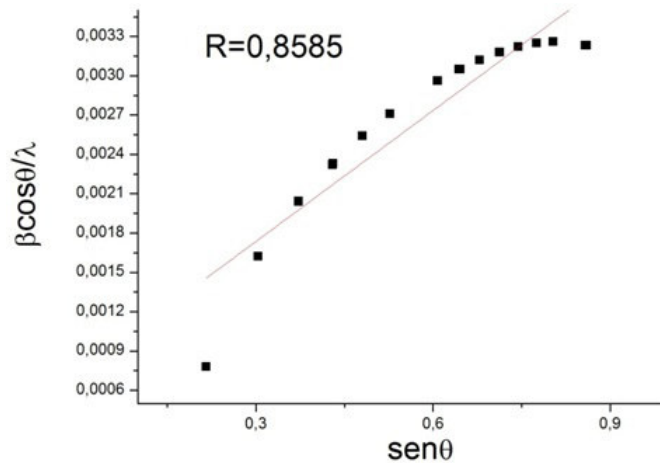
A partir da inclinação da reta foram determinados os respectivos valores de microdeformação, sendo 0,000585 para amostra sintetizada com sistema de rotação e 0,001665 para aquela cujo sistema rotativo permaneceu desligado durante a síntese.

Figura 50 – Curvas de Williamson – Hall para a amostra S02A04.



Fonte: Autor.

Figura 51 – Curvas de Williamson – Hall para a amostra S02A05.

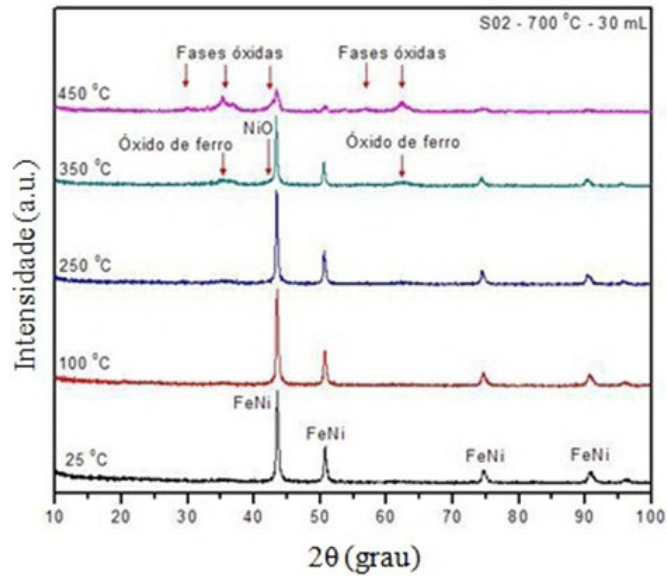


Fonte: Autor.

A estabilidade térmica também foi avaliada na série S02, com a utilização de uma câmara de alta temperatura acoplada ao difratômetro. O estudo foi realizado em uma amostra obtida sob condições idênticas àsquelas utilizadas na amostra S04A04. Os difratogramas obtidos em cada uma das temperaturas de análise são observados na figura 52.



Figura 52 – Análise de estabilidade térmica.



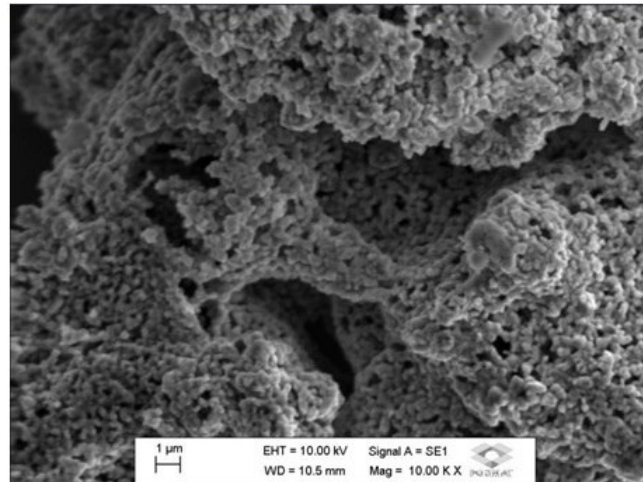
Fonte: Autor.

No intervalo térmico entre 25°C e 250°C a liga permaneceu estável. Contudo, a partir de 350°C é possível notar a formação de outras fases, como os óxidos de ferro e de níquel. Finalizando em 450°C, percebe-se um grande aumento nas concentrações desses óxidos.

A figura 53 mostra a morfologia da amostra S02A04. A microscopia eletrônica de varredura utilizou uma aproximação de 10000 vezes, a análise indica a presença de grãos aproximadamente esféricos e de dispersão de tamanho relativamente homogêneo. Foi realizada a medida de EDX em uma região específica do material, fornecendo uma razão Fe/Ni = 0,99. Isso sugere que os metais estão distribuídos de forma homogênea. O método Sol-Gel protéico apresentou ligas metálicas com maior homogeneidade do que outros métodos já relatados no capítulo 2, como a evaporação gasosa, desenvolvido por [Qin 1999] e moagem mecânica, realizado por [Guittoum 2008].

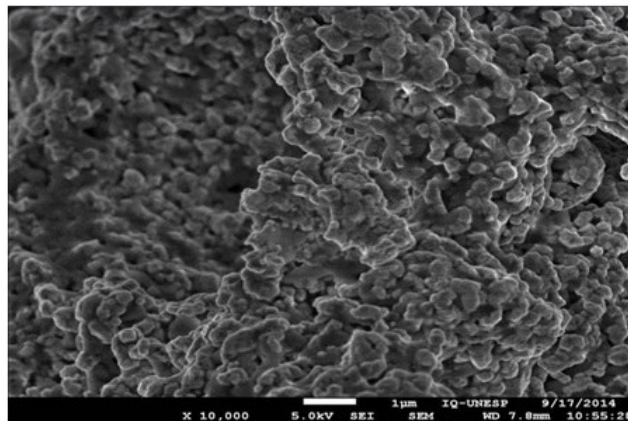
As figuras 54 e 55 ilustram as análises morfológicas da liga realizada por outro equipamento, com ampliações de 10000 e 45000 vezes, respectivamente. Pode ser observada uma maior aglomeração entre os grãos, com distribuição de tamanho de grão variando de 100 a 300 nm. A análise química elementar forneceu razões de Fe/Ni = 1,74 e Fe/Ni = 0,98 para duas regiões pontuais da amostra. Isso pode ser atribuído à presença de domínios cristalinos possuindo diferentes concentrações de ferro e níquel na composição da liga.

Figura 53 – Microscopia eletrônica de varredura da amostra S02A04 – 10000X.



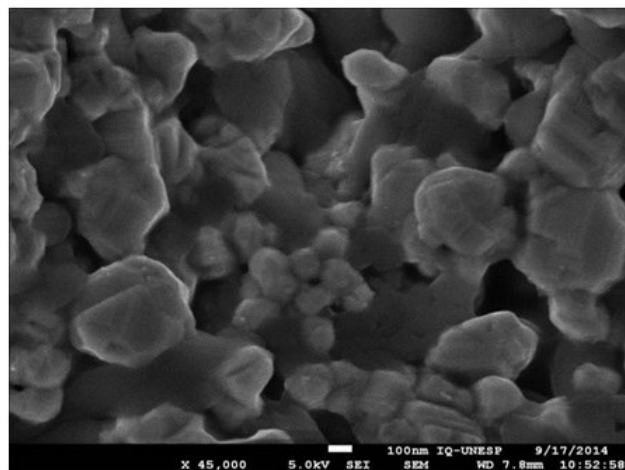
Fonte: Autor.

Figura 54 – Microscopia eletrônica de varredura da amostra S02A04 – 10000X.



Fonte: Autor.

Figura 55 – Microscopia eletrônica de varredura da amostra S02A04 – 45000X.

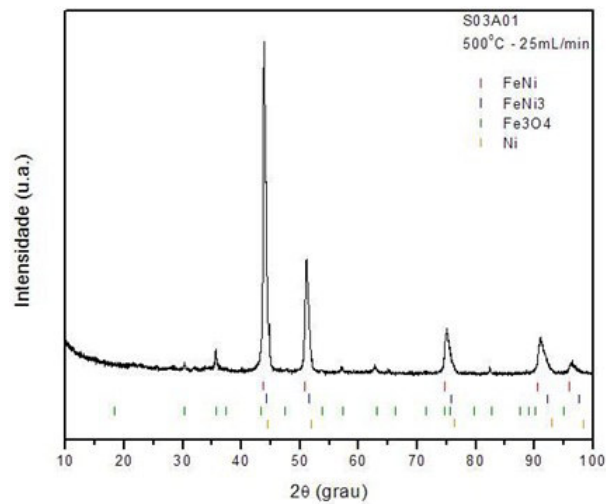


Fonte: Autor.

#### 5.4 Ligas de FeNi da série S03

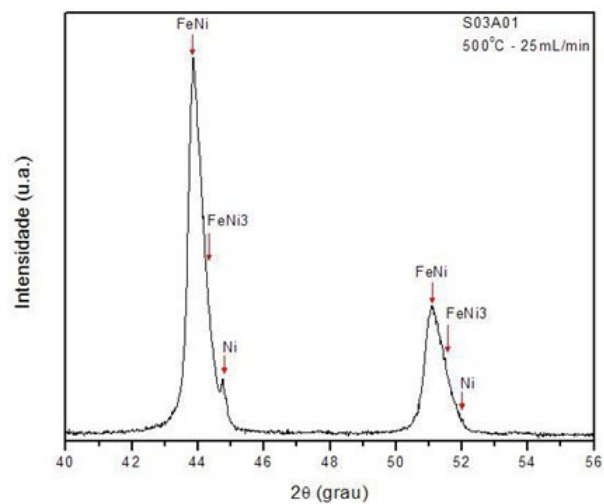
A partir desta série de amostras, a temperatura de redução foi fixada e o efeito do fluxo de hidrogênio foi estudado, verificando, portanto, o efeito do fluxo na formação da liga metálica de FeNi. A primeira desta série de amostras manteve a temperatura de redução fixada em 500°C. Nas figuras 56 e 57, estão os difratogramas relativos à amostra S03A01, na qual o fluxo utilizado foi de 25 mL/min. O material não foi totalmente reduzido, já que foram identificados picos da fase da liga taenite (FeNi) e awaruite ( $FeNi_3$ ), bem como a presença dos óxidos de ferro e níquel metálico.

Figura 56 – Difratograma da amostra S03A01.



Fonte: Autor.

Figura 57 – Região ampliada do difratograma da amostra S03A01.

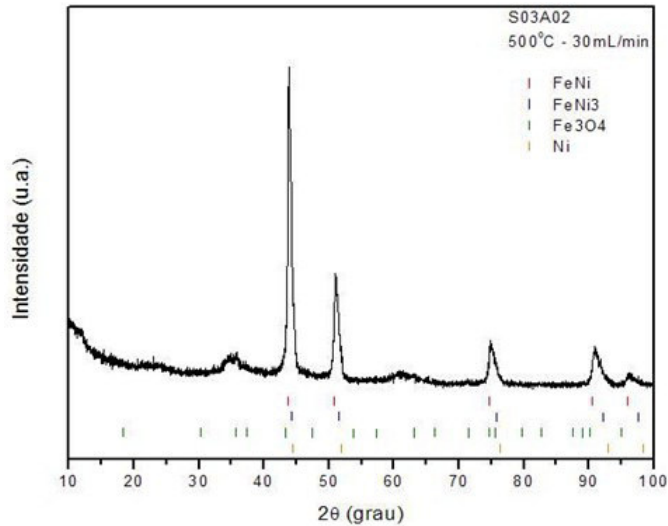


Fonte: Autor.

A redução completa deste material também não aconteceu para a amostra S03A02, cujo fluxo de hidrogênio utilizado foi de 30 mL/min. O difratograma ilustrado na figura 58, apresentou as mesmas fases identificadas na amostra anterior. Analisando

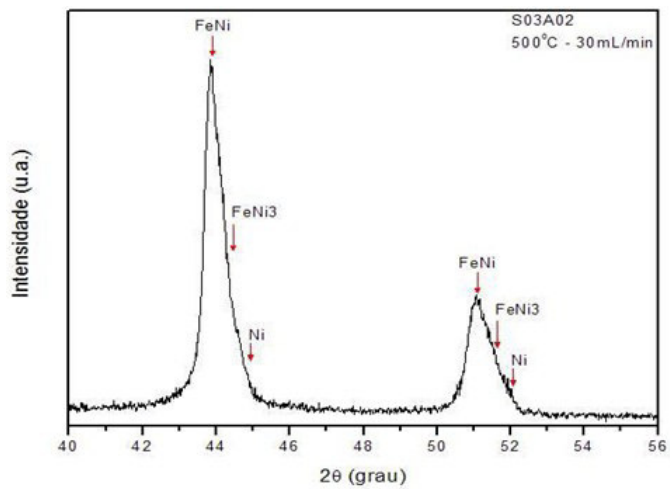
a figura 59, é possível notar novamente a assimetria do pico principal da fase FeNi, evidenciando a presença da liga  $FeNi_3$ . A presença de níquel metálico também pode ser identificado, porém em menos quantidade se comparado à amostra S03A01

Figura 58 – Difratoograma da amostra S03A02.



Fonte: Autor.

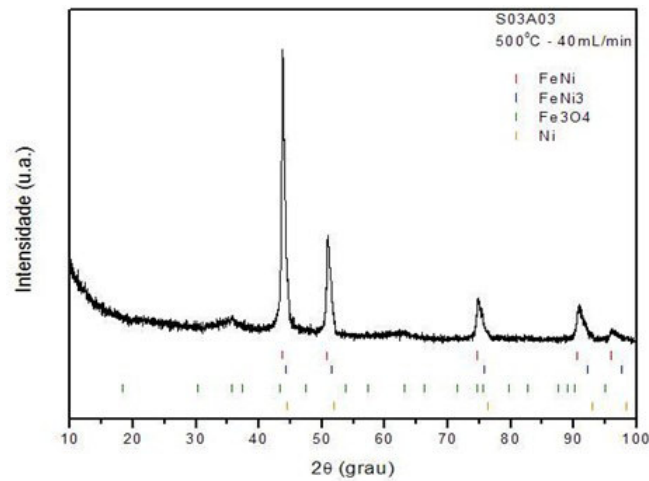
Figura 59 – Região ampliada do difratograma da amostra S03A02.



Fonte: Autor.

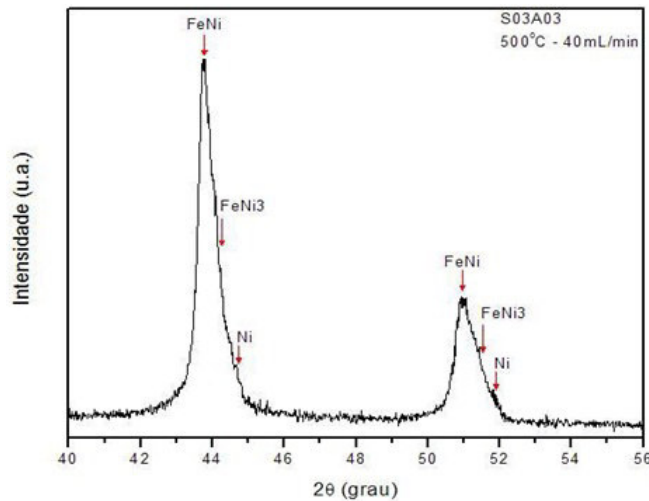
O fluxo de hidrogênio foi aumentado para 40 mL/min na preparação da amostra S03A03. Ainda assim, a redução completa também não foi atingida, visto que foram identificadas, além da liga FeNi, as fases FeNi<sub>3</sub>, óxido de ferro e possivelmente níquel metálico, com ilustrado pelas figuras 60 e 61.

Figura 60 – Difratoograma da amostra S03A03.



Fonte: Autor.

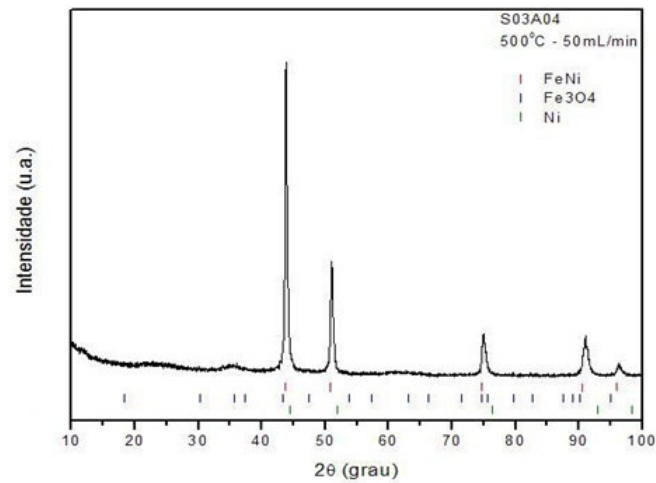
Figura 61 – Região ampliada do difratograma da amostra S03A03.



Fonte: Autor.

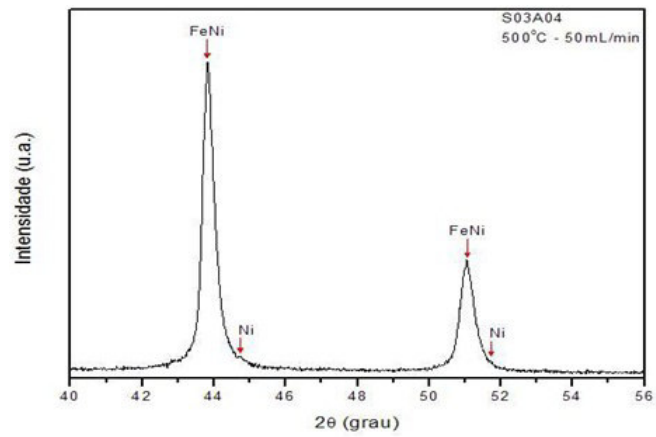
O aumento do fluxo para 50 mL/min propiciou a obtenção quase pura da liga metálica, como indicam as figuras 62 e 63. O difratograma da amostra S03A04 ainda mostra um pico associado à fase óxido de ferro, bem como uma concentração de níquel metálico consideravelmente baixo. Observando a simetria no pico principal da liga FeNi, observou-se que a fase awaruite não foi formada. Possivelmente, se o fluxo de hidrogênio fosse aumentada para 60 ou 70 mL/min, a liga metálica pura poderia ser obtida.

Figura 62 – Difratoograma da amostra S03A04.



Fonte: Autor.

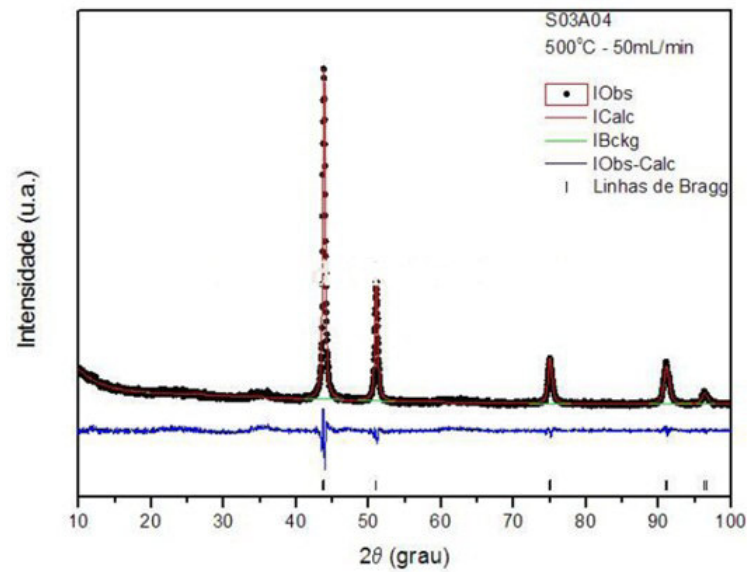
Figura 63 – Região ampliada do difratograma da amostra S03A04.



Fonte: Autor.

O método Rietveld de refinamento estrutural, representado pela figura 64 foi utilizado na amostra S03A04, mesmo que ela não tenha sido monofásica. Os indicadores estatísticos apresentaram valores de  $\chi^2 = 1,48$  e  $RF2 = 4,51\%$ . Através da equação de Scherrer e considerando o alargamentos instrumental determinado pelo refinamento da fase  $LaB_6$ , foi obtido o parâmetro de rede da ordem de  $3,5845 \text{ \AA}$ , e tamanho medido de cristalito de  $17 \text{ nm}$ .

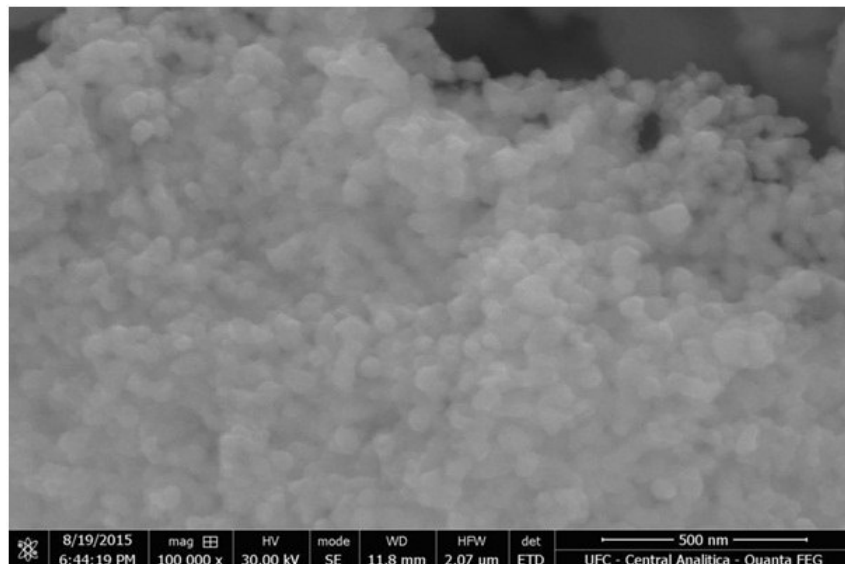
Figura 64 – Refinamento Rietveld da amostra S03A04.



Fonte: Autor.

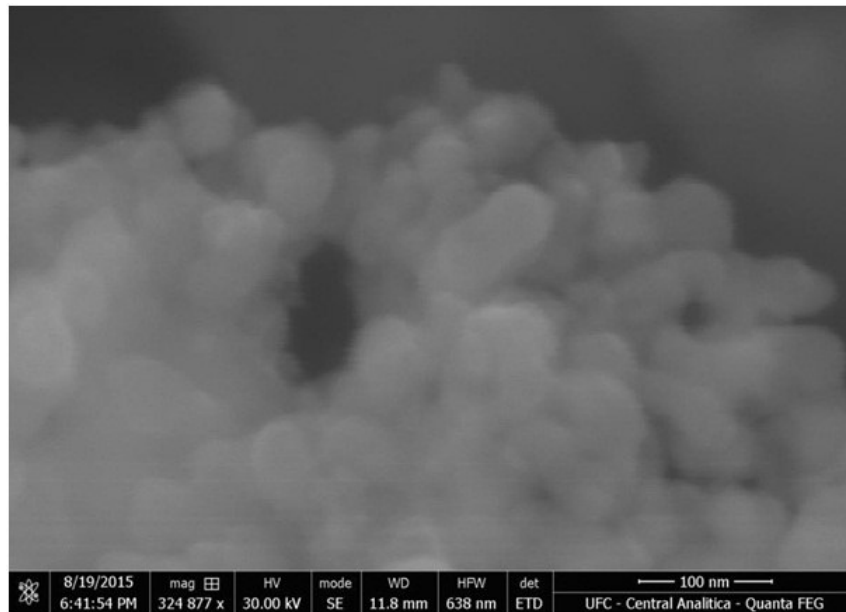
As figuras 65 e 66 ilustram a morfologia da amostra S03A04, com aumento de 100000 e 324877 vezes, respectivamente. Observando a análise, é possível notar a presença de grãos aproximadamente esféricos, com tamanhos e dispersão relativamente homogênea. Os tamanhos de grãos obtidos através do SEM estão no intervalo entre 20 e 50 nm.

Figura 65 – Microscopia eletrônica de varredura da amostra S03A04 – 100000X.



Fonte: Autor.

Figura 66 – Microscopia eletrônica de varredura da amostra S03A04 – 324877X.

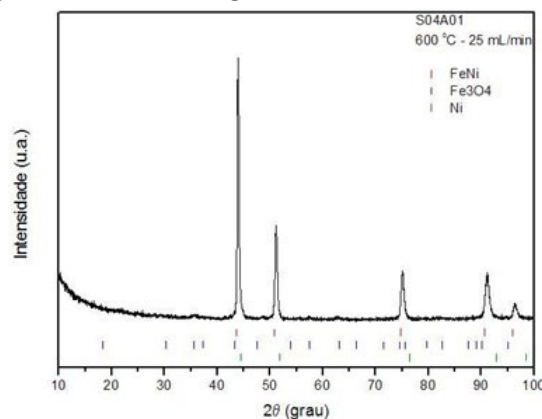


Fonte: Autor.

### 5.5 Ligas de FeNi da série S04

Nesta série de amostras, a liga pura de FeNi foi finalmente obtida. A fase  $\text{FeNi}_3$  não foi identificada na amostra S04A01, como ilustra o difratograma na figura 67. Contudo, as fases óxido de ferro e níquel metálico, em baixa concentração, foram identificadas. A amostra foi sintetizada sob atmosfera de hidrogênio, com um fluxo de 25 mL/min. A figura 68 ilustra um região aproximada do difratograma dessa amostra, onde pode-se notar um pequena fração de níquel metálico.

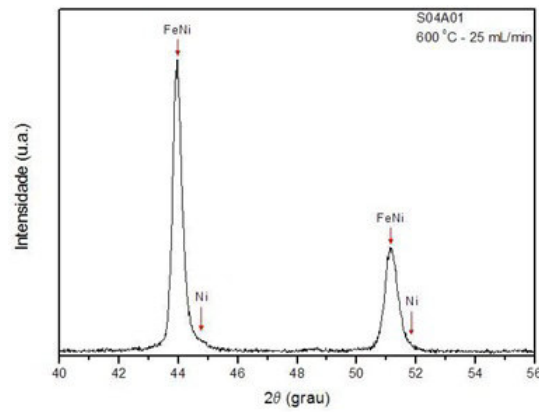
Figura 67 – Difratograma da amostra S04A01.



Fonte: Autor.



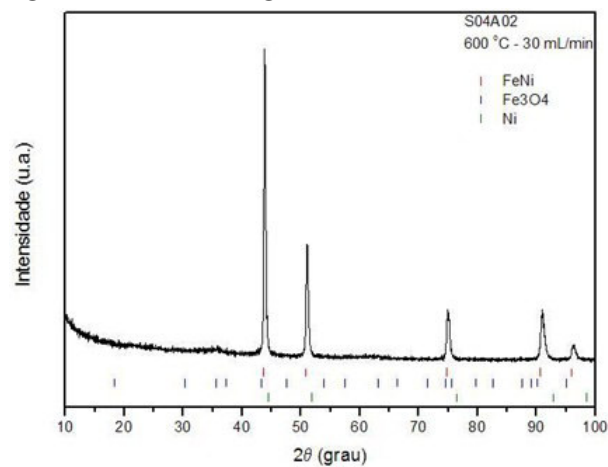
Figura 68 – Região ampliada do difratograma da amostra S04A01.



Fonte: Autor.

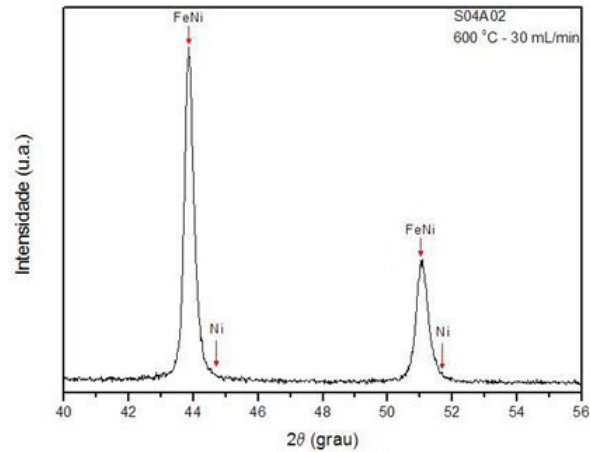
O fluxo de hidrogênio foi aumentado para 30 mL/min na amostra S04A02, mesmo nessas condições, não foi observada a redução completa do material. É possível identificar o óxido de ferro em pequena quantidade, indicado pelo difratograma na figura 69. A figura 70 ilustra a posição do pico principal no níquel metálico, porém em quantidade não detectável por XRD.

Figura 69 – Difratograma da amostra S04A02.



Fonte: Autor.

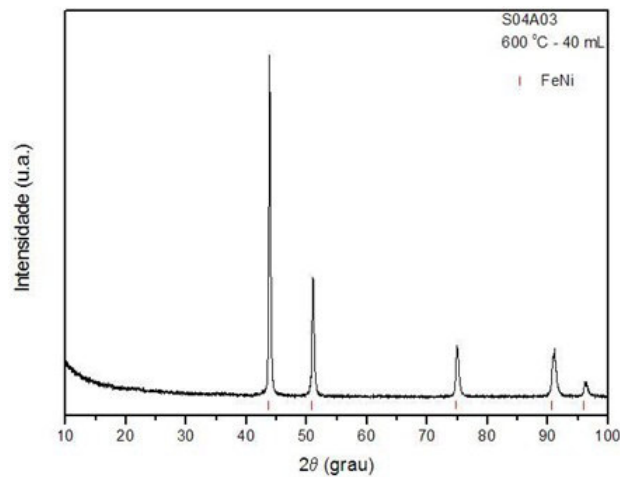
Figura 70 – Difratoograma da amostra S04A02.



Fonte: Autor.

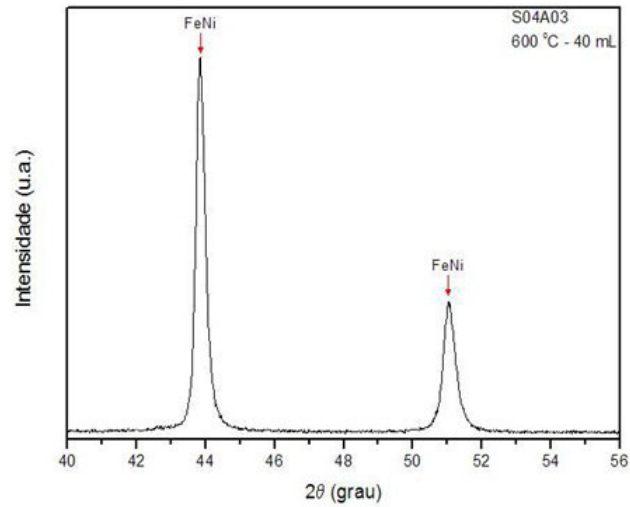
A liga pura de FeNi foi finalmente obtida na amostra S04A03, com um fluxo de hidrogênio de 40 mL/min, como indicam as figuras 71 e 72. Um resultado bastante satisfatório, visto que o método de síntese utilizado, além de economicamente viável, mostrou-se eficiente na obtenção da liga.

Figura 71 – Difratoograma da amostra S04A03.



Fonte: Autor.

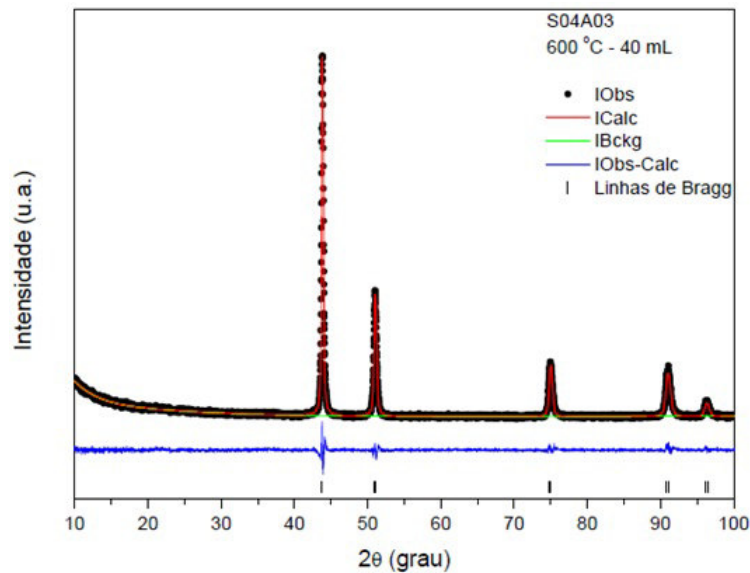
Figura 72 – Região ampliada do difratograma da amostra S04A03.



Fonte: Autor.

A fase foi refinada com o uso do método Rietveld, como ilustra a figura 73, obtendo os indicadores estatísticos  $\chi^2 = 1,21$  e  $RF2 = 3,43\%$ . Os parâmetros de rede convergiram para o valor de  $3,5866 \text{ \AA}$  e o tamanho médio de cristalito, obtido pela equação de Scherrer foi de 29 nm. [Santos 2016].

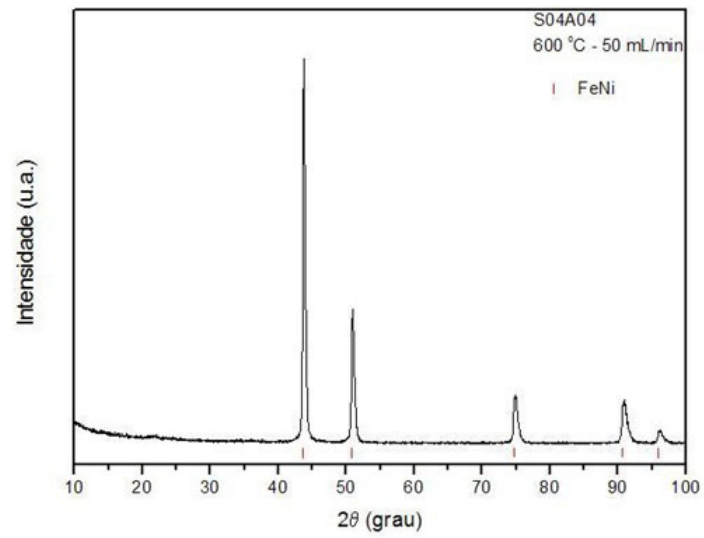
Figura 73 – Refinamento Rietveld da amostra S04A03.



Fonte: Autor.

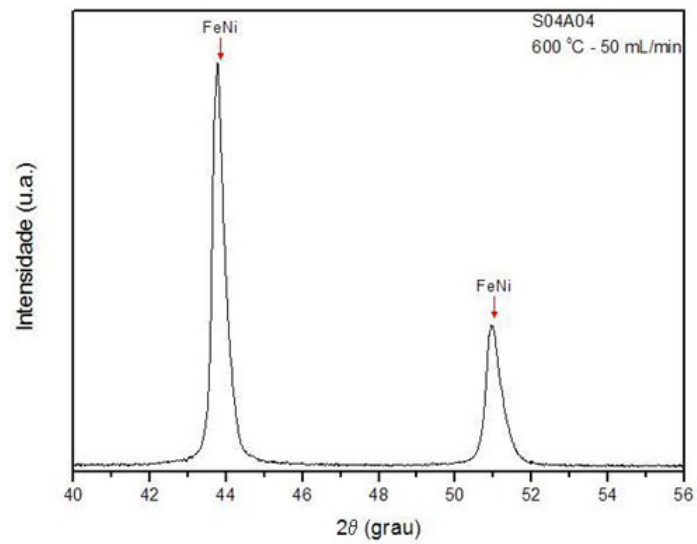
Para completar esta série de amostras, foi utilizado um fluxo de 50 mL/min na amostra S04A04, possibilitando novamente a obtenção da liga pura. Os difratogramas são representados pelas figuras 74 e 75 e o refinamento Rietveld é mostrado pela figura 76. Os indicadores estatísticos possuem os valores  $\chi^2 = 2,29$  e  $RF2 = 3,89\%$ , o parâmetro de rede foi de  $5,5868 \text{ \AA}$  e o tamanho médio de cristalito na ordem de 31 nm.

Figura 74 – Difratoograma da amostra S04A04.



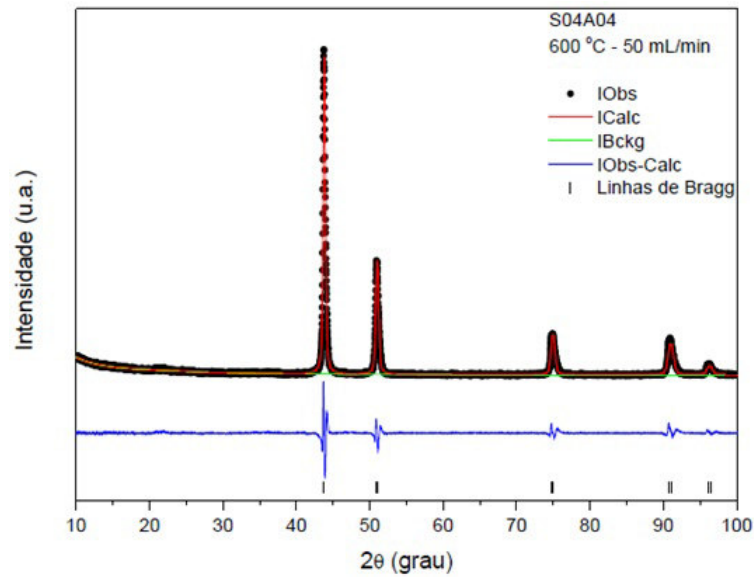
Fonte: Autor.

Figura 75 – Região ampliada do difratograma da amostra S04A04.



Fonte: Autor.

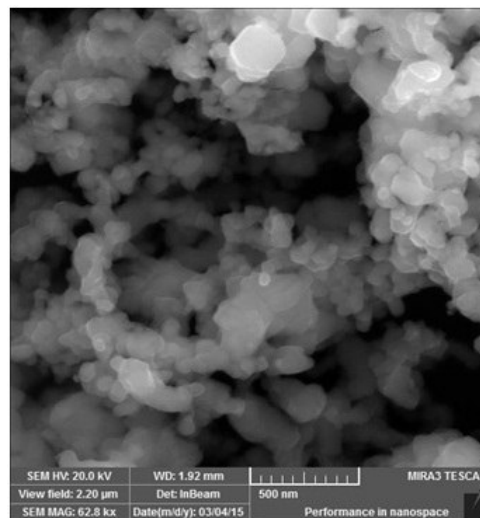
Figura 76 – Refinamento Rietveld da amostra S04A04.



Fonte: Autor.

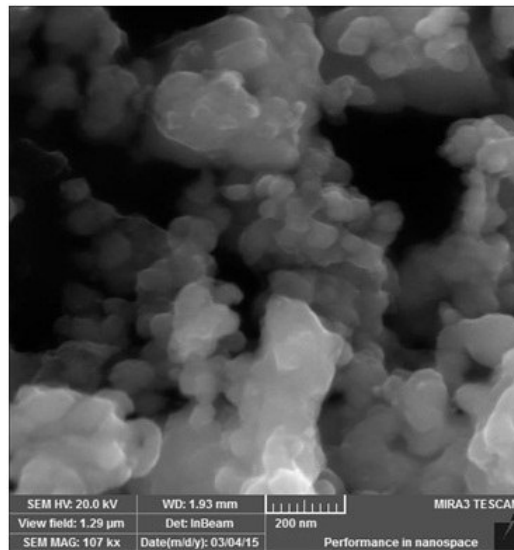
Foram realizadas as medidas de microscopia eletrônica de varredura (SEM) e de transmissão (TEM) na amostra S04A04 para a observação da morfologia do material, bem como garantia de que as partículas estão em escala nanométrica, possibilitando a obtenção dos tamanhos de grãos por meios das respectivas técnicas. As figuras 77 e 78 apresentam os resultados do MEV, com aumentos de 62800 e 107000 vezes, respectivamente. Os tamanhos observados dos grãos variam de 50 a 150 nm, com uma distribuição menos homogênea do que as observadas na série S03. A imagem de TEM, mostrado na figura 79 ilustra que as partículas possuem formato aproximadamente esférico, com tamanhos de grão entre 25 e 75 nm. [Santos 2016].

Figura 77 – Microscopia eletrônica de varredura da amostra S04A04 – 62800 X.



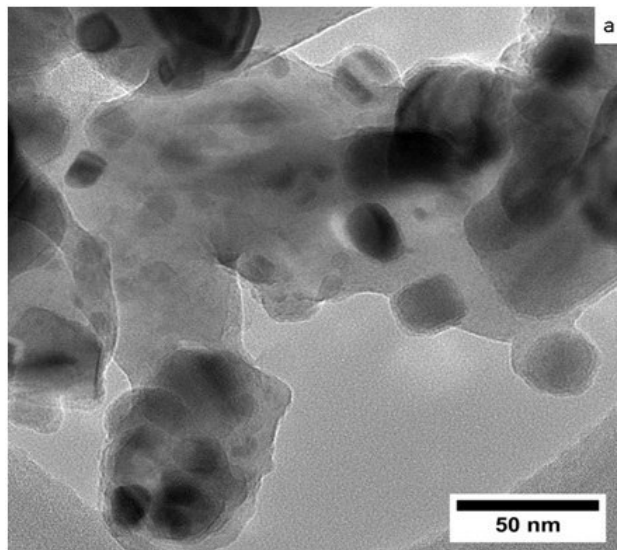
Fonte: Autor.

Figura 78 – Microscopia eletrônica de varredura da amostra S04A04 – 107000 X.



Fonte: Autor.

Figura 79 – Microscopia eletrônica de transmissão da amostra S04A04.



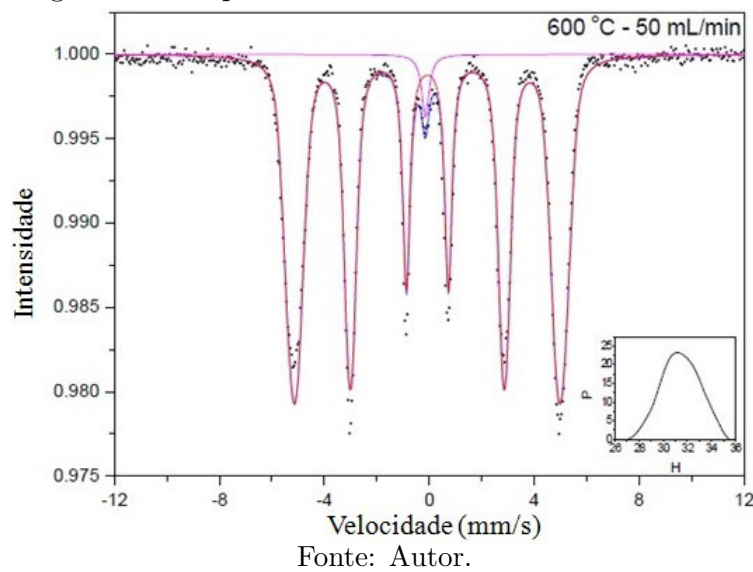
Fonte: Autor.

Com a obtenção da liga pura de FeNi, foram realizadas medidas para determinação das características magnéticas do material. A figura 80, mostra o espectro Mössbauer da amostra S04A04, onde é possível detectar que foram desconvoluídas duas contribuições, um sigleto e um sexteto.

A difração de raios X permitiu identificar a amostra S04A04 como sendo monofásica, porém, a proximidade dos parâmetros de rede dificulta a detecção de mínimas diferenças estequiométricas. A microscopia eletrônica de varredura, realizadas nas séries S01 e S02, indica a homogeneidade na distribuição dos metais pela amostra. Contudo, o material pode possuir diferentes concentrações de ferro e níquel em diferentes regiões da sua estrutura. [Santos 2016]

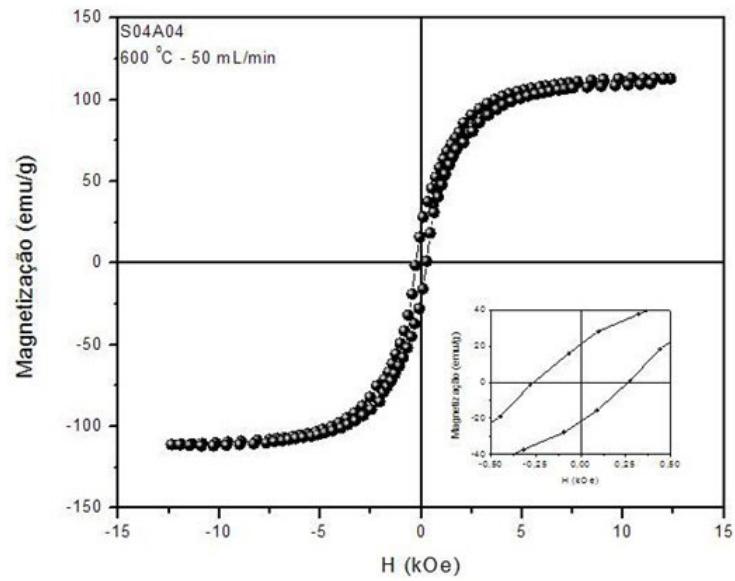
A presença do singlete indica uma porção da liga com concentração de ferro próximo de 70%, característicos de uma fase paramagnética com estrutura cúbica de face centrada (FCC), rica em ferro. [Djekoun 2004]. A presença do sexteto pode ser atribuída à liga FeNi desordenada e de composição variando de 50 a 65 atm% de Fe, com parâmetro hiperfino da ordem de  $BHF = 31,45$  T, o valor é bem próximo do encontrado no trabalho de Djekoun, cuja liga obtida por moagem mecânica apresentou o valor de  $BHF = 31,2$  T. Não foram detectados sinais de óxidos de ferro, nem da liga  $Fe_{50}Ni_{50}$ , resultados esses presentes no trabalho de [Guittoum 2008], que também utilizou o método de moagem mecânica na síntese do material.

Figura 80 – Espectro Mössbauer da amostra S04A04.



A figura 81 mostra as curvas de histerese, obtida por VSM, da amostra S04A04. A saturação magnética ocorreu na região entre 7 e 12 kOe, com o valor de 113,35 emu/g. A magnetização remanente apresentou o valor de 21,03 emu/g e o campo coercivo obtido foi de 262,77 Oe. Resultado bastante semelhante àqueles relatados por Guittoum, em 2008. Dessa forma, foi possível concluir que a amostra apresentou o comportamento de um material magneticamente meio mole. [Santos 2016].

Figura 81 – Curva de histerese da amostra S04A04.

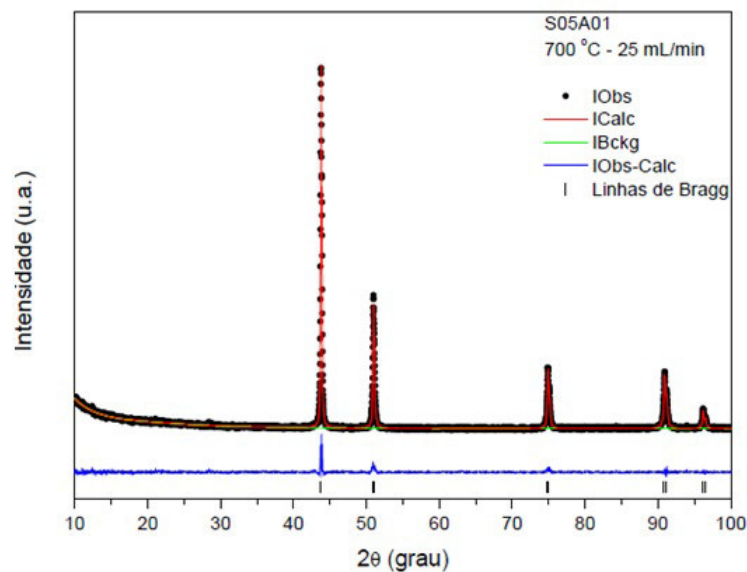


Fonte: Autor.

## 5.6 Liga de FeNi da série S05

Esta série de amostras, reduzidas à 700°C, visou à obtenção do menor fluxo de hidrogênio que poderia ser utilizada para obtenção da liga pura de FeNi. Utilizando fluxo de 25, 30, 40 e 50 mL/min, na síntese das amostras S05A01, S05A02, S05A03 e S05A04, respectivamente. Em nenhuma amostra desta série foram detectadas fases secundárias, apenas com o fluxo de 25 mL/min já foi possível chegar à redução completa do material. As figuras 82, 83, 84 e 85 mostram os refinamentos Rietveld dessas amostras. [Santos 2016].

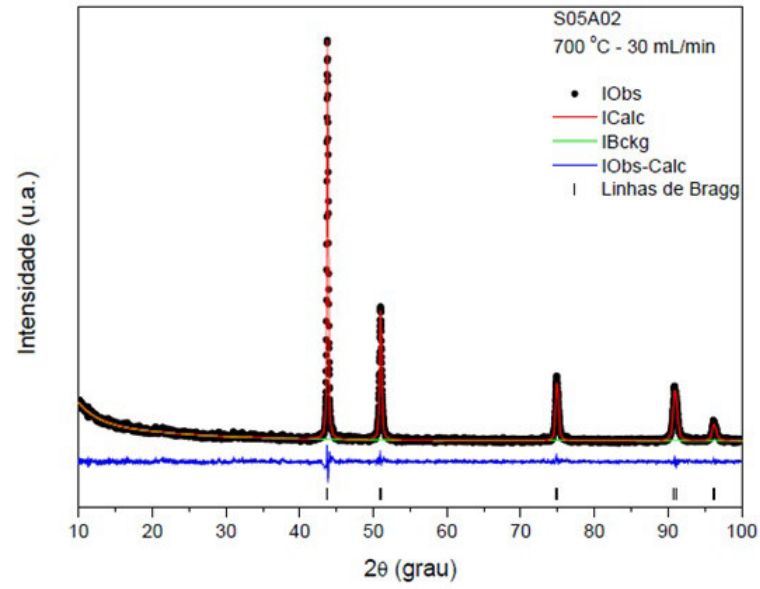
Figura 82 – Refinamento Rietveld da amostra S05A01.



Fonte: Autor.

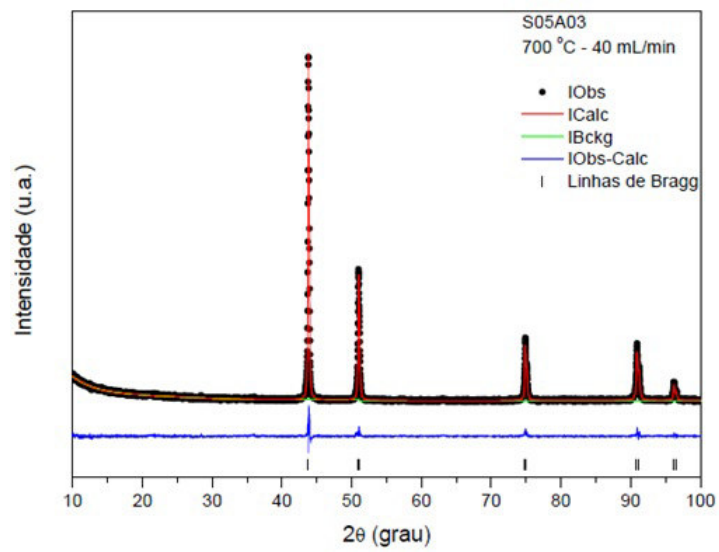


Figura 83 – Refinamento Rietveld da amostra S05A02.



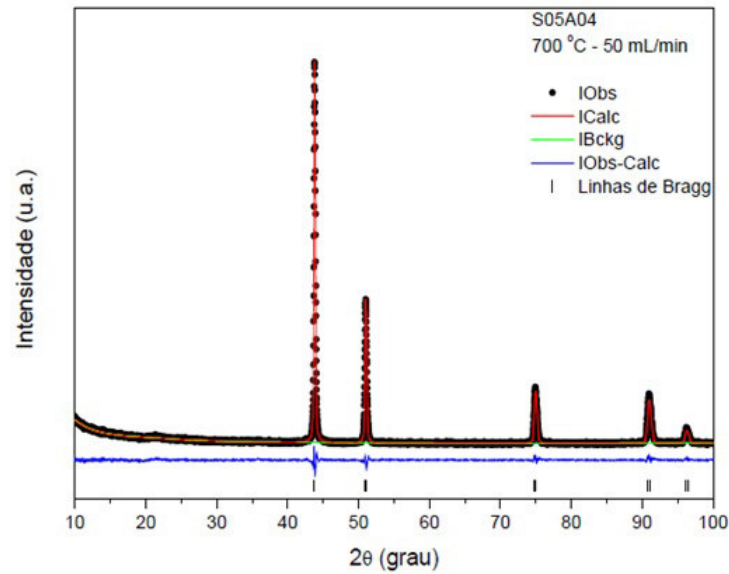
Fonte: Autor.

Figura 84 – Refinamento Rietveld da amostra S05A03.



Fonte: Autor.

Figura 85 – Refinamento Rietveld da amostra S05A04.



Fonte: Autor.

Os parâmetros quantitativos do refinamento estão na tabela 3. O procedimento foi bem sucedido, visto que os indicadores estatísticos apresentam valores satisfatórios. O tamanho medido de cristalito oscilou consideravelmente nesta série de amostras e apresentaram valores maiores que a série S03 e S04, resultado esperado devido ao aumento da temperatura de redução utilizada.

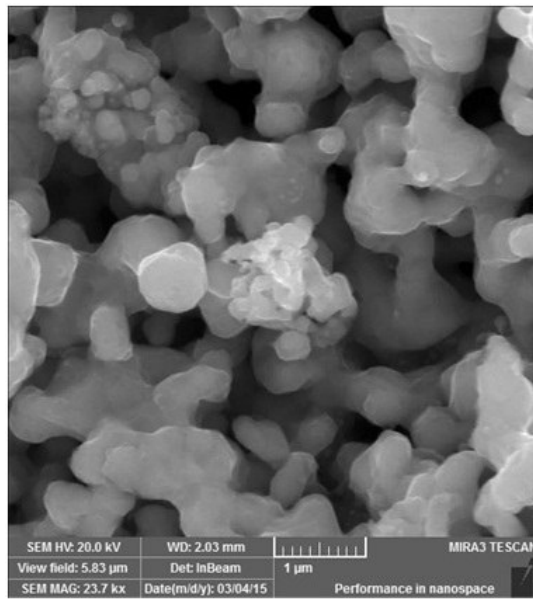
Tabela 3 – Dados do refinamento Rietveld para as amostras da série S05.

Posição	Fluxo de H <sub>2</sub> (mL/min)	Parâmetro de rede (Å)	Cristalito (nm)
S05A01	25	3,5872	54
S05A02	30	3,5878	32
S05A03	40	3,5873	53
S05A04	50	3,5869	37

Fonte: Autor.

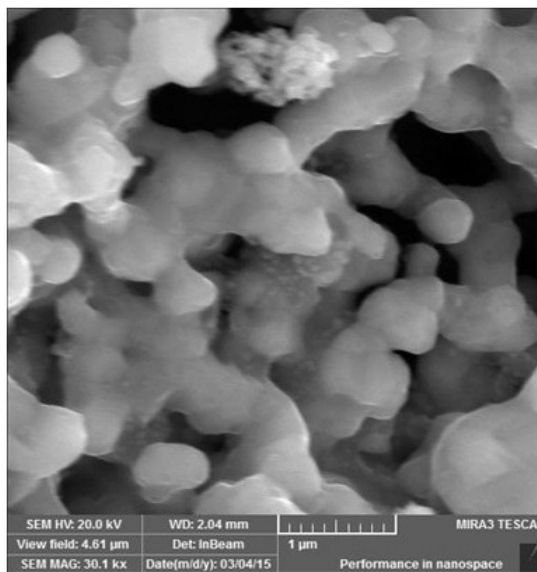
As análises da morfologia da amostra por SEM estão representadas nas figuras 86 e 87, e por TEM na figura 88. Em comparação com as micrografias das amostras das séries S03 e S04, os grãos apresentaram formas aproximadamente esféricas, contudo, a distribuição de tamanhos apresentou menor homogeneidade. O SEM indica a presença de grãos na faixa de 50 a 350 nm. Os tamanhos de grão obtidos por TEM estão no intervalo entre 10 e 40 nm. Dessa forma, é possível observar que a homogeneidade nos tamanhos diminuiu com o aumento da temperatura de redução no processo de síntese.

Figura 86 – Microscopia eletrônica de varredura da amostra S05A04 – 23700X.



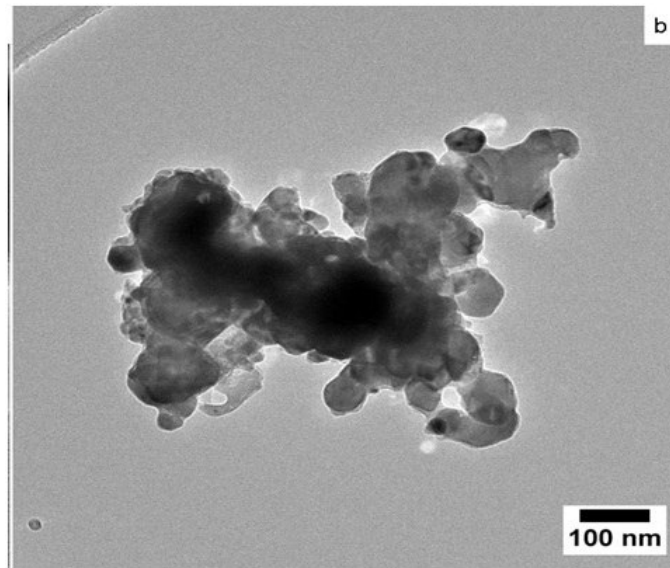
Fonte: Autor.

Figura 87 – Microscopia eletrônica de varredura da amostra S05A04 – 30100X.



Fonte: Autor.

Figura 88 – Microscopia eletrônica de transmissão da amostra S04A04.

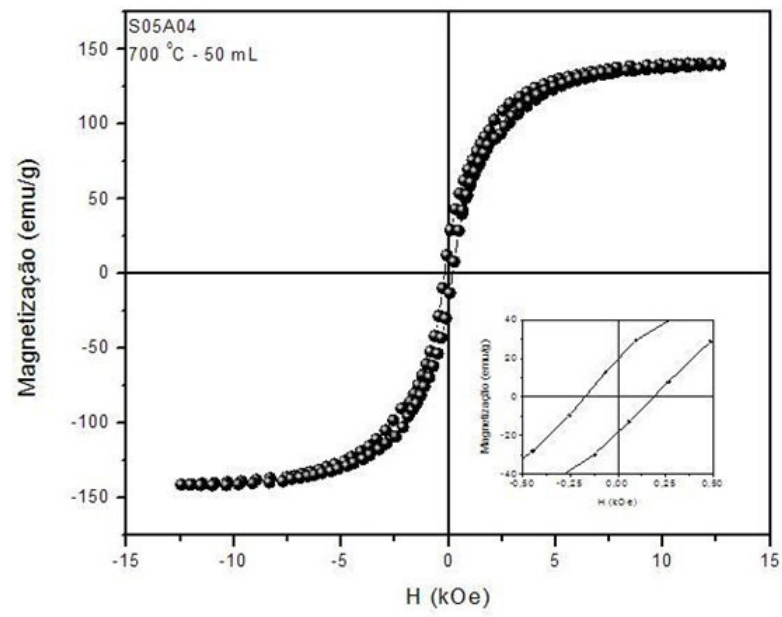


Fonte: Autor.

A curva de histerese da amostra S04A05, obtida pela técnica de magnetometria de amostra vibrante (VSM) está representada na figura 89. A saturação magnética ocorreu entre 9 e 12 kOe, cujo valor observado foi de 141, 33 emu/g. O valor para a magnetização de saturação foi maior do que o observado na amostra S04A04, isso pode ser atribuído ao aumento no tamanho dos domínios. Comparativamente aos resultados obtidos para a amostra S04A04, é possível observar uma pequena redução na magnetização remanente, para 19,09 emu/g, além da diminuição do campo coercivo, para 188,08 Oe. Esse resultado indica que o material possui um caráter magneticamente mole mais evidente. Entretanto, os parâmetros magnéticos obtidos não indicam a possibilidade de um comportamento superparamagnético dessa liga, pelo menos à temperatura ambiente.

Acredita-se que a utilização de menores temperaturas de redução (menores que 700°C) associadas à maiores fluxos de hidrogênio, possibilitaria a redução do tamanho de cristalito para valores até próximo ao obtido na série S03 (17nm). Possivelmente, isso permitiria a observação de uma curva de histerese característica de um material com propriedade superparamagnética. Entretanto, nesse trabalho, procurou-se determinar as condições otimizadas e de menor custo, para obtenção da liga FeNi pelo método Sol-Gel protéico. Objetivo esse alcançado como mostram as análises.

Figura 89 – Curva de histerese da amostra S04A05.



Fonte: Autor.

## 6 CONCLUSÃO

O método Sol – Gel protéico se mostrou eficiente na obtenção das ligas metálicas nanométricas de FeNi, denominada de taenite. Foram realizadas variações nas temperaturas de redução e do fluxo de hidrogênio, visto que esses parâmetros foram fundamentais para o aprimoramento das características do material final. Além disso, a utilização do forno rotativo mostrou sua grande importância na obtenção de amostras puras, com menor microdeformação e maior homogeneidade.

Na série em que o fluxo de hidrogênio foi mantido constante a 30 mL/min, a liga foi obtida somente para a temperatura de 700°C. Isso evidenciou a importância do parâmetro térmico na formação da liga. Nas demais séries, onde a temperatura foi mantida constante e o fluxo variando de 25 mL/min até 50 mL/min, foram obtidas amostras de liga pura em 600°C para os fluxos de 40 mL/min e 50 mL/min, e em 700°C para todos os valores de fluxos utilizados. Esses resultados forneceram as condições otimizadas para obtenção da liga FeNi pelo método de síntese empregado. As temperaturas maiores indicaram um aumento no tamanho de grãos, bem como uma menor homogeneidade na distribuição desses tamanhos pela estrutura do material.

As medidas magnéticas mostraram que as ligas metálicas, embora tenha sido detectada uma fração de liga contendo uma concentração de ferro próximo a 70%, possuem majoritariamente uma composição variando de 50 a 65 atm% Fe. Associando essas medidas com a análise por difração de raios X, não foram observados indícios que indicassem o caráter superparamagnético do material a temperatura ambiente.

O método de síntese utilizado apresentou-se como uma rota alternativa, de fácil controle e de baixo custo, quando comparados às demais técnicas já utilizadas para a síntese das ligas de FeNi. Visando a obtenção de materiais que possuem um comportamento superparamagnético, os parâmetros relativos à temperatura de oxidação, tempo e rampa de tratamentos térmicos e acidez/basicidade podem ser revistos, sendo possível melhorar ainda mais as características magnéticas das ligas obtidas.

## REFERÊNCIAS

- [Askeland e Phulé 2003]ASKELAND, D. R.; PHULÉ, P. P. The science and engineering of materials. Springer, 2003.
- [Braga 2015]BRAGA, T. P. et al. Synthesis of air stable FeCo alloy nanocrystallite by proteic sol-gel method using a rotary oven. *Journal of Alloys and Compounds*, Elsevier, v. 622, p. 408–417, 2015.
- [Carvalho 2011]CARVALHO, J. A. Construção de um forno tubular rotativo utilizando lâmpadas halógenas para a síntese de nanopartículas. 2011.
- [Chuan-fu]CHUAN-FU, Z. et al. Preparation of ultra-fine fibrous Fe-Ni alloy powder by coordinated co-precipitation-direct reduction process-TNMSC. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*, v. 22, n. 12.
- [Cullity 2001]CULLITY, B. D. Elements of X-ray Diffraction. 2001.
- [Cullity e Graham 2011]CULLITY, B. D.; GRAHAM, C. D. *Introduction to magnetic materials*. [S.l.]: John Wiley & Sons, 2011.
- [Cushing, Kolesnichenko e O'Connor 2004]CUSHING, B. L.; KOLESNICHENKO, V. L.; O'CONNOR, C. J. Recent advances in the liquid-phase syntheses of inorganic nanoparticles. *Chemical Reviews*, ACS Publications, v. 104, n. 9, p. 3893–3946, 2004.
- [De Lima 2015]DE LIMA, L. J. Síntese, caracterização estrutural e magnética de nanopartículas de  $FeCo@CoFe_2O_4$ . 2015.
- [Dedavid, Gomes e Machado 2007]DEDAVID, B. A.; GOMES, C. I.; MACHADO, G. *Microscopia eletrônica de varredura: aplicações e preparação de amostras: materiais poliméricos, metálicos e semicondutores*. [S.l.]: EdiPUCRS, 2007.
- [Djekoun 1998]DJEKOUN, A. et al. Synthesis and morphological characterization of nanocrystalline powders obtained by a gas condensation method. *Annales de Chimie Science des Materiaux*, Elsevier, v. 23, n. 4, p. 557–562, 1998.
- [Djekoun 2004]DJEKOUN, A. et al. X-ray diffraction and mössbauer studies of nanocrystalline FeNi alloys prepared by mechanical alloying. *Catalysis Today*, Elsevier, v. 89, n. 3, p. 319–323, 2004.
- [Francisco Jr e Francisco 2006]FRANCISCO JR, W.; FRANCISCO, W. Proteínas: Hidrólise, precipitação e um tema para o ensino de Química. *Química Nova na Escola*, v. 24, p. 12–16, 2006.
- [Franco e Rechenberg 1985]FRANCO, H.; RECHENBERG, H. A Mössbauer study of the miscibility gap in iron-nickel Invar alloys. *Journal of Physics F: Metal Physics*, IOP Publishing, v. 15, n. 3, p. 719, 1985.
- [Galleti 2003]GALLETI, S. R. Introdução à microscopia eletrônica. *Biológico, São Paulo*, v. 65, n. 1/2, p. 33–35, 2003.

- [Garzon, Mukundan e Brosha 2000]GARZON, F. H.; MUKUNDAN, R.; BROSHA, E. L. Solid-state mixed potential gas sensors: theory, experiments and challenges. *Solid State Ionics*, Elsevier, v. 136, p. 633–638, 2000.
- [Guittoum 2008]GUITTOUM, A. et al. X-ray diffraction, microstructure, Mössbauer and magnetization studies of nanostructured  $Fe_{50}Ni_{50}$  alloy prepared by mechanical alloying. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, Elsevier, v. 320, n. 7, p. 1385–1392, 2008.
- [Ionashiro et al. 2005]IONASHIRO, M. et al. Giolito: Fundamentos da termogravimetria e análise térmica diferencial/calorimetria exploratória diferencial. *São Paulo: Giz*, v. 1, p. 80, 2005.
- [Larson e Von Dreele 1994]LARSON, A. C.; VON DREELE, R. B. GSAS. *General Structure Analysis System. LANSCE, MS-H805, Los Alamos, New Mexico*, 1994.
- [Lemine 2009]LEMINE, O. Microstructural characterization of  $\alpha - Fe_2O_3$  nanoparticles using, XRD line profiles analysis. FEG-SEM and FT-IR. *Superlattices and Microstructures*, v. 45, p. 576–582, 2009.
- [Macedo e Sasaki]MACEDO, M.; SASAKI, J. *Processo de fabricação de pós nanoparticulados, Patente: Privilégio de Inovação*. [S.l.]: PI 0203876-5.
- [Maia 2006]MAIA, A. et al. Synthesis and X-ray structural characterization of NiO nanoparticles obtained through gelatin. *Journal of non-crystalline solids*, Elsevier, v. 352, n. 32, p. 3729–3733, 2006.
- [Maliska 2004]MALISKA, A. M. Apostila de microscopia eletrônica de varredura. *Laboratório de Caracterização Microestrutural e Análise de Imagens-UFSC*, 2004.
- [Mendes 2013]MENDES, A. C. L. Aplicação das técnicas de redução a temperatura programada (TPR) e dessorção a temperatura programada de amônia (DTP -NH<sub>3</sub>) em catalisadores de níquel. Curitiba, 2013.
- [Meneses 2007]MENESES, C. et al. A simple route to the synthesis of high-quality NiO nanoparticles. *Journal of Nanoparticle Research*, Springer, v. 9, n. 3, p. 501–505, 2007.
- [Morilla-Santos 2012]MORILLA-SANTOS, C. et al. Modeling the crystallographic structure of Ho (Ni, Co, Mn)O<sub>3±δ</sub> perovskite-type manganite. *Journal of Advanced Ceramics*, Springer, v. 1, n. 4, p. 274–282, 2012.
- [Nagata 1991]NAGATA, T. et al. Tetrataenite in chondrites and experimental demonstration on formation of tetrataenite fine grains. In: . *Proceedings of the NIPR Symposium on Antarctic Meteorites*. [S.l.], 1991. v. 4, p. 404–419.
- [Nascimento Filho 1999]NASCIMENTO FILHO, V. F. Técnicas analíticas nucleares de fluorescência de raios X por dispersão de energia (EDXRF) e por reflexão total (TXRF). *Piracicaba: Escola Superior de Agricultura Luiz de Queiroz*, 1999.
- [Ping, Rancourt e Dunlap 1992]PING, J.; RANCOURT, D.; DUNLAP, R. Physical basis and break down of hyperfine field distribution analysis in fcc Fe-Ni (5–70 at% Fe). *Journal of magnetism and magnetic materials*, Elsevier, v. 103, n. 3, p. 285–313, 1992.



- [Qin 1999]QIN, X. et al. Synthesis and microstructural characterization of nanostructured  $\gamma$ -Ni-Fe powder. *Nanostructured Materials*, Elsevier, v. 11, n. 3, p. 383–397, 1999.
- [Rietveld 1969]RIETVELD, H. M. A profile refinement method for nuclear and magnetic structures. *Journal of applied Crystallography*, International Union of Crystallography, v. 2, n. 2, p. 65–71, 1969.
- [Sampaio 2000]SAMPAIO, L. C. et al. Técnicas de magnetometria. *Revista Brasileira de Ensino de Física*, v. 22, n. 3, 2000.
- [Santos 2016]SANTOS, C. M. dos et al. Synthesis of FeNi Alloy nanomaterials by proteic Sol-Gel method: Crystallographic, Morphological, and Magnetic Properties. *Journal of Nanomaterials*, Hindawi Publishing Corporation, v. 2016, 2016.
- [Santos 2013]SANTOS, E. S. et al. Espectrometria de fluorescência de Raios-X na determinação de espécies químicas. *Enciclopédia Biosfera*, v. 9, p. 17, 2013.
- [Scherer e Brinker 1990]SCHERER, G. W.; BRINKER, C. J. Sol-gel science: the physics and chemistry of sol-gel processing. *Academic Press*1990, 1990.
- [Scorzelli 1994]SCORZELLI, R. et al. Mössbauer spectroscopy, X-ray diffraction and magnetic measurements of iron-nickel ultrafine particles. *Hyperfine Interactions*, Springer, v. 94, n. 1, p. 2337–2342, 1994.
- [Stephens 1999]STEPHENS, P. W. Phenomenological model of anisotropic peak broadening in powder diffraction. *Journal of Applied Crystallography*, International Union of Crystallography, v. 32, n. 2, p. 281–289, 1999.
- [Suh 2006]SUH, Y. J. et al. Size-controlled synthesis of Fe–Ni alloy nanoparticles by hydrogen reduction of metal chlorides. *Powder Technology*, Elsevier, v. 161, n. 3, p. 196–201, 2006.
- [Toby 2001]TOBY, B. H. EXPGUI, a graphical user interface for GSAS. *Journal of Applied Crystallography*, International Union of Crystallography, v. 34, n. 2, p. 210–213, 2001.
- [Wasilewski 1988]WASILEWSKI, P. Magnetic characterization of the new magnetic mineral tetraenaite and its contrast with isochemical taenite. *Physics of the earth and planetary interiors*, Elsevier, v. 52, n. 1-2, p. 150–158, 1988.
- [Wohlfarth 1980]WOHLFARTH, E. High magnetic field effects in some metallic magnetic materials. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, Elsevier, v. 20, n. 1, p. 77–83, 1980.
- [Wuensch e Azároff 1968]WUENSCH, B. J.; AZÁROFF, L. *Elements of X-Ray Crystallography*. [S.l.]: JSTOR, 1968.
- [Xu 2013]XU, Z. et al. Structural and magnetic properties of nanocrystalline nickel-rich Fe–Ni alloy powders prepared via hydrazine reduction. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, Elsevier, v. 336, p. 14–19, 2013.
- [Young 1993]YOUNG, R. The Rietveld Method, IUCr. *Monographs on Crystallography*, Oxford University Press, Oxford, 1993.