



UNIVERSIDADE ESTADUAL DE MARINGÁ

PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA

Grupo de Materiais Especiais

Valdecir Biondo



***Produção e Caracterização de Nanoplacas
Metálicas Obtidas por Moagem de Alta
Energia***

Orientador: Prof. Dr. Andrea Paesano Júnior

Maringá – 2010



UNIVERSIDADE ESTADUAL DE MARINGÁ

PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA

Grupo de Materiais Especiais

Valdecir Biondo

***Produção e Caracterização de Nanoplasmas
Metálicas Obtidas por Moagem de Alta
Energia***

Tese apresentada ao Departamento de Física da Universidade Estadual de Maringá, como requisito parcial para obtenção do título de Doutor em Física.

Orientador: Prof. Dr. Andrea Paesano Júnior

Maringá – 2010

RESUMO

Nanoplacas monometálicas e bimetálicas foram preparadas por moagem úmida de alta-energia, a partir de pós metálicos elementares ou combinados em pares do tipo M – Fe (M = Metal de Transição). Análises estruturais e das propriedades hiperfinas e magnéticas revelaram que a espessura das nanoplacas produzidas, para um conjunto fixo de condições de moagem em moinho de bolas, depende do metal especificamente processado. No entanto, sempre têm forma folicular ou circular, com espessuras abaixo de 100 nm. Verificou-se que, para o ferro, a direção preferencial de orientação dos domínios magnéticos repousa no plano das nanoplacas. Os sistemas bimetálicos investigados estruturam-se de maneira que o ferro fica incrustado no metal M, mas sem misturar-se em escala atômica. Isto é atribuído aos “agentes controladores de processo” – i.e., lubrificantes e surfactantes – que caracterizam a moagem como “úmida” e evitam a mecanossíntese. As nanoplacas de ferro, em particular, foram recobertas com uma solução aquosa congelada de acetato-M, liofilizadas e, depois, tratadas termicamente em atmosfera de hidrogênio. Observou-se que, dependendo de M, as nanoplacas de ferro configuram-se como suportes de M, ou de um de seus óxidos, ou, ainda, reagem para formação de soluções sólidas e compostos intermetálicos. Estes resultados são discutidos com base em potenciais aplicações tecnológicas das nanoplacas produzidas.

ABSTRACT

Monometallic and bimetallic nanoplates were prepared by high energy wet milling from elemental metal powders or from mixtures of powders combined in pairs of the M - Fe (M = Transition Metal) type. Structural analyzes and of the hyperfine and magnetic properties revealed that the thickness of the nanoplates produced for a fixed set of milling conditions in a ball mill depends specifically on the metal processed. However, always have follicular or circular form, with thicknesses below 100 nm. For iron, it was found that the orientation of the magnetic domains lies preferentially in the plane of nanoplates. The bimetallic systems investigated are structured so that iron is encrusted in the M metal, but is not mixed at atomic scale. This is attributed to the "process control agents" – i.e., lubricants and surfactants – that characterize the milling as "wet" and avoid mechanosynthesis. In particular, the iron nanoplates were coated with a frozen aqueous solution of acetate-M, freeze-dried and, further, annealed in a hydrogen atmosphere. It was observed that, depending on M, the iron nanoplates turn into M or M-oxide bearing, or, even, react to form solid solutions and intermetallic compounds. All these results are discussed on basis of potential technological applications of the nanoplates produced.

Agradecimentos

Agradeço em primeiro lugar a minha família, pelo apoio sempre incondicional aos trabalhos, e o que mais tenha sido necessário;

Aos professores do curso e orientador, pela incansável disposição para transmitir saberes;

Aos funcionários da secretaria do DFI e PFI, sempre prestativos, e em especial à Akiko Nisida, pela competência e simpatia;

Pelas medidas magnéticas agradeço ao Paulo W. C. Sarvezuk, e pelas medidas de microscopia, ao Gustavo S. Dias. Ao Ivan G. de S. Júnior, agradeço pelo difratômetro de raios X e primeiras liofilizações;

Aos colegas do Laboratório de Espectroscopia Mössbauer, pela amizade, companheirismo e auxílio em uma infinidade de ocasiões. Em especial momento, quando os prazos urgiam para que este documento criasse corpo, o oferecimento e concretização de ajuda dos colegas/amigos foi espontânea e generosa, motivo pela qual tem minha gratidão e admiração Carla F. C. Machado, Fábio R. Longen, Flávio F. Ivashita, Gracielle Berndt e Rosimeire B. Zampiere.

“Não podemos esquecer que quando o rádio foi descoberto, ninguém sabia que ele seria útil em hospitais. Era um trabalho de ciência pura, e isso é prova de que um trabalho científico não deve ser avaliado do ponto de vista de sua utilidade direta. Ele precisa ser feito por si só, pela beleza da ciência”.

Marie Curie, (1867 - 1934)

Sumário

1	Introdução.....	1
2	Revisão Bibliográfica/Motivação.....	6
2.1	Nanotecnologia.....	6
2.1.1	Introdução.....	6
2.1.2	Classificação e Limites dos Materiais Nanoestruturados.....	9
2.1.3	Processos de Síntese dos Materiais Nanoestruturados.....	10
2.1.4	Características dos Materiais Nanoestruturados.....	14
2.1.5	Aplicações dos Materiais Nanoestruturados.....	28
2.2	Materiais.....	40
2.2.1	Metais.....	40
2.2.2	Ligas Metálicas.....	52
2.2.3	Terras-Raras.....	54
2.2.4	Acetatos.....	57
2.2.5	Sulfatos.....	64
2.3	Moagem de Alta Energia.....	66
2.4	Motivação.....	80
3	Descrição Experimental.....	87
3.1	Preparação das Amostras.....	87
3.1.1	Acetatos e Sulfatos: Tratamento Térmico e Decomposição.....	87
3.1.2	Metais: Moagem, Recobrimento e Tratamento Térmico.....	89
3.2	Técnicas de Caracterização.....	94
4	Resultados e Discussão.....	99
4.1	Acetatos e Sulfatos.....	99
4.1.1	Acetatos.....	99
4.1.2	Sulfatos.....	113
4.2	Metais Como-Moídos.....	120
4.2.1	Sistemas Monometálicos.....	120
4.2.2	Sistemas Bimetálicos.....	135
4.2.3	Nanochapas Recobertas.....	153
5	Conclusões.....	160
	APÊNDICE A – Liofilização.....	161

CAPÍTULO 1 – Introdução

Atualmente, cada vez mais esforços estão sendo dirigidos para a obtenção de materiais funcionais, com melhor desempenho e características diferenciadas, relativos a uma ampla gama de propriedades físicas e químicas. A alta demanda por materiais mais resistentes, mais leves, mais duros, mais estáveis ou com melhores propriedades térmicas, elétricas ou magnéticas é a força motriz que tem levado ao desenvolvimento de uma variedade de ligas, compostos e compósitos, cada vez mais avançados e/ou de custos mais baixos.

Neste amplo universo de pesquisa e desenvolvimento, uma nova área tem chamado a atenção e experimenta fortes e crescentes investimentos: a **nanotecnologia** – considerada uma revolução tecnológica com imprevisíveis conseqüências. Trata-se, simplifadamente, de uma tecnologia (na verdade de uma Ciência inteira) que se utiliza das novas e, por que não dizer, surpreendentes propriedades apresentadas por materiais que se encontram estruturados em escala nanométrica.

A escala nanométrica é, geralmente, classificada como o intervalo situado entre **1 e 100 nm** (i.e., um bilionésimo de metro). Assim, os chamados **materiais nanoestruturados** diferem dos materiais volumétricos (ou massivos) por possuírem pelo menos uma de suas dimensões físicas dentro dessa escala e são, por esse motivo, denominados sistemas de baixa dimensionalidade. Esses materiais (i.e., as nanoestruturas) apresentam um conjunto próprio de características de alto interesse tecnológico e, atualmente, constituem um dos temas mais estudados e divulgados na Física de Materiais [1,2].

Neste sentido, materiais nanoestruturados na forma de chapas ou de fios delgados ultrafinos – devido à sua estrutura especial alongada ou achatada – são bastante utilizados em diversas aplicações tecnológicas, podendo-se citar nanodispositivos aplicados como sensores

[3], em nanoeletrônica [4], como reforço mecânico em diversos materiais compósitos [5], entre outras.

Existem muitos processos de fabricação de materiais nanoestruturados, sendo estes determinantes nas suas propriedades: o magnetismo, a reatividade, a microestrutura, entre outros, variam fortemente quando são aplicados diferentes métodos de preparação. Esse fato traz como consequência o estímulo para a pesquisa e o desenvolvimento de novas rotinas na síntese dos nanomateriais.

Entre dezenas de métodos e processos de preparação de nanopartículas – simples x sofisticados; dispendiosos x de baixo custo; rápidos x demorados – encontra-se a moagem de alta energia, que permite a obtenção das mesmas de uma forma simples, rápida e barata. A cominuição progressiva (i. e., pulverização) de materiais na forma de pó por moagem de alta energia em moinhos de bolas, por exemplo, é relativamente bem conhecida e está amplamente descrita em alguns textos “clássicos” de revisão [6]. Neste sentido, há anos o *Grupo de Materiais Especiais* do DFI/UEM vem desenvolvendo trabalhos que visam estudar as propriedades estruturais e magnéticas de nanopartículas produzidas por moagem de alta energia em moinho de bolas [7,8,9].

Por outro lado, quando se busca especificamente a produção de nanoestruturas bidimensionais (i.e, de forma “achatada”), não se encontram muitas referências àquele processo mecânico. Quando, escassamente, identifica-se um trabalho reportado na literatura, divulgando resultados bem sucedidos, verifica-se que os autores utilizaram a chamada moagem úmida (*wet milling*) [1], que é conduzida adicionando-se uma ou mais substâncias “lubrificantes” ao pó sob moagem. Na verdade, o procedimento específico não é novo, pois foi empregado para moagem de metais – e muitos outros materiais – em meio líquido já na década de 60 [10,11].

Assim, neste trabalho foi analisada especificamente a aplicação da moagem de alta energia em meio úmido (i.e., usando “agentes controladores de processo”), enquanto processo metalúrgico para produção de “nanochapas” metálicas. Basicamente, duas situações foram investigadas: (i) moagem de um só metal (i.e., isoladamente, escolhido a partir de um grupo pré-selecionado de metais de transição – M); (ii) moagem conjunta de dois ou mais metais (i.e., selecionados dentro do mesmo grupo de M, com o ferro metálico sempre fazendo parte); neste segundo caso, variando-se a concentração relativa dos metais.

Na continuidade, procedeu-se o estudo do recobrimento das nanoestruturas de ferro produzidas por moagem úmida, utilizando-se acetatos de metais de transição e sulfatos de terras-raras. Num primeiro momento, esses foram dissolvidos em água e, a seguir, reunidos com as nanochapas de ferro e liofilizados para, posteriormente, serem tratados termicamente em atmosfera redutora.

Entretanto, antes de reunir acetatos ou sulfatos dissolvidos em água com metais moídos, foi realizado um estudo, a princípio “exploratório”, objetivando observar a decomposição térmica daqueles sais, individualmente tratados. Como se poderá verificar, essa etapa acabou fornecendo (e, presentemente, ainda o faz) uma razoável fração dos resultados desta Tese. Algumas das observações feitas a partir desses tratamentos térmicos são pioneiras e serviram para decidir qual a atmosfera de tratamento adequada no tratamento dos sistemas liofilizados (i.e., atmosfera de H₂).

De qualquer forma, as metas por trás destes procedimentos eram investigar as possibilidades de (i) a nanochapa suportar a fase resultante da decomposição do acetato/sulfato e (ii) de reação de estado sólido entre o ferro e o metal do acetato.

Nenhuma funcionalidade para os materiais preparados foi especialmente perseguida, mas optou-se por verificar a viabilidade da metodologia de moagem úmida de alta energia na fabricação de estruturas 2D, monofásicas ou bifásicas.

Em praticamente todos os estágios da preparação, os materiais produzidos foram caracterizados estruturalmente por difração de raios X e microscopia eletrônica de varredura, quimicamente por espectroscopia de energia dispersiva e, magneticamente, em um magnetômetro SQUID. Quanto às propriedades hiperfinas, a caracterização foi feita por espectroscopia Mössbauer no ferro.

Com a finalidade de dar subsídios ao leitor desta Tese, uma revisão dos principais trabalhos reportados na literatura – e relacionados com este trabalho – é feita no capítulo 2. Apresenta-se uma síntese sobre nanotecnologia, com ênfase em materiais de morfologia achatada, além de um levantamento sobre as propriedades de interesse dos materiais precursores aqui utilizados e, também, sobre a moagem de alta energia. Uma breve exposição sobre a técnica de liofilização foi igualmente oferecida (apêndice A).

A descrição completa dos procedimentos experimentais, ou seja, das técnicas utilizadas na preparação das amostras, especificações nominais dos precursores adquiridos, bem como das caracterizações realizadas e dos equipamentos empregados para tal, é apresentada no capítulo 3.

Os principais resultados experimentais obtidos, e a discussão relativa aos mesmos, são dispostos no capítulo 4, classificados para cada tipo de amostra preparada (i-acetatos e sulfatos; ii-sistemas monometálicos e bi-metálicos como-moídos; iii-nanoplacas recobertas).

Finalmente, as principais conclusões referentes à pesquisa sobre os sistemas aqui estudados são sumarizadas no capítulo 5.

Referências

- [1] Madou M., *Fundamentals of Microfabrication*, CRC PRESS (1997).
- [2] Hosokawa M., Nogi K., Naito M., Yokoyama T.. *Nanoparticle Technology Handbook*. Elsevier, Oxford, ed. 1 (2007).
- [3] Aimi M. F., Rao M. P., Macdonald N. C., Zuruzi A. S., Bothman D. P., *Nat. Mater.* **3** (2004), p. 103.
- [4] Jang J. E., Cha S. N., Choi Y., Amaratunga G. A. J., Kang D. J., Hasko D. G., Jung J. E., Kim J. M., *Appl. Phys. Lett.* **87** (2005), p. 26.
- [5] Boo W. J., Sun L., Warren G., Moghbelli E., Clearfield A., Pham H., Sue H.-J., *Polymer* **48** (2007).
- [6] Suryanarayana C., *Prog. Mat. Sci.* **46** (2001), p. 1.
- [7] Paesano Jr. A., Matsuda C. K., Cótica L. F., Medeiros S. N., *J. Appl. Phys.* **96** (2004), p. 2540.
- [8] Luciano A.. Brasil, 2004, 134 pp. Dissertação (Mestrado em Física). Universidade Estadual de Maringá.
- [9] Matsuda C. K., Brasil, 2001, 103 pp. Dissertação (Mestrado em Física). Universidade Estadual de Maringá.
- [10] Kapur P. C., Mular A. L., Fuerstenau D. W., *Can. J. Chem. Eng.* **43** (1965), p. 119.
- [11] Clarke B., Kitchener J. A., *Chem Eng.* **13** (1968), p. 991.

CAPÍTULO 2 – Revisão Bibliográfica / Motivação

2.1 Nanotecnologia

2.1.1 Introdução

A nanociência representa um dos mais fascinantes avanços entre as diversas áreas do conhecimento e constitui um dos principais focos das atividades de pesquisa e inovação por parte dos governos e do corpo científico mundial [1].

A nanociência aplicada é denominada de nanotecnologia, e é uma área de pesquisa e desenvolvimento bastante ampla e de caráter interdisciplinar, devido à enorme classe de materiais – ou nanoestruturas – que investiga, envolvendo várias áreas do conhecimento, como está ilustrado na figura 2.1.



Figura 2.1 – Mandala: uma visão da Nanotecnologia [2].

De modo geral, a palavra nanotecnologia é largamente empregada para definir todas as técnicas ou ciências envolvidas na concepção, construção e utilização de estruturas funcionais, com pelo menos uma dimensão característica medida em escala nanométrica. A denominação “nano” tem origem grega e significa “anão”, se referindo à escala nanométrica, geralmente aceita como situando-se no intervalo entre 1 e 100 nanômetros.

Um objeto nanoestruturado tem um tamanho intermediário entre as moléculas e uma estrutura macroscópica e, nessa escala, as propriedades – tanto físicas quanto químicas – diferem sobremaneira daquela da matéria enquanto sólido massivo (*bulk*), possibilitando sua aplicação em vários campos tecnológicos [3].

A figura 2.2 faz uma interessante comparação das nanopartículas (NP) com outras estruturas encontradas na natureza.

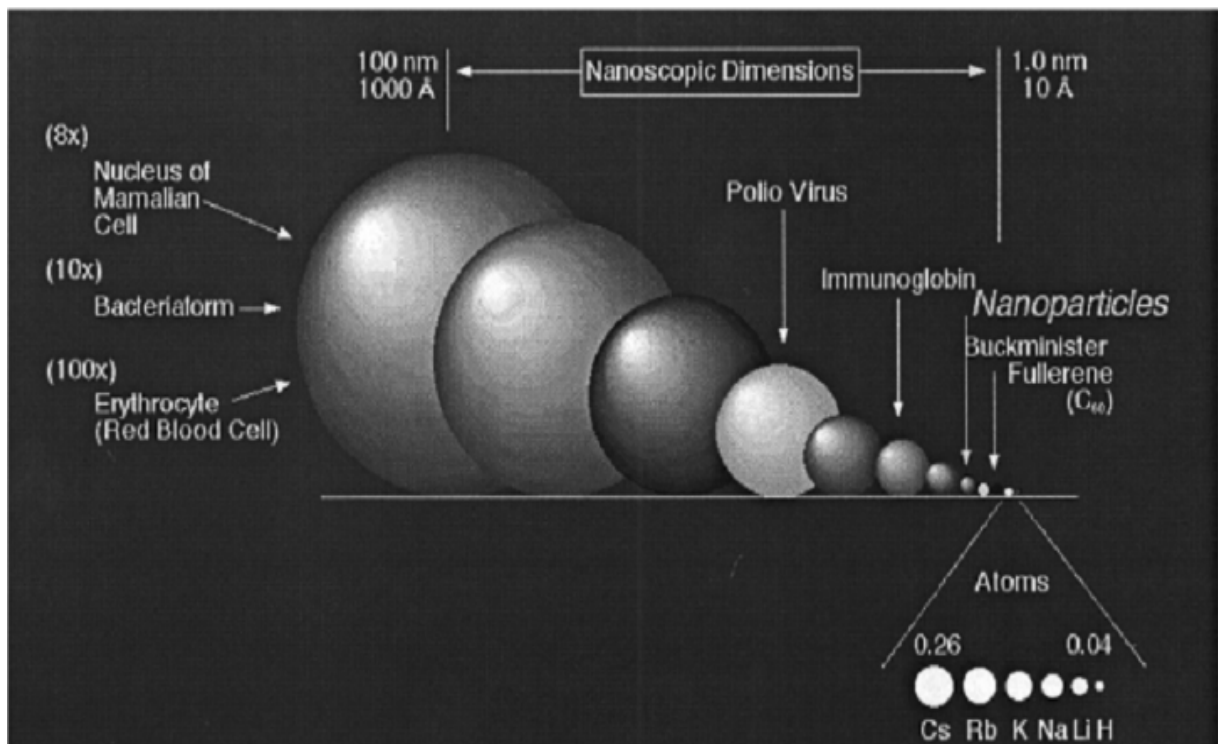


Figura 2.2 – Comparação entre nanopartículas (NP) e estruturas da natureza menores que 100 nm [3].

O marco considerado como o início da era nanotecnológica é uma palestra proferida em 1959 por Richard Feynman (prêmio Nobel de Física em 1965) denominada “*There’s Plenty of Room at the Bottom*” (Há muito espaço lá embaixo). De modo visionário, Feynman sugeriu que um dia seria possível manipular átomos individualmente, o que só se torna factível em 1982 quando a IBM, 23 anos após a palestra de Feynman, consegue a patente do denominado Microscópio de Varredura por Tunelamento Eletrônico (*Scanning Tunneling Microscope* – STM), que permite a visualização de estruturas situadas na escala nanométrica [4,5]. Em 1986, o cientista, engenheiro e nanotecnólogo americano K. Eric Drexler publica “*Engines of Creation*” [5], um livro futurístico que populariza a nanotecnologia.

A tabela 2.1 traz um resumo histórico dos fatos que marcaram o desenvolvimento da nanotecnologia.

Tabela 2.1 – Resumo cronológico da nanotecnologia.

Ano	Evento
1959	Palestra de Richard Feynman, na reunião da Sociedade Americana de Física.
1966	Lançamento do filme <i>Viagem Fantástica</i> , baseado no livro de Isaac Asimov.
1974	N. Taniguchi cunha o termo nanotecnologia.
1982	Patente do Microscópio de Varredura de Tunelamento Eletrônico.
1985	Descoberta dos fulerenos de carbono por R. Curl, H. Kroto e R. Smalley.
1986	Publicação do livro <i>Engines of Creation</i> , de Eric Drexler.
1988	Descoberta da magnetorresistência gigante, pesquisa que recebeu o Prêmio Nobel de 2007 e contou com a participação do físico brasileiro Mario Norberto Baibich.
1989	D. Eigler escreve o nome IBM com átomos de xenônio individuais.
1989	Descoberta dos nanotubos de carbono, por S. Iijima.
2000	Lançamento do programa <i>National Nanotechnology Initiative</i> , nos EUA.
2001	A IBM constrói uma rede de transistores usando nanotubos de carbono.
2002	C. Mirkin (EUA) desenvolve plataforma baseada em nanopartículas, voltada para a detecção de doenças contagiosas.

Como se pode ver, este é um fértil campo de pesquisa e um grande desafio para os cientistas, repleto de janelas de oportunidades no sentido da pesquisa e do desenvolvimento de materiais que apresentem novas ou melhores propriedades e funcionalidades, por apresentarem pelo menos uma de suas dimensões na nanoescala, e que de outro modo seria muito difícil – ou mesmo impossível – de serem conseguidas.

2.1.2 Classificação e Limites dos Materiais Nanoestruturados

Existem diversas classificações e várias denominações relativas às nanopartículas em relação, p. ex., ao número de átomos que as constituem e a sua escala de tamanho, com algumas discordâncias entre os diversos autores. Entretanto, de modo geral, as classificações mais aceitas e utilizadas que envolvem a escala nanométrica são:

- **Micropartículas:** Partículas medindo entre 100 nm e 100 μm ;
- **Nanopartículas:** Situam-se no intervalo de 1–100 nm;
- **Partículas Finas:** Tamanho situado no intervalo 100–2500 nm;
- **Partículas Ultrafinas:** Intervalo de 1–100 nm (idênticamente às nanopartículas);
- **Materiais Nanogranulares:** São sólidos consistindo de grãos de um material, da ordem de nanômetros, dispersos em uma matriz sólida massiva [6].

Quanto às escalas relacionadas à nanotecnologia, existe outra classificação bastante utilizada: **macroscópico**, **mesoscópico**, **nanoscópico** e **microscópico**. A escala macroscópica fala da matéria “volumétrica” (*bulk*), objeto usual de estudo da física da matéria condensada, enquanto a microscópica trata do regime atômico-molecular, que é dominado pelas leis da mecânica quântica. Já o termo mesoscópico se refere à escala de tamanho intermediária entre o macroscópico e microscópico. Assim, a escala nanoscópica se insere, grosso modo, no limite inferior da escala mesoscópica.

Como dito acima, nanotecnologia é geralmente relacionada com o intervalo situado entre 1 e 100 nanômetros, em pelo menos uma dimensão estrutural. Contudo, essa escala não é determinística: “nanotecnologia” se relaciona com o surgimento de propriedades diferenciadas devido à extrema “pequenez” da estrutura em questão. Muitos autores consideram aplicável a escala nano para sistemas cujo tamanho, em pelo menos uma dimensão, seja menor do que 1000 nm, i.e., 1 μm [7].

Esse é o paradigma maior da nanotecnologia: a modificação das propriedades dos materiais devido à pequena escala de tamanho destes. Assim, nem todo material que mede um pouco mais do que 100 nanômetros (submicrométrico) está descartado das possibilidades do universo nanotecnológico, e nem tudo que está enquadrado na definição mais aceita para o termo terá, necessariamente, propriedades ditas nanotecnológicas [8].

2.1.3 Processos de Síntese dos Materiais Nanoestruturados

Podem-se reunir os métodos de síntese de nanoestruturas em dois grandes grupos: os métodos físicos e os métodos químicos (fig.2.3) [9].

Os métodos físicos são bastante conhecidos como *top-down* (“de cima para baixo”) porque parte-se de um bloco volumoso (*bulk*) e, através de processos físicos, efetua-se uma decomposição estrutural até que se construa a nanoestrutura desejada [10]. A litografia e a moagem de alta energia em moinho de bolas são os processos mais utilizados dessa classe de preparação.

A moagem de alta energia (que será discutida na seção 2.3) permite a obtenção de nanopartículas de uma forma surpreendentemente simples e de baixo custo, mas tem a característica de fornecer um material com muitas imperfeições estruturais sendo, quase

sempre, necessário um processamento posterior para se obter materiais melhor estruturados do ponto de vista cristalográfico.

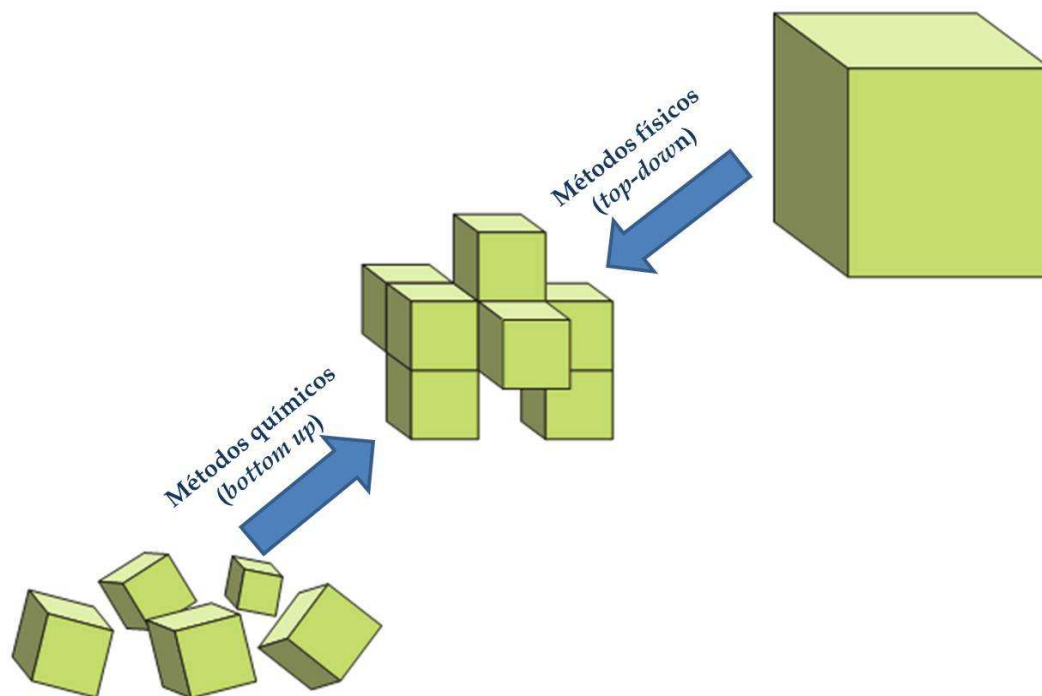


Figura 2.3 – Ilustração dos métodos físicos (*top-down*) e químicos (*bottom-up*) na síntese de nanoestruturas.

A litografia é um processo que envolve a impressão de um padrão sobre uma superfície, através de uma série de etapas de corrosão química seletiva e extremamente precisa para a obtenção da nanoestrutura desejada, a partir de um bloco macroscópico do material.

Por serem amplamente utilizados para fabricar circuitos de microchips, os métodos *top-down* têm sido melhorados e refinados continuamente, graças à indústria dos semicondutores.

Já o método *bottom-up* (“de baixo para cima”), às vezes chamado de “nanotecnologia molecular”, aplica-se à criação de estruturas orgânicas, inorgânicas ou mesmo híbridas, a partir de reações químicas, utilizando-se de precursores moleculares ou atômicos para a

obtenção das nanoestruturas desejadas. O método pode ser subdividido em três tipos principais:

a) **Síntese química** (*chemical synthesis*): Muito utilizada para produzir matérias primas, a partir de moléculas ou partículas nanométricas;

b) **Auto-organização** (*self assembly*): É a capacidade de formação espontânea de estruturas complexamente organizadas, por meio de interações físicas ou químicas dos átomos ou moléculas;

c) **Organização determinada** (*positional assembly*): Neste caso, procura-se montar átomos e moléculas em determinada ordem, um por um, exatamente como se encaixa as peças do brinquedo de montagem “lego”, de maneira a formar uma estrutura organizada.

O método *bottom-up* é o mais utilizado, por ser os mais simples e eficaz e possibilitar um maior controle sobre o processo [9].

Os métodos *top-down* são muito utilizados na indústria microeletrônica, na engenharia e na física de materiais. Já o segundo caso, é o método preferido pela química aplicada e pela biotecnologia. Cada um dos dois métodos possui características mais adequadas para determinado tipo de aplicação, podendo sempre ser utilizados de maneira complementar, se for necessário ou vantajoso. [11].

2.1.3.1 Recobrimento de Partículas / Estrutura Núcleo-Casca

Um modo de fabricar nanoestruturas de grande interesse para diversas áreas é o recobrimento por camadas finas de um material por outro. A maior parte dessa tecnologia é direcionada, principalmente, para a confecção de filmes finos, a indústria farmacêutica / cosmética e a fabricação de pigmentos de efeitos especiais para tintas. Obviamente, isto é devido ao grande impacto econômico que estes setores representam [12]. Por exemplo, são produzidas partículas magnéticas por recobrimento de SiO₂ com Fe₃O₄ [13], e partículas

revestidas com TiO_2 são usadas como agentes em filtros solares e em diversas formulações cosméticas [14].

Para as partículas metálicas ou dielétricas – finas e ultrafinas – existem várias técnicas de revestimento como o sol-gel e a deposição química a vapor – CVD (*Chemical Vapour Deposition*) [15].

A eletrólise de cloretos de metal é uma forma de produzir nanopartículas em suspensão aquosa. É possível produzir, p. ex., TiO_2 ou ZrO_2 por esse processo, que em seguida podem ser depositados como tinta e sinterizados com um laser, imediatamente após o processo de impressão sendo, deste modo, possível obter camadas finas e regulares sobre muitos substratos, como mostra a figura 2.4.

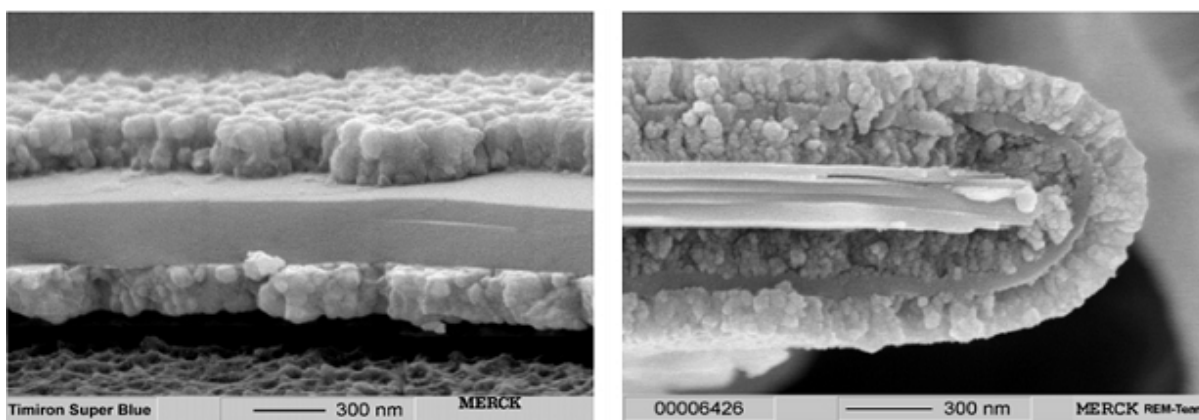


Figura 2.4 – Micropartículas de mica revestidas com TiO_2 [16].

Nanoestruturas consistindo de um núcleo de certo material recobertas com uma “casca” de outro material – ou outra fase do mesmo elemento do núcleo – são denominadas de estruturas tipo **núcleo-casca** (*core/Shell*). Esses materiais podem ser fabricados, entre outros métodos, por reação de estado sólido, ou reação gás-sólido formando, p. ex., uma casca de óxido ou hidreto do mesmo elemento que é formado o núcleo.

A figura 2.5 mostra uma nanoestrutura consistindo de um núcleo de cobalto metálico com uma camada externa do monóxido CoO, sistema esse historicamente importante por ter sido o material sobre o qual foi feita a pesquisa que culminou na descoberta de uma nova anisotropia magnética: a anisotropia unidirecional de troca (*exchange bias*), que é discutida mais a frente, ainda neste capítulo.

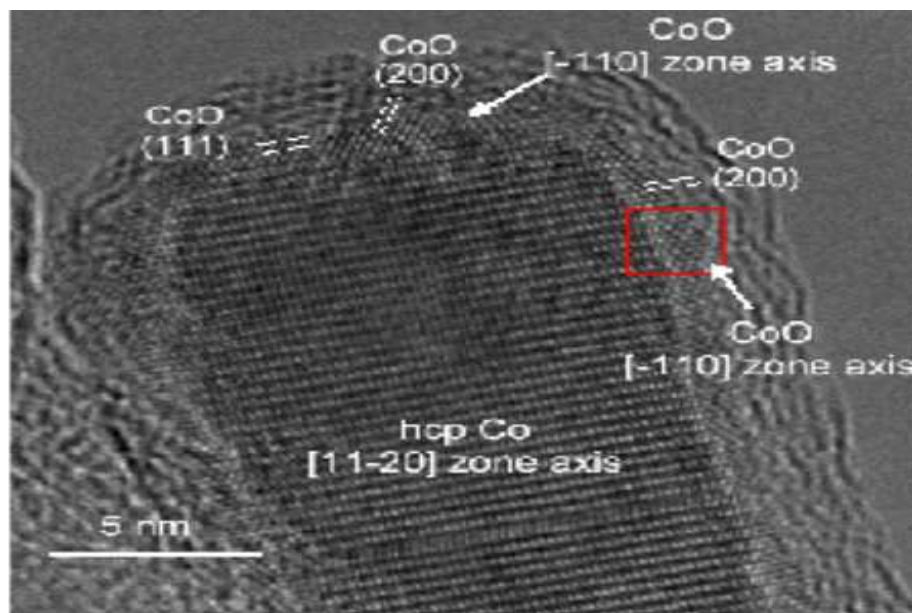


Figura 2.5 – Nanoestrutura tipo *core-shell* Co-CoO [17].

2.1.4 Características dos Materiais Nanoestruturados

Pode-se considerar que a escala nanométrica se situa entre os mundos macroscópico e microscópico (átomos e moléculas), como está ilustrado na figura 2.6.

Embora o tamanho da maioria das moléculas se encaixe na classificação mais aceita para as nanoestruturas (ou partículas ultrafinas), as moléculas individuais não são normalmente referidas como tais.

Como apontado acima, a estruturação em nanoescala produz mudanças nas propriedades dos materiais. Essencialmente, dois efeitos são responsáveis pelo fato de os

nanomateriais se comportarem de forma significativamente diferente de materiais massivos: **efeitos de superfície e efeitos quânticos** [18].

Atoms/ Molecules	Nanoscale Particles		Condensed Matter	
1	125	70,000	6×10^6	∞N^0 Atoms
	1	10	100	∞ Diameter (nm)
Quantum Chemistry	?		Solid State Physics	

Figura 2.6 – Relações de tamanho entre a Física da Matéria Condensada, a Química Quântica e a nanociência [3].

O incremento da razão entre a área de superfície e o volume do aglomerado atômico afeta tanto as propriedades destas partículas isoladas quanto sua reatividade com outros sistemas, determinando o desempenho, p. ex., quando usadas como catalisadores e eletrodos em células de combustíveis. Já o número reduzido de átomos que formam o material provoca uma modificação da densidade de estados, fazendo com que o valor da energia da banda proibida, na densidade de estados eletrônicos, entre a banda de condução e de valência (*band gap*) aumente e que níveis discretos de energia apareçam. No modelo de elétron livre, é mostrado que as energias dos estados eletrônicos dependem de $1/L^2$, onde L é a dimensão do sistema. Nesse sentido particular, o espaçamento entre os sucessivos níveis de energia também varia conforme $1/L^2$.

O principal efeito dessas alterações na estrutura eletrônica global é a alteração da energia total e, portanto, da estabilidade termodinâmica do sistema nanométrico em relação ao material massivo, o que tem muitas implicações importantes. Por exemplo, nanopartículas

pequenas ou camadas nanodimensionais podem adotar uma estrutura cristalina diferente quando na nanoescala [19].

Esses fatores afetam, além da reatividade química dos nanomateriais, as suas propriedades mecânicas, ópticas, elétricas e magnéticas. Algumas das principais características desses materiais são descritos a seguir.

(i) Área Superficial

As propriedades diferenciadas das nanoestruturas surgem devido ao fato de que os átomos que se encontram na superfície possuem uma vizinhança bem diferente da dos átomos do interior da mesma [7]. Assim, com a diminuição progressiva do tamanho, uma fração maior dos átomos passa a se apresentar na superfície, tornando o papel da mesma cada vez mais relevante na determinação das propriedades do sistema. A tabela 2.2 mostra esta relação nº de total de átomos/superfície.

Tabela 2.2 – Proporção do número de átomos na superfície em um aglomerado cúbico [12].

Nº de átomos em cada lado	Nº de átomos na superfície	Nº total de átomos	% de átomos na superfície
5	98	125	78,5
10	488	1.000	48,8
100	58.600	1 x10⁶	5,9
1.000	6 x 10⁶	1 x 10⁹	0,6

Uma propriedade que se torna relevante e intimamente ligada ao aumento do número de átomos na superfície de uma nanoestrutura, é a **anisotropia de superfície (AS)**, cuja

conceituação foi introduzida por Néel em 1954 [20]. Este tema será melhor descrito mais à frente.

Para os nanomateriais, a natureza segue sua tendência de minimizar a energia reduzindo a área de superfície exposta. Por exemplo, materiais nanoestruturados apresentam uma tendência natural de se agregarem para minimizar a área de superfície total exposta. Por conseguinte, essa grande razão da área superficial pelo volume das NPs é uma característica vantajosa para torná-las funcionais e, conseqüentemente, para sua utilização em sistemas catalíticos, transporte de medicamentos, fabricação de materiais compósitos, entre outros. Materiais cerâmicos nanométricos, p. ex., podem ser fabricados com uma temperatura menor de processamento, quando comparadas com materiais volumétricos, diminuindo a energia necessária para sua produção [21].

(ii) Morfologia

As nanoestruturas podem apresentar as mais variadas formas, dependendo do tipo e da forma do material de partida, do método de fabricação, entre outros fatores. Além disto, a fabricação de nanopartículas de formas regulares e reprodutíveis é, de maneira geral, tecnologicamente muito difícil.

Por outro lado, a tecnologia de aquisição e processamento de imagem tem progredido notavelmente, tornando mais fácil a obtenção de excelentes imagens que permitem a visualização das características geométricas das partículas. Assim, várias denominações que permitem a classificação da forma da partícula têm sido propostas e aceitas, como “nanoesfera”, “nanocilindro”, “nanochapa”, “nanogrânulo”, “nanofloco”, “nanoagulha,” “nanoarame”, e assim por diante [22]. Tanto nanochapas quanto nanoflocos tem uma forma achatada, deferenciando-se pelo fato de a primeira ter um aspecto liso e uniforme, e a segunda um aspecto de “escamas”, bem menos regular.

Como já foi citado neste capítulo, nanoestruturas diferem dos materiais ordinários (objetos 3D) por apresentarem pelo menos uma de suas dimensões físicas na escala nanométrica. Filmes finos e nano-objetos na forma de chapas finas têm uma dimensão na nanoescala e duas na macroescala, i.e., somente a espessura do filme se situa entre 1 e 100 nm (objetos 2D). Já as nanoestruturas de forma alongada apresentam duas dimensões na escala nanométrica, como os chamados nanoarames e nanoagulhas (objetos 1D) [7]. Por fim, existem nanopartículas de forma aproximadamente equiaxial, com todas as dimensões na escala nanométrica (objetos 0D).

A relação chamada de “**razão de aspecto**” (RA) de uma forma é um parâmetro bastante importante na classificação das nanoestruturas e se obtém fazendo a razão da dimensão mais longa pela menor dimensão. Pode ser aplicada a duas dimensões características de uma forma tridimensional, como a relação entre o maior e o menor eixo, ou para objetos simétricos que são descritos por apenas duas medidas, tais como o comprimento e o diâmetro de um cilindro. A figura 2.7 classifica alguns tipos de nanopartículas, em relação à razão de aspecto.

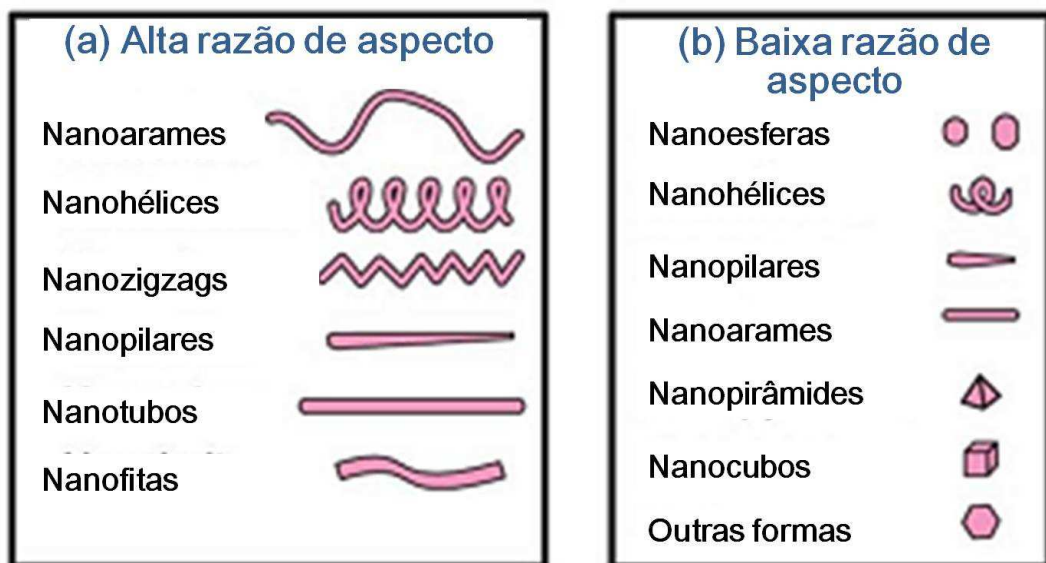


Figura 2.7 – Classificação de algumas nanoestruturas em relação à razão de aspecto [adaptado da ref. 7].

Devido à sua estrutura alongada ou achatada, esses materiais apresentam muitas propriedades interessantes para aplicações tecnológicas, devido à forma especial. Deste modo, a fabricação de materiais com uma razão de aspecto alta tem atraído a atenção devido à larga aplicabilidade em diversos tipos de dispositivos, como sensores [23], dispositivos nano-eletrônicos (alta capacitância) [24], em estudos na área biológica [25] e reforços em materiais compósitos [26], entre outras aplicações.

Pode-se citar como exemplo que nanoestruturas de baixa dimensionalidade são bastante pesquisadas para aplicações em dispositivos magneto-eletrônicos [27], dispositivos *UV-lasing* que funcionam à temperatura ambiente [28] e dispositivos de armazenamento de informação de alta densidade [29].

Pós de hidreto metálico apresentando morfologia “achatada”, quando utilizados em eletrodos de baterias modernas, tem mostrado melhora significativa na capacidade elétrica destes equipamentos [30]. De forma geral, placas finas de metais podem ser aplicadas como pigmentos que geram efeitos visuais interessantes [31].

(iv) NanoMagnetismo / Anisotropias Magnéticas

A mudança das propriedades dos materiais devido à nanoestruturação tem despertado grande interesse na área do magnetismo, uma vez que sugere uma forma de “projetar” as características de um material magnético, para aplicações específicas. Por exemplo, desde os primeiros estudos em nanomateriais notou-se forte dependência da coercividade (H_c) com a diminuição do tamanho das partículas dos materiais ferro e ferrimagnéticos. Verificou-se que inicialmente o campo coercivo H_c aumenta com a diminuição do tamanho da partícula, de acordo com a evolução de uma estrutura multidomínio para monodomínio. Então, decresce rapidamente, quando o regime superparamagnético é atingido. [32]. A figura 2.8 mostra essa dependência:

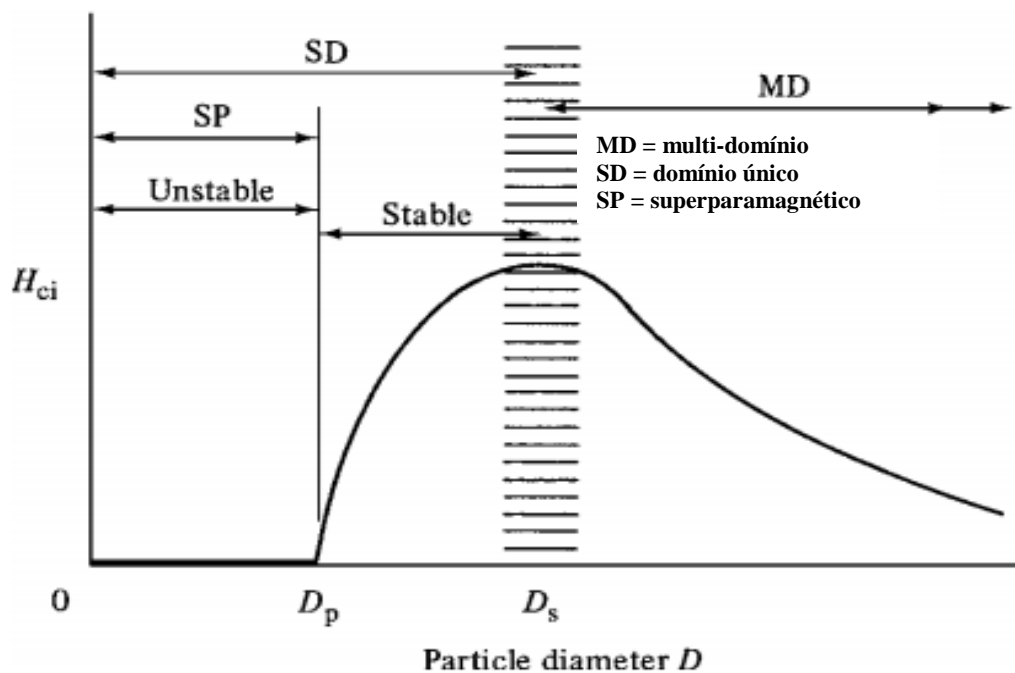


Figura 2.8 – Dependência do campo coercivo H_c com o tamanho das partículas [33].

A dependência das propriedades magnéticas em relação às quatro configurações dimensionais possíveis das partículas está exemplificada na tabela 2.3, que mostra a variação dos momentos magnéticos do níquel e do ferro frente à dimensionalidade.

Tabela 2.3 – Momentos magnéticos (μ_B) versus dimensionalidade para amostras de níquel e ferro [34].

Elemento	Zero (0D)	Um (1D)	Dois (2D)	Três (3D)
Ni	2,00	1,10	0,68	0,56
Fe	4,00	3,30	2,96	2,27

Uma das propriedades magnéticas que dependem significativamente do tamanho do material é a **anisotropia magnética** (AM). Desempenhando papel fundamental no magnetismo dos materiais, essa propriedade é verificada quando a resposta a um campo

magnético depende da direção na qual ele é aplicado. Existem vários tipos importantes de anisotropias, do ponto de vista do magnetismo, tais como:

- a) Anisotropia de **superfície**;
- b) Anisotropia **magnetocristalina**;
- c) Anisotropia de **forma**;
- d) Anisotropia **unidirecional** (*exchange bias*).

a) Anisotropia de superfície (AS)

Esta anisotropia surge porque os átomos localizados nessa região têm um número de ligações inferior aos átomos que estão em camadas mais internas da partícula (como ilustram as figuras 2.9-a e b), fazendo com que o campo cristalino nas proximidades de um átomo da superfície seja diferente – tanto em direção como em intensidade – do campo presente num átomo mais interno. Essa característica altera a energia global do conjunto de átomos da superfície e cria direções preferenciais de alinhamento para o momento magnético atômico que podem, ainda, variar ponto a ponto de acordo com a forma e a quantidade de defeitos que se apresentam na estrutura da nanopartícula.

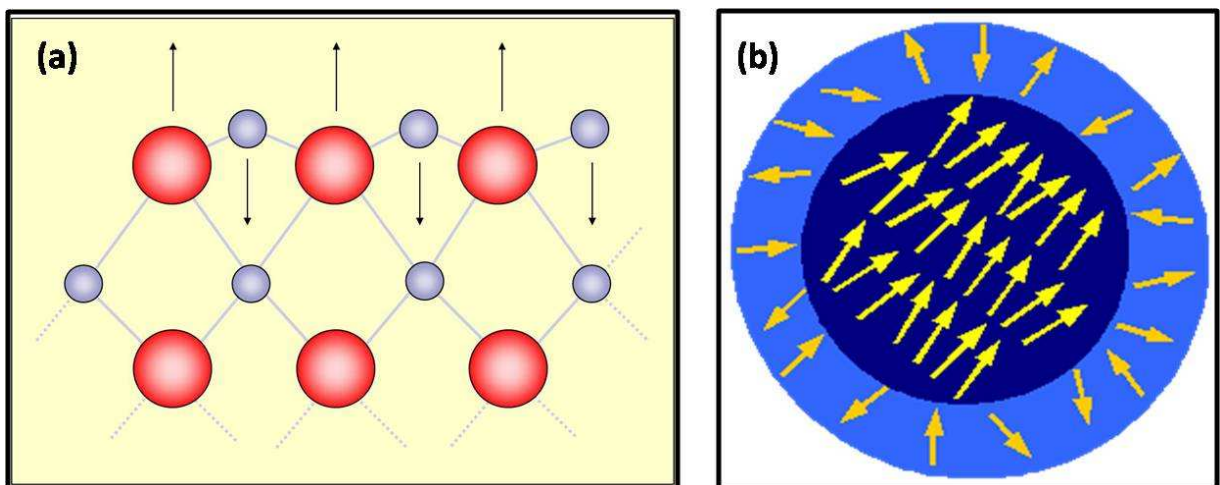


Figura 2.9 – Representação de ligações “quebradas” nos átomos da superfície de um material (a) e dos momentos magnéticos na superfície de uma partícula (b).

b) Anisotropia magnetocristalina (AM)

Quando se observa a magnetização espontânea em um material ferromagnético, vê-se que a mesma não é isotrópica. Existe uma interação de troca direta entre spins de átomos vizinhos que os orientam paralelamente no grão magnético devido ao campo molecular [33]. Portanto, a simetria da estrutura da rede cristalina afeta os processos de troca, fazendo com que existam determinados eixos preferenciais de magnetização, denominados de **eixos fáceis de magnetização**.

A figura 2.10 (a) mostra as curvas de magnetização indicando os eixos de magnetização possíveis para um cristal de ferro – que possui estrutura cúbica de corpo centrado (ccc) – e de cobalto (b) – que apresenta estrutura hexagonal (Hc).

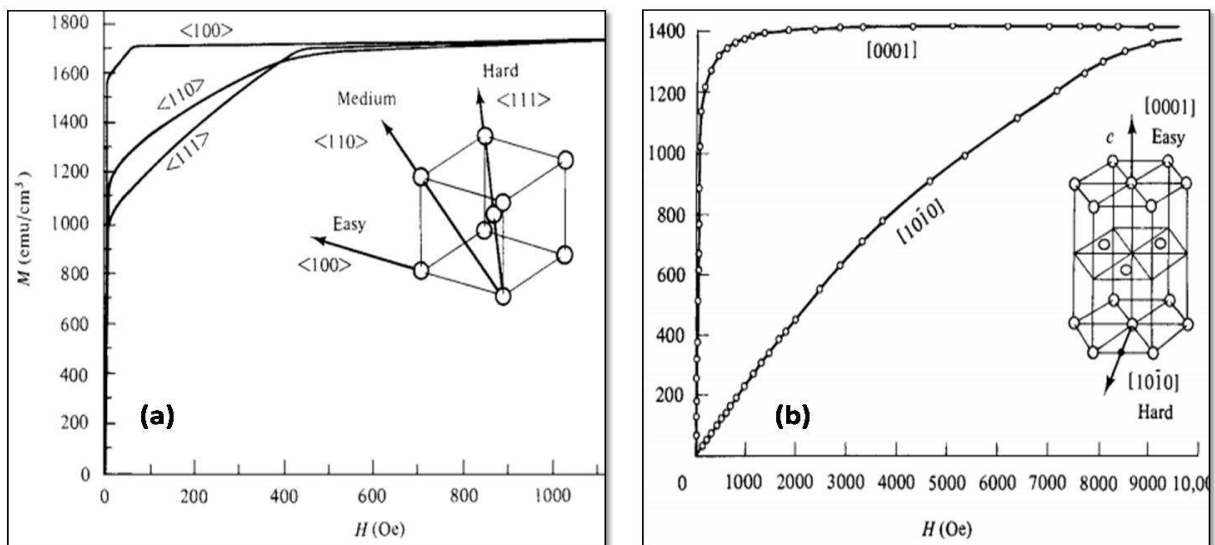


Figura 2.10 – (a) Curvas de magnetização para um cristal de ferro e (b) cobalto. Inserção: eixos de magnetização na célula cristalina [33].

A anisotropia magnetocristalina é a única que surge como uma propriedade intrínseca do material e é dada por:

$$H_A = 2 K_1 / I_s$$

onde K_1 é a constante anisotrópica de 1ª ordem e I_s é a polarização espontânea ($\mu_0 M_s$) [33].

c) Anisotropia de forma

Como visto anteriormente, as nanoestruturas podem se apresentar com diversas dimensionalidades (0D, 1D e 2D). A baixa dimensionalidade, onde uma ou duas dimensões podem ser desprezadas quando comparada às outras [35], faz surgir uma forte anisotropia de forma (ou magnetoestática), podendo levar à mudança da orientação da magnetização (fig. 2.11). Podem-se citar os filmes finos (2D), onde a direção do vetor magnetização deixa de ser perpendicular ao plano do filme e muda para a direção paralela, na medida em que a espessura é reduzida. O eixo de magnetização fica, então, determinado por uma forte competição entre a anisotropia magnetocristalina e a de forma [36].

A energia de anisotropia de forma pode ser escrita como [33]:

$$E_d = \frac{1}{2} H_d M_S \cos^2 \vartheta$$

onde $H_d = N_d M_S$ é o campo desmagnetizante e N_d é o coeficiente de desmagnetização na direção de M_S .

Para o caso de um filme fino, $H_d = 4\pi M_S$, e a anisotropia de forma torna-se:

$$E_d = 2\pi M_S^2 \cos^2 \vartheta$$

Quanto aos domínios magnéticos, os materiais massivos tendem a se dividir em múltiplos domínios, de forma a diminuir a energia magnetoestática. No entanto, no caso de nanopartículas menores que um dado tamanho crítico T_C , a estrutura passa a ter um único domínio magnético, por ser energeticamente a configuração de menor energia [1]. Por exemplo, a magnetita (Fe_3O_4) e a maghemita ($\gamma-Fe_2O_3$) tornam-se monodomínios com partículas que possuam entre 5 e 20 nm de diâmetro [37].

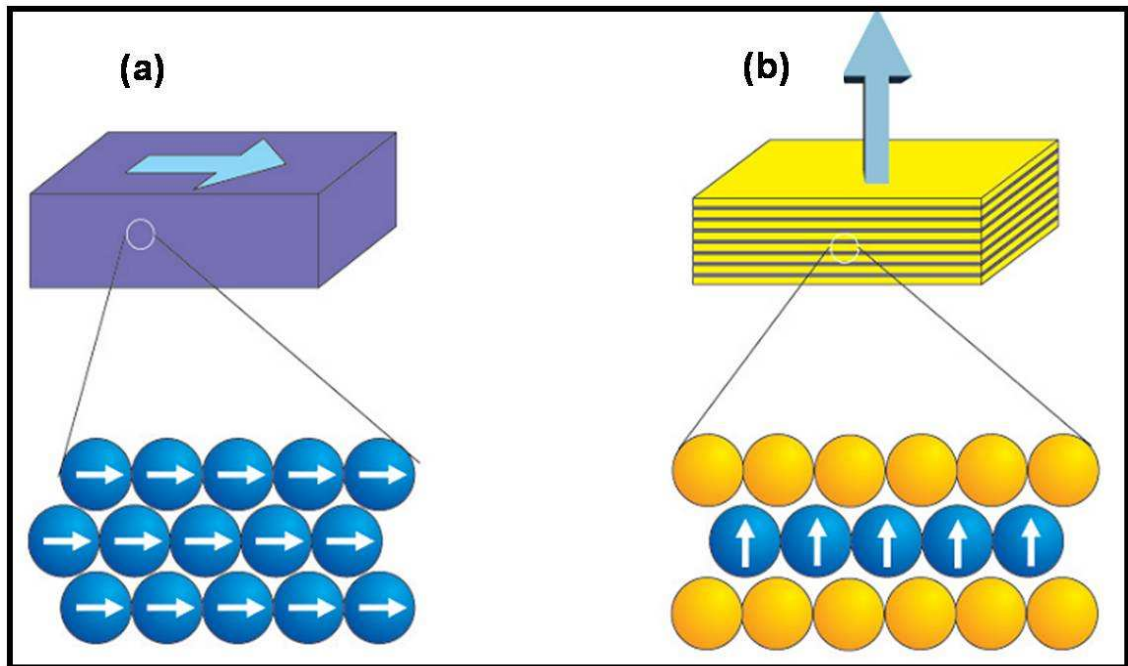


Figura 2.11 – Ilustração das anisotropias magnéticas em dois casos: (a) em amostras na forma de filmes finos, a anisotropia de forma domina e o eixo fácil de magnetização é tipicamente no plano, (b) em sistemas multicamadas, o eixo fácil pode ser fora do plano devido à anisotropia magnetocristalina [36].

d) Anisotropia unidirecional (*Exchange Bias*)

A existência de uma vasta área de acoplamento interfacial entre dois materiais, sendo um ferromagnético (FM) e o outro antiferromagnético (AFM), como pré-condição, e diminuindo-se a temperatura na presença de um campo magnético externo, pode provocar o fenômeno do magnetismo conhecido como anisotropia unidirecional de troca, internacionalmente denominado de *exchange bias* (EB). Sua descoberta se deu em 1956, quando Meiklejohn e Bean [38] estudavam o sistema *core-shell* Co–CoO (FM–AFM, respectivamente),

Experimentalmente, o efeito evidencia-se por um deslocamento da histerese (i.e, de uma curva $M \times H$) no eixo do campo magnético (fig. 2.12), geralmente para a esquerda e acompanhado de um aumento no campo coercivo H_c [39-43].

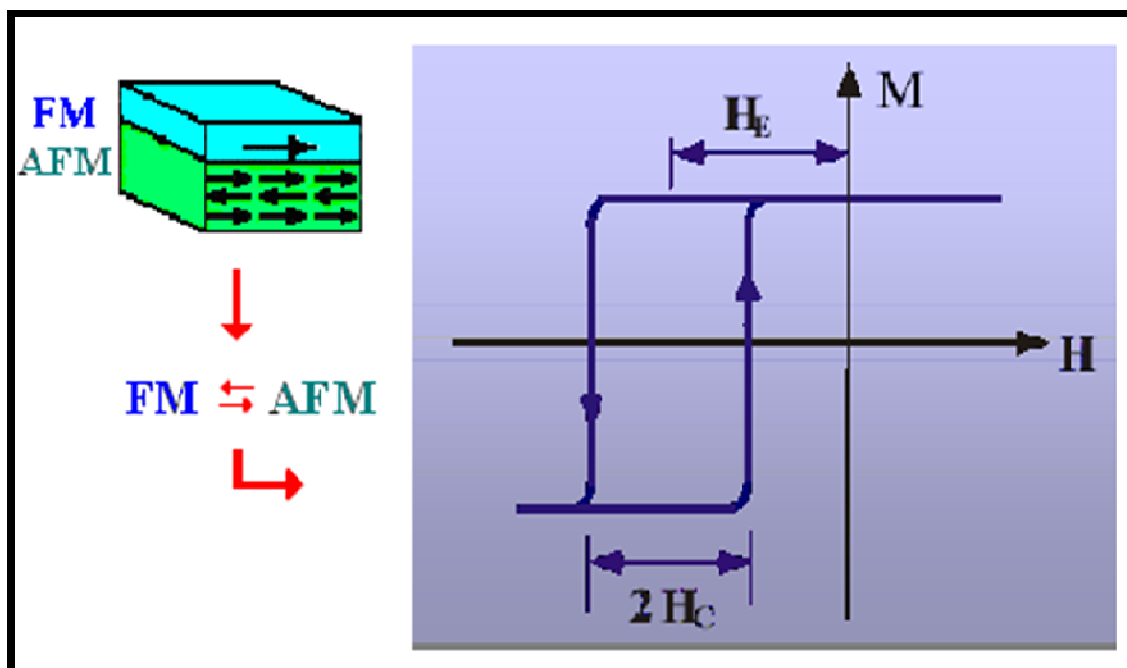


Figura 2.12 – Acoplamento FM-AFM gerando a uma curva de histerese com o deslocamento característico do fenômeno *exchange bias* [43].

Desde sua descoberta, essa propriedade tem sido objeto de intenso estudo por parte dos pesquisadores, devido principalmente às suas diversas aplicações tecnológicas, tais como: incremento das propriedades de ímãs permanentes, fabricação de cabeças de leitura em discos de gravação magnética, controle e detecção de variações em campos magnéticos, entre outras [38-41].

Como o fenômeno é derivado do acoplamento de troca na interface de materiais FM e AFM, é desejado que ocorra a maior área de contato possível entre eles e, por este motivo, as amostras mais estudadas são aquelas na forma de filmes finos. Entretanto, nos últimos anos, também ganhou impulso o estudo em materiais nanoparticulados, geralmente com duas fases magnéticas [38,39].

Uma compreensão intuitiva do fenômeno da *EB* pode ser adquirida observando-se a interação de troca entre os *spins* na interface dos materiais AFM-FM, como ilustrada na figura 2.13 [39]. As linhas mais grossas (iii e v), que são mostradas ligando os *spins* na interface,

podem ser entendidas como “forças” contrárias à inversão dos spins, sempre favorecendo a volta dos mesmos à configuração anterior.

Se um campo magnético é aplicado à temperatura T (onde $T_N < T < T_C$), e o campo é forte o suficiente, todos os *spins* do FM se alinharão paralelamente ao campo aplicado H (i) até que o alinhamento esteja completo (saturação). Já os *spins* do material AFM continuam direcionados de forma aleatória, já que a temperatura está acima de T_c (temperatura de Néel do antiferromagneto).

Na sequência, quando o sistema é resfriado até a temperatura $T < T_N$, na presença do campo magnético, ocorre o ordenamento antiferromagnético. Contudo, na interface dos dois materiais há uma interação de troca e os *spins* do AFM próximos ao FM se alinham ferromagneticamente com este (ii). Já os outros *spins* planos do AFM vão se alinhar pela ordem antiferromagnética de modo a não resultar em magnetização líquida e minimizar a energia total. Quando nessa temperatura o campo é revertido, os *spins* do material ferromagnético começam a girar tentando alinhar-se com o campo novamente, enquanto os *spins* do material antiferromagnético devem permanecer na mesma posição (iii), até que ocorra a completa inversão (iv).

O acoplamento que existe entre essas primeiras camadas de *spins*, na interface, tenta alinhar de maneira ferromagnética os *spins* FM com os AFM, surgindo uma força ou torque contrário a essa inversão. Em termos físicos, isto quer dizer que o campo necessário para a completa inversão da magnetização do FM é maior do que seria necessário se não houvesse o acoplamento com o AFM, donde se conclui que os *spins* têm somente uma configuração estável, um mínimo absoluto de energia, i.e., a anisotropia é unidirecional.

Do mesmo modo, o retorno à configuração original (v) exige um campo menor do que seria necessário se não houvesse acoplamento.

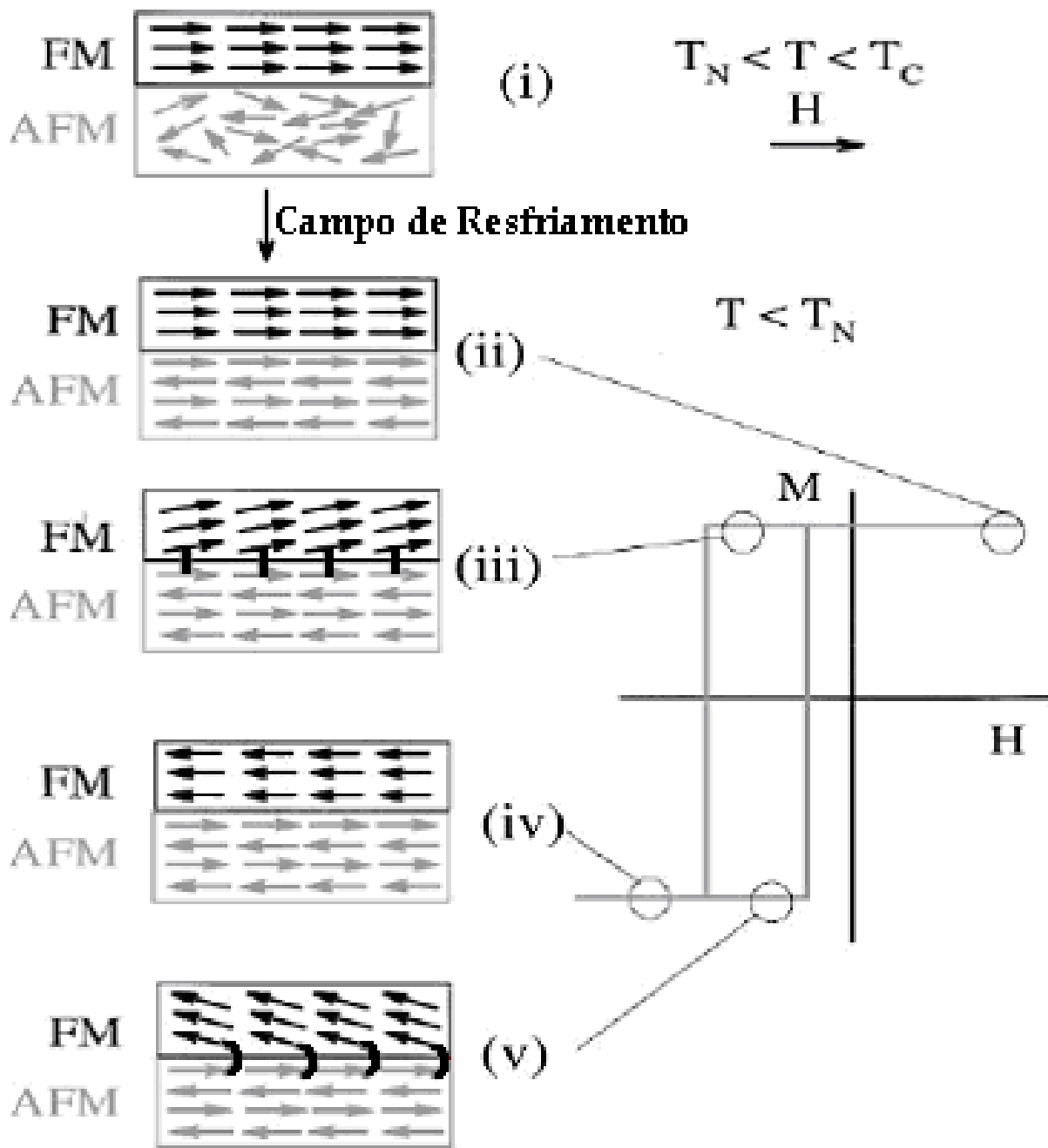


Figura 2.13 – Diagrama esquemático da configuração de *spin* numa interface FM-AFM (bicamada), em diferentes estágios da curva de histerese, num acoplamento de troca [39].

Como resultado, observa-se um deslocamento da curva de histerese, geralmente para a esquerda, que é o denominado campo de *exchange bias*.

2.1.5 Aplicações dos Materiais Nanoestruturados

Como se pôde visualizar anteriormente, no diagrama da figura 2.1 (mandala), são inúmeras as aplicações dos nanomateriais.

Nanoestruturas como nanopartículas, nanoplacas, nanotubos, nanofibras, nanoprecipitados, filmes finos – sejam elas metálicas, cerâmicas, poliméricas, biocompatíveis ou não – podem ser considerados, na sua escala de tamanho, blocos de construção para formar materiais e/ou dispositivos nanoestruturados com novos comportamentos e propriedades que, para todos os efeitos, é o objetivo central da nanotecnologia [44].

Neste tópico, será feita apenas um resumo de algumas das principais aplicações de sistemas nanoparticulados, mais intimamente relacionadas ao tipo de material obtido neste trabalho, pois, como foi visto, existe uma infinidade de aplicações tecnológicas possíveis, nas mais diversas áreas.

Os materiais nanoestruturados podem ter dimensões até mesmo inferiores ao comprimento de onda da luz visível, o que os faz transparentes e, deste modo, importantes na indústria de embalagens, cosméticos e revestimentos [7]. Pode-se citar também um aumento na dureza, na resistência mecânica e tenacidade à fratura. Ou, então, um aumento na luminescência de semicondutores, na condutividade elétrica de cerâmicas e resistividade dos metais, quando se procede a nanoestruturação de um material [45].

(i) Catálise

As nanopartículas são frequentemente utilizadas como suportes em catálise ou como o próprio catalisador, pois possuem propriedades que auxiliam nos diversos processos catalíticos, tais como: alta área superficial, atividade, estabilidade, seletividade e condutividade térmica [46].

Fato bastante significativo, no contexto de materiais nanoestruturados, é que a química de catálise heterogênea é bastante dependente de nanopartículas metálicas e seus óxidos [47] e, devido a isso, as pesquisas sobre os efeitos do tamanho e forma das partículas neste processo têm sido contínua e vigorosamente feitas.

Tanto do ponto de vista científico como do tecnológico, as nanopartículas compostas de dois elementos metálicos diferentes são mais promissoras que as nanopartículas monometálicas [48,49], existindo um efeito sinérgico e de novos comportamentos catalisadores quando misturados.

Os catalisadores usados na indústria são, geralmente, partículas metálicas com dimensões que variam entre 1 e 100 nm, preparados por técnicas de impregnação e coprecipitação em solução, onde se busca controlar a forma e o tamanho da partícula. No caso de se desejar função catalisadora, o estudo detalhado da superfície metálica é muito importante.

A tabela 2.4 apresenta alguns elementos metálicos e também óxidos amplamente utilizados em atividades catalíticas, explicitando que metais de transição são catalisadores especialmente adequados para reações que envolvam substâncias como hidrogênio e hidrocarbonetos [47].

Tabela 2.4 – Elementos e óxidos utilizados em catálise.

Classe	Função	Exemplos
Metais	Hidrogenação	Fe, Ni, Pd, Pt, Ag
Óxidos semicondutores	Oxidação	NiO, MnO, ZnO, Cr ₂ O ₃ , Bi ₂ O ₃
Óxidos isolantes	Desidratação	Al ₂ O ₃ , SiO ₂ , MgO

(ii) Fluidos Magnéticos

Fluidos magnéticos são sistemas magnéticos coloidais estáveis, que resultam da combinação de uma fase sólida (nano ou micropartículas magnéticas) dispersa uniformemente em uma fase líquida de natureza polar, como a água, ou apolar, como o hexano, o benzeno e os óleos minerais [50].

Existe uma grande variedade de fluidos magnéticos, com inúmeras aplicações, como p. ex., tinta de impressoras, juntas magnéticas e trocadores de calor em alto-falantes. Como a densidade “aparente” de um ferrofluido aumenta drasticamente sob ação de um campo magnético, é possível sua utilização em sistemas amortecedores, freios e embreagens “inteligentes”, controlados por campo aplicado.

Os fluidos magnéticos também são aplicados em dispositivos óticos (para modulação da intensidade luminosa) e na detecção de campos magnéticos [51].

Os chamados fluidos magnetoreológicos são materiais inteligentes que, sob condições normais, se comportam como um líquido com viscosidade semelhante a de um óleo lubrificante comum, utilizado em motores de automóveis, mas que pode ser rapidamente modificada aplicando-se um campo magnético, passando muito rapidamente a se comportar como um sólido. Essa mudança na viscosidade ocorre em questão de milissegundos, muito mais rápido que os melhores sistemas mecânicos convencionais, e ao se retirar o campo, o “sólido” retorna à condição de líquido com a mesma rapidez. As partículas mais utilizadas neste tipo de material têm uma faixa de tamanho geralmente situado no intervalo de 1 a 10 μm (microtecnológicos) e são, preferencialmente, constituídas de um material magneticamente macio (*soft*) [52].

(iii) Aplicações Biomédicas

O tamanho das micro e nanopartículas têm dimensão comparável às das células (10 – 100 μm) e dos vírus (20 - 450 nm), o que as habilita a interagir de alguma forma com essas estruturas biológicas. A figura 2.14 compara a escala de tamanho de NPs com estruturas encontradas na natureza.

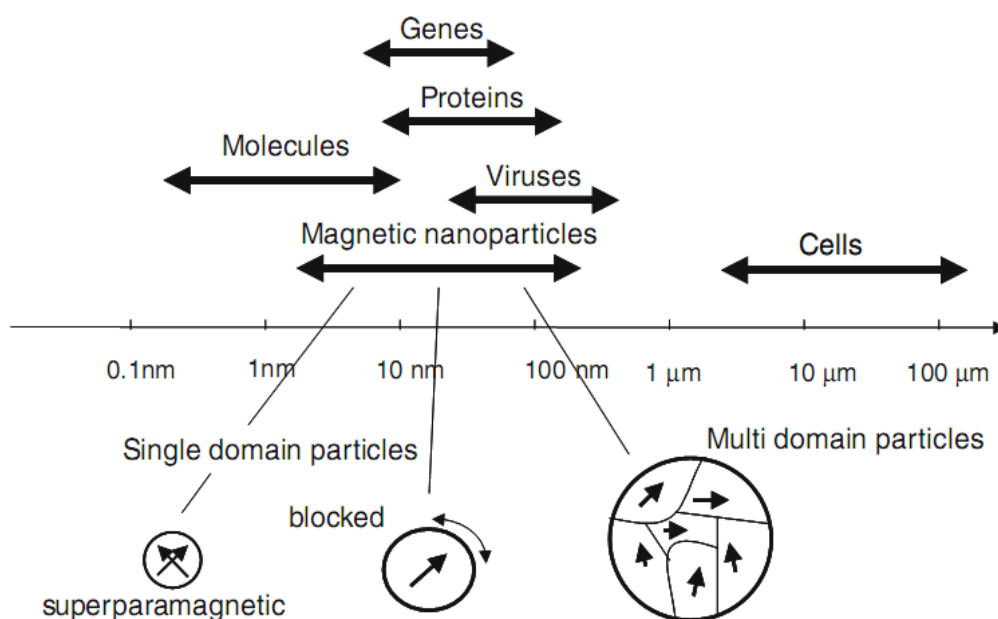


Figura 2.14 – Comparação do tamanho das nanopartículas magnéticas em relação à estruturas biológicas [53].

A faixa de tamanho mais adotada em nanoestruturas voltadas para as aplicações biomédicas, está entre 100 a 1000 nm, destacando-se que o bloqueamento dos vasos capilares sanguíneos só acontecerá caso as partículas possuam dimensões superiores a 5 μm [54].

Para se conseguir estabilizar uma suspensão aquosa de nanopartículas magnéticas e evitar a agregação, usa-se envolver o núcleo metálico com uma camada de um composto orgânico, de modo que a interação magnética dipolar entre os núcleos seja bastante reduzida. Este procedimento pode aumentar o tamanho da partícula total em até algumas centenas de

nanômetros, o que é significativamente menor do que as células e muito maior que a maioria das moléculas orgânicas, mas aproximadamente na faixa de tamanho das macromoléculas biológicas, tais como genes, proteínas e vírus. Partículas de tais dimensões são bastante adequadas para envolver uma estrutura biológica e assim tomar parte nos processos metabólicos [54].

Nanopartículas magnéticas devem, preferencialmente, ser feitas de materiais não-tóxicos. Para a maioria das aplicações biomédicas, os núcleos são feitos de óxido de ferro, como a magnetita ou maghemita, e a camada externa constituída por um material biocompatível orgânico, como o dextrano [55]. Estes materiais têm sido amplamente investigados para uso em diagnóstico (como auxiliar no contraste de imagem em exames sofisticados) e como vetor de remédios (para levar a droga a um local específico do corpo do paciente) [55]. Por exemplo, nanopartículas magnéticas de ferro podem ser injetadas no sistema vascular e dirigidas até um tumor através da aplicação de um campo magnético externo, como mostra o esquema da figura 2.15 [56].

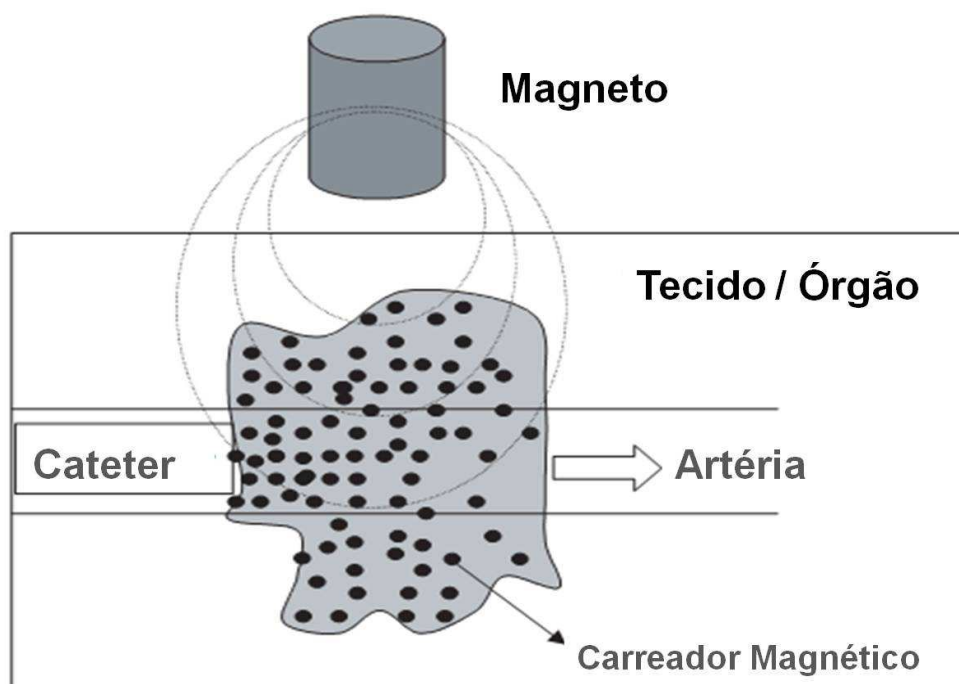


Figura 2.15 – Representação esquemática de transporte de drogas por campo magnético a uma região específica [adaptado da ref. 56].

Outra aplicação, utilizando-se campos magnéticos de frequência alternada, e o conseqüente aquecimento das nanopartículas magnéticas, é a hipertermia, um procedimento terapêutico empregado para proporcionar aumento de temperatura em uma região do corpo e destruir células nocivas, como os de um câncer [55].

(iv) Remediação Ambiental / Química Verde

A contaminação de solos e águas subterrâneas é um problema de difícil solução e a remoção dessas substâncias nocivas demanda grande soma de recursos financeiros. Uma grande variedade de processos físico-químicos e biológicos têm sido utilizados na tentativa de remoção de contaminantes nessas áreas. Este processo de limpeza de áreas degradadas por agentes poluentes é chamado de **remediação ambiental** [57].

Têm-se voltado atenção aos materiais metálicos como catalisadores no processo de degradação dos compostos nocivos presentes no meio-ambiente. Produtos como organoclorados são degradados na presença de metais de alta reatividade, resultando em compostos de carbono menos tóxicos [58]. Pode-se citar como exemplo que o ferro nanoparticulado de valência zero (i.e., metálico) é o metal mais amplamente utilizado para decompor compostos orgânicos e conseqüente recuperação do meio-ambiente, na atualidade. O material tem um ótimo potencial de oxidação e redução, reagindo com outros compostos e/ou elementos químicos e para originar produtos menos tóxicos, com um custo relativamente baixo de obtenção, alta eficiência e sem apresentar toxicidade [59]. Por essas excelentes características, o material tem obtido destaque em diversas aplicações ambientais, podendo-se citar que o mesmo está sendo utilizado na remediação de solos ou áreas contaminadas com metais pesados por despejos de indústrias galvânicas, de fertilizantes, mineração e curtumes, além de purificação da água em mananciais e potabilização da água, juntamente com o zinco metálico [60].

As nanopartículas de ferro podem ser injetadas por máquinas diretamente em cursos subterrâneos de água para tratamento *in situ* de poluentes orgânicos e inorgânicos. Formando uma barreira reativa – i.é., por reação dos contaminantes com o ferro zero – espera-se que o fluxo de água à frente do ponto de injeção esteja descontaminado (fig. 2.16).

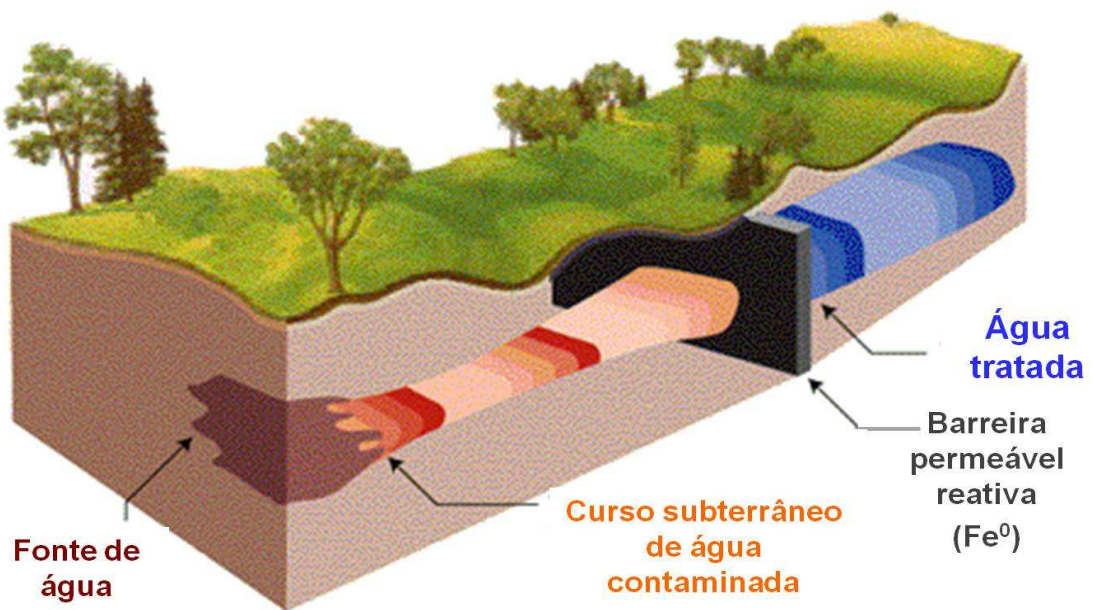


Figura 2.16 – Barreira reativa de Fe⁰ para descontaminação do lençol freático [adaptado da ref. 61].

Partículas bimetálicas também são eficientes neste tipo de aplicação. As partículas de metal, ferro ou zinco, são dopadas na superfície por uma camada fina de metal catalítico (por exemplo, Pd e Pt). Paládio é o catalisador mais ativo, mas outros metais, como a platina e o níquel, também mostraram ser eficazes. Outra vantagem dessas partículas bimetálicas é que eles podem adicionar estabilidade ao produto remediador, permanecendo ativas por várias semanas [62].

(v) Pigmentos

Os pigmentos que dominam o mercado são os clássicos pigmentos baseados na reflexão e absorção da luz. Contudo, existe um amplo mercado para pigmentos que possuam efeitos visuais mais sofisticados e interessantes como, p. ex., os revestimentos de aspecto metálico e perolizado, que são cada vez mais importantes na indústria automotiva e nas aplicações cosméticas, entre outras.

Esses efeitos visuais têm sua origem em diversos fenômenos óticos, como espalhamento e interferência. Deste modo, quando um feixe de luz branca atinge uma película fina – que possua espessura da ordem do comprimento de onda da luz visível (nm) – podem ser observadas cores que dependem do ângulo de visão em relação à superfície suporte da película.

Pode-se citar que a transmissão da luz através das camadas de óxidos metálicos transparentes sobre substratos minerais, com diferentes índices de refração, faz com que a luz atinja a interface e, desse modo, uma parte da luz é refletida. Assim, a luz total refletida que chega aos olhos do observador é composta de partes que “viajaram” por diferentes índices de refração produzindo uma interferência ótica e o efeito perolado. O pigmento deste tipo mais utilizado consiste em partículas finas e achatadas de mica recobertas por TiO_2 ou por outros óxidos de metal de transição [63,64]. Na indústria de tintas, pigmentos particulados na forma de chapas finas são produzidos por atomização a gás e pelo processo de moagem úmida com solventes, tais como etanol e hexano.

A figura 2.17 exemplifica como ocorrem estes fenômenos óticos, no caso simplificado de uma partícula com apenas duas fases P1 e P2, na superfície superior e inferior, ou seja, uma única camada fina e transparente de um material com índice de refração superior ao do seu entorno [31].

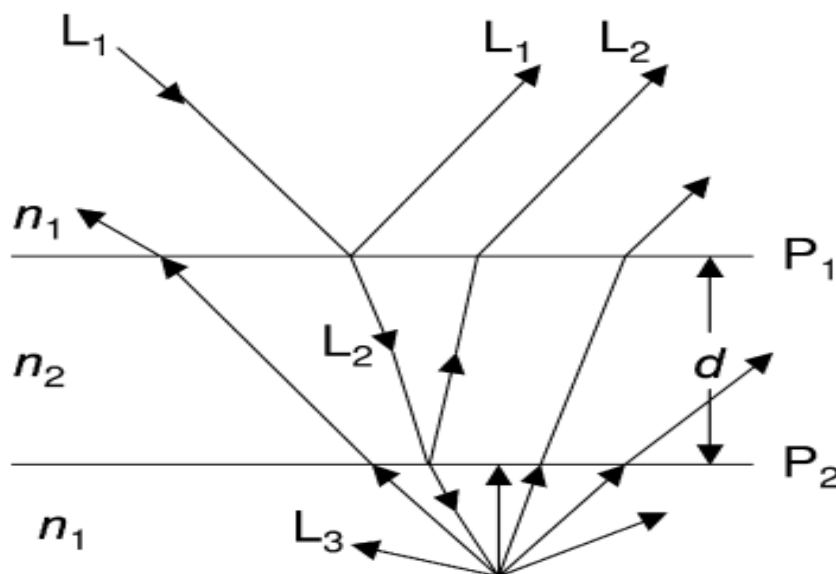


Figura 2.17 – Diagrama simplificado mostrando a incidência quase normal de um feixe de luz L_1 , vindo de um meio óptico com índice de refração n_1 , através de um filme sólido de espessura d e índice de refração n_2 . L_1 e L_2 são reflexões da fronteira entre as fases P_1 e P_2 . L_3 representa as reflexões difusas espalhadas da luz transmitida [31].

A formação das diferentes cores depende das espessuras específicas das camadas – geralmente dentro da faixa de nanômetros – e a pureza da cor exige excelente uniformidade na espessura do revestimento de cada nanoplaca (ou filme). A figura 2.18 ilustra as cores formadas em relação às espessuras das camadas, no caso de nanoplacas de mica recoberta com dióxido de titânio.



Figura 2.18 – Progressão da cor vs. espessura da camada de cobertura (TiO_2 sobre mica).

Pigmentos com efeitos especiais também podem ser sintetizados por revestimento de flocos – i.é., partículas na forma de chapas finas – de metal, como os de alumínio, cobre e ligas de cobre-zinco, zinco e outros metais, sendo conhecidos há bastante tempo. Alguns desses flocos ou folhas de metal, especialmente os de alumínio, podem ser revestidos com óxido de ferro, sendo estes os pigmentos comerciais mais importantes. De maneira geral, eles são feitos através de técnicas de recobrimento, e mostram interessantes efeitos metálicos nas cores dourado, laranja e vermelho. As nano ou microfolhas de alumínio podem ser revestidas com óxido de alumínio, que pode tanto reduzir a reatividade do metal como criar efeitos de cor multicamadas. Os pigmentos deste tipo mostram fortes efeitos de cor que dependem do ângulo (*color travel*), sendo por este motivo amplamente utilizados [65].

Neste sentido, partículas finas (bidimensionais) metálicas têm sido utilizadas para imitar um “aspecto metálico” quando usado como pigmento em tintas (fig. 2.19), o que foi estudado por Smith e seus colaboradores [66]. Os autores mostraram, também, que flocos de metal revestidos com filmes finos dielétricos, quando usados como tinta colorida, podem refletir muito mais radiação solar na faixa do infravermelho do que as tintas padrão de cor equivalente, o que os torna atraentes para reduzir o calor em carros e em telhados de metal, mantendo uma ampla gama de opções decorativas [67].

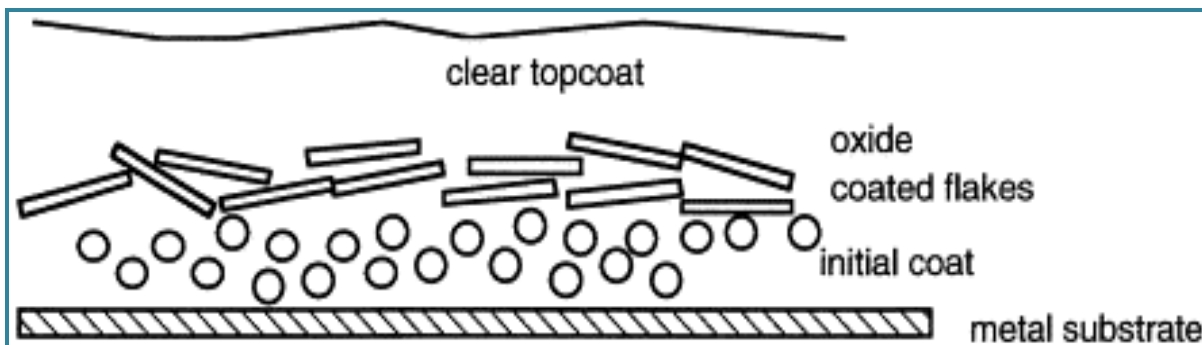


Figura 2.19 – Esquema de uma camada de metal pintado com flocos metálicos. A seção mostra uma camada difusora de metal e os pigmentos de flocos sendo utilizados como acabamento [67].

(vi) Reforço em Materiais Compósitos

Nanopartículas podem ser utilizadas como elemento de reforço quando adicionadas a matrizes poliméricas melhorando, mesmo quando em pequenas porcentagens, as propriedades mecânicas dos materiais. Podem levar ao aumento da resistência, diminuição da permeabilidade, aumento da estabilidade térmica, melhora da resistência química, aumento da condutividade elétrica e da claridade ótica, sem prejudicar as vantagens da matriz polimérica, tais como baixa densidade e facilidade de manuseio. O mecanismo dessas melhorias, todavia, é pobremente compreendido, mas existem muitas possibilidades de aplicação, como as aeroespaciais, automobilísticas, médicas e esportivas.

Nanopartículas com uma razão de aspecto alta são especialmente úteis como materiais de reforço em materiais compósitos devido a sua forma e grande área superficial [68]. Além disso, elas podem ser dispostas com diversas configurações dentro de uma matriz, como ilustra a figura 2.20.

Metais na forma de flocos são freqüentemente utilizados como reforço no lugar das fibras por serem relativamente mais baratos, entre outras vantagens. Se forem colocados em grande quantidade, de modo a manterem contato uns com os outros em matrizes poliméricas, podem conduzir melhor o calor ou se tornarem condutores elétricos. Se forem colocados orientados, atribuem à matriz compósita propriedades mecânicas uniformes no mesmo plano que os flocos.

Boo e colaboradores [69], por exemplo, estudaram os efeitos da adição de nanoplacas de α -ZrP com alta razão de aspecto (100 a 1000) sobre as propriedades mecânicas de polímeros de epóxi. Foi observada uma melhora das propriedades mecânicas com o incremento da razão de aspecto. A figura 2.21 mostra uma imagem obtida do material de reforço.

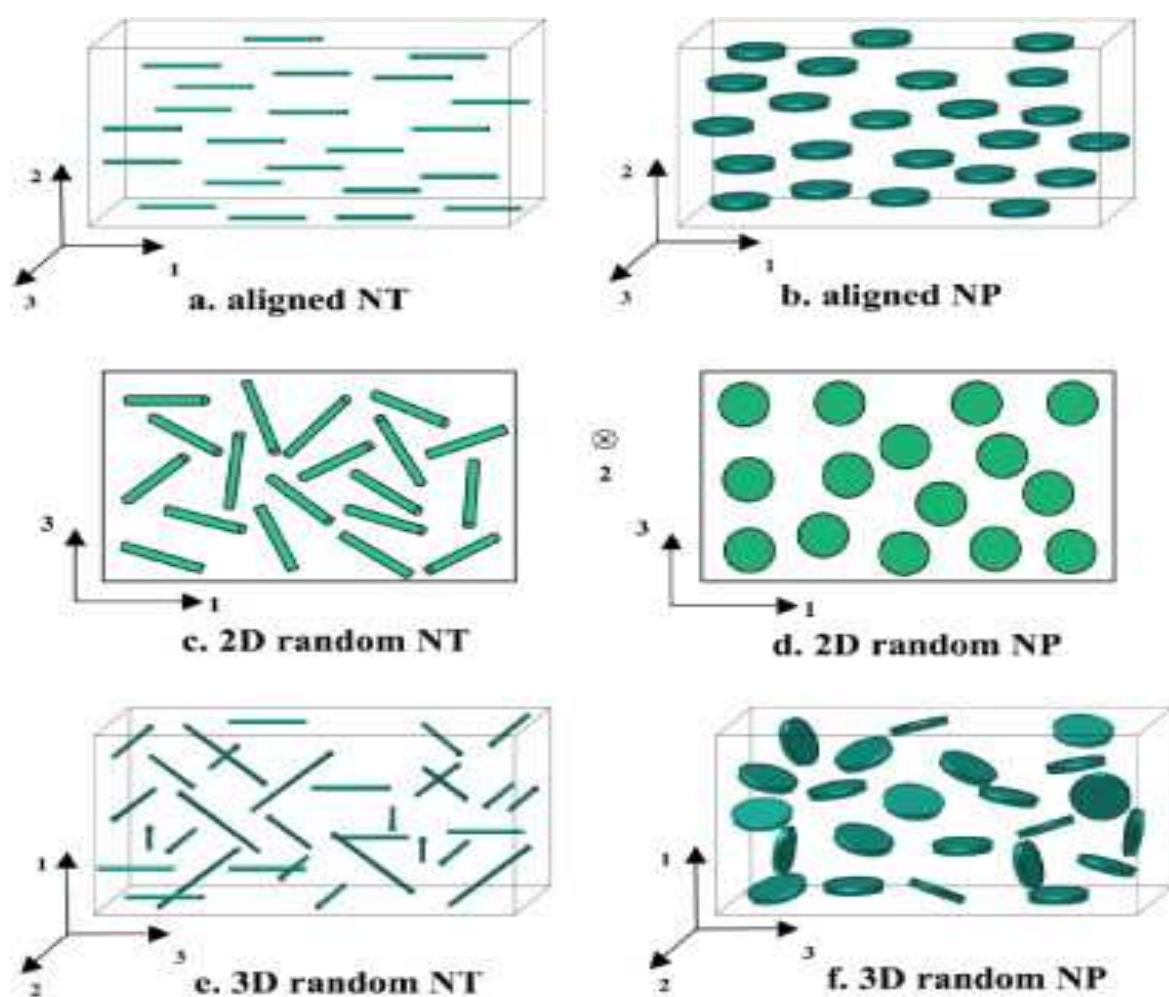


Figura 2.20 – Representação esquemática de nanotubos e nanoplas com diferentes orientações dentro de uma matriz polimérica [68].

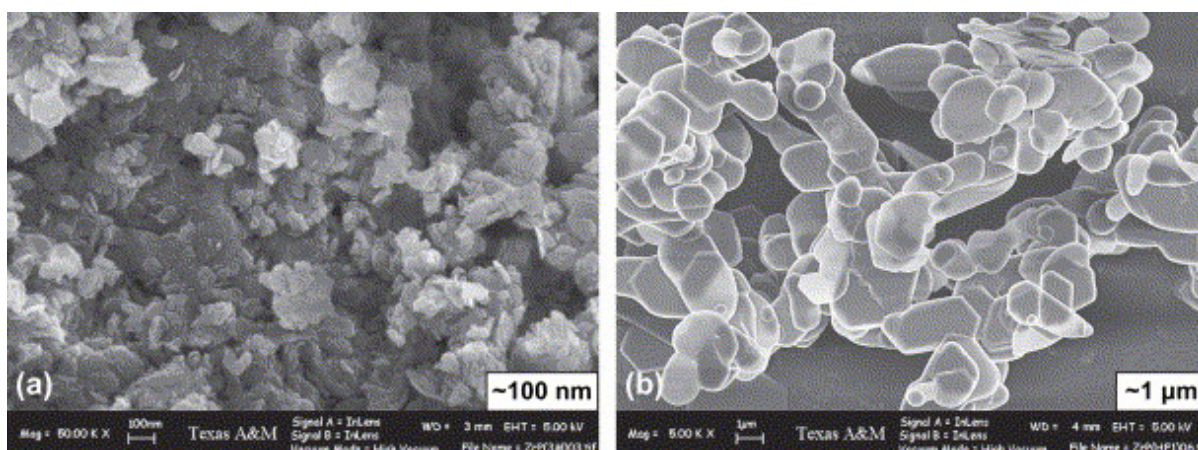


Figura 2.21 – Micrografias das nanoplas de α -ZrP com RA de: (a) 100 e (b) 1000 [69].

2.2 Materiais

Neste capítulo, apresenta-se uma descrição dos materiais utilizados como precursores, bem como uma revisão da literatura sobre resultados análogos anteriormente reportados, particularmente aqueles úteis para comparação e determinação das possibilidades tecnológicas dos materiais sintetizados.

2.2.1 Metais

Os metais apresentam-se em estado sólido à temperatura ambiente, excluindo-se o mercúrio, e são caracterizados por um brilho característico, pela opacidade, dureza, ductibilidade (podem ser esticados em arames finos) e pela maleabilidade (podem ser reduzidos a lâminas delgadas), propriedade especialmente importante dentro deste trabalho. Outras propriedades físicas que são características dos metais são a alta densidade, boa fusibilidade e os altos coeficientes de condutividade térmica e elétrica. Além disto, podem formar ligas entre si.

A maior parte dos metais tem potenciais de redução negativos, dissolvendo-se em ácidos e oxidando-se com facilidade. Contudo, muitos deles se recobrem rapidamente de um filme protetor na superfície, processo este chamado de **passivação**. Essa reação forma uma fina película de um composto (geralmente um óxido do mesmo metal passivado e com espessura da ordem de 4 nm) na superfície do metal [70]. O alumínio, por exemplo, é um metal muito reativo, mas que tem uma elevada resistência à corrosão devido à tendência de formar na superfície uma película passivadora de Al_2O_3 , que acaba por proteger o material do meio ambiente.

A tabela 2.5 mostra os estados de oxidação para alguns metais. De modo geral, os metais apresentam uma faixa destes estados mais larga do que elementos de outros grupos.

Além disso, os metais são substâncias que têm uma infinidade de aplicações tecnológicas, sendo freqüentemente utilizados para reforço em materiais compósitos. Outro exemplo é a catálise heterogênea, (como citado no capítulo 2.1), onde as nanopartículas metálicas e seus óxidos são largamente utilizados [47].

Tabela 2.5 – Estados de oxidação de alguns metais. Negrito: estados de oxidação mais comuns [71].

	<u>Al</u>	+1	+2	+3			
	-1 <u>Ti</u>	+2	+3	+4			
	-2 -1 <u>Cr</u>	+1	+2	+3	+4	+5	+6
-3	-2 -1 <u>Mn</u>	+1	+2	+3	+4	+5	+6 +7
	-2 -1 <u>Fe</u>	+1	+2	+3	+4	+5	+6
	-1 <u>Co</u>	+1	+2	+3	+4	+5	
	-1 <u>Ni</u>	+1	+2	+3	+4		
	<u>Cu</u>	+1	+2	+3	+4		
	<u>Zn</u>	+2					
	<u>Zr</u>	+1	+2	+3	+4		
	-1 <u>Nb</u>	+2	+3	+4	+5		

A maior parte dos elementos na tabela periódica é formada por metais e a obtenção de partículas finas ou ultrafinas dessa classe de materiais tem sido objeto de intensa pesquisa. [71]. Podem-se destacar alguns deles, colocados a seguir.

a) Ferro

A abundância dos seus minerais na natureza, o custo consideravelmente baixo de produção e as inúmeras propriedades físico-químicas que podem ser obtidas com adição de outros elementos são fatores que dão ao elemento uma importância tecnológica muito grande. É um metal de transição, ferromagnético à temperatura ambiente, com momento magnético de

2,2 μ_b . À temperatura ambiente, apresenta uma estrutura cúbica de corpo centrado (ccc) (α -Fe) e com parâmetro de rede de 2,87 Å. Seu raio atômico é de 1,40 Å e a temperatura de fusão é de 1538 °C.

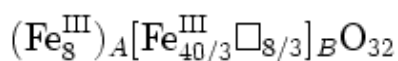
Um dos óxidos do ferro, a **hematita** (α -Fe₂O₃), é antiferromagnética abaixo da transição de Morin (-13 °C) e ferromagnética fraca entre -13 °C e 687 °C (com AFM “canteado” [33]), onde essa última representa a temperatura de Néel do composto. É largamente utilizada. p. ex., como pigmento vermelho, na catálise de reações químicas e em materiais abrasivos ou refratários [72-74].

Outro óxido de ferro, a **magnetita** (Fe₃O₄), difere dos outros óxidos por possuir em sua estrutura ferro divalente (Fe^{II}) e trivalente (Fe^{III}). Apresenta um sistema de cristalização cúbico com estrutura do tipo espinélio invertido e exhibe propriedades magnéticas permanentes (ferrimagnetismo). É muito utilizada como pigmento preto em tintas, como material magnético em ímãs e em ferrofluidos, entre outras aplicações [75]. A célula unitária da magnetita tem oito íons Fe^{III}, localizados num sítio tetraédrico (sítio A) e oito íons Fe^{III} e mais 8 íons Fe^{II} num sítio octaédrico (sítio B). Sua fórmula pode ser escrita como [Fe^{III}₈]{Fe^{III}₈Fe^{II}₈}O₃₂, onde os colchetes ([]) representam o sítio tetraédrico e as chaves ({ }) o sítio octaédrico [33].

Em baixas temperaturas de tratamento térmico (em torno de 300 °C) e atmosfera oxidante, as partículas de magnetita menores que 300 nm se transformam em maghemita enquanto as maiores, primeiro, passam por um composto de composição intermediária entre magnetita e hematita para, no final da reação de oxidação, transformar-se toda em α -Fe₂O₃ [76].

A estrutura da **Maghemita** (γ -Fe₂O₃) é muito similar à da magnetita (estrutura cúbica tipo espinélio), ficando a principal diferença por conta da presença de Fe^{III} como o único

cátion. É ferrimagnética e cada célula unitária contém, em média, 32 íons O^{2-} , 21,33 íons Fe^{III} e 2,66 vacâncias, sendo que os cátions estão distribuídos em 8 sítios tetraédricos e 16 octaédricos. As vacâncias estão localizadas nos sítios octaédricos. Sua fórmula química pode ser representada por



onde o quadrado representa a vacância [1].

A **Wustita** (FeO) é um óxido de ferro de cor preta, no estado de oxidação 2 (Fe^{II}). É um exemplo de composto não estequiométrico, com fórmula química “real” $Fe_{1-w}O$, em composições que vão desde a $Fe_{0.84}O$ a $Fe_{0.95}O$, ou seja, possui vacâncias de ferro na rede. Tem estrutura cristalina isoestrutural ao cloreto de sódio (NaCl), porém, “defeituosa”. Nas condições normais de temperatura e pressão (CNTP) a fase é metaestável. Contudo, é possível obtê-la por resfriamento rápido, vindo da região de equilíbrio ($\sim 307^\circ C$) até a temperatura ambiente [77].

Nanopartículas de ferro e seus óxidos são materiais extensivamente estudados, com grande aplicabilidade tecnológica, sendo conhecidos, em grande parte, por possuírem excelentes propriedades magnéticas e serem não-tóxicas. A magnetita e a maghemita, que são as fases mais estudadas e aplicadas em biomedicina, têm valores de magnetização de saturação (M_S) para os materiais massivos de aproximadamente 92–100 emu/g e 60–80 emu/g, respectivamente.

Deste modo, muitas pesquisas inseridas no campo da nanotecnologia com este metal têm sido feitas, objetivando-se sintetizar partículas com alta área superficial e baixa dimensionalidade, entre outras propriedades. Dentre os processos de síntese frequentemente aplicados, está a moagem de alta energia, com ou sem aditivos lubrificantes.

Kim e colaboradores, p. ex., [78], moeram ferro metálico em um moinho *attritor* por até 4h e obtiveram partículas finas (flocos) de ferro medindo 30 μm de diâmetro e 1 μm de espessura após a moagem, como mostrada na figura 2.22. As amostras caracterizadas mostraram aumento da permeabilidade magnética e da constante dielétrica (Tab. 2.6).

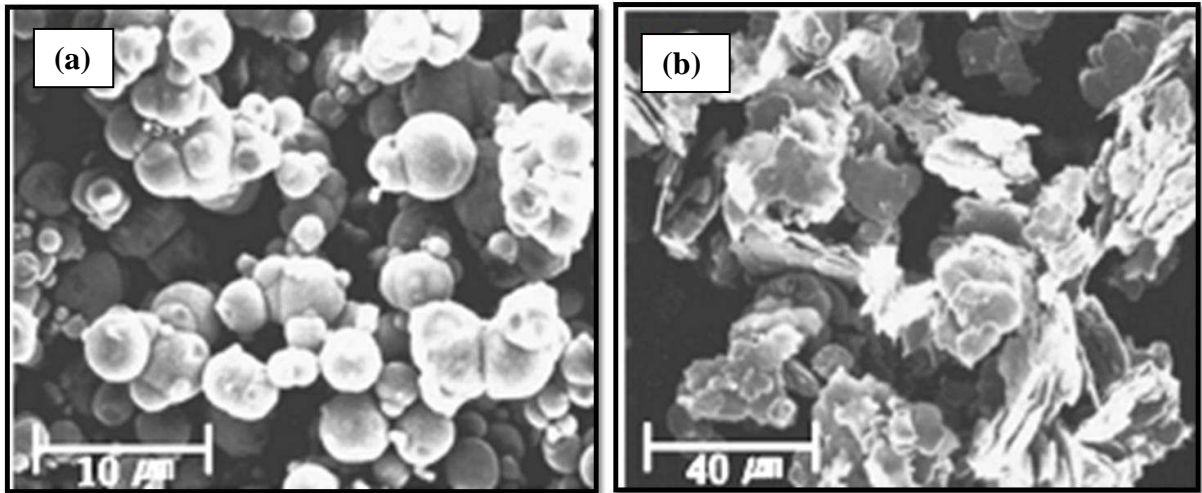


Figura 2.22 – Morfologia de partículas de ferro (a) como-recebidas (esferas) e (b) moídas (flocos) [78].

Tabela 2.6 – Permeabilidade e permissividade complexas (em 2 GHz) para compostos poliméricos contendo pós de ferro na forma esférica e de flocos [78].

Particle size (μm)	As-received (spheres)				Attrition milled (flakes)			
	μ'_r	μ''_r	ϵ'_r	ϵ''_r	μ'_r	μ''_r	ϵ'_r	ϵ''_r
2	6.9	4.8	53	4	6.6	3.9	75	18
7	5.0	4.3	66	8	8.5	6.4	210	98
70	0.9	0.9	230	400	2.2	2.5	400	550

Por outro lado, Walser e colaboradores [79] moeram partículas esféricas de ferro $\leq 44 \mu\text{m}$ de diâmetro em um moinho vibratório de alta energia, utilizando ácido esteárico como

aditivo de moagem. Com apenas 5 minutos de processamento, obtiveram flocos de ferro de, aproximadamente, 400 nm de espessura, como mostra a figura 2.23.

Os autores observaram que a remanência (M_r) aumenta em 25%, pelo efeito de forma (fig. 2.24), e concluíram que o método utilizado na fabricação dos flocos é bastante promissor (i.e, no sentido de economicamente viável), para produzir partículas a serem utilizadas em tecnologias de microondas.

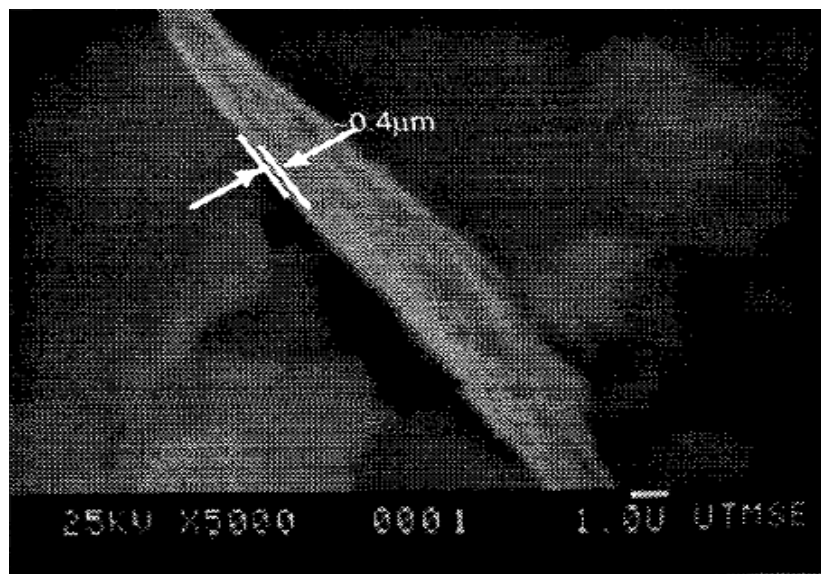


Figura 2.23 – Microscopia eletrônica dos nanoflocos de ferro [79].

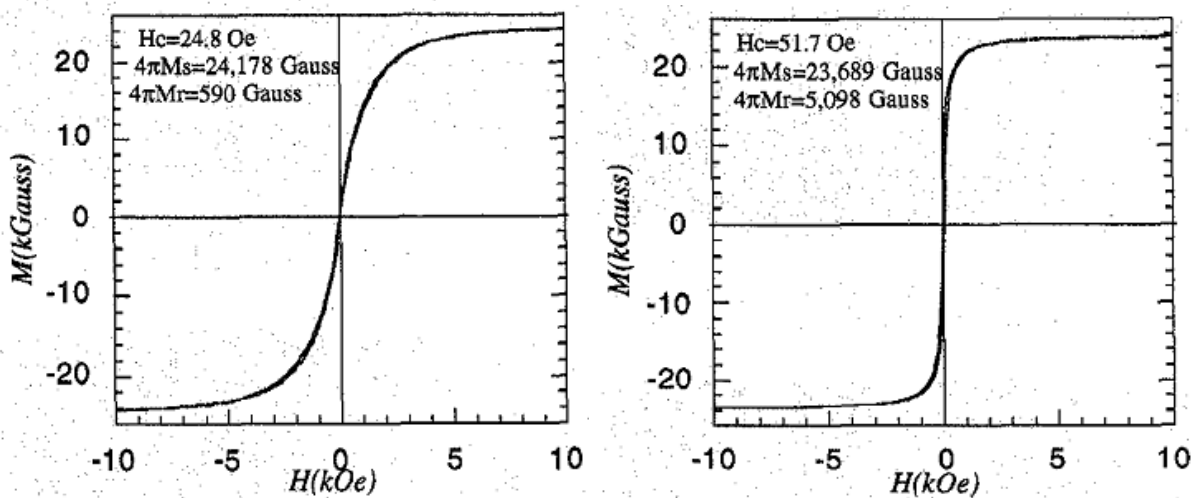


Figura 2.24 – Curva de magnetização vs. campo aplicado, para partículas de ferro esféricas (a) e nanoflocos orientados (b) [79].

Saliente-se, neste ponto, que partículas de ferro na forma de chapas finas têm aplicabilidade como absorvedores eletromagnéticos na banda de frequência de 1-2 GHz [80,81]. Apurou-se que a transformação de ferro em flocos aumenta a permeabilidade por reduzir o fator de desmagnetização da forma da partícula [82].

b) Cobre

O cobre é um metal que tem como principais propriedades a boa ductibilidade, maleabilidade, a alta condutibilidade térmica e elétrica e excelente resistência a corrosão, podendo ser utilizado puro ou em ligas com outros metais, conferindo excelentes propriedades químicas e físicas.

Recentemente, o cobre na forma de flocos finos passou a ser bastante estudado, objetivando aplicações em capacitores cerâmicos multicamadas [83,84] e, também, para aplicações como eletrodos. Nesta linha, Yoshinaga e colaboradores [85] sintetizaram flocos de cobre e de níquel (fig. 2.25-a) em um equipamento de *mechanofusion* e montaram eletrodos para baterias (fig. 2.25-b).

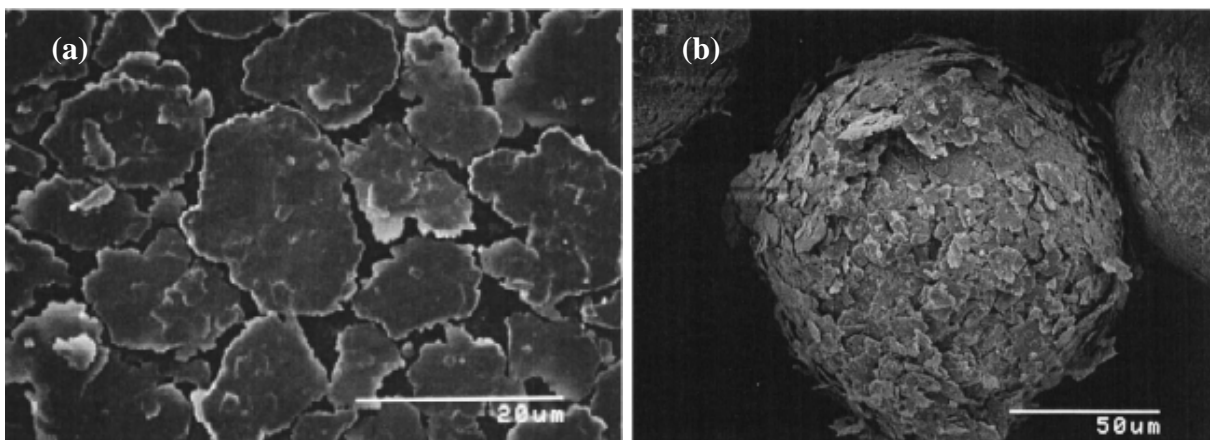


Figura 2.25 – Flocos de cobre obtidos (a) e eletrodos fabricados com material (b) [85].

Os autores verificaram que partículas do metal na forma de flocos facilitam o contato elétrico, reduzindo a resistência e melhorando a condutividade elétrica e o desempenho das baterias.

Um produto atualmente em franca comercialização são as tintas líquidas com cobre na forma de flocos, para pinturas de proteção em materiais em ambiente externo [86], como mostra a figura 2.26.

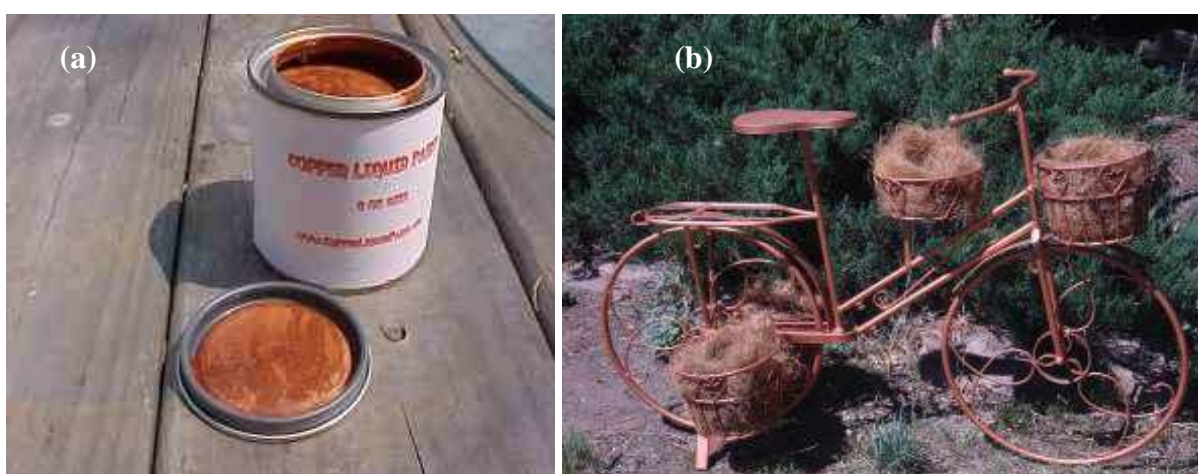


Figura 2.26 – (a) Tinta líquida anticorrosiva para ambientes externos fabricada com flocos de cobre e (b) artefato decorativo pintado com a tinta [86].

c) Alumínio

Partículas de alumínio na forma de flocos são tradicionalmente utilizados na indústria das tintas e revestimentos, para pigmentos de aspecto “bronze prateado” (*silver bronze*). Este nome não se refere à composição química dos pigmentos, mas a sua aparência óptica, devido ao fato de que pigmentos de alumínio têm uma resposta espectral semelhante à prata metálica e são eficientes refletores de radiação em todo o intervalo do espectro eletromagnético.

Quanto à aplicação comercial dos flocos de alumínio, pode-se citar, como o exemplo mais relevante, o uso como pigmentos em revestimentos automotivos e pinturas

anticorrosivas [87], tintas industriais, tintas de impressão e materiais plásticos. Outros exemplos interessante são a aplicação do material na identificação por impressão digital, na fabricação de concreto leve, e na indústria de fogos de artifício (para produzir faíscas brancas e brilhantes) [88].

Hong e Kim [89] moeram folhas de alumínio de várias espessuras e sob diferentes condições de moagem (fig. 2.27).

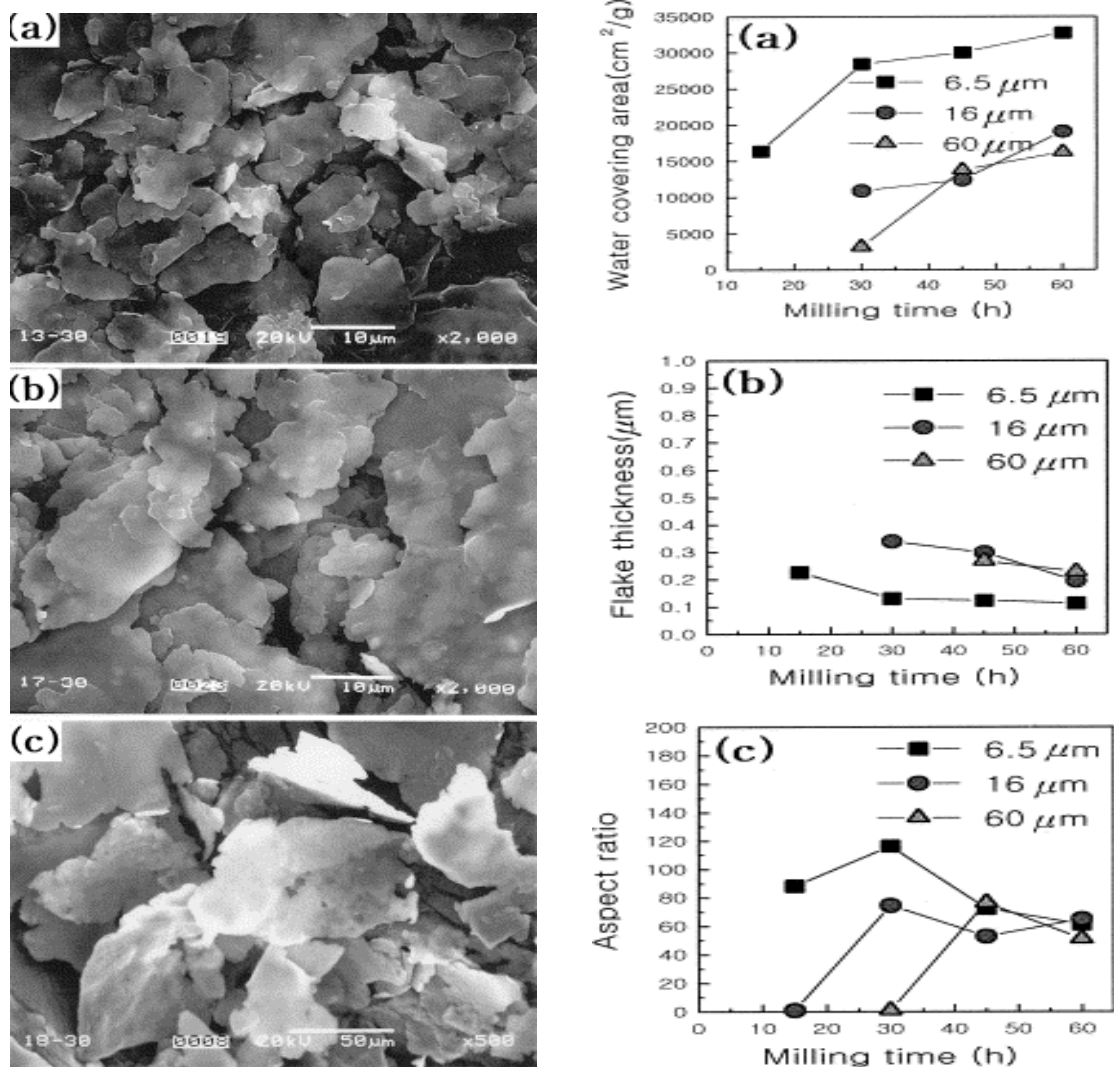


Figura 2.27 – Esquerda: Micrografias (MEV) das folhas de alumínio moídas por 30 h, com espessura inicial de: a) 6,5 μm, b) 16 μm e c) 60 μm. Direita: a) Área de cobertura por água, b) espessura do floco e c) relação de aspecto dos flocos [89].

O melhor resultado que obtiveram de acordo com a figura 2.27, quanto à diminuição da espessura do material, foi com um tempo de moagem acima de 30 horas, com adição de 2 a 3% de ácido oléico, mais 100–300% de aguarrás (percentuais em peso). Nessas condições, os flocos de alumínio resultaram com uma espessura entre 100 e 200 nm, e razão de aspecto de aproximadamente 80. O material produzido, segundo os autores, pode ser aplicado como pigmento para pintura de carrocerias de automóveis.

d) Titânio

Titânio é um metal de grande resistência (tão forte quanto o aço), leveza (45% mais leve que o aço) e é resistente à corrosão. Por essas características, tem sido utilizado, p. ex., em motores aeronáuticos, devido à grande resistência em altas temperaturas, quando desempenha o papel de metal refratário. A versatilidade do metal permite que ele seja usado junto com muitos outros metais, a fim de agregar suas excelentes propriedades a esses. Na forma de ligas ferrosas o titânio é usado como elemento de liga em aços inoxidáveis austeníticos, para estabilizar o carbono e prevenir a corrosão intergranular [90]. Este elemento é também bastante utilizado na indústria de pigmentos, na forma de pó fino. Flocos de titânio metálico, por outro lado, tem aplicação na indústria de fogos de artifício, para obtenção de efeitos especiais, como partículas brilhantes na queima [88].

O óxido de titânio mais importante, sob o ponto de vista industrial, é o dióxido de titânio (TiO_2), o qual, pela sua extrema brancura e elevada refletância, é amplamente utilizado como pigmento na fabricação de tintas, papel, borracha, plásticos e cosméticos.

Um material compósito, em que pelo menos um material está na forma de flocos e imerso numa determinada matriz, tem muitas aplicações tecnológicas. Neste sentido, materiais compósitos de titânio são bastante estudados por serem materiais com grande

potencial para uso em veículos, com boa resistência e rigidez. No entanto, há problemas no método usual de fabricação (i.é., fusão dos dois componentes), pois são gerados compostos intermetálicos frágeis, com a segregação dos materiais de reforço.

Okumura e colaboradores [91] estudaram compostos Al-Ti produzidos por alta pressão a frio, alternando camadas dos dois materiais na tentativa de desenvolver outros métodos para a fabricação do compósito que não a fusão, tendo chegado à conclusão de que esse é um método de fabricação viável.

e) Zinco

O zinco é um metal de baixo ponto de fusão que se destaca por sua alta ductibilidade, maleabilidade e grande resistência à corrosão, habilitando-o ao emprego como revestimento protetor de uma variedade de produtos, na construção civil, indústria automobilística e de eletrodomésticos. Tem grande facilidade para se combinar com outros metais e, por isso, é muito utilizado na fabricação de ligas, como as de cobre-zinco e zinco-alumínio-magnésio. Seu composto mais utilizado, tecnologicamente falando, é o óxido de zinco (ZnO), utilizado nas indústrias cerâmicas, de borracha e de tintas, onde entra como pigmento de cor branca, também chamado “branco de zinco”.

Partículas finas e na forma de chapas de zinco metálico tem um alto brilho, o que as tornam atraentes como pigmentos em tintas decorativas de excelente desempenho. Eles combinam a proteção galvânica do zinco com a aparência metálica e brilhante característico de um pigmento metálico achatado, além de ser mais leve do que o de pó de zinco comum, entre outras qualidades. São bastante utilizados em aerossóis, sozinhos ou combinados com pó convencional de zinco. Um típico floco de zinco comercializado atualmente [92] é mostrado na figura 2.28.

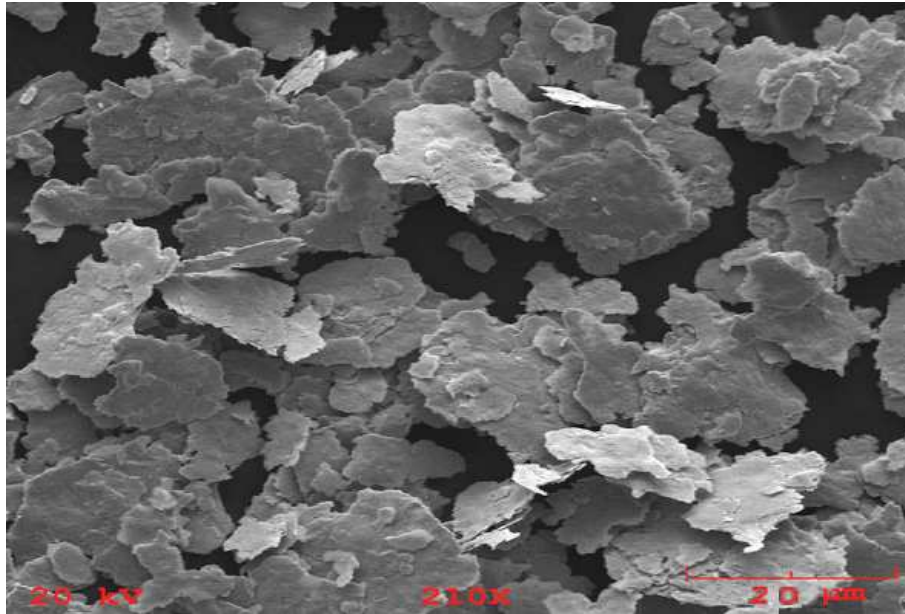


Figura 2.28 – Flocos de zinco comercialmente disponíveis [92].

f) Nióbio

O nióbio tem grande resistência à corrosão e, por isso, tem sido utilizado em alguns aços inoxidáveis e em outras ligas de metais não ferrosos, geralmente usadas para a fabricação de tubos transportadores de água e petróleo a longas distâncias. Sua grande resistência às altas temperaturas o torna um metal refratário utilizado também na construção de turbinas de propulsão a jato e em naves espaciais. Os supercondutores de maior utilização na atualidade ainda são os que empregam o nióbio como material principal. O Brasil é o maior produtor de nióbio do mundo, com 97% das reservas mundiais do elemento. Ele está sendo pesquisado para utilização em capacitores como alternativa ao tântalo, devido à sua alta constante dielétrica e ao seu custo relativamente baixo, em relação a uma variedade de outros metais [92].

Nos laboratórios da Coordenação de Pós-Graduação de Engenharia da Universidade Federal do Rio de Janeiro (COPPE/UFRJ) foi desenvolvida uma nova tinta específica à base de nióbio com aplicabilidade na indústria de tintas anticorrosivas (fig. 2.29).



Figura 2.29 – Tubulação “niobizada” pela tinta criada na Coppe/UFRJ. O equipamento, instalado em uma indústria química, atua como trocador de calor [93].

A tinta já teve sua patente reconhecida nos Estados Unidos, num trabalho coordenado pelo professor do Programa de Engenharia Metalúrgica e de Materiais da COPPE, Dr. Luiz Roberto Miranda [93].

2.2.2 Ligas Metálicas

Apesar de existirem em grande variedade, a maioria dos metais não é empregada em estado puro e sim na forma de ligas, tendo essa grande importância no mundo moderno. Podem-se fazer ligas somente de metais, de metais e semimetais, como boro e silício, e de metais junto a não-metais, como o carbono, por vários métodos de síntese como eletrodeposição, solidificação rápida e mecano-síntese [34,38].

Ligas metálicas são materiais com propriedades semelhantes às dos metais puros, e essas propriedades dependem não só dos elementos da liga mas, também, dos processos de preparação das mesmas [38].

As ligas magnéticas podem ser classificadas em dois tipos principais:

- 1) Ligas magnéticas “macias” (*soft magnetic materials*);
- 2) Ligas magnéticas “duras” (*hard magnetic materials*).

As do tipo “macias” apresentam campo coercivo de baixo valor e pequenas perdas de histerese. São ligas feitas geralmente de metais muito puros, com boa qualidade estrutural. Sua utilização mais comum é em dispositivos sujeitos a campos alternados, como os núcleos de transformadores.

A liga magnética conhecida como “mumetal”, por exemplo, é uma liga de base Ni-Fe, sendo muito utilizada para aplicações que exijam magnetização de saturação elevada e grande permeabilidade. Outro exemplo é a liga Fe-Co equimolar, que possui a maior saturação magnética entre as ligas magnéticas “moles”. Infelizmente, não pode ser amplamente utilizada, por não ser possível sua fabricação através da laminação, devido ao fato de ser frágil em decorrência do ordenamento da fase α e a presença de impurezas como o carbono, oxigênio e hidrogênio [38].

A tabela 2.6 mostra algumas ligas “macias” e suas propriedades magnéticas mais importantes.

Tabela 2.6 – Propriedades magnéticas de algumas ligas comerciais “macias” [94,95].

Liga	Composição (%)	μ_0	μ_m	Hc (Oe)	Ms (G)	Tc (°C)
Mumetal	77Ni - 16Fe - 5Cu - 2Cr	20.000	100.000	0,5	6.500	-
Sendust	85Fe - 9Si - 6Al	30.000	120.000	0,05	10.000	500
Alperm	16Al - 84Fe	3.000	55.000	0,04	8.000	400
Permendur	50Fe - 50Co	500	6.000	0.20	16.000	980
Permalloy	80Ni - 20 Fe	30.000 - 70.000	80.000 - 200.000	0,01 - 0,02	10.800	200

Já as ligas utilizadas para a confecção de ímãs permanentes apresentam um elevado magnetismo residual (i.é., grande campo coercivo) sendo, por isso, chamados de materiais magneticamente “duros”. O laço de histerese (curva M x H) deve ser largo e bem alto e suas propriedades devem ser bastante estáveis frente às variações de temperatura e forças mecânicas.

A tabela 2.7 mostra algumas ligas metálicas deste tipo e suas propriedades magnéticas mais importantes.

Tabela 2.7 – Propriedades de algumas ligas magnéticas comerciais “duros” [94].

Liga	Composição (%)	Hc (Oe)	Ms (G)
Alnico 2	87,5Fe - 12,5Co	470 - 590	9.000 - 10.000
Alnico 5	62Fe - 24Co - 14Ni	660 - 620	12.800 - 13.400
New KS steel	55Fe - 27Co - 18Ni	950–1.050	5,500 - 6,300
Vicalloy 2	34Fe - 52Co - 14V	510	10.000

2.2.3 Terras-Raras

As terras-raras compreendem a série formada pelo grupo dos lantanídeos, somadas ao escândio, ítrio e lantânio. Eles diferem entre si, principalmente, pelo crescente preenchimento da camada eletrônica 4f, a partir do lantânio (4f₀) até o lutécio (4f₁₄). Os valores dos raios iônicos decrescem com o aumento da população da camada 4f, no que é conhecido como contração lantanídica.

Esses elementos e seus compostos são bastante utilizados em lasers, em materiais luminescentes, como catalisadores (por exemplo, no tratamento de emissões automotivas e no

craqueamento do petróleo) e nos famosos ímãs de terras-raras, entre inúmeras outras aplicações [96].

(i) Compostos tipo TR_2O_2S :

Compostos de lantanídeos têm sido reconhecidos por serem materiais promissores para aplicações em várias áreas, devido às suas propriedades magnéticas, óticas e químicas, sempre decorrentes de seus elétrons f [97]. Os oxissulfetos de lantanídeos – em particular, TR_2O_2S ($TR = La - Lu$) – recebem atenção especial na literatura, devido ao seu alto desempenho como material de fluorescência. Atualmente, estes materiais têm importantes aplicações tecnológicas, sendo utilizadas como telas de intensificação da radiação, armazenamento de oxigênio, tomografia computadorizada de raios X e detectores de radiação, entre outras [97].

O processo mais usual de fabricação destes materiais é por tratamento térmico a uma temperatura de aproximadamente $800^\circ C$ do sesquióxido M_2O_3 , sob fluxo de uma atmosfera que contenha enxofre, como CS_2 [98] e H_2S [99].

A maioria dos detectores de radiação empregada na radiografia de raios X é composta por um cintilador / tela de “fósforo” ligado a um detector ótico [100]. Atualmente, um dos “fósforos” preferidos para essa finalidade é o sistema $Gd_2O_2S: Tb$, devido ao seu alto poder de barrar a radiação de raios X, por ter alta densidade ($7,34\text{ g/cm}^3$) e número atômico alto ($Z = 64$) [101].

Em contraste com o grande número de estudos em óxidos e sulfetos que aparecem na literatura, poucos trabalhos sobre oxissulfetos de terras-raras têm sido reportados. Estudos específicos relativos à análise estrutural e cristalográfica são mais escassos ainda, podendo-se citar até o momento apenas La_2O_2S , Nd_2O_2S , Tm_2O_2S e, mais recentemente, Sm_2O_2S [102-105].

Llanos e colaboradores [105] sintetizaram $\text{Sm}_2\text{O}_2\text{S}$ por reação do estado sólido de CuFe_2S_2 e Sm_2O_3 , procedendo-se ao refinamento da estrutura cristalina. Os autores concluíram que o composto cristaliza no sistema trigonal com grupo espacial $P\bar{3}m1$. A tabela 2.8 mostra os dados do refinamento obtidos por eles no estudo citado.

Tabela 2.8 – Valores extraídos do refinamento para a estrutura cristalina do $\text{Sm}_2\text{O}_2\text{S}$ [105].

Formula	$\text{Sm}_2\text{O}_2\text{S}$
Crystal system	Trigonal
Space group	$P\bar{3}m1$ (no. 164)
a (pm)	388.7(1)
c (pm)	670.9(3)
Z	1
Volume (10^6 pm³)	87.78(2)
μ MoKα (mm⁻¹)	33.49
F (000)	156
ρ (g cm³)	6.90
Diffractometer	Enraf Nonius CAD 4
Radiation, monochromator	MoKα, highly oriented graphite crystal
Temperature of measurement (K)	298
2θ max. (°)	70
Scan type	ω-2θ
Index range	$-6 \leq h \leq 6,$ $-6 \leq k \leq 6,$ $0 \leq l \leq 10$
Measured reflections	844
Unique reflections	184
Number of refined parameters	9
S=goodness of fit	1.20
Final R indices	$R_1=0.031;$ $wR_2=0.077$

Mais recentemente, novos esforços estão sendo dirigidos para o *design* e síntese de compostos de lantanídeos em nanoescala, como nanoestruturas de $\text{Gd}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Eu}^{3+}$ [106]. Embora alguns nanomateriais do tipo $\text{TR}_2\text{O}_2\text{S}$ tenham sido produzidos, a síntese de nanoestruturas destes compostos continua a ser um desafio para os pesquisadores, por causa da grande dificuldade em encontrar uma rotina de produção que seja eficiente [107].

2.2.4 Acetatos

Os acetatos metálicos hidratados de metal têm a fórmula geral $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{M}\cdot x\text{H}_2\text{O}$, onde M é um cátion de metal, CH_3COO é um grupo acetato e x é o número de moléculas de água. Estes materiais são reagentes comercialmente disponíveis, em geral fornecidos na forma de pós [108,109].

O mecanismo da decomposição térmica dos acetatos ocorre em duas etapas [109]:

1) Desidratação do $M\cdot\text{AcH}_2\text{O}$, produzindo acetato do metal $((\text{CH}_3\text{COO})_2M)$, denotado por AcM ;

2) Decomposição do AcM , originando produtos sólidos, como os óxidos ou metais puros, e gases ou produtos voláteis como ácido acético, acetona, metano, dióxido de carbono e hidrogênio.

Os sais de metais de transição contendo ânions orgânicos, tais como os acetatos, oxalatos e citratos são, frequentemente, utilizados como precursores para a síntese controlada de óxidos metálicos de transição ou de ligas de metais de transição em baixas temperaturas.

A decomposição térmica do sal de metais é uma das maneiras mais versáteis para obter-se nanomateriais, em que o acetato é, muitas vezes, escolhido como o precursor devido à sua alta solubilidade e baixa temperatura de decomposição [110,111]. Acetatos podem ser decompostos termicamente, em diferentes faixas de temperatura e várias atmosferas de tratamento (inclusive sob vácuo). Podem-se obter materiais de estrutura fina ou ultrafina [112], alguns dos quais com importância industrial como, p. ex., catalisadores [113].

O fato de que acetatos de metal são sais solúveis em água indica que eles podem ser liofilizados individualmente, em misturas com outros acetatos ou materiais insolúveis em água [108].

É digno de nota que o mecanismo da degradação térmica dos acetatos varia muito, não só dependendo das características composicionais e estruturais dos compostos de partida mas, também, do potencial redox de metais sobre a composição, ou seja, o potencial de redução de gases utilizados na atmosfera de tratamento. Neste sentido, Ehrensberger e colaboradores [111] estudaram a decomposição térmica dos acetatos de metais de transição (Fe, Co, Ni, Mn e Cu).

A tabela 2.9 resume os resultados do trabalho desses pesquisadores, com acetatos metálicos tratados em várias atmosferas.

Tabela 2.9 – Produtos sólidos formados na decomposição dos acetatos de metal (II) em diferentes atmosferas e temperatura entre 300 e 400 °C [111].

Atmosphere	Acetate of				
	Mn(II)	Fe(II)	Co(II)	Ni(II)	Cu(II)
Air	Mn ₂ O ₃	γ-Fe ₂ O ₃	Co ₃ O ₄	NiO	CuO
N ₂	MnO	Fe ₃ O ₄	CoO	Ni ⁰	Cu ⁰
5% H ₂ /95% Ar	MnO	Fe ₃ O ₄	Co ⁰	Ni ⁰	Cu ⁰
100% H ₂	MnO	α-Fe ⁰	Co ⁰	Ni ⁰	Cu ⁰

Buscando aproveitar as características únicas e o baixo custo dessa classe de materiais, os compostos resultantes de cada acetato estão sendo muito pesquisados, procurando-se determinar a eficiência dos diversos processos de síntese, a microestrutura resultante, e as possíveis aplicações tecnológicas.

A mistura estequiométrica de acetatos pode levar a resultados interessantes na síntese de novos compostos. Por exemplo, num trabalho feito por Guo e colaboradores [114], para preparar o composto Li[Ni_{1/3}Mn_{1/3}Co_{1/3}]O₂, foram misturados os acetatos LiCH₃COO·2H₂O,

$\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (na razão Li:Ni:Mn:Co: 1:2:1:1:1) como materiais de partida. Estes reagentes foram misturados e homogeneizados, e em seguida aquecidos a 120 °C por 48 horas. O material resultante foi, então, dividido em cinco partes, que foram calcinados nas temperaturas de 700 °C, 750 °C, 800 °C, 850 °C, 900 °C, por 24 horas em atmosfera livre. A figura 2.30 mostra três imagens da microestrutura dos compostos obtidos.

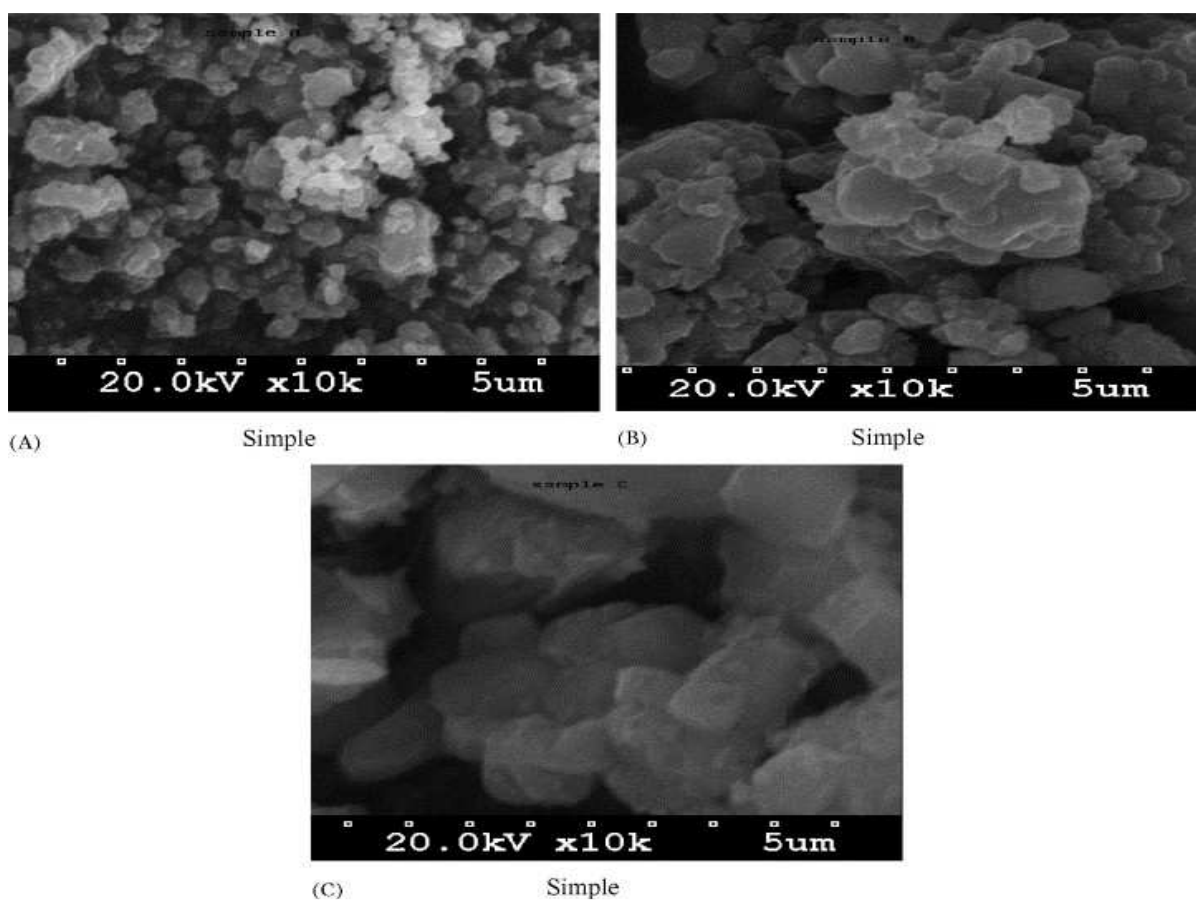


Figura 2.30 – Microestruturas das amostras tratadas a 700°C (A), 800°C (B) e 900°C (C) [114].

Alguns outros exemplos destes estudos, para cada tipo de cátion metálico, são:

a) Acetato de Ferro (acFe)

Óxidos de ferro micro e nanométricos, especialmente os que apresentam propriedades magnéticas como magnetita e maghemita, têm sido largamente estudados e

sintetizados por diferentes rotas. Isto ocorre, especialmente a partir de compostos orgânicos de ferro, devido ao fato deste ser um meio fácil, rápido e barato de produzir essas estruturas [1,115,116].

b) Acetato de Níquel

De Jesus e colaboradores [117] estudaram o curso de decomposição térmica do acetato de níquel tetrahidratado, $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. O diagrama da figura 2.31 representa esquematicamente a seqüência do estudo realizado, bem como os resultados obtidos.

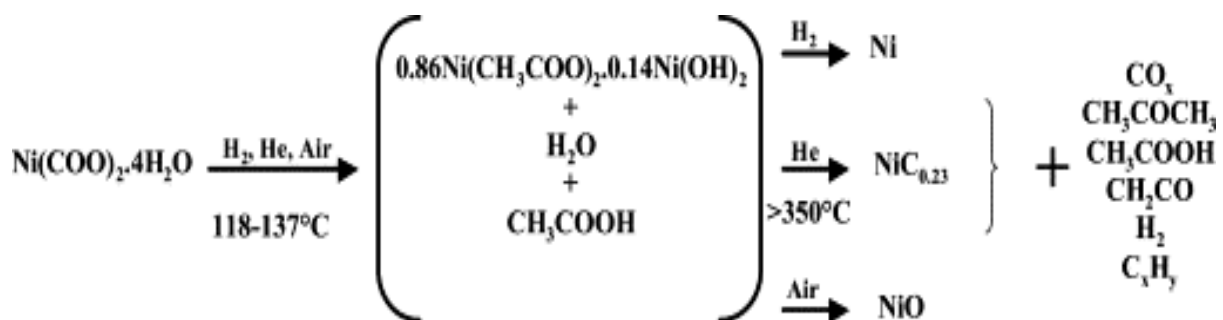


Figura 2.31 – Seqüência de procedimentos e resultados obtidos na decomposição térmica do acetato de níquel [117].

c) Acetato de Cobalto

O acetato de cobalto é uma alternativa aos precursores de cobalto convencionais, quando se deseja a produção de compostos nanoestruturados por métodos simples de decomposição e em condições amenas, como mostram vários estudos anteriormente reportados [118-120].

Neste sentido, a decomposição térmica do acetato de cobalto tetrahidratado ($\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) foi estudada por Wanjun e Donghua [121], através de análise

termogravimétrica (TG), difração de raios X *in situ* (XRD) e espectroscopia de infravermelho. Os autores obtiveram como produtos finais o CoO e o Co, para tratamentos em atmosferas de N₂ e H₂, respectivamente. A título de ilustração, o difratograma do material produzido em atmosfera de N₂ é mostrado na figura 2.32.

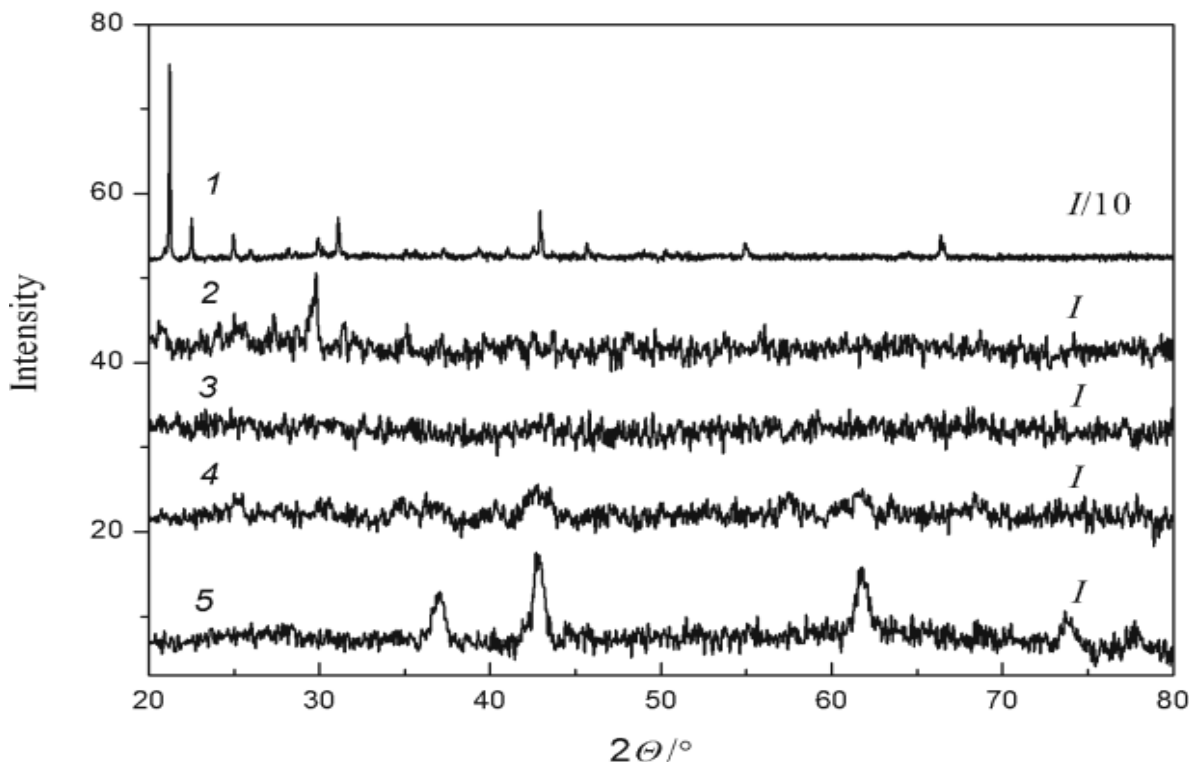


Figura 2.32 – Difratogramas de raios X obtidos *in-situ* na decomposição térmica do Co(Ac)₂·4H₂O em atmosfera de nitrogênio: 1→ 298 K; 2→ 363 K; 3→ 413 K; 4→ 553 K; 5→ 633 [121].

Já Mohamed e colaboradores [122] estudaram, por diferentes técnicas, a decomposição (não-isotérmica) até 500 °C do acetato de cobalto tetra hidratado em atmosferas de N₂, H₂ e ar. O CoO foi identificado como sendo o produto (sólido) final do tratamento em N₂, e o Co₃O₄ aquele produzido no ar. Em atmosfera de hidrogênio, por outro lado, produz-se cobalto metálico, segundo os autores do trabalho.

d) Acetato de cobre

Existem vários estudos publicados na literatura sobre a decomposição térmica do acetato de cobre, processadas de diversas formas [123-126].

Bellini e colaboradores [126], por exemplo, estudaram a decomposição térmica de acetato de cobre, liofilizado até a temperatura de 700 °C. O resultado está resumido pelo conjunto de difratogramas obtido pelos autores (fig. 2.33-a), mostrando que até 225 °C permanece uma fração orgânica, mas que em 325 °C ocorre a formação de óxidos (Cu_2O e pequena quantidade de CuO) e de cobre metálico. Tratado em 525 °C, todo o material se transformou em CuO . A figura 2.33-b mostra uma micrografia da amostra sintetizada a 425 °C em atmosfera livre.

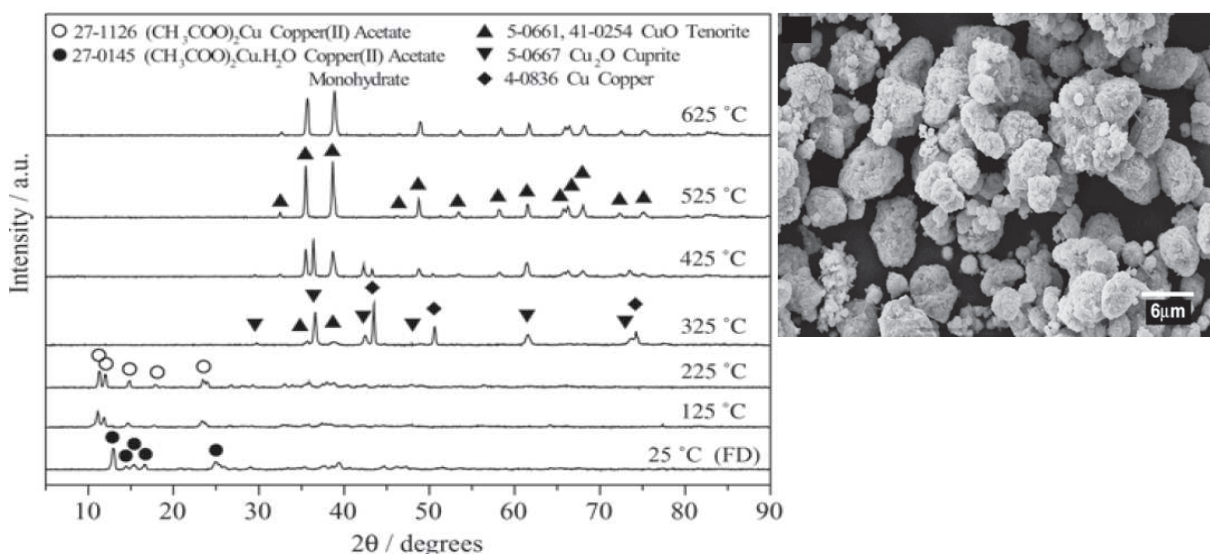


Figura 2.33 – (a) Padrão de difração de raios X para o acetato de cobre (II) calcinado no intervalo de temperaturas de 125 - 625 °C no ar por 1 hora. (b) Imagem obtida por MEV, mostrando a morfologia do acetato de cobre (II) calcinado a 425 °C, por 1 h em atmosfera livre [126].

e) Acetato de zinco

A decomposição térmica do sal de zinco é uma das maneiras mais versáteis para se obter ZnO nano e microestruturado. O acetato de zinco $Zn(CH_3COO)_2$ é, muitas vezes, escolhido como precursor devido a sua alta solubilidade e baixa temperatura de decomposição [110]. Em trabalhos anteriores, o mecanismo e a cinética do processo de decomposição térmica foram muito estudadas [110,127].

Por exemplo, o $Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$ foi tratado termicamente por Yang e colaboradores [128], a $500^\circ C$ por 1 h, em atmosfera livre, para obtenção de pós de ZnO, como mostra a figura 2.34.

Yao [129] obteve estruturas de ZnO na forma de triângulos, com um diâmetro médio de 250 nm, procedendo a decomposição térmica de acetato de zinco precursor ($Zn(CH_3CH_2COO)_2$) em solvente de alto ponto de ebulição. A mistura foi aquecida a $360^\circ C$, por diferentes períodos tempo (i.e., no intervalo de 10 a 180 minutos), e a microestrutura resultante está mostrada na figura 2.35.

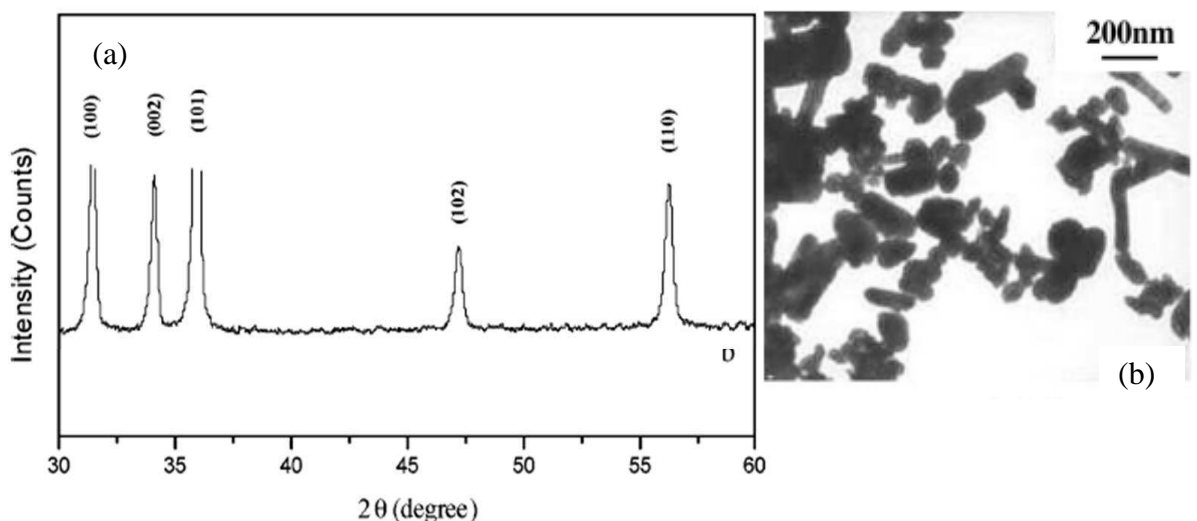


Figura 2.34 – Difratoograma para o composto ZnO, obtido por tratamento a $500^\circ C$ por 1 h no ar (a) e microestrutura resultante do material (b) [128].

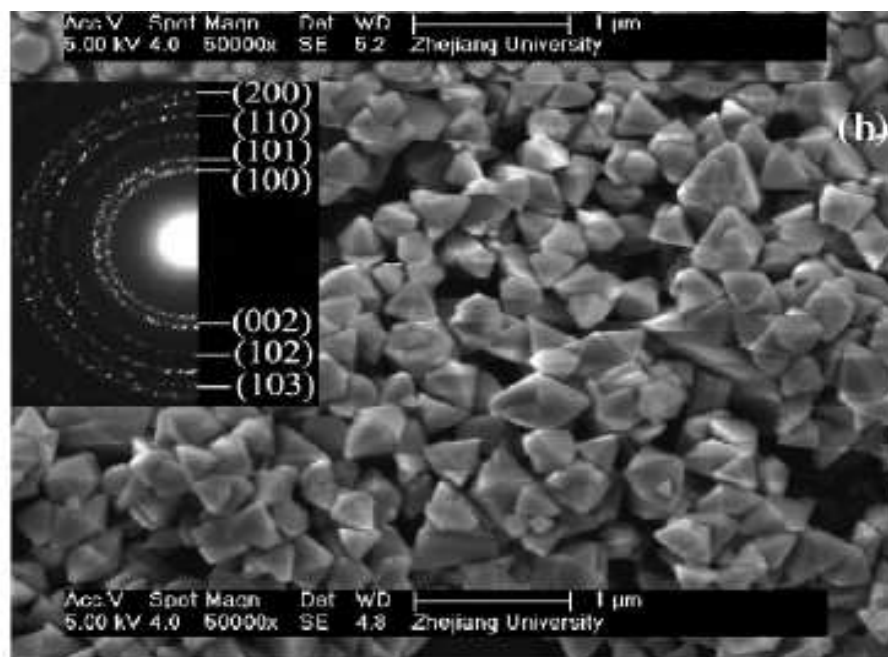


Figura 2.35 – Imagem dos nanocristais triangulares de ZnO obtidos por decomposição térmica do acetato de zinco, tratado a 360°C por 120 minutos [129].

2.2.5 Sulfatos

A decomposição dos sulfatos de terras raras tem sido estudada por vários pesquisadores.

Nathans e Wendlandt [130], por exemplo, analisaram a decomposição térmica de sulfatos de terras raras por análise termogravimétrica (TGA) e análise térmico-diferencial (DTA) até um limite de temperatura de 1400°C, em atmosfera livre. As curvas de TGA mostraram que a reação de decomposição térmica ocorreu em duas etapas: a primeira correspondeu à formação de oxissulfatos $TR_2O_2(SO_4)$ e a segunda à formação de óxidos de terras-raras.

Lynch e colaboradores [131] confirmaram esse resultado, mostrando que a completa decomposição do sulfato $Eu_2(SO_4)_3 \cdot 8H_2O$ ocorre em 800°C, obtendo-se o composto $Eu_2O_2SO_4$ e, em 1150°C, o composto Eu_2O_3 .

Ainda nessa linha, Poston e colaboradores [132] estudaram a decomposição térmica em vácuo de sulfatos de cério, lantânio e samário, em diversas temperaturas. Os resultados, resumidos na tabela 2.10, permitiram aos autores concluir que a decomposição ocorre a uma temperatura inferior, quando realizada sob vácuo, em comparação ao mesmo procedimento, conduzido em atmosfera livre.

Tabela 2.10 – Resultados da decomposição térmica de sulfatos de terras-raras, ocorrida a diferentes temperaturas [132].

Compound temperature (°C)	Cerium(III) sulfate	Cerium(IV) sulfate	Lanthanum(III) sulfate	Samarium(III) sulfate
21 (ambient)	$Ce_2(SO_4)_3 \cdot 4H_2O$ > $Ce_2(SO_4)_3 \cdot 8H_2O$	$Ce(SO_4)_2 \cdot 4H_2O$	$La_2(SO_4)_3 \cdot 9H_2O$	$Sm_2(SO_4)_3 \cdot 8H_2O$
300	$Ce_2(SO_4)_3 \cdot H_2O$	$Ce(SO_4)_2 \cdot 2H_2O$	$La_2(SO_4)_3 \cdot 3H_2O$	$Sm_2(SO_4)_3$ (highly disordered)
500	$Ce_2(SO_4)_3$	$Ce_2(SO_4)_3 \cdot H_2O$	$La_2(SO_4)_3 \cdot 3H_2O$	$Sm_2(SO_4)_3$ (disordered, possible, $SmS (<)$)
550	$Ce_2(SO_4)_3$ (> $Ce_2O_2S_2$, > $Ce_4O_4S_3$)	$Ce_2(SO_4)_3$, $CeOSO_4$	$La_2(SO_4)_3 \cdot 3H_2O$	$Sm_2(SO_4)_3$
600	$Ce_2(SO_4)_3$ > Ce_2O_3 , > Ce_6O_{11} , > $Ce_2O_2S_2$	$CeOSO_4$	$La_2(SO_4)_3$	$Sm_2(SO_4)_3$
650	$CeOSO_4$, $Ce_2(SO_4)_3$, CeO_2	$CeOSO_4$	$La_2(SO_4)_3$	$Sm_2(SO_4)_3$
700	$CeOSO_4$, CeO_2 , > $Ce_2(SO_4)_3$	CeO_2	$La_2(SO_4)_3$, \approx (LaS_2 , La_2S_3 , La_3S_7)	$Sm_2(SO_4)_3$
750	$CeOSO_4$, CeO_2	CeO_2	$La_2(SO_4)_3$	$Sm_2(SO_4)_3$
800	CeO_2	CeO_2	$La_2(SO_4)_3$, $La_2O_2SO_4$ (orthorhombic and tetragonal forms appear)	$Sm_2(SO_4)_3$
850	CeO_2	CeO_2	$La_2O_2SO_4$ (orthorhombic and tetragonal forms increase)	$Sm_2(SO_4)_3$
900	CeO_2	CeO_2	$La_2O_2SO_4$ (orthorhombic and tetragonal forms increase and dominate), $La_2(SO_4)_3$ decreases	$Sm_2(SO_4)_3$, > $Sm_2O_2SO_4$
950	CeO_2	CeO_2	$La_2O_2SO_4$ (orthorhombic and tetragonal forms)	$Sm_2O_2SO_4 < Sm_2(SO_4)_3$
1000	CeO_2	CeO_2	$La_2O_2SO_4$, possible $La_2O_2S_2$	$Sm_2O_2SO_4$
1050	CeO_2	CeO_2	$La_2O_2SO_4$, $La_2O_2S_2$	$Sm_2O_2SO_4$
1100	CeO_2	CeO_2	$La_2O_2SO_4$, $La_2O_2S_2$	$Sm_2O_2SO_4$, Sm_2O_3 (first appears)
1150	CeO_2	CeO_2	$La_2O_2SO_4$, $La_2O_2S_2$, La_2O_2	$Sm_2O_2SO_4$, Sm_2O_3 (increasing)
1175	CeO_2	CeO_2	$La_2O_2SO_4$, La_2O_2 , $La_2O_2S_2$	$Sm_2O_2SO_4$, Sm_2O_3 (increasing)
1200	CeO_2	CeO_2	$La_2O_2SO_4$, La_2O_2 , $La_2O_2S_2$	$Sm_2O_2SO_4$, Sm_2O_3 (increasing)

2.3 Moagem de Alta Energia

A moagem de alta energia (MAE), internacionalmente conhecida como *high-energy ball-milling* (HEBM), foi desenvolvida no final da década de 60 pela International Nickel Company (INCO) com o intuito de facilitar a dispersão de óxidos em superligas à base de níquel e ferro, para aplicações na indústria aeroespacial [133].

Contudo, somente no início da década de 80 houve um aumento do interesse pela técnica como um método de processamento de fases fora do equilíbrio e, particularmente, devido à descoberta que ligas amorfas podem ser sintetizadas por moagem [134,135].

A síntese mecânica de ligas (*mechanical alloying* – MA) é o processo em que pós de diferentes metais ou compostos são moídos conjuntamente, ocorrendo uma mistura em nível atômico de um material no outro até que, dependendo do tempo de moagem, seja obtida uma liga homogênea. Quando, eventualmente, não ocorre o amálgama entre os pós precursores, o procedimento é denominado simplesmente de moagem mecânica (*mechanical milling* – MM) [133]. Considerando o caso onde o processamento no moinho de bolas apenas modifica as características microestruturais do material como, p. ex., cominuindo-o (pulverizando) e tornando-o mais reativo devido, principalmente, ao aumento da área superficial – e deste modo reduzindo a energia de ativação para iniciar uma reação química – o termo mais empregado é “ativação mecânica” [136].

A mecanossíntese é uma técnica de reação de estado sólido, propiciando a reação entre os constituintes da liga através das sucessivas fraturas e soldas a frio. A técnica tem se mostrado capaz de sintetizar uma variedade de ligas no equilíbrio ou, mesmo, fora dele. Parte-se de uma mistura de elementos puros ou previamente ligados, na forma de pó, que são reunidos com esferas de aço ou outro material de alta dureza, inseridos dentro de um recipiente (vaso de moagem, de paredes “duras”) e submetidos a um enérgico movimento. Por

vibração ou rotação do vaso é gerado um número muito elevado de impactos que envolvem as esferas, as paredes do frasco e o pó. A cada impacto, um pouco de material é prensado, ocorrendo, repetidamente, solda, fratura e ressolda das partículas, num intenso processo de transferência de energia que produz diversas transformações, como a formação de novas fases [133-151]. As fases fora do equilíbrio incluem soluções sólidas supersaturadas, fases cristalinas metaestáveis, nanoestruturas e ligas amorfas [133-140].

O mecanismo de quebra e solda de partículas num procedimento de moagem em moinho de bolas está representado na figura 2.36. Na próxima figura (fig. 2.37) ilustra-se as várias etapas desse processo. Como mostrado, o impacto gera deformação plástica e trituração, e quando duas ou mais partículas são deformadas sobrepostas, podem agregar-se por um mecanismo de solda a frio.

No primeiro estágio da moagem, se não houver quebra, obtém-se uma partícula que será, obviamente, maior do que as duas iniciais (fig. 2.37-b). No entanto, se o tempo de processamento for suficiente, a quebra inevitavelmente ocorre, formando-se um conjunto de partículas de diversos tamanhos e estruturas, que consiste de combinações dos pós precursores (fig. 2.37-d,e). Estima-se que 1000 partículas podem ser aglutinadas em cada colisão [133].

Já num segundo estágio, com a repetição sistemática do processo de fratura-solda-fratura-solda, as partículas são levadas a um estado de “endurecimento” (com aumento do número de grãos) e na quebra por fadiga do material.

Na ausência de fortes forças de aglomeração, os fragmentos gerados por este processo podem continuar o processo de redução de tamanho. Nesse ponto, a tendência para fratura predomina sobre a solda a frio. Devido aos impactos repetitivos, a fragmentação e a solda a frio se equilibram, com o tamanho médio das partículas atingindo um valor estável, ou seja, uma saturação com relação ao seu tamanho, fenômeno que é chamado de “limite de

pulverização” [133,142]. Como o volume das partículas se estabiliza, mas o processo de deformação continua, o número de camadas em cada partícula aumenta continuamente. No final do processo obtêm-se partículas que apresentam uma estrutura refinada (fig. 2.2-f) e que obedece à média das proporções dos pós inicialmente utilizados.

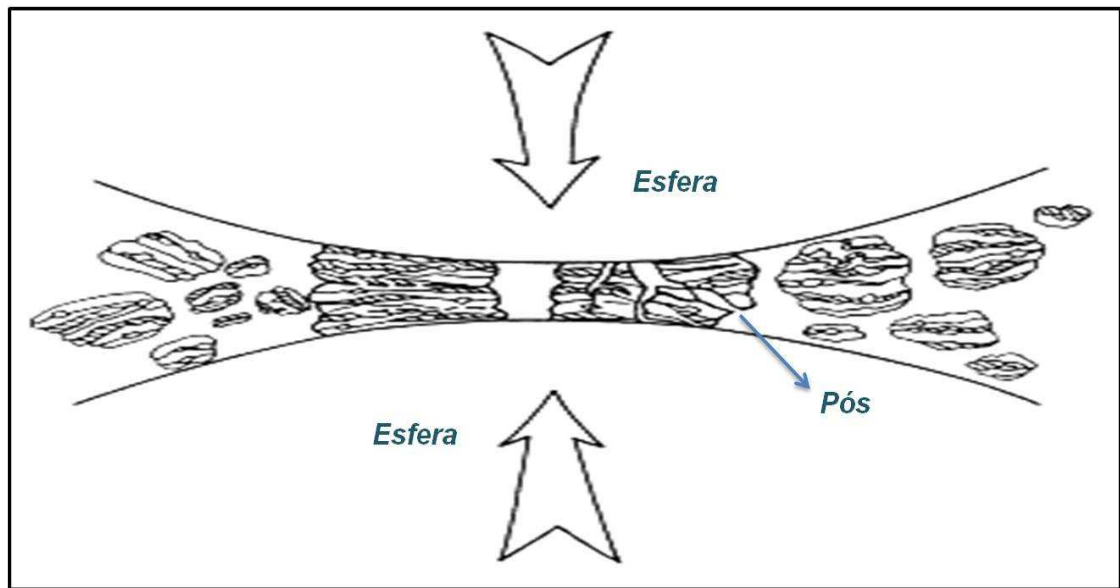


Figura 2.36 – Ilustração de uma colisão bola-pó-bola durante um processo de moagem de alta energia [133].

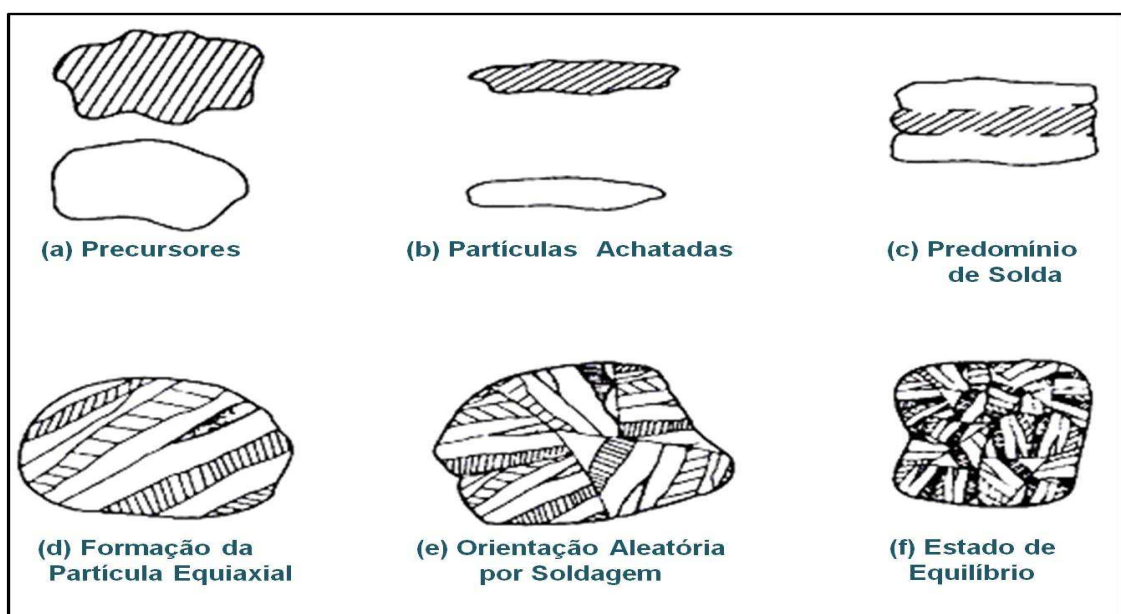


Figura 2.37 – Evolução da microestrutura dos pós no processamento por moagem [149].

Como visto atrás, na moagem de alta energia um grande número de defeitos é introduzido nas partículas, tais como discordâncias, vacâncias, falhas de empilhamento e aumento no número de contornos de grão. Isto implica em uma microestrutura refinada que diminui as distâncias interatômicas, facilitando muito a difusividade dos elementos solutos na matriz. O produto final resultante são pós com alta sinterabilidade, quando comparado àqueles produzidos por moagem convencional (i.e., de baixa energia) [133,142].

No que toca ao comportamento frente ao processamento mecânico em moinho de bolas, as matérias primas ou precursores empregados podem ser classificadas como: (a) **dúcteis**, que se deformam plasticamente com mais facilidade; (b) **frágeis**, que apresentam uma tendência maior para se partirem em pedaços menores do que a se deformarem. Assim, existem três possíveis combinações de materiais: (a) dúctil-dúctil, (b) dúctil-frágil e (c) frágil-frágil [133,142,146,150-152].

Na combinação **dúctil-dúctil**, há uma tendência maior para a solda dos materiais do que para a fratura, formando-se inicialmente uma estrutura laminar que, aos poucos, desaparece resultando num material bastante homogêneo. Em geral, nos primeiros estágios de moagem as partículas tendem para a forma achatada e o tamanho das mesmas aumenta. A solda a frio se processa de forma intensa e as micropartículas passam a ter uma microestrutura lamelar. Com a evolução do tempo de moagem, as partículas passam a apresentar um certo grau de endurecimento e, conseqüentemente, a fragilidade aumenta. Deste modo, passa a ocorrer fratura dos pós, levando a diversos tamanhos de partículas, que deixam a forma achatada para adquirir formas mais equiaxiais. Avançando-se no processo de moagem a estrutura lamelar, devido aos repetidos golpes recebidos, passa a ser torcida e enrolada aleatoriamente, sem uma direção preferencial, como mostra a figura 2.38.

Já com a combinação **dúctil-frágil**, inicialmente as partículas dúcteis tomam a forma achatada, enquanto as frágeis são pulverizadas. Com o decorrer do processo de moagem, o

material pulverizado tende a ser envolvido ou a ficar preso no espaço interlamelar das partículas dúcteis que foram achatadas.

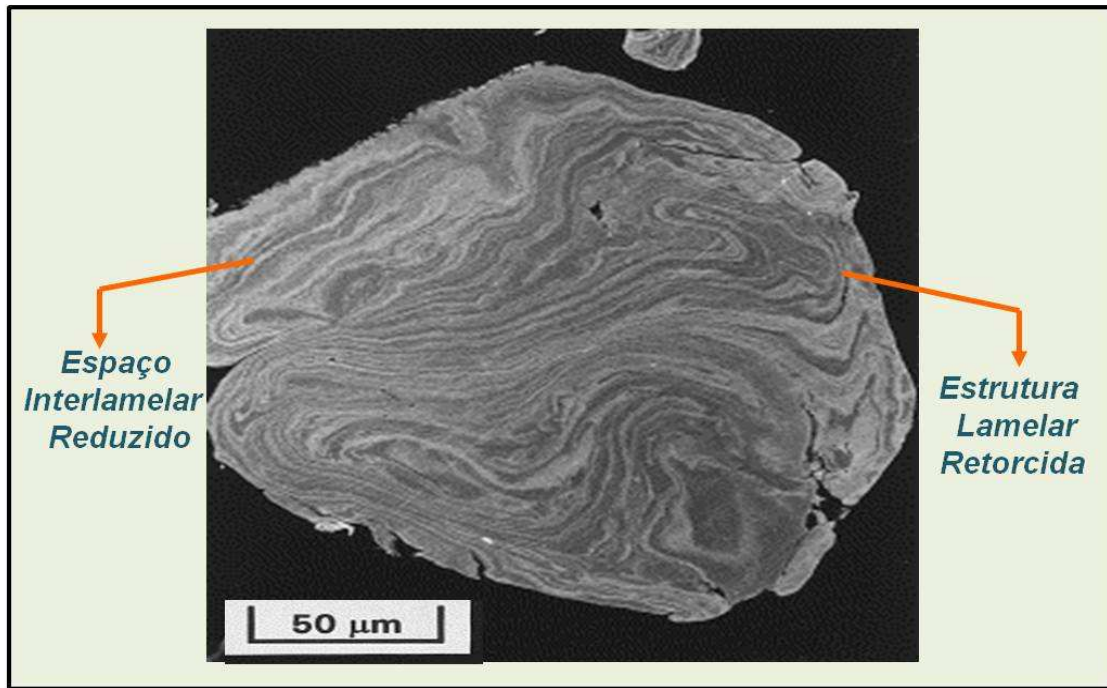


Figura 2.38 – Aspecto final típico de uma partícula com estrutura lamelar produzida por moagem, em uma combinação do tipo dúctil-dúctil [133].

Com a continuidade do processo, o material dúctil atinge o estágio de endurecimento, deixando a tendência de laminação para ser também quebrado e pulverizado, refinando-se assim a estrutura lamelar, o que leva a uma dispersão uniforme deste material na matriz metálica.

Finalmente, na combinação **frágil-frágil**, a princípio não seria possível a ocorrência de ligação neste tipo de arranjo de partículas, mas essa foi observada experimentalmente. No caso, por exemplo, do sistema Si-Ge, as partículas de silício (mais duras) são envolvidas pela matriz germânio (menos dura), como ilustrado na figura 2.39.

A explicação para esse fato está em que, num primeiro estágio de moagem, as partículas de pó se fragmentam, sendo reduzidas continuamente até um certo limite, em que

as partículas pulverizadas se tornam muito finas, passando a se comportar como se fossem partículas dúcteis. Neste momento, onde a partícula “mais dura” é inserida no componente “menos duro”, o sistema se comporta exatamente como numa combinação dúctil-frágil.

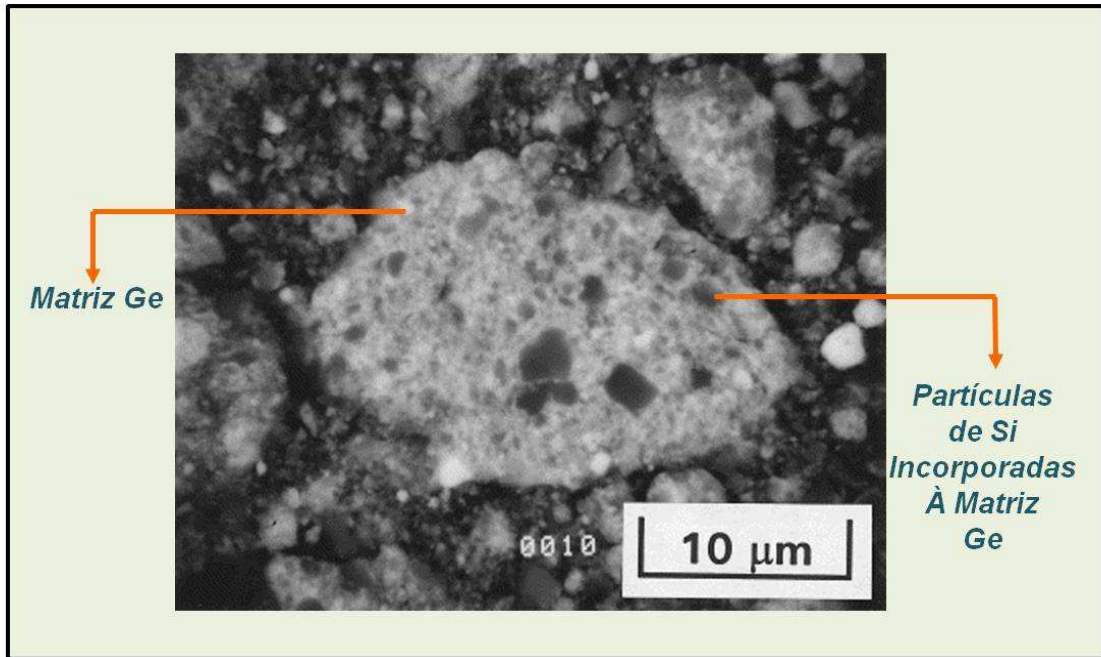


Figura 2.39 – Partículas duras de silício incorporadas na matriz menos dura de germânio, em 12 horas de moagem [133].

Além dos aspectos acima discutidos, vários são os parâmetros ajustáveis envolvidos no processo de moagem e que influem diretamente nas propriedades do produto final, como, p. ex., quanto aos problemas com contaminação do pó quando processado pelos aparelhos comerciais. Além disso, as variáveis do processo não são totalmente independentes e devem ser levadas em conta em cada procedimento de moagem, o que torna este um método de síntese de materiais relativamente complexo [133,142-146]. A seguir, será feita uma breve discussão sobre os efeitos das variáveis mais importantes, do processo de moagem na obtenção do produto final.

(i) Razão massa das esferas/massa dos pós (RMEP)

Este parâmetro é um dos mais importantes na MAE porque é determinante no tempo necessário para se alcançar os resultados desejados [133,153]. Para uma carga de bolas muito baixa, a transferência de energia é pequena e, conseqüentemente, o tempo de moagem muito maior. Se for alta, a razão de transferência de energia é alta, podendo ocorrer aquecimento excessivo e contaminação, alterando a composição das fases resultantes. Ordinariamente, utiliza-se uma RMEP baixa com, por exemplo, 10:1, que é uma razão muito usada em moinhos vibratórios (SPEX).

(ii) Carga do vaso de moagem

Uma vez que se deseja transferência de energia ao pó sob moagem, bolas e pó devem movimentar-se com “liberdade” no interior do recipiente. Assim, o preenchimento do recipiente de moagem é bastante relevante para o sucesso do processo. Se a fração volumétrica de preenchimento for muito pequena (i.e. volume do pó e mais bolas, pequeno em relação ao volume interno do vaso de moagem) a taxa de produção de material será muito baixa e a possibilidade de contaminação com o material do recipiente aumenta. Por outro lado, se for muito alta, o pequeno volume livre restringe o movimento das esferas e a transferência de energia é prejudicada, podendo até deixar de ocorrer. Como regra geral, recomenda-se que o preenchimento máximo do vaso de moagem fique em torno de 50% da sua capacidade total.

(iii) Velocidade de rotação ou frequência de vibração

A relação da velocidade de rotação ou frequência de vibração com a energia do processo é direta, no sentido de que este parâmetro determina a velocidade das esferas no

interior do vaso de moagem e, conseqüentemente, a intensidade do impacto e a energia recebida pelo material particulado em cada evento. Este parâmetro depende do tipo de moinho utilizado, pois alguns aparelhos têm a velocidade crítica em que o movimento adequado das bolas pode não ocorrer. Além disso, altas velocidades podem levar a altas temperaturas e, por conseguinte, à contaminação excessiva. A literatura relata que o tamanho médio do cristal aumenta em moagens mais energéticas devido à recristalização mais dinâmica, e que fases diferentes podem ser formadas dependendo da velocidade de moagem, i.e., baixa, média ou alta [152,153].

(iv) Tempo de moagem

Normalmente, o tempo de moagem é função dos outros parâmetros pois somente quando estes são conhecidos é que se pode determinar o tempo ótimo de moagem para cada material. Este item relaciona-se diretamente com a energia total transferida ao sistema e, por isso, é essencial para a completa obtenção das transformações desejadas no material sob moagem. De qualquer modo, tempos muito grandes de processamento devem ser evitados, pois desgastam o equipamento e podem levar à contaminação do material devido à abrasão no interior do vaso. Por outro lado, tempos muito curtos exigem alta intensidade de moagem e podem significar aquecimento excessivo do material e do equipamento. O gráfico da figura 2.40 e as inserções com fotomicrografias de um exemplo real (quatro tempos diferentes) mostram com clareza a diminuição do tamanho de partículas, enquanto se aumenta o tempo de moagem, mantendo os outros parâmetros fixos.

Pelo gráfico nota-se que, a partir de um tempo suficiente de moagem, atinge-se um estado estacionário de processamento das partículas em relação à forma e ao tamanho, ou seja, tempos de moagem maiores não trazem nenhum resultado em termos de redução do tamanho das partículas. A taxa de diminuição das partículas evolui de maneira

aproximadamente linear com o logaritmo do tempo de processamento e, por essa razão, o tamanho inicial não tem muita importância. Geralmente, em poucas horas o espaçamento lamelar e o tamanho dos cristalitos são refinados para o tamanho submicrométrico [133].

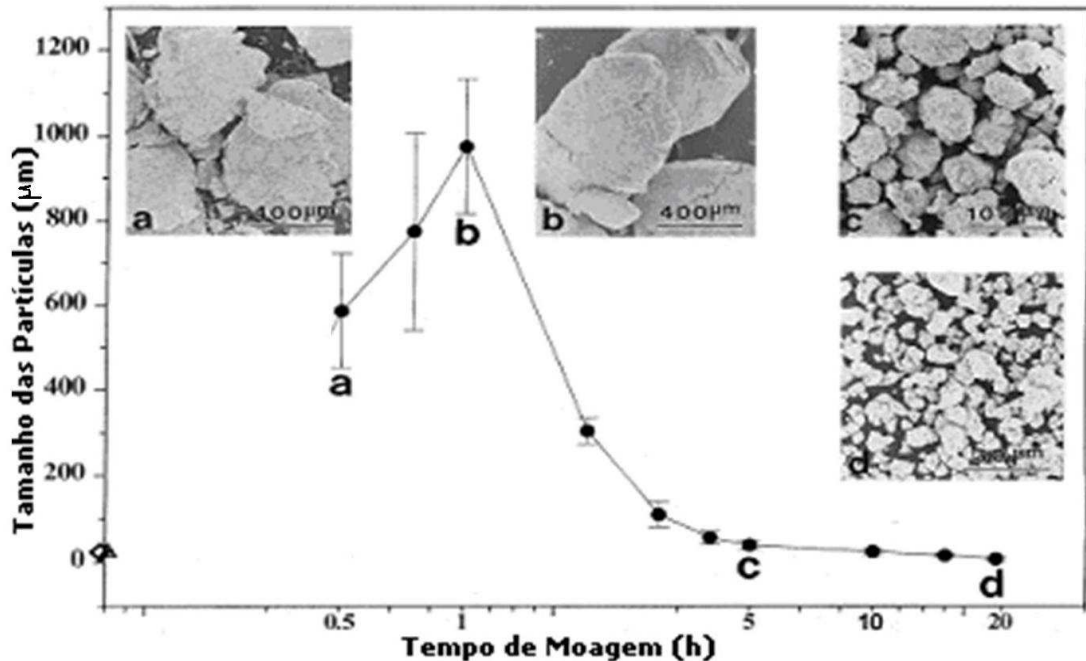


Figura 2.40 – Distribuição de tamanho das partículas em função do tempo de moagem para a liga Ta-Ni [adaptado da ref. 133].

(v) Atmosfera de moagem

Muitos compostos necessitam, para sua formação, de controle da atmosfera interna do vaso, pois a presença de ar atmosférico (ou outras atmosferas oxidantes) pode acarretar reações químicas não desejadas, como a oxidação de algum dos componentes da amostra [154]. As atmosferas de moagem mais utilizadas são os gases inertes como o argônio e o hélio. Por outro lado, pode-se utilizar alguma atmosfera reagente para que ocorra uma reação mecanoquímica. Por exemplo, a moagem de compósitos na presença de nitrogênio pode gerar nitretos.

(vi) Temperatura de moagem

A importância deste parâmetro reside no fato de que a temperatura do sistema sob moagem pode alterar a constituição das fases formadas e interferir no resultado final. Um incremento efetivo na temperatura, por exemplo, pode ser aproveitado no caso onde a difusão é vantajosa para promover a homogeneização e/ou ligação dos pós. Entretanto, em outros casos, é desvantajosa ou, mesmo, inutilizaria a amostra que está sendo trabalhada [153]. Se o aparelho não possui sistema de refrigeração, pode-se obter um controle razoável da variação da temperatura com um esquema de pausas em tempos definidos. São muito utilizadas pausas de 10 minutos, a cada 30 de moagem, ou de 30 minutos a cada 2 horas de moagem. Nos moinhos que possuem controle de temperatura, o tempo de moagem pode ser menor do que o dos aparelhos que não possuem este controle, pela eliminação de pausas. A maior parte da energia transferida no processo de moagem de alta energia é transformada em calor e o máximo da energia transformada em trabalho útil fica bem abaixo dos 1% (por ex., para um moinho convencional, fica um pouco acima de 0,1%) [133].

(vii) Tipos de moinhos

Atualmente, encontram-se à disposição no mercado vários tipos e modelos de moinhos, que operam em alta, média ou baixa energia. Eles podem diferir em capacidade, eficiência e recursos oferecidos, como controle de atmosfera ou temperatura [133]. Geralmente, são utilizadas esferas de aço para a transferência de energia ao pó. Os tipos de moinhos mais utilizados são: (a) vibratório, (b) planetário, (c) *attritor*, (d) canhão de bolas, (e) *simoloyer*[®].

O moinho **vibratório** (*shaker*), em geral, é um aparelho com pequena capacidade de pó, muito utilizado em laboratórios de pesquisa. Um equipamento da marca SPEX,

juntamente com os acessórios, está mostrado na figura 2.41. O frasco é submetido a um enérgico movimento oscilatório lateral, levando as bolas a impactar entre si e as paredes do recipiente, por um tempo programável. A força de impacto das bolas é alta, devido à velocidade alcançada por elas (aproximadamente 5 m/s), o que classifica este moinho como de alta energia.

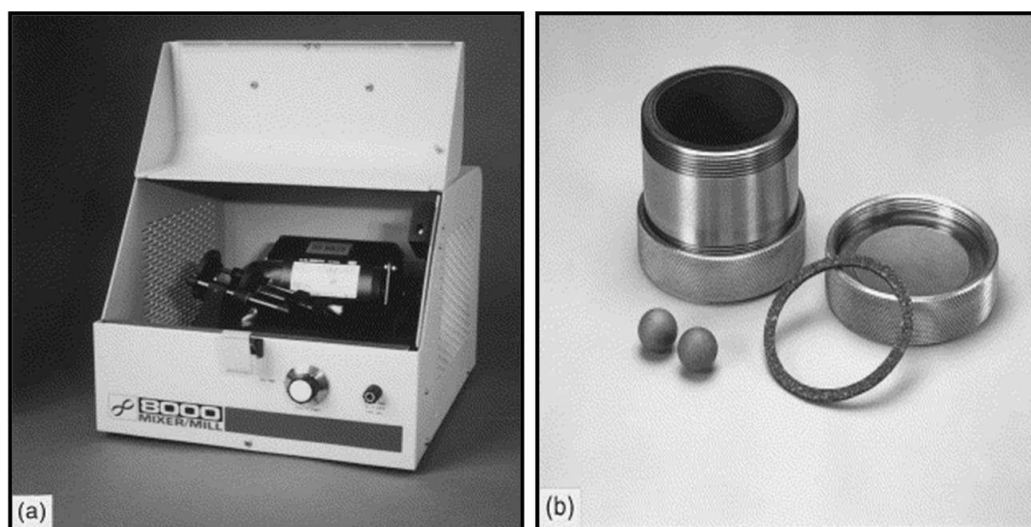


Figura 2.41 – (a) Moinho vibratório SPEX e (b) frasco e acessórios de moagem [133].

O moinho **planetário**, cujo modelo mais conhecido é o pulverisette da *Fritsch GmbH* (fig. 2.42), também é muito comum nos laboratórios de pesquisas. Neste tipo de moinho, o vaso rotaciona a uma velocidade angular ω , em um movimento oposto ao do suporte, que possui uma velocidade Ω (de onde se originou o termo planetário). Normalmente, existe programação de tempo de moagem, da velocidade de rotação e também das pausas, necessárias no controle do aquecimento.

O moinho **attritor** [155], por outro lado, consiste de um tambor vertical onde se insere o pó junto com as bolas. A figura 2.43 mostra um modelo comercial do aparelho que dispõe de sistema de refrigeração.

A figura 2.44-a mostra um moinho de **tambor**, que é um dos moinhos mais simples disponíveis no comércio. Neste moinho, o tambor se encontra na posição horizontal, e após a mistura das bolas e do pó, o mesmo rotaciona horizontalmente sobre seu eixo de revolução, onde parte das bolas e do pó é arrastada pelas paredes e cai devido à gravidade, na velocidade exata para que ocorra o movimento representado pela figura 2.43 -b, efetuando a moagem do pó.

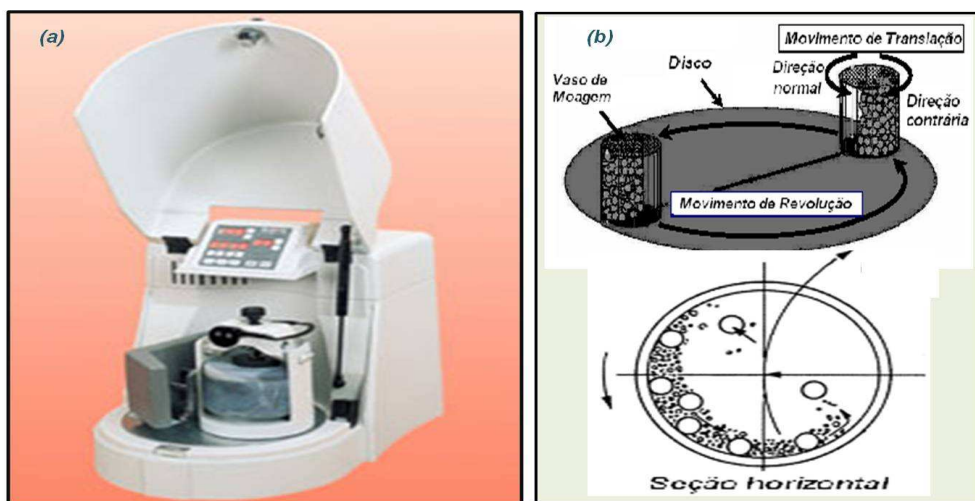


Figura 2.42 – (a) Moinho planetário e sua (b) dinâmica da moagem [adaptado da ref. 133].

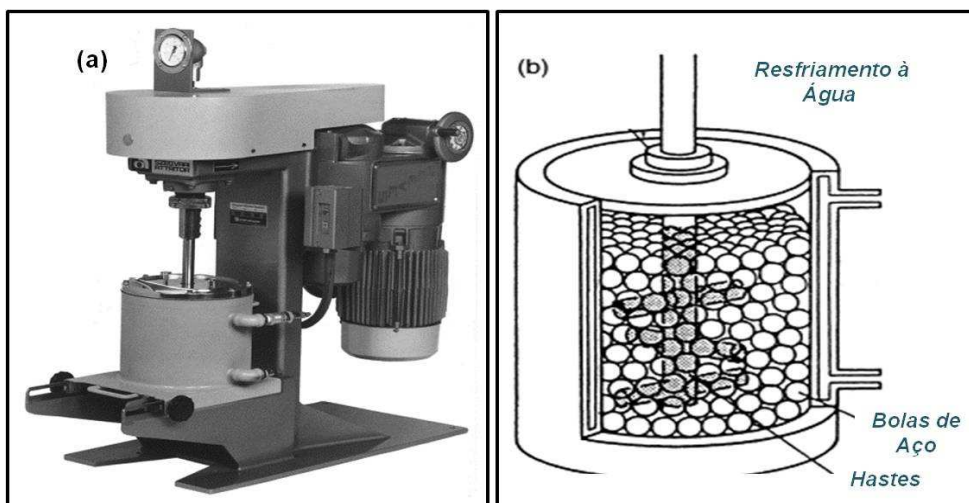


Figura 2.43 – (a) Aparelho de moagem *attritor*, Modelo 1-S; (b) Montagem do frasco de moagem, preenchido por bolas de aço [adaptado da ref. 133].

Finalmente, o moinho *simoloyer*[®] [156] é uma máquina com ótimas características de moagem, devido ao seu ótimo *design*. A capacidade varia desde 0,5 até 400 l, sendo os de menores capacidades específicas para laboratórios. A figura 2.45 mostra um aparelho *simoloyer*[®], cujo princípio de funcionamento baseia-se em um rotor horizontal com hastes que transferem alta energia ao pó de forma homogênea, através da energia cinética das bolas. Nesse aparelho, as bolas podem alcançar velocidades acima de 14 m/s, o que o insere na categoria dos moinhos de alta energia.

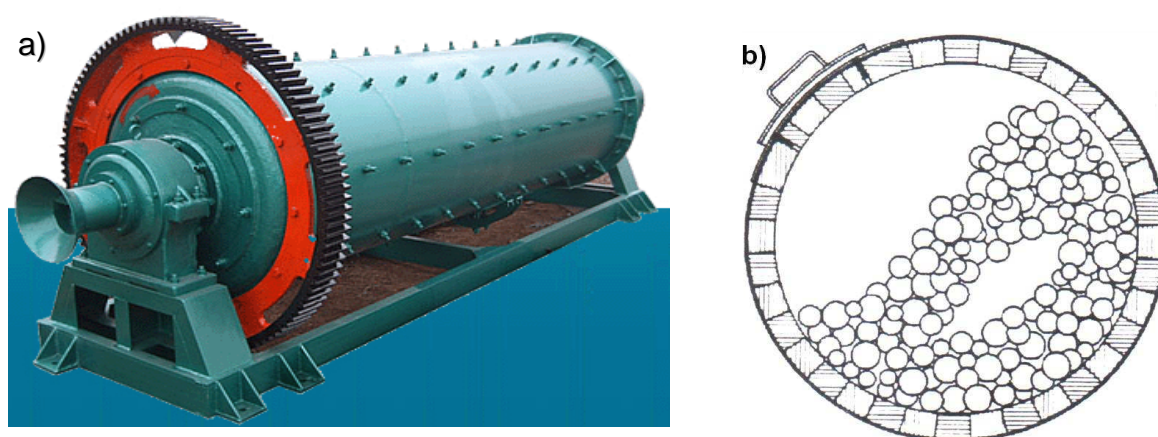


Figura 2.44 – (a) Moinho de tambor comercial; (b) Ilustração da ação de moer da câmara de moagem [147].



Figura 2.45 – Um aparelho de moagem *simoloyer*[®] em funcionamento [156].

(viii) Agentes controladores de processo

Como foi visto acima, as partículas de pó tendem a se soldar a frio, especialmente no caso de materiais dúcteis. Quando se deseja reduzir ou controlar esse comportamento, costuma-se adicionar juntamente com os pós e as esferas de moagem o chamado “agente controlador de processo” – ACP. O mecanismo deste controle encontra-se na alteração da condição da superfície das partículas deformadas impedindo, ao recobrir a superfície da partícula, o contato necessário dos pós para a soldagem a frio [138].

O tipo de ACP também desempenha um papel importante no equilíbrio. Estes podem ser divididos em (a) lubrificantes, como o etanol, o hexano e o ácido esteárico, ou (b) surfactantes, como o ácido oléico. Um dos meios de moagem mais utilizados para a produção de pós de metais na forma de chapas finas é a utilização de um líquido lubrificante, podendo ser associado com um surfactante [157].

Neste sentido, a moagem em meios líquidos – conhecida internacionalmente como *wet milling* – é usada desde a década de 60 [158,159], mas apesar do longo tempo transcorrido desde o início desses estudos, as pesquisas sobre o assunto ainda são bastante escassas [160]. Podem-se classificar as sínteses em meios líquidos em duas categorias, de acordo com o papel de líquidos:

(1) Como lubrificante e/ou meio de dispersão: evita a aglomeração sobre as ferramentas de moagem e a formação de agregados, permitindo a preparação de pós finamente divididos (não aglomerados);

(2) Como reagente: por exemplo, na síntese da maghemita ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) por moagem de ferro com água [161].

O uso de grandes quantidades de ACP, em geral, implica em maior redução do tamanho das partículas. Guo e colaboradores [162], por exemplo, relatam que a moagem do

alumínio metálico por 5 h com 1% em peso na presença de ácido esteárico produz um material com tamanho médio de partícula de 500 μm , ao passo que com o mesmo tempo de moagem e utilizando-se 3% de ácido esteárico, o tamanho médio das partículas passa a ser de 10 μm .

Assim, o uso de um PCA pode ser de grande significado prático quando a contaminação com o produto em si não representa um problema.

(ix) Contaminação

Outro fator que se deve atentar num procedimento de moagem é a **contaminação** do pó, que pode se dar por dois fatores: O primeiro é pela ação mecânica da moagem em que as esferas e o vaso de moagem se desgastam durante o processo, contaminando o pó sob processamento. Uma das soluções para esse fator de desgaste está na otimização da intensidade de moagem no sentido de diminuir o tempo necessário para se chegar ao resultado desejado. O segundo fator de contaminação se dá por reações químicas do material em pó com a atmosfera, cuja solução está na adoção de atmosferas de moagem apropriadas.

2.4 Motivação

Com base na revisão acima apresentada, verifica-se que algumas novas rotas de síntese – combinando métodos “físicos” (i.e., moagem, liofilização e tratamento térmico) – podem ser propostas para o estabelecimento de um método original e promissor na preparação de nanoplacas metálicas, sejam essas na forma de metais “puros”, ligas ou compostos intermetálicos. Em particular, consideramos neste trabalho as possibilidades de preparar nanoplacas metálicas (i) a partir da moagem de alta energia – num estudo com viés metalúrgico, com alto grau de originalidade – de um ou dois metais juntos, conduzida em

meio úmido, ou, (ii) tendo produzido uma nanoplaca monometálica, recobri-la com outro metal, a partir do uso de acetatos e sulfatos.

Para a primeira possibilidade, é interessante escolher certo número de metais de transição (M), incluindo necessariamente o ferro, para serem processados individualmente. Em segundo lugar, é animador reunir o ferro com cada metal do grupo M escolhido. Tal opção justifica-se pela possibilidade de aplicação da espectroscopia Mössbauer, que é a técnica de “resistência” do Grupo de Materiais Especiais do DFI/UEM.

Quanto ao recobrimento, a vantagem no uso de acetatos ou sulfatos de metais é que estes são solúveis em água e, deste modo, podem ser liofilizados, sozinhos ou reunidos com outros materiais. Neste último caso, é de se prever uma mistura mecânica produzida pela liofilização com excelente homogeneidade. Neste sentido, programou-se a reunião de nanoplacas de ferro com acetatos de diferentes metais de transição e com sulfatos de terras raras.

Como etapa inicial do trabalho, entendeu-se que será necessário tratar acetatos e sulfatos isoladamente, em diferentes atmosferas, objetivando conhecer melhor a decomposição térmica destes sistemas. Só depois deste estudo inicial é que, efetivamente, se passará à etapa de recobrimento das nanoestruturas produzidas.

A caracterização estrutural, química e magnética será conduzida em várias etapas do processo de preparação das amostras aplicando, preferencialmente, técnicas disponíveis localmente. É importante dizer que este estudo, por tratar-se de um tema amplo e com muitas variáveis para serem testadas, deverá ter continuidade, não se encerrando nesta Tese.

Referências

- [1] Ministério da Ciência e Tecnologia. *Nanotecnologia*. Disponível em: <http://www.mct.gov.br/index.php/content/view/727.html>. Acessado em 29 de junho (2010).
- [2] Disponível em http://nanotech.ica.ele.puc-rio.br/nano_introducao.asp. Acessado em 12 de junho (2010).
- [3] Klabunde K. J., editor; *Nanoscale Materials in Chemistry*, Wiley Interscience (2001).
- [4] Binnig G., Heinrich R., *Rev. Mod. Phys.* **59** (1987), p. 615.
- [5] Drexler K. E., *Engines of creation*, Anchor Press / Doubleday (1986).
- [6] Chien C. L., *J. Appl. Phys.* **69** (1991), p. 5267.
- [7] Cristina B. I., Blandino I. P., Robbie K., *Biointerphases* **2-4** MR17 (2007).
- [8] Ratner M., Ratner D., *Nanotechnology*, Prentice Hall, Upper SaddleRiver (2003).
- [9] Hu E. L., Shaw D. T., *Nanostructure Science and Technology*, ed. by Seigel R. W., Hu E. L., and Roco M. C., Kluwer Academic Publ. (1999).
- [10] Koch C. C., *Rev. Adv. Mater. Sci.* **5** (2003), p. 91.
- [11] Madou M., *Fundamentals of Microfabrication*, CRC PRESS (1997).
- [12] Hosokawa M., Nogi K., Naito M., Yokoyama T., *Nanoparticle Technology Handbook*, Elsevier, Oxford, 1 st.Ed (2007).
- [13] Anselmann R., Pellatt M., *Kugelformige Magnetische Pigmente*, DE 196 38 591 (1996).
- [14] Noguchi T., Iwasa K., Anselmann R., Knapp M., Loch M., *Coated SiO₂ Particles*, EP 0 803 550 (1997).
- [15] Weimer A. W., Department of Chemical and Biological Engineering, University of Colorado, Boulder, CO 80309-0424 (USA) (2004).
- [16] Anselmann R., *J. Nano. Res.* **3** (2001), p. 329.
- [17] Maurer T, Zighem F., Ott F., *Phys. Rev. B.* **80** (2009), p. 64427.
- [18] Roduner E., *Chem. Soc. Rev.* **35** (2006), p. 583.
- [19] Kelsall R. W., Hamley I. W., Geoghegan M.; *Nanoscale Science and Technology*, John Wiley & Sons, Ltd. (2005).
- [20] Néel L., *Journal de Physique et le Radium*, **15-5** (1954), p. 376.
- [21] De Jonghe L. C., Rahaman, M. N., *Sintering of Ceramics*, Chapter 4 in *Handbook of Advanced Ceramics*. Vol. 1: Mater. (2003).
- [22] Allen T., *Particle Measurement*, Chapman and Hall (1981), p. 107.
- [23] Aimi M. F., Rao M. P., Macdonald N. C., Zuruzi A. S., Bothman D. P., *Nat. Mater.* **3** (2004), p. 103.
- [24] Jang J. E., Cha S. N., Choi Y., Amaratunga G. A. J., Kang D. J., Hasko D. G., Jung J. E., Kim J. M., *Appl. Phys. Lett.* **87** (2005), p. 26.
- [25] Tan J. L., Tien J., Pirone D. M., Gray D. S., Bhadriraju K., Chen C. S., *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **100** (2003), p. 1484.
- [26] Boo W. J., Sun L., Warren G., Moghbelli E., Clearfield A., Pham H., Sue H.-J., *Polymer* **48** (2007), p. 1075.
- [27] Ohno H., *Science* **281** (1998), p. 951.
- [28] Huang M., Mao S., Yan H., Wu Y., Kind H., Weber E., Russo R., Yang P. D., *Science* **292** (2001), p. 1897.
- [29] Yun W. S., Urban J. J., Gu Q., Park H., *Nano. Lett.* **2** (2002), p. 447.
- [30] Kuriyama N., Uehara I., *J. Alloys Comp.* **253** (1997), p. 665.
- [31] Buxbaum G., Pfaff G., *Industrial Inorganic Pigments*, 3rd ed., Wiley-VCH (2005).

- [32] Dormann J. L., Fiorani D., Tronc E., *Advances in Chemical Physics*, Wiley (1997).
- [33] Cullity B. D., *Introduction to Magnetic Materials*, Addison-Wesley, Publishing Company, (1972).
- [34] Song S. N., Ketterson J., *Ultrathin Films and Superlattices*, ed. by Cahn R. W., Haasen P., Kramer E. J., *Electronic and Magnetic Properties of Metals and Ceramics*, vol 3A, Wiley, New York, (1991).
- [35] Geshev J., Pereira L. G., Schmidt J. E., *J. Appl. Phys.* **90** (2001), p. 6243.
- [36] Sthr J. & Siegmann H. C., *Magnetism From Fundamentals To Nanoscale Dynamics*, Springer (2006).
- [37] McCurrie R. A., *Ferromagnetic Materials*, Academic Press (1994).
- [38] Meiklejohn W. H., Bean C. P., *Phys. Rev.* **5** (1956), p. 102.
- [39] Nogués I., Schüller K., *J. Magn. Magn. Mater.* **192** (1999), p. 203.
- [40] Kiwi M., Facultad de Física, Pontificia Universidad Católica de Chile (2004).
- [41] Stamps R. L., *J. Phys. D: Appl. Phys.* **33** (2000), p. 247.
- [42] Hochstrat A., Binek Ch., Chen X., Kleemann W., *J. Magn. Magn. Mater.* **325** (2004), p. 272.
- [43] *Theory of Exchange Bias*. Disponível em: <[Http://physics.nist.gov/Divisions/Div841/Gp3/Projects/Theory/theory_exbias.html](http://physics.nist.gov/Divisions/Div841/Gp3/Projects/Theory/theory_exbias.html)>. Acessado em 12 junho (2005).
- [44] Durán N., Mattoso L. H. C., Morais P. C., *Nanotecnologia: Introdução, preparação, caracterização de nanomateriais e exemplos de aplicação*, Artliber Editora (2006).
- [45] Edelstein A. S., Cammarata R. C., *Nanomaterials: Synthesis, Properties, and Applications*, Institute of Physics (1996).
- [46] Figueiredo L. L., Ribeiro F., *Catalise Heterogênea*, Fundação Calouste Gulbenkian (1987).
- [47] Bond G. C., *Heterogeneous Catalysis – Principles and Applications*, 2nd ed., Oxford University Press (1987).
- [48] Hirai H., Toshima N., Iwasawa Y., Reidel D., *Tailored Metal Catalysts*, Reidel Pub. (1986).
- [49] Teranishi T., Toshima N., Wieckowski A., Savinova E. R., Vayenas C. G., *Catalysis and Electrocatalysis at Nanoparticle Surfaces*, Marcel, Dekker Inc. (2003).
- [50] Rosensweig R. E., *Ann. Rev. Fluid. Mech.* **19** (1987), p. 437.
- [51] Schwartz M., *Encyclopedia of Smart Materials*, v. 2, ed. John Wiley & Sons, pp. 780 (2002).
- [52] Shaw D. J., *Introduction to Colloid and Surface Chemistry*, 4th ed. Butterworths (1992).
- [53] Odenbach S., *Colloidal Magnetic Fluids: Basics, Development and Application of Ferrofluids*, Springer (2009).
- [54] Kip J. E., *Int. J. Pharm.* **285** (2004), p. 109.
- [55] Jain K. K., *Handbook of Nanomedicine*, Humana Press (2008).
- [56] Tartaj P., Morales M. P., Verdaguer S., Carreno T., Serna C. J., *J. Phys. D: Appl. Phys.* **36** (2003), p. 182.
- [57] Joo S. H., Cheng F., *Nanotechnology for Environmental Remediation*, *Inorg. Chem. J.* **166** (2006).
- [58] Matheson J. L., Tratnyek P. G., *Environ. Sci. Technol.* **28** (1994), p. 2045.
- [59] Wang C. B., Zhang W. X., *Environ. Sci. Technol.* **31** (1997), p. 2154.
- [60] Boronina T., Klabunde K. J., Sergeev G., *Environ. Sci. Technol.* **29** (1995), p. 1511.
- [61] Disponível em: <http://oceanworld.tamu.edu/resources/environment-book/groundwaterremediation.html>. Acessado em 01 de agosto (2010).
- [62] Zhang W. -X., Wang C. -B., Lien H. -L., *Catal. Today.* **40** (1998), p. 387.
- [63] Pfaff G., Reynders P., *Chem. Rev.* **99** (1999), p. 1963.
- [64] Pfaff G., *Inorg. Mater.* **39** (2003), p. 123.

- [65] Schmid R., Mronga N., Radtke V., Seeger O., Farbe + Lack **104** (1998), p. 44.
- [66] Smith G. B., Gentle A., Swift P. D., Earp A., Mronga N., Sol. Energy Mater. Sol. Cells. **79** (2003), p.179.
- [67] Smith G. B., Gentle A., Swift P., Earp A. and Mronga N., Sol. Energy Mater. Sol. Cells. **79** (2003), p. 163.
- [68] Liu H., and Catherine L., *Reinforcing efficiency of nanoparticles: A simple comparison for polymer nanocomposites*, **68**, cap. 6, Brinson (2008), p. 1502.
- [69] Boo W. J., Sun L., Warren G., Moghbelli E., Clearfield A., Pham H., Sue H. -J., Polymer, **48** (2007), p. 1075.
- [70] Frankenthal R. P., Kruger J., *Passivity of Metals*, The Electrochemical Society (1978).
- [71] Disponível em: http://en.wikipedia.org/wiki/List_of_oxidation_states_of_the_elements. Acessado em 02 de agosto (2010).
- [72] Adamson W., *Physical Chemistry of Surfaces*, John Wiley and Sons (1976).
- [73] Busca G., Ramis G., Prieto M. C., Escribano V. S., J. Mater. Chem. **3-6** (1993), p. 665.
- [74] Tsokov P., Blaskov V., Klissurski D., Tsolovski I., J. Mat. Sci. **28** (1993), p. 184.
- [75] Charles S. W., Popplewell J., IEEE. Trans. Magn. **16** (1980), p. 172.
- [76] Gallagher K. J., Feitknecht W., Mannweiler U., Nature, **217** (1968), p. 1119.
- [77] Roth W. L., Acta Cryst. **13** (1960), p. 140.
- [78] Kim S. S., Kim S. T., Yoon Y. C., Lee K. S., J. Appl. Phys. **97** (2005).
- [79] Walser R. M., Kang W., Trans. Magn. **34** (1998), p. 1144.
- [80] Yoshida S., Sato M., Sugawara E. and Shimada Y., J. Appl. Phys. **35** (1999), p. 4636.
- [81] Hashimoto O., Takase Y., Haga S., Trans. IEICE Japan, **J86-B** (2003), p. 113.
- [82] Golt M. C., Yarlagadda S., Gillespie J. W., J. Thermopl. Comp. Mater. **22** (2009), p. 551.
- [83] Wu S. P., Qin H. L., Li P., J. Univ. Sci. Technol. Beijing **13** (2006).
- [84] Kim C. H., Park M. J., Jeon B. J., Gu H. H., Lee K. H., Uhm J. W., Kwon Y. G., Kim Y. T., Hur K. H., LCR Division, Samsung Electro-Mechanics.
- [85] Yoshinaga H., Arami Y., Kajita O., Sakai T., J. Alloys Compd. **330** (2002), p. 46.
- [86] Disponível em: <http://www.copperliquidpaint.com/>. Acessado em 02 de agosto (2010).
- [87] Yoke T., Fuqua K., Miyanaga M., Watuji T., J. Jpn. Inst. Ž. Light Met. **45** (1995), p. 208.
- [88] Kosanke B. J., Sturman B., Kosanke K., von Maltitz I., Shimizu T., Wilson M. A., Kubota N., Jennings-White C., Chapman D., Technology & Engineering (2004).
- [89] Hong S. H. and B. K. Kim, Mater. Lett. **51** (2001), p. 139.
- [90] Ralston O. C. and Cserveriyal F. J., Ind. Eng. Chem. **42** (1950), p.2214.
- [91] Okumura Y., Saji S., Anada H., Adv. Eng. Mater. **2** (2003), p. 818.
- [92] Disponível em: <http://mftusa.com/PDF/mftproductsheet.pdf>. Acessado em 02 de agosto (2010).
- [93] *Tinta anticorrosiva ganha patente internacional*. Disponível em: <http://cienciahoje.uol.com.br/noticias/tecnologia/tinta-anticorrosiva-ganha-patente-internacional/>. Acessado em 03 de agosto (2010).
- [94] Masuda H., Higashitani K., Yoshida H., *Powder Technology: Fundamentals of Particles, Powder Beds, and Particle Generation* (2006), p. 536.
- [95] Sinnecker J. P., *Materiais magnéticos doces e materiais ferromagnéticos amorfo*, Revista Brasileira de Ensino de Física, Universidade Federal do Rio de Janeiro, v. **22** (2000).
- [96] Kilbourn B. T., *A Lanthanide Lanthology*, Molycorp Inc., White Plains (1993).
- [97] Wachter P., *Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths*, 2nd ed.; North-Holland Publishing Company (1979).

- [98] Llanos J., Sanchez V., Mujica C., Buljan A., Mater. Res. Bull. **37-14** (2002), p. 2285.
- [99] Tanner P. A., Pei Z. -W., J. Phys. Chem. Solids, **62-4** (2001), p.683.
- [100] Gurwich A. M., Radiat. Meas. **24** (1995), p. 325.
- [101] Yu S. H., Han Z. H., Yang J., Zhao H. Q., Yang R. Y., Xie Y., Qian Y. T., Zhang Y. H., Chem. Mater. **11** (1999), p. 192.
- [102] Morosin B., Newman D. J., Acta Crystallogr. B **29** (1973), p. 2647.
- [103] Lissner F. Schleid and T., Z. Kristallogr. **205** (1993), p. 117.
- [104] Range K.-J., Gietl A., Klement U., Lange K. G., Z. Kristallogr. **208** (1993), p. 95.
- [105] Llanos C. M., Henríquez A., Gómez-Romero P., Molins E., J. Alloys Compd. **316** (2001), p. 90.
- [106] Imanaga S., Yokono S., Hoshina T., Lumin J. **16** (1978), p. 77.
- [107] Dhanaraj J, Jagannathan R., Trivedi D. C., J. Mater. Chem. **13** (2003), p. 1778.
- [108] Oetjen G. W., Haseley P., *Freeze-Drying*, 2 ed., Wiley (2004).
- [109] Bellini J. V., Machado R., Morelli M. R., Kiminami R. H. G. A., Mater. Res. **5-4** (2002), p. 453.
- [110] Gardner T. J., Messing G. L., Thermochim. Acta **78** (1984), p. 17.
- [111] Ehrensberger K., Schmalte H., Oswald H. R., J. Therm. Anal. Calor. **57** (1999), p. 139.
- [112] Galwey A. K., Mckee S. G., Mitchell T. R. B., Brown M. E., Bean A. F., React. Solids **6** (1988), p. 173.
- [113] DImon B., Grange P., Jacobs P. A., Poncelet G., *Preparation of Catalysts II*, Elsevier (1970).
- [114] Guo J., Jiao L. F., Yuan H. T., Li H. X., Zhang M., Wang Y. M., Electrochim. Acta **51** (2006), p. 3731.
- [115] Shun S., Zeng H., J. Am. Chem. Soc. **124** (2002), p. 8204.
- [116] Li Z., Chen H., Bao H., Gao M., Chem. Mater. **16** (2004), p. 1391.
- [117] De Jesus J. C., Gonzalez I., Quevedo A., Puerta T., J. Mol. Catal. A: Chem. **228-1** (2005), p. 283.
- [118] Syukri B., Ohya T. Y., Takahashi Y., Mater.Chem. Phys. **78** (2003), p. 645.
- [119] Girardon J. S., Lermontov A. S., Gengembre L., Chernavskii P. A., Griboval-Constant A., Khodakov A. Y., J. Catal. **230** (2005), p. 339.
- [120] Alshehri S. M., Monshi M. A. S., Abd El-Salam N. M., Mahfouz R. M., Thermochim. Acta **363** (2000), p. 61.
- [121] Wanjun T., Donghua C., Institute of Chemistry, Slovak Academy of Sciences (2007).
- [122] Mohamed M. A., Halawy S. A., Ebrahim J. .M., Thermal Anal. **41** (1994), p. 387.
- [123] Hill J. A., Murphy C. B., Schacher G. P., Anal. Chim. Acta. **24** (1961), p. 496.
- [124] Mansour S.A.A., J. Thermal Anal. **46** (1996), p. 263.
- [125] Bellini, J. V., Tese de doutorado. Universidade Federal de São Carlos (UFSCar), Departamento de Engenharia de Materiais (DEMa), p. 142, São Carlos/SP, Brasil (2001).
- [126] Bellini J. V., Morelli M. R., Kiminami R. H. G. A., J. Mater. Sci. **13** (2001), p. 479.
- [127] Zhao X. Y., Zheng B. C., Li C. Z., Gu H. C., Powder Technol. **100** (1998), p. 20.
- [128] Yang Y., Li X., Chen J., Chen H., Bao X., Chem. Phys. Lett. **373** (2003), p. 22.
- [129] Yao C. W., Wu H. P., Ge M. Y., Yang L., Zeng Y. W., Wang J .Z., Jiang C. W., Mater. Lett. **61** (2007), p. 3416.
- [130] Nathans M. W, Wendlandt W. W., J. Inorg. Nucl. Chem. **24** (1962), p. 75.
- [131] Lynch J. F., Sachs C. J., Brittain H. G, Thermoch. Acta, **109-2** (1987), p. 343.
- [132] Poston Jr. J. A., Siriwardane R. V., Fisher E. P., Miltz A. L., Appl. Surf. Sci. **214** (2003), p. 83.
- [133] Suryanarayana C., Prog. in Mat. Sci. **46** (2001), p. 1.
- [134] Ermakov A. E., Yurchikov E. E., Barinov V. A., Fizika Metallov i Metallovedenie **52** (1981), p. 1184.

- [135] Koch C. C., Cavin O. B., McKamey C. G., Scarbrough J. O., Appl. Phys. Lett. **43** (1983), p. 1017.
- [136] Boldyrev V. V., Mat. Sci. Forum **269** (1998), p. 227.
- [137] McCormick P. G., Miao W. F., Smith P. A. I., Ding J., Street R., J. Appl. Phys. **83** (1998), p. 6256.
- [138] Makhlouf S. A., J. Magn. Magn. Mater. **272** (2004), p. 1530.
- [139] Balachandran U., Siegel R. W., Liao Y. X., Askew T. R., Nano. Mater. **5** (1995), p. 505.
- [140] Paesano A. Jr., Matsuda C. K., Cótica L. F., Medeiros S. N., J. Appl. Phys. **96-5** (2004), p. 2540.
- [141] Sort J., Langlais V., Doppiu S., Dieny B., Suriñach S., Muñoz J. S., Baró M. D., Laurent C., Nogués J., Nanotechnology **15** (2004), p. 211.
- [142] Koch C. C., Whittenberge J. D., Intermetallics **4** (1996), p. 339.
- [143] Suryanarayana C., *Non-equilibrium processing of materials*, Pergamon Press (1999).
- [144] Froes F. H., Suryanarayana C., Russell K., Ward-Close C. M., *Novel techniques in synthesis and processing of advanced materials*. J. Singh and S.M. Copley (1994), p. 1.
- [145] Weidenbaum S. S., *Handbook of Powder Science* (1987), p. 345.
- [146] ASTM Committee on Milling. Metals Handbook **7** (1984), p. 56.
- [147] Disponível em: <http://diqky.blogspot.com/2009/11/ball-mill-pictures-mining-equipment.html>. Acessado em 01 de agosto (2010).
- [148] Suryanarayana C., In: vol. 7, ASM International, Materials Park (1998), p. 80.
- [149] Lecaër G., Delcroix P., Bégin-Colin S., Ziller T., Hyp. Inter. **141-142** (2002), p. 63.
- [150] Huang J. Y., Wu Y. K., Ye H. Q., Mic. Res. Technique **40** (1998), p. 101.
- [151] Koch C. C., Cahn R. W., Proc. Met. Alloys (1991), p. 193.
- [152] Calka A., Nikolov J. I., Ninham B. W., Materials Park, ASM Int. (1993), p.189.
- [153] Schaffer G. B., Forrester J. S., J. Mater. Sci. **32** (1997), p. 3157.
- [154] Lima W. M., Colucci C. C., Weinand W. R., Velasco F., *New Developments on Powder Technology 3*, Editado por Prof. José M. Torralba (2001), p. 1243.
- [155] He J., Schoenung J. M., Mater. Sci. Eng. A **336** (2002), p. 274.
- [156] Disponível em: http://www.zoz-group.de/zoz.engl/zoz.main/index.php?option=com_content&task=view&id=38&Itemid=51. Acessado em 01 de agosto (2010).
- [157] Akdogan N. G., Hadjipanayis G. C., Sellmyer. G., Nanotechnology **21** (2010), p. 295705.
- [158] Kapur P.C., Mular A. L., Fuerstenau D. W., Can. J. Chem. Eng. **43** (1965), p. 119.
- [159] Clarke B., Kitchener J. A. Br., Chem Eng. **13** (1968), p. 991.
- [160] Janot R., Guerard D., Prog. Mater. Sci. **50** (2005), p. 1.
- [161] Janot R., Guerard D., J.Alloys Compd. **333** (2002), p. 302.
- [162] Guo W., Iasonna A., Magini M., Martelli S., Padella F., J. Mater. Sci. **29** (1994), p. 2436.

CAPÍTULO 3 – Descrição Experimental

Neste capítulo são apresentados os procedimentos e métodos que foram aplicados na preparação e caracterização das amostras. Os equipamentos e técnicas, particularmente utilizados nestes processos, são descritos brevemente.

3.1 Preparação das Amostras

3.1.1 Acetatos e Sulfatos: Tratamento Térmico e Decomposição

Os acetatos (ver tab. 3.1) foram tratados termicamente em atmosfera livre, em fluxo de hidrogênio e de argônio – todos sob pressão de 1 atm – e, também, em alto vácuo. As temperaturas utilizadas foram 300 °C, 500 °C e 800 °C. Para os sulfatos, tratados apenas em atmosfera livre e em hidrogênio, as temperaturas de tratamento foram 500 °C, 800 °C e 1000 °C. Em ambos os casos (acetatos e sulfatos), o tempo de tratamento foi de 12 h.

Para tal, os sais precursores foram depositados em recipientes (“barquinhas”) de alumina, que foram inseridos (um de cada vez) dentro de um tubo de quartzo conectado a um sistema de válvulas e flanges, o qual permite o controle de pressão da atmosfera de tratamento.

Os tratamentos térmicos foram conduzidos em um forno resistivo tubular (marca Sanchis – fig. 3.1), com temperatura mantida por um controlador do tipo PID.

Para os tratamentos feitos em alto-vácuo (i.e., vácuo dinâmico; $P \approx 10^{-5}$ torr), utilizou-se um sistema combinado de bomba mecânica mais difusora (marca Edwards – fig. 3.2).

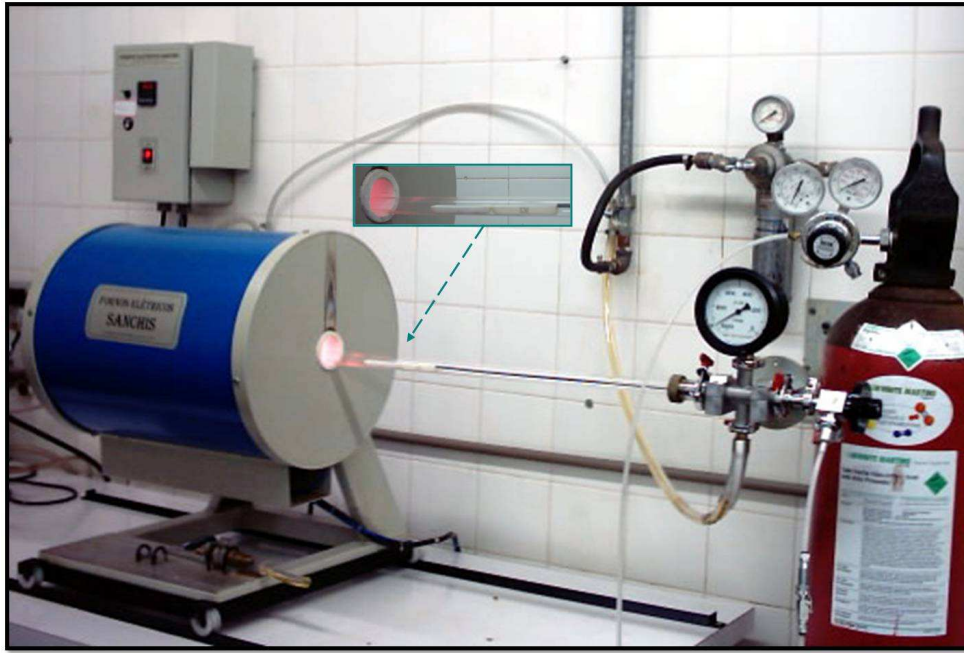


Figura 3.1 – Forno tubular empregado no tratamento térmico com controle de atmosfera. Ampliação: amostra no recipiente de alumina, inserida em tubo de quartzo.



Figura 3.2 – Sistema de alto-vácuo (i.e., bomba mecânica mais difusora), utilizado nos tratamentos térmicos em vácuo.

A tabela 3.1 relaciona as amostras preparadas por decomposição térmica de sulfatos e acetatos.

Tabela 3.1 – Amostras preparadas por decomposição térmica dos acetatos e sulfatos.

Sais	M	Atmosfera de Tratamento															
		Livre				Ar				H ₂				Vácuo			
		Temperatura de Tratamento (°C)															
		300	500	800	1000	300	500	800	1000	300	500	800	1000	300	500	800	1000
Acetatos (AcM)	Co	x	x	x	-	x	x	x	-	x	x	x	-	x	x	x	-
	Cu	x	x	x	-	x	x	x	-	x	x	x	-	x	x	x	-
	Fe	x	x	x	-	x	x	x	-	x	x	x	-	x	x	x	-
	Nb	x	x	x	-	x	x	x	-	x	x	x	-	x	x	x	-
	Ti	x	x	x	-	x	x	x	-	x	x	x	-	x	x	x	-
	Zn	x	x	x	-	x	x	x	-	x	x	x	-	x	x	x	-
Sulfatos	Eu	-	x	x	x	-	-	-	-	-	x	x	x	-	-	-	-
	Gd	-	x	x	x	-	-	-	-	-	x	x	x	-	-	-	-
	Sm	-	x	x	x	-	-	-	-	-	x	x	x	-	-	-	-

3.1.2 Metais: Moagem, Recobrimento e Tratamento Térmico

Metais, individualmente ou em combinação de dois ou mais, foram processados em um moinho de alta energia (marca Fritsch – modelo pulverisette 6), aplicando-se a técnica de moagem úmida (*wet milling*), descrita no Capítulo 2.

Inicialmente, os metais, ou mistura de metais na forma de pó, foram pesados em uma balança analítica, de acordo com concentrações pré-estabelecidas. A seguir, o pó foi

depositado no vaso de moagem do moinho de bolas, juntamente com as esferas do conjunto. Na seqüência, foi adicionado etanol (o lubrificante) até cobrir todo o material (esferas e pó) e, a seguir, ácido oléico (o surfactante) em quantidade correspondente a 3% em peso do pó seco. Então, o processamento mecânico foi conduzido com as condições de moagem mantidas fixas para todas as amostras, de acordo com a tabela 3.2.

Tabela 3.2 – Condições de moagem (úmida) de alta energia.

Parâmetros	Condições
Tipo de Moinho de Bolas	Planetário
Tempo de Moagem	12 horas
Velocidade de Rotação	400 rpm
Razão Massa Esferas : Massa Pó	120 : 1
Pausa de Moagem	Sem pausa
Material do Vaso (Paredes Internas)	Aço endurecido
Material das Esferas	Aço endurecido
Atmosfera	Livre
Aditivos da Moagem	Etanol, Ácido Oleico

Uma foto do moinho utilizado nos procedimentos de moagem está postada na figura 3.3.

O material recém obtido, após o procedimento de moagem úmida (designado a partir deste ponto por como-moído – CM) foi separado da parte líquida, seco e, na seqüência, armazenado em dessecadores até a caracterização final ou outra etapa de processamento. As amostras produzidas estão listadas na tabela 3.3.

**Figura 3.3 – Moinho Planetário
da Fritsch.**



Os pós de ferro como-moídos, em particular, foram adicionalmente processados, sendo recobertos por liofilização. O equipamento utilizado para a liofilização foi um liofilizador da Liotop, modelo L101 (fig. 3.4). Para a liofilização, o pó de cada acetato de metal (AcM) foi, inicialmente, completamente dissolvido em água (destilada e deionizada) e a essa solução foram acrescentados as nanochapas de ferro, numa concentração relativa de ferro:metal (Fe:M) de 1:1. Essa mistura foi, então, colocada no frasco apropriado do equipamento de liofilização e congelada em nitrogênio líquido e, imediatamente, levada para ser processado no aparelho.

O material liofilizado foi, na seqüência, submetido a um tratamento térmico a 500 °C – no forno resistivo anteriormente descrito – em atmosfera de H₂, por 12 h. Os acetatos utilizados no recobrimento das nanochapas de ferro foram AcCo, AcCu e AcZn.

Finalmente, as especificações de todos os precursores e gases utilizados na preparação das amostras analisadas neste trabalho são informadas na tabela 3.4.

Tabela 3.3 – Amostras como-móidas: Monometálicas (X=0), Bi-Metálicas e Liga Especial.

Amostras Como-Móidas	M	X							
		0,00	0,01	0,10	0,20	0,17	0,30	0,50	0,84
(1-X).M – X.Fe	Al	x	x	x	-	-	x	x	x
	Cr	x	x	x	-	-	x	-	-
	Co	-	-	-	-	-	-	-	-
	Cu	x	x	x	-	-	x	-	-
	Ni	-	-	-	x	-	-	-	-
	Nb	x	x	x	-	-	x	-	-
	Ti	x	x	x	-	-	x	-	-
	Zn	x	x	x	-	-	x	-	-
Mumetal	0,76Ni- 0,05Cu- 0,02Cr	-	-	-	-	x	-	-	-



Figura 3.4 – Liofilizador utilizado no recobrimento de nanopartículas de ferro.

Tabela 3.4 – Precursores, substâncias e gases utilizados na preparação das amostras.

Precursor		Fabricante	Pureza (%)*
Ferro	α -Fe	Alfa Aesar	99,99
Cromo	Cr	Alfa Aesar	99,99
Níquel	Ni	Sigma Aldrich	99,99
Cobalto	Co	Alfa Aesar	99,99
Titânio	Ti	Alfa Aesar	99,9
Alumínio	Al	Alfa Aesar	99,97
Cobre	Cu	Alfa Aesar	99,9
Nióbio	Nb	Alfa Aesar	99,8
Zinco	Zn	Alfa Aesar	99,9
Acetato de Fe	$C_4H_6FeO_4$	Alfa Aesar	P.A.
Acetato de Cu	$C_4H_6CuO_4 \cdot H_2O$	Vetec	P.A.
Acetato de Zn	$C_4H_6ZnO_4 \cdot 2H_2O$	Synth	P.A.
Acetato de Co	$C_4H_6ZnO_4 \cdot 4H_2O$	Synth	P.A.
Acetato de Ni	$C_4H_6NiO_4 \cdot 4H_2O$	Sigma Aldrich	P.A.
Acetato de Mn	$C_4H_6MnO_4 \cdot 4H_2O$	Vetec	P.A.
Acetato de Zr	$C_8H_{16}O_8Zr$	Sigma Aldrich	P.A.
Sulfato de Eu	$Eu_2(SO_4)_3 \cdot 8H_2O$	Alfa Aesar	99,9
Sulfato de Gd	$Gd_2(SO_4)_3 \cdot 8H_2O$	Alfa Aesar	99,9
Sulfato de Sm	$Sm_2(SO_4)_3 \cdot 8H_2O$	Alfa Aesar	99,9
Etanol	CH_3CH_2OH	Labsynth	P.A.
Ácido Oleico	$C_{18}H_{34}O_2$	Labsynth	P.A.
Argônio	Ar	White Martins	U
Hidrogênio	H_2	White Martins	U

*P.A.= Puro para análise; *U = Ultra puro

3.2 Técnicas de Caracterização

Difração de Raios X

As medidas foram realizadas em um difratômetro automático Shimadzu, modelo XRD-6000 (fig.3.5) – pertencente à Central Analítica da UEM (COMCAP) – em temperatura ambiente, operando na geometria $\theta - 2\theta$, e utilizando as radiações K_{α} do Co ($\lambda_1 = 1,789010\text{\AA}$ e $\lambda_2 = 1,792900\text{\AA}$). As medidas foram realizadas com passo de $0,02^{\circ}$ e tempo de contagem de 0,6 s.

Como elemento auxiliar na análise dos difratogramas obtidos foram utilizados os arquivos ICDD [1] e o programa X-pert High Score Plus [2].

Figura 3.5 – Difratômetro automático da Shimadzu (XRD-6000), utilizado nas medidas de DRX.



Neste trabalho, os difratogramas de raios X serão apresentados com símbolos ou linhas coloridas que marcam as posições angulares dos picos de difração, de acordo com padrões constantes nas fichas do JCPDS. As alturas das barras são proporcionais às intensidades dos respectivos picos.

Magnetização

As caracterizações magnéticas – i.e., magnetização vs. campo aplicado e magnetização vs. temperatura – foram conduzidas em um magnetômetro SQUID (*Superconducting Quantum Interface Design* – marca *Quantum Design*, modelo MPMS-XL), com de campo magnético de até 50 kOe e controle de temperatura no intervalo de 1,8 K a 400 K, do CNRS (*Centre National de Recherche Scientifique*), Institut Néel, em Grenoble (França).

As curvas de magnetização em função de campo foram traçadas em temperatura ambiente, com o campo variando de -15 kOe a 15 kOe, enquanto que as medidas de magnetização (ou susceptibilidade magnética) por temperatura foram realizadas no intervalo de temperaturas de $1.8 \text{ K} \leq T \leq 315 \text{ K}$ e campo aplicado de 50 Oe . Uma foto do equipamento utilizado está na figura 3.6.

Figura 3.6 – Magnetômetro SQUID da *Quantum Design*, utilizado nas medidas de magnetização.



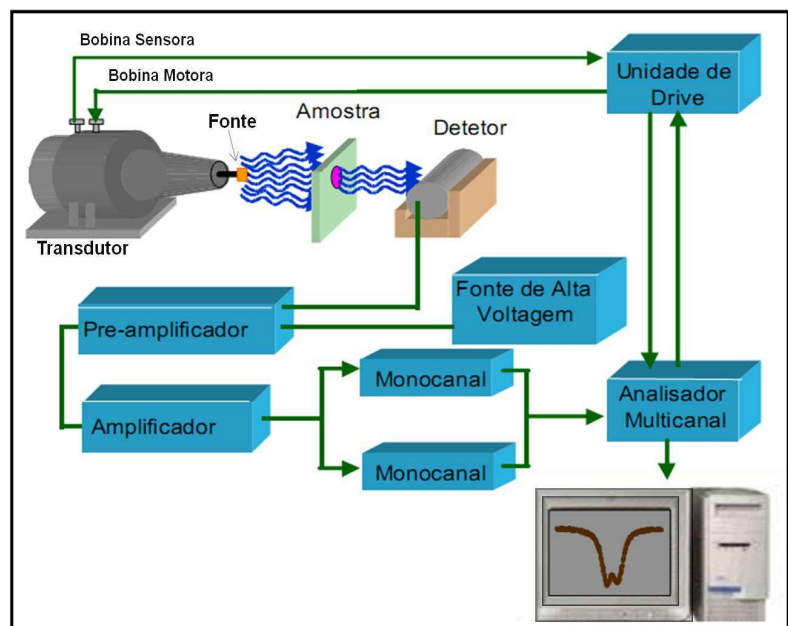
Espectroscopia Mössbauer

As caracterizações hiperfinas foram realizadas em um conjunto de espectrômetros localmente disponíveis, operando na geometria de transmissão. Compõem cada espectrômetro, os seguintes módulos eletrônicos:

- Transdutor de velocidade (marca Halder – modelo MA-250)
- Controlador do transdutor (marca Halder – modelo MR-351);
- Detector do tipo contador proporcional (marca LND);
- Pré-amplificador modelo PEA6;
- Amplificador (modelo 575A);
- Analisador monocanal (modelo 550A);
- Analisador multicanal MCS-Plus (EG&G-ORTEC);
- Fonte de Alta Tensão p/ sistema de detecção (EG&G-ORTEC).

Um esquema de um espectrômetro Mössbauer utilizado nas medidas está representado na figura 3.7. O arranjo experimental real é mostrado na figura 3.8.

Figura 3.7 – Diagrama de blocos equivalente ao espectrômetro Mössbauer utilizado [3].



Para amostras contendo ferro – medidas todas em temperatura ambiente – empregou-se uma fonte radioativa de $^{57}\text{Co}(\text{Rh})$ (adquirida da Ritverc GmbH, Rússia), movimentada por uma onda triangular de velocidade.

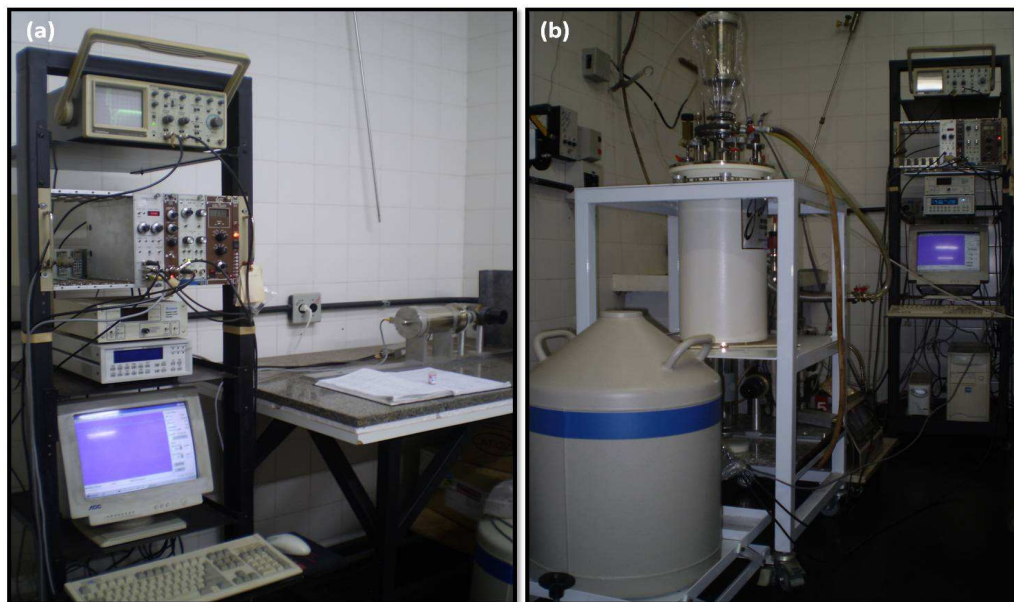


Figura 3.8 – Espectrômetro Mössbauer (a); criostato e detector de estado sólido, para medidas em baixas temperaturas (b).

A análise de dados foi realizada com o programa de ajuste NORMOS, que roda em ambiente DOS e aplica o critério matemático dos mínimos quadrados. Nesse programa, cada sítio é representado por um subespectro individual (i.e., com a forma de uma curva lorentziana), e a soma de todos os subespectros (sítios) deve ajustar o espectro total. Além disto, o programa tem como ferramenta a opção de ajuste com distribuições histográficas de campo hiperfino. Os espectros Mössbauer são apresentados neste trabalho com os pontos experimentais e os subespectros que ajustam o espectro teórico total, sendo que no eixo de velocidades de todos os espectros Mössbauer já está considerada a correção isomérica referente ao $\alpha\text{-Fe}$.

Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e EDS

As imagens ampliadas aqui apresentadas foram obtidas por microscopia eletrônica de varredura (MEV), em um microscópio Shimadzu SuperScan SS-550 (fig. 3.9), acoplado a um analisador de espectroscopia por dispersão de energia de raios X (detector S-EDX 500), também integrante da COMCAP / UEM. Previamente às análises, as amostras (em pó) observadas foram recobertas por um filme condutor de ouro, através de um processo de pulverização catódica (*Sputtering*).



Figura 3.9 – Microscópio eletrônico de varredura utilizado neste trabalho.

Referências

- [1] Joint Committee on Powder Diffraction Standards (JCPDS), International Centre for Diffraction Data (ICDD). PCPDFWin DataBase 1.30 (1997).
- [2] Disponível em <http://philips-x-pert-highscore.software.informer.com>. Acessado em 22 de junho (2005).
- [3] A. P. L. Giménez. Tese de Doutorado. *RuSr₂GdCu₂O₈ e RuSr₂(Eu,Ce)Cu₂O₁₀ dopados com ¹¹⁹Sn e ⁵⁷Fe : Magnetismo e Supercondutividade*. Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas. Rio de Janeiro (2004).

CAPÍTULO 4 – Resultados e Discussão

Os resultados para as diferentes classes de amostras produzidas são apresentados na seguinte ordem:

- i) Acetatos e sulfatos: decomposição térmica;
- ii) Metais como-moídos e metais moídos;
- iii) Metais moídos e recobertos de acetatos.

Para cada um dos grupos de amostras acima citados, os resultados das técnicas de caracterização utilizadas são apresentados de acordo com a seqüência:

- i) Difractometria de raios X (DRX);
- ii) Microscopia eletrônica de varredura (MEV);
- iii) Espectroscopia Mössbauer (EM);
- iv) Magnetometria (SQUID – modelo MPMS-XL).

4.1 Acetatos e Sulfatos

4.1.1 Acetatos

Os difratogramas obtidos para os vários acetatos, tratados termicamente em diferentes atmosferas e temperaturas, estão apresentados nas figuras 4.1 a 4.7. As tabelas 4.1 a 4.7 listam os diversos compostos produzidos para cada condição de tratamento.

De maneira geral, percebe-se que, quando o tratamento foi feito em atmosfera livre, o produto resultante é um óxido, que pode ser um monóxido (MO , com $M = Ni, Zn, Cu$), um dióxido (MO_2 , com $M = Zr$), um espinélio (M_3O_4 , com $M = Mn, Fe, Co$) e ou sesquióxido (M_2O_3 , com $M = Fe, Mn$). Ainda enquanto tendência, quanto mais alta foi a temperatura de tratamento térmico, maior é o número de oxidação permitido para o cátion presente, embora óxidos com uma valência catiônica menor apareceram como fases minoritárias para as

temperaturas de tratamento mais baixas (p. ex., CoO, Fe₃O₄ e Mn₃O₄). Eventualmente, traços de fases metálicas foram identificados (p. ex., Ni metálico) e fases polimórficas também (p. ex., ZrO₂ monoclinico e tetragonal).

Quanto aos tratamentos realizados em atmosfera de hidrogênio, a maior parte dos acetatos foi convertida em fase metálica (p. ex., acCo, acCu, acFe e acNi) ou em monóxidos (p. ex., acMn e acZn), especialmente nas temperaturas de 500°C e 800°C. Apenas um deles (i.e., o acZr) foi convertido em dióxido.

Os tratamentos procedidos em argônio e em alto-vácuo resultaram em produtos similares àqueles obtidos com os tratamentos em hidrogênio, isto é, reduziram os acetatos a fases metálicas ou a monóxidos (à exceção do acZr), embora de forma menos efetiva. Em outras palavras, o mesmo grau de redução química exigiu uma temperatura maior, principalmente para o argônio.

Para a amostra 4.1-c, i.e., do acetato de cobalto tratado a 300°C em atmosfera livre, foram realizadas medidas de magnetização por campo aplicado em diversas temperaturas, objetivando verificar a existência da anisotropia magnética de troca (*exchange bias*). O procedimento de diminuir a temperatura foi realizado na presença de um campo magnético de 1,5 T. A figura 4.8 mostra as curvas M x H obtidas em diversas temperaturas. A tabela 4.8 apresenta os valores do campo de troca obtido para o material.

Verifica-se um aumento do campo de troca com a diminuição da temperatura, sendo de 83,4 Oe na temperatura de 2 K. A provável explicação deste resultado reside no fato de o material produzido constituir-se de regiões ferromagnéticas (i.e., cobalto) incrustadas na matriz antiferromagnética do monóxido CoO, o que é uma geometria favorável ao surgimento de anisotropia de troca, levando-se em conta a presença de uma camada ferrimagnética em contato com outra, AFM.

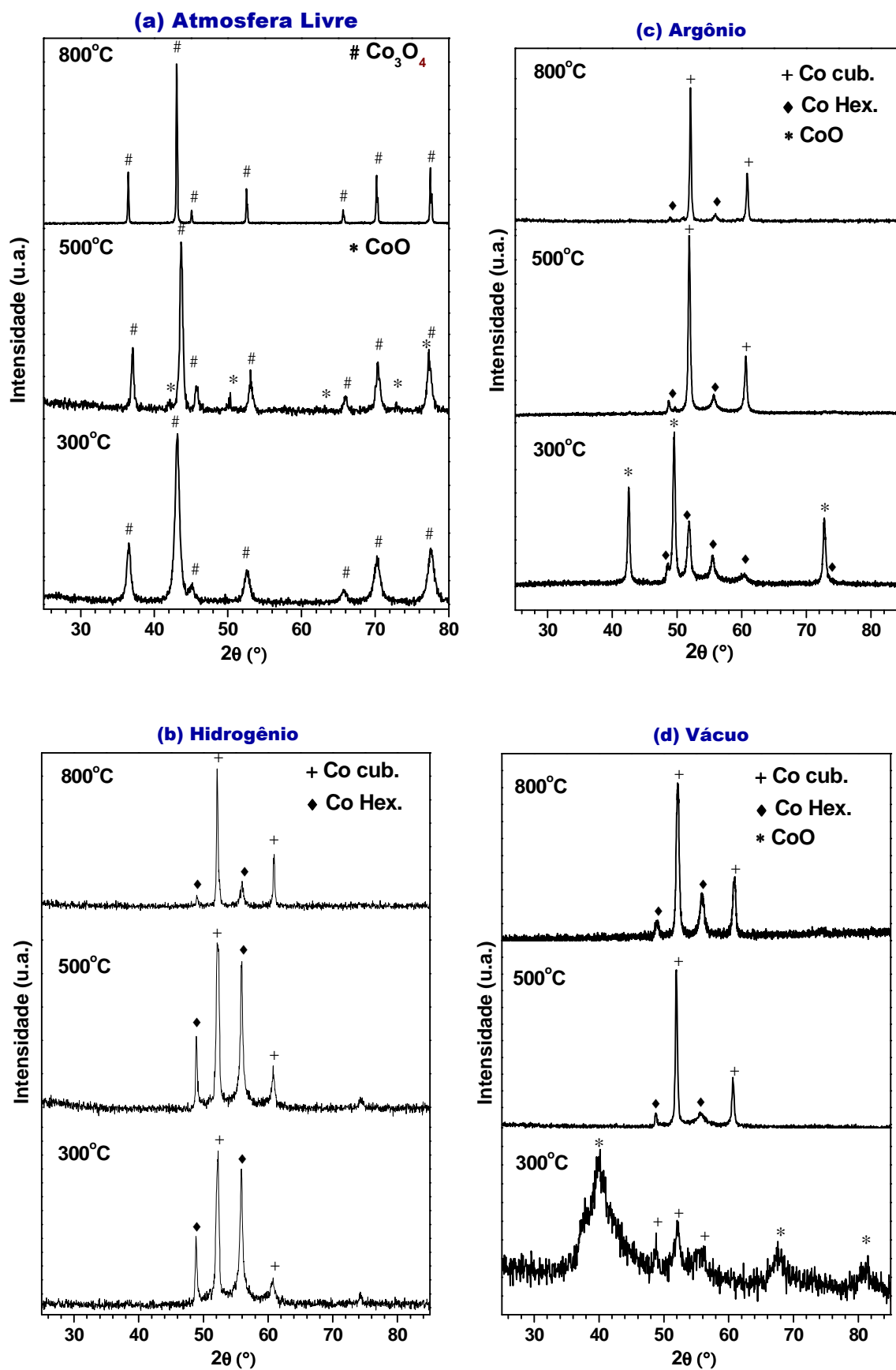


Figura 4.1 – Difratoogramas do acetato de cobalto tratado termicamente em diferentes condições: atmosfera livre (a), hidrogênio (b), argônio (c) e vácuo (d).

Tabela 4.1 – Produtos da decomposição térmica do acCo.

Atmosfera	T (°C)	Fases m=Minoritária
Livre	800	Co ₃ O ₄
	500	Co ₃ O ₄ , CoO (m)
	300	Co ₃ O ₄
Argônio	800	CoO, Co hex.
	500	Co cub., Co hex. (m)
	300	Co cub., Co hex. (m)
Hidrogênio	800	Co cub., Co hex. (m)
	500	Co cub., Co hex.
	300	Co cub., Co hex.
Vácuo	800	Co cub., Co hex. (m)
	500	Co cub., Co hex. (m)
	300	Co cub., CoO

Tabela 4.2 – Resultados da decomposição térmica do acCu.

Atmosfera	T (°C)	Fases m=Minoritária
Livre	800	CuO
	500	CuO
	300	CuO, Cu, Cu ₂ O
Argônio	800	Cu
	500	Cu, Cu ₂ O
	300	Cu
Hidrogênio	800	Cu
	500	Cu
	300	Cu
Vácuo	800	Cu
	500	Cu
	300	Cu

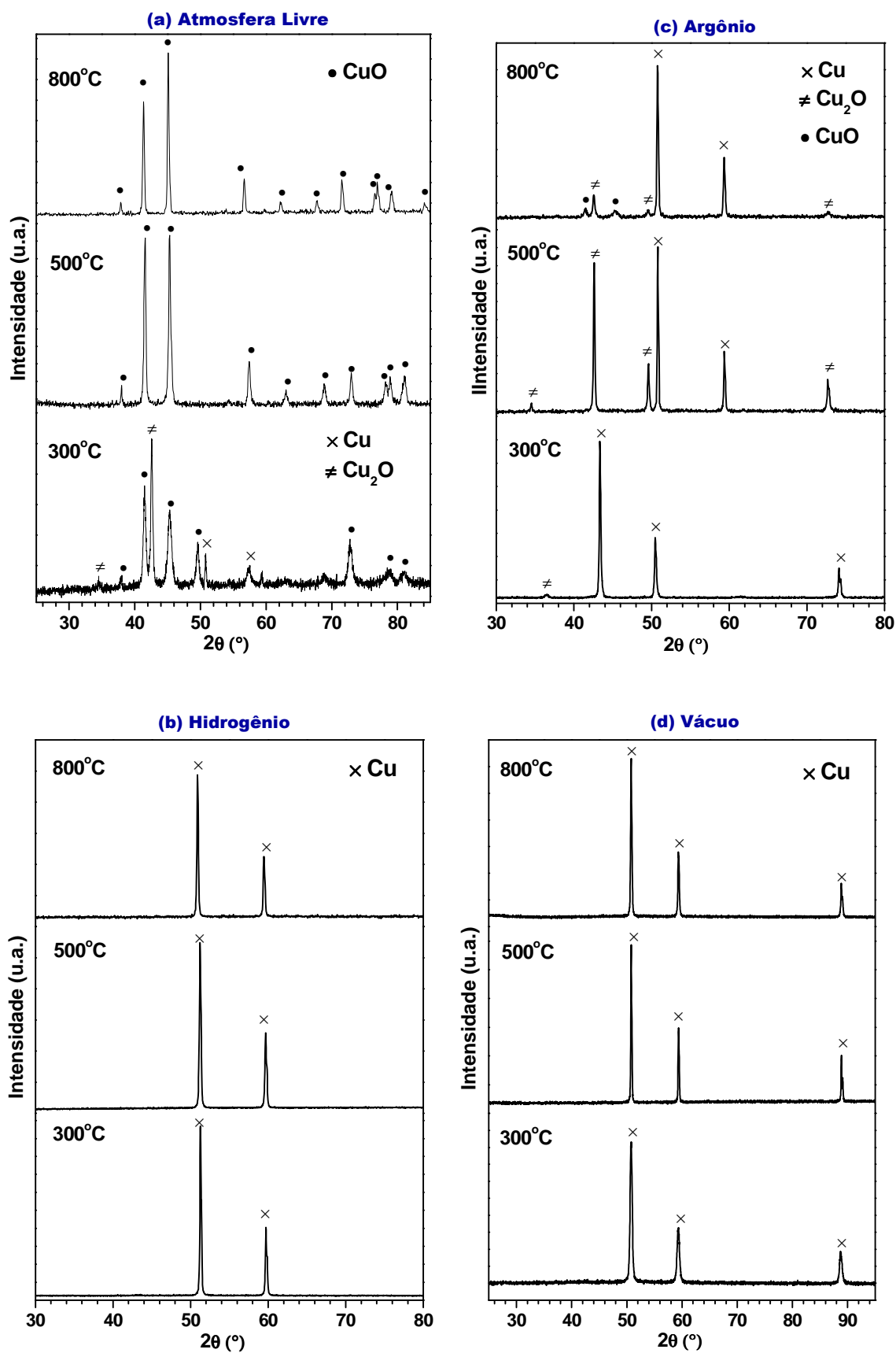


Figura 4.2 – Difratoogramas do acetato de cobre, depois de tratado termicamente em diferentes condições: atmosfera livre (a), hidrogênio (b), argônio (c) e vácuo (d).

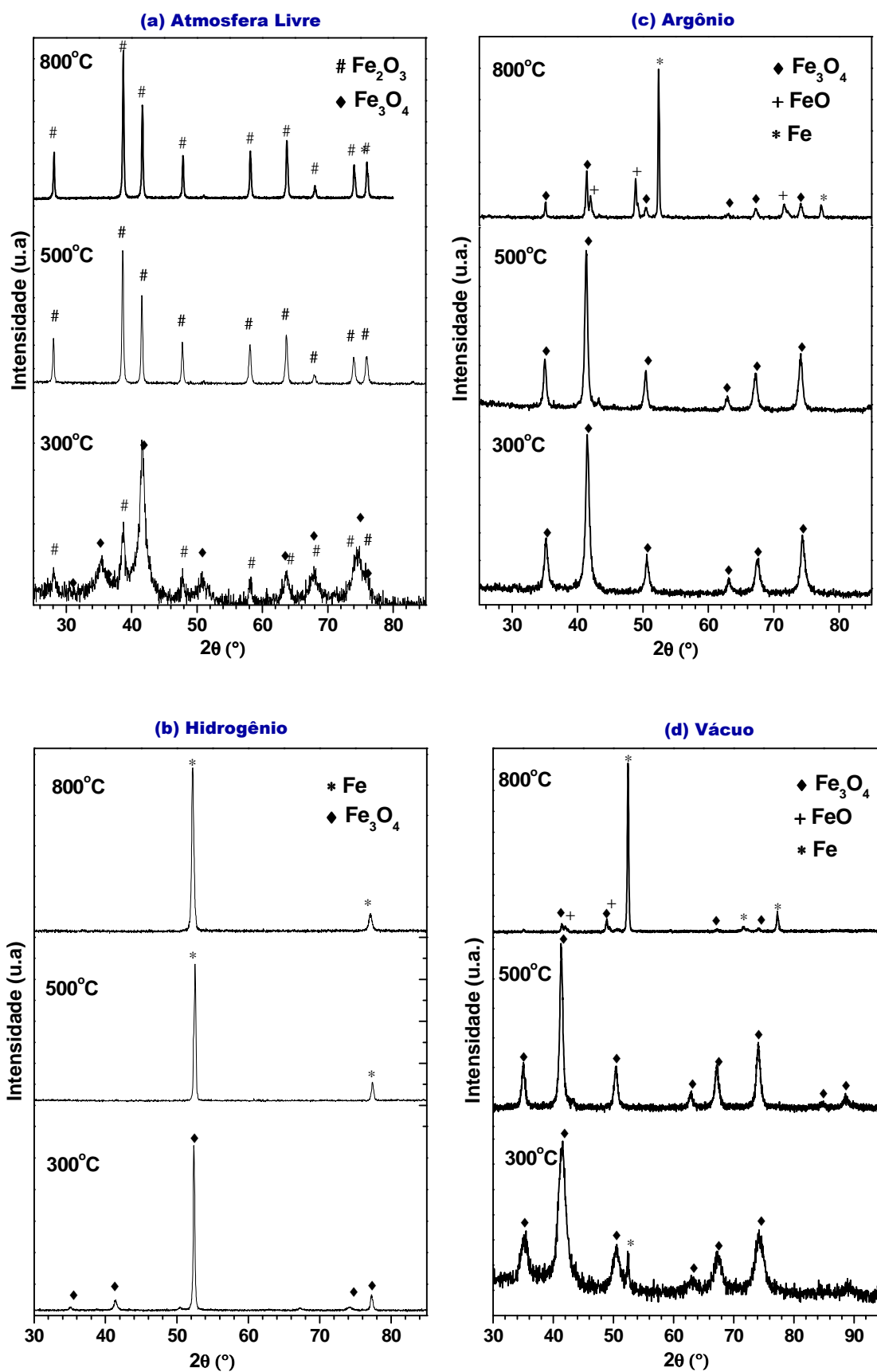


Figura 4.3 – Difratoogramas do acetato de ferro, depois de tratado termicamente em diferentes condições: atmosfera livre (a), hidrogênio (b), argônio (c) e vácuo (d).

Tabela 4.3 – Resultados da decomposição térmica do acFe.

Atmosfera	T (°C)	Fases m=Minoritária
Livre	800	Fe ₂ O ₃
	500	Fe ₂ O ₃
	300	Fe ₂ O ₃ , Fe ₃ O ₄
Argônio	800	Fe, FeO, Fe ₃ O ₄
	500	Fe ₃ O ₄
	300	Fe ₃ O ₄
Hidrogênio	800	Fe
	500	Fe
	300	Fe ₃ O ₄
Vácuo	800	Fe, FeO (m), Fe ₃ O ₄ (m)
	500	Fe ₃ O ₄
	300	Fe, Fe ₃ O ₄

Tabela 4.4 – Resultados da decomposição térmica do acMn.

Atmosfera	T (°C)	Fases m=Minoritária
Livre	800	Mn ₂ O ₃
	500	Mn ₂ O ₃ , Mn ₃ O ₄ (m)
	300	Mn ₂ O ₃ , Mn ₃ O ₄
Argônio	800	MnO
	500	MnO
	300	MnO
Hidrogênio	800	MnO
	500	MnO
	300	MnO
Vácuo	800	MnO
	500	MnO
	300	MnO

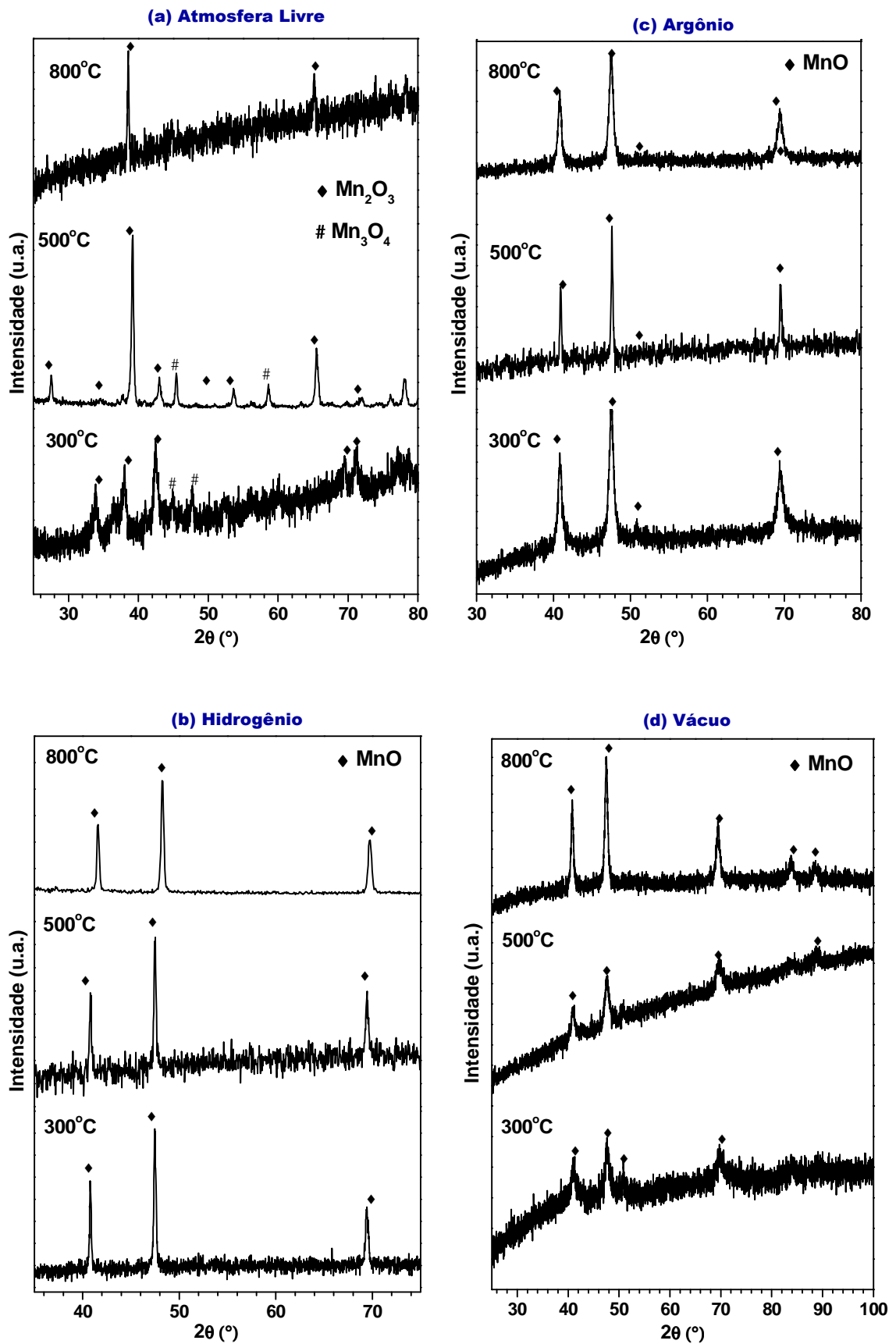


Figura 4.4 – Difratoformas do acetato de manganês, depois de tratado termicamente em diferentes condições: Atmosfera livre (a), hidrogênio (b), argônio (c) e vácuo (d).

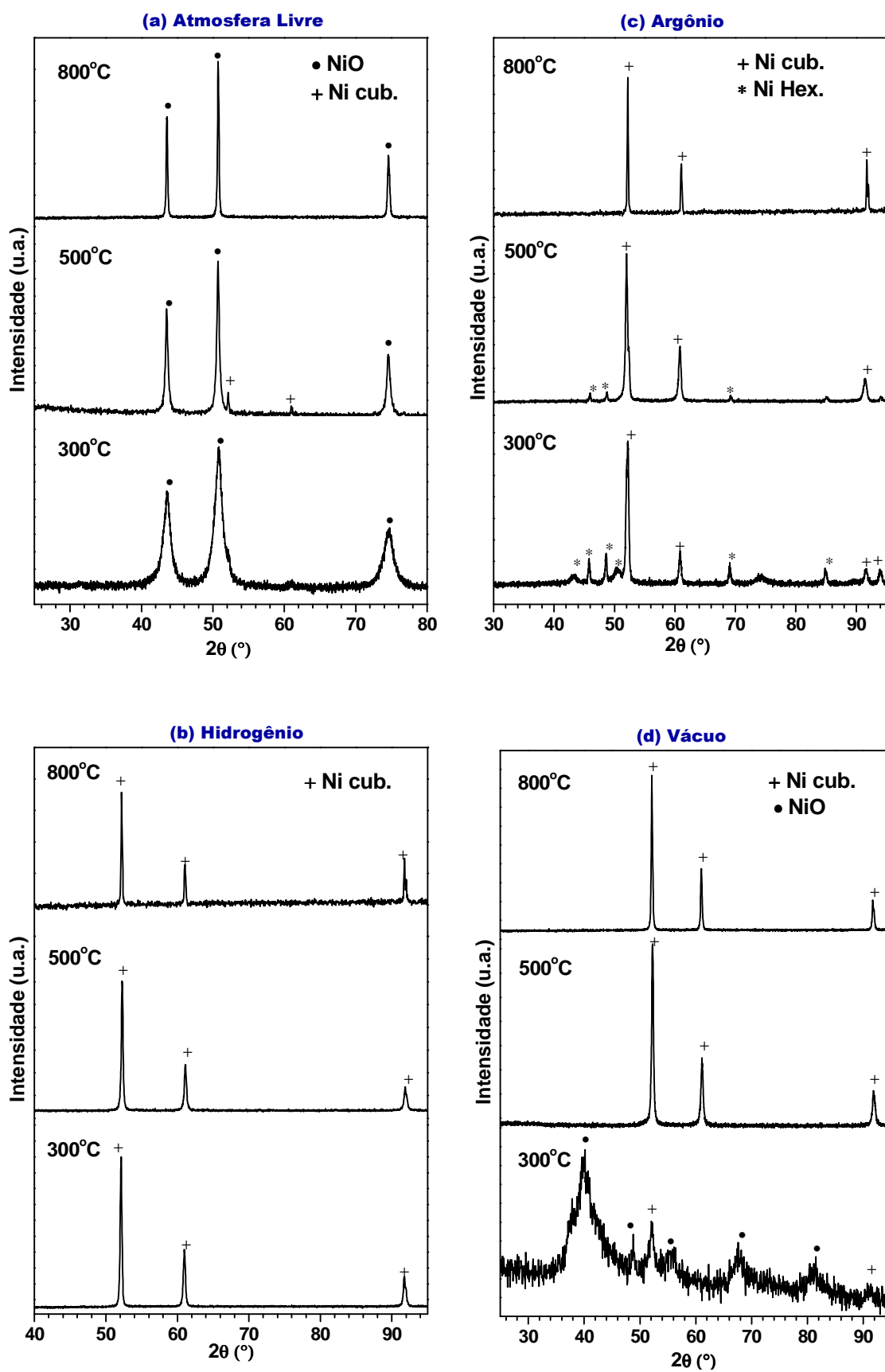


Figura 4.5 – Difratoogramas do acetato de níquel, depois de tratado termicamente em diferentes condições: atmosfera livre (a), hidrogênio (b), argônio (c) e vácuo (d).

Tabela 4.5 – Resultados da decomposição térmica do acNi.

Atmosfera	T (°C)	Fases m=Minoritária
Livre	800	NiO
	500	NiO, Ni Cub (m)
	300	NiO
Argônio	800	Ni cub.
	500	Ni cub., Ni hex. (m)
	300	Ni cub., Ni hex. (m)
Hidrogênio	800	Ni cub.
	500	Ni cub.
	300	Ni cub.
Vácuo	800	Ni cub.
	500	Ni cub.
	300	NiO

Tabela 4.6 – Resultados da decomposição térmica do acZn.

Atmosfera	T (°C)	Fases m=Minoritária
Livre	800	ZnO
	500	ZnO
	300	ZnO
Argônio	800	ZnO
	500	ZnO
	300	Ac Zn
Hidrogênio	800	ZnO
	500	ZnO
	300	ZnO
Vácuo	800	ZnO, Zn
	500	ZnO
	300	ZnO

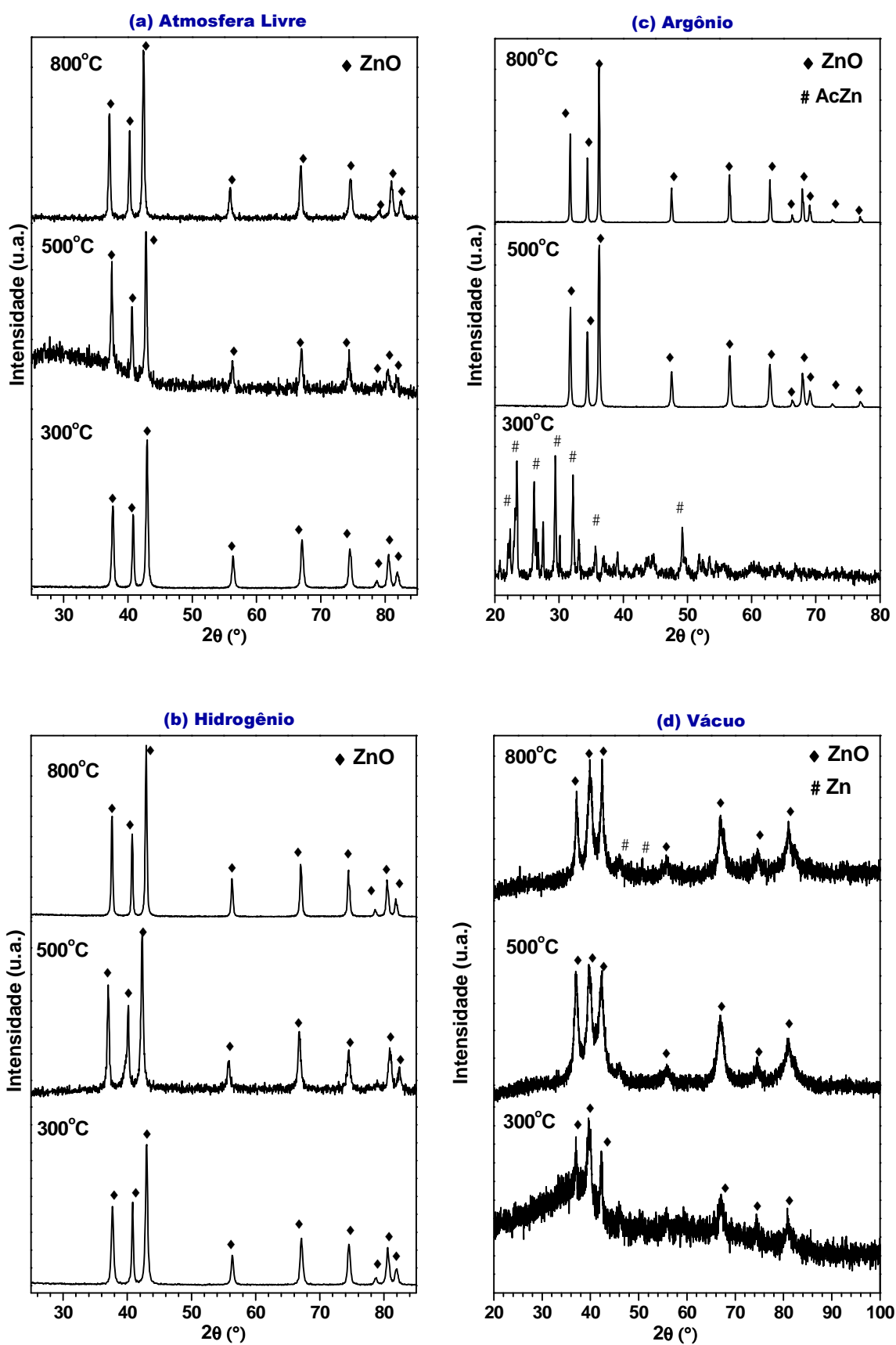


Figura 4.6 – Difratogramas do acetato de zinco, depois de tratado termicamente em diferentes condições: atmosfera livre (a), hidrogênio (b), argônio (c) e vácuo (d).

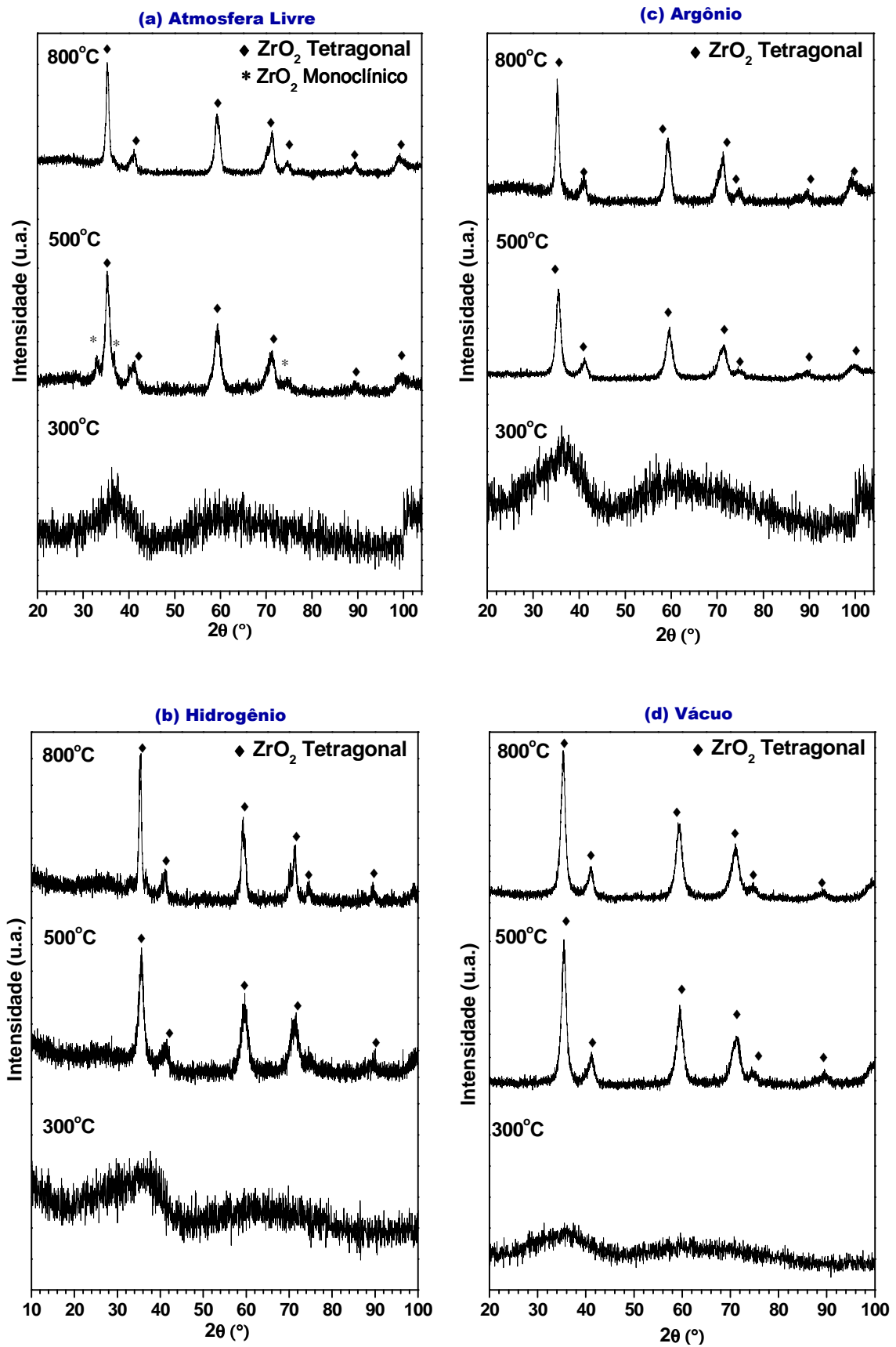


Figura 4.7 – Difratoogramas do acetato de zircônio, depois de tratado termicamente em diferentes condições: atmosfera livre (a), hidrogênio (b), argônio (c) e vácuo (d).

Tabela 4.7 – Resultados da decomposição térmica do acZr.

Atmosfera	T (°C)	Fases m=Minoritária
Livre	800	ZrO ₂ tetra.
	500	ZrO ₂ tetra., ZrO ₂ mono. (m)
	300	Amorfo
Argônio	800	ZrO ₂ tetra.
	500	ZrO ₂ tetra.
	300	Amorfo
Hidrogênio	800	ZrO ₂ tetra.
	500	ZrO ₂ tetra.
	300	Amorfo
Vácuo	800	ZrO ₂ tetra.
	500	ZrO ₂ tetra.
	300	Amorfo

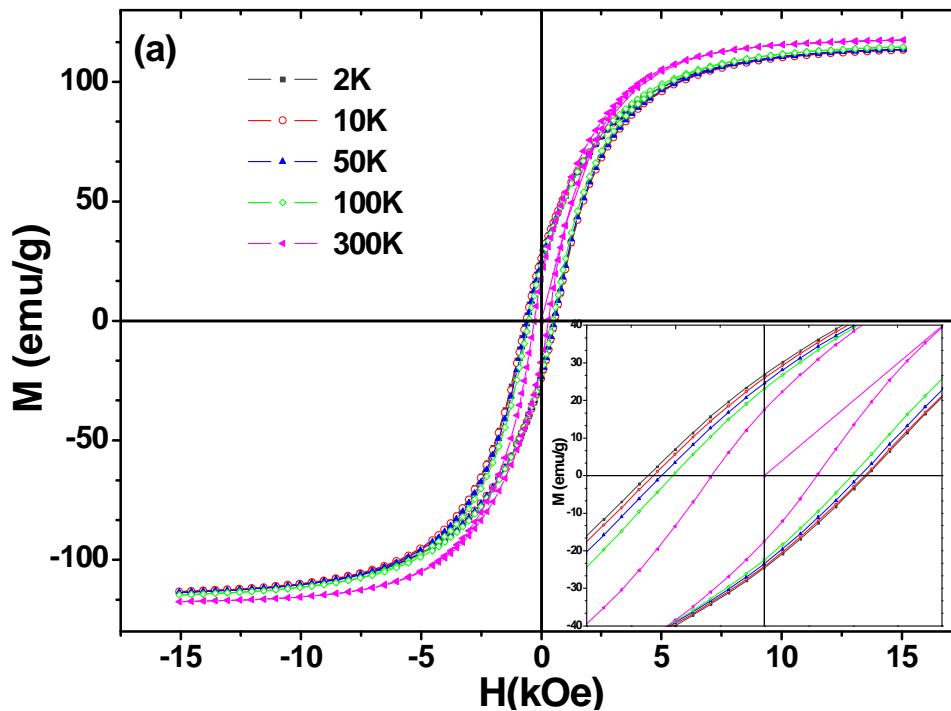


Figura 4.8 – (a) M vs. H em diferente temperaturas para a amostra de AcCo tratada a 300°C em atmosfera de argônio. (b) Ampliação da medidas, e inserção mostrando a curva H_E pela temperatura de medida.

Fig. 4.8 – continuação.

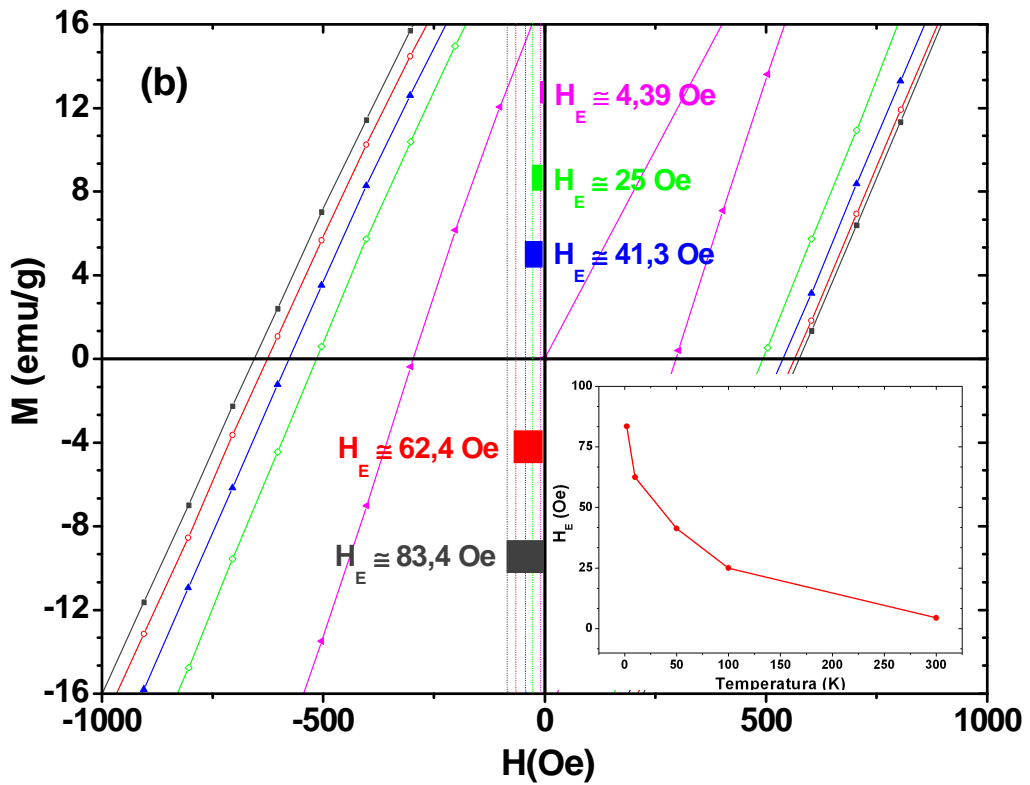


Tabela 4.8 – Campos de anisotropia de troca (H_E) para o sistema CoO/Co, obtidos das curvas M vs. H medidas em diferentes temperaturas.

Temperatura (K)	H_E (Oe)
2	83,4
10	62,4
50	41,3
100	25,0
300	4,39

4.1.2 Sulfatos

A figura 4.9 apresenta difratogramas representativos para sulfatos que foram tratados em diferentes atmosferas e temperaturas.

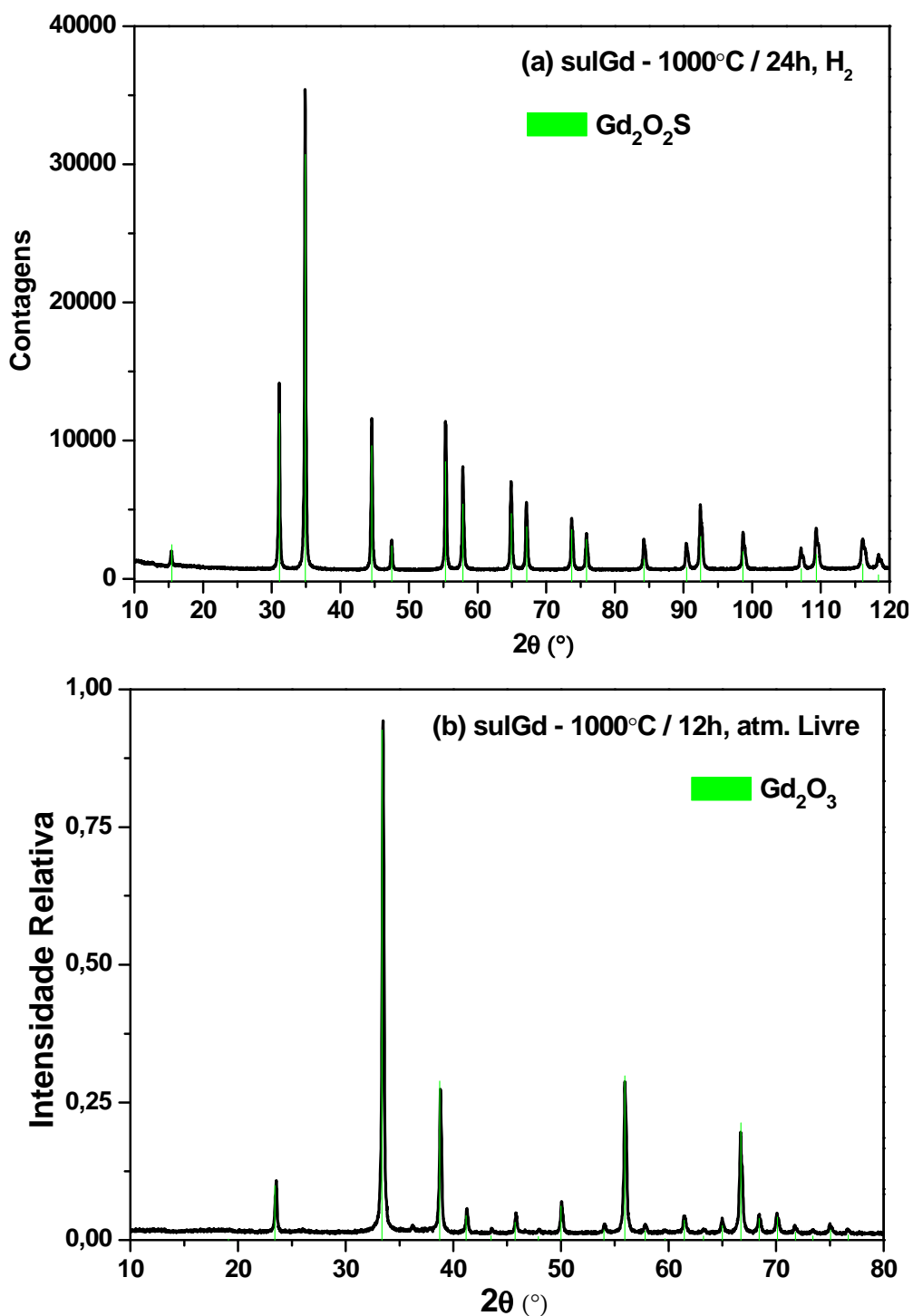
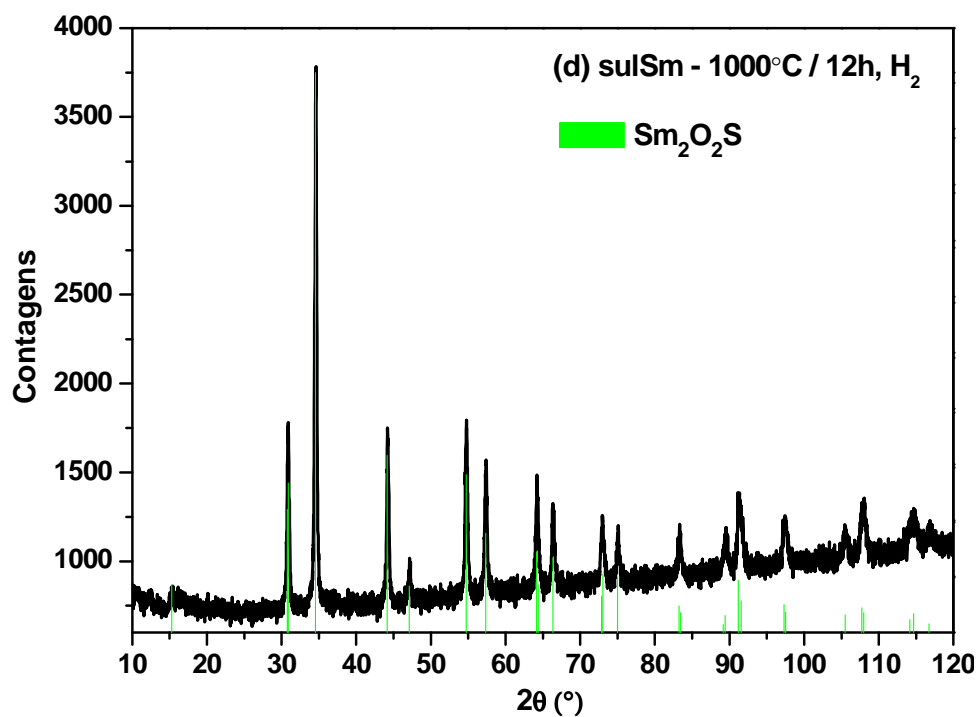
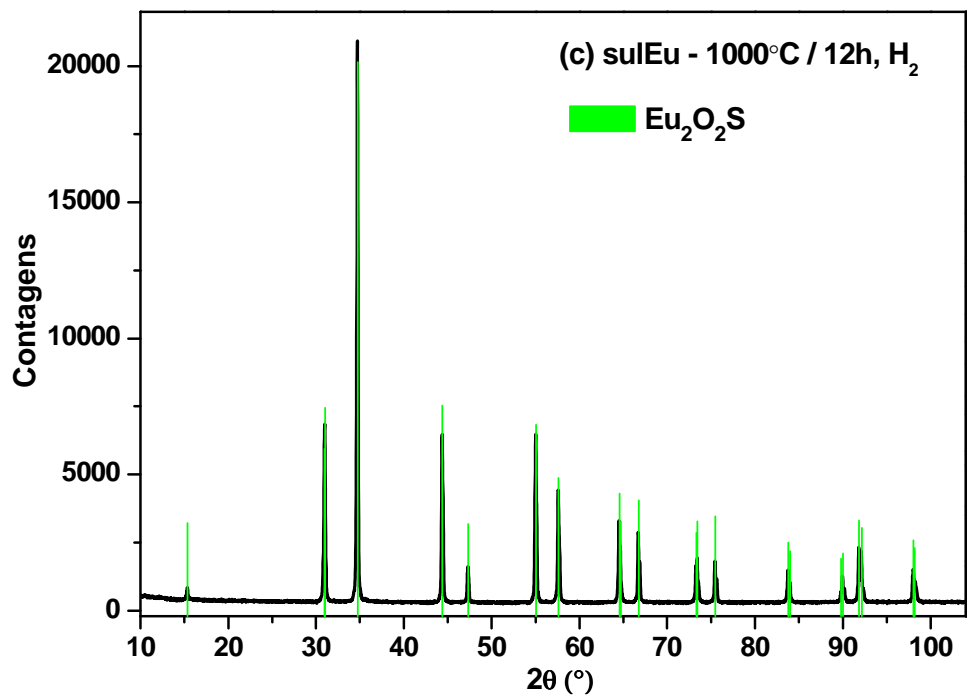


Figura 4.9 – Difratogramas de raios X dos sulfatos de gadolínio (a e b), európio (c) e samário (d), depois de tratados 1000°C, por 12h em H₂ (Gd, Eu e Sm) ou em atm. livre (Gd).

Fig. 4.9 – continuação.



A tabela 4.9 resume qualitativamente o resultado das análises difratométricas conduzidas. Assim, percebe-se que todos os difratogramas respectivos aos sulfatos tratados em atmosfera livre revelaram como fase resultante apenas sesquióxidos de terra-rara, enquanto que naqueles respectivos aos tratamentos em hidrogênio identifica-se somente a presença de oxissulfetos. Consistentemente com o reportado na literatura, estes compostos cristalizam com estrutura hexagonal e simetria $P\bar{3}m1$.

Tabela 4.9 – Fases resultantes da decomposição térmica dos sulfatos de európio, gadolínio e samário.

Amostra Tratada	Atmosfera	Temperatura (°C)		
		500	800	1000
Sulfato de Európio	Livre	Eu ₂ O ₃	Eu ₂ O ₃	Eu ₂ O ₃
	Hidrogênio	Eu ₂ O ₂ S	Eu ₂ O ₂ S	Eu ₂ O ₂ S
Sulfato de Gadolínio	Livre	Gd ₂ O ₃	Gd ₂ O ₃	Gd ₂ O ₃
	Hidrogênio	Gd ₂ O ₂ S	Gd ₂ O ₂ S	Gd ₂ O ₂ S
Sulfato de Samário	Livre	Sm ₂ O ₃	Sm ₂ O ₃	Sm ₂ O ₃
	Hidrogênio	Sm ₂ O ₂ S	Sm ₂ O ₂ S	Sm ₂ O ₂ S

As micrografias da Figura 4.10 mostram a microestrutura dos sulfetos formados por tratamento em atmosfera redutora do sulfato precursor.

Para todos os sulfetos obtidos, as imagens revelam uma microestrutura porosa, especialmente para o sulfato de európio, cujas partículas esferóides aglomeram-se quase aleatoriamente, mas com formas que lembram colunas. As partículas de sulfeto de gadolínio formadas também apresentam forma aproximadamente esférica e são menores que as anteriores. O sulfeto de samário, por outro lado, estruturou-se em partículas maiores que as anteriores e com uma formação mais folicular.

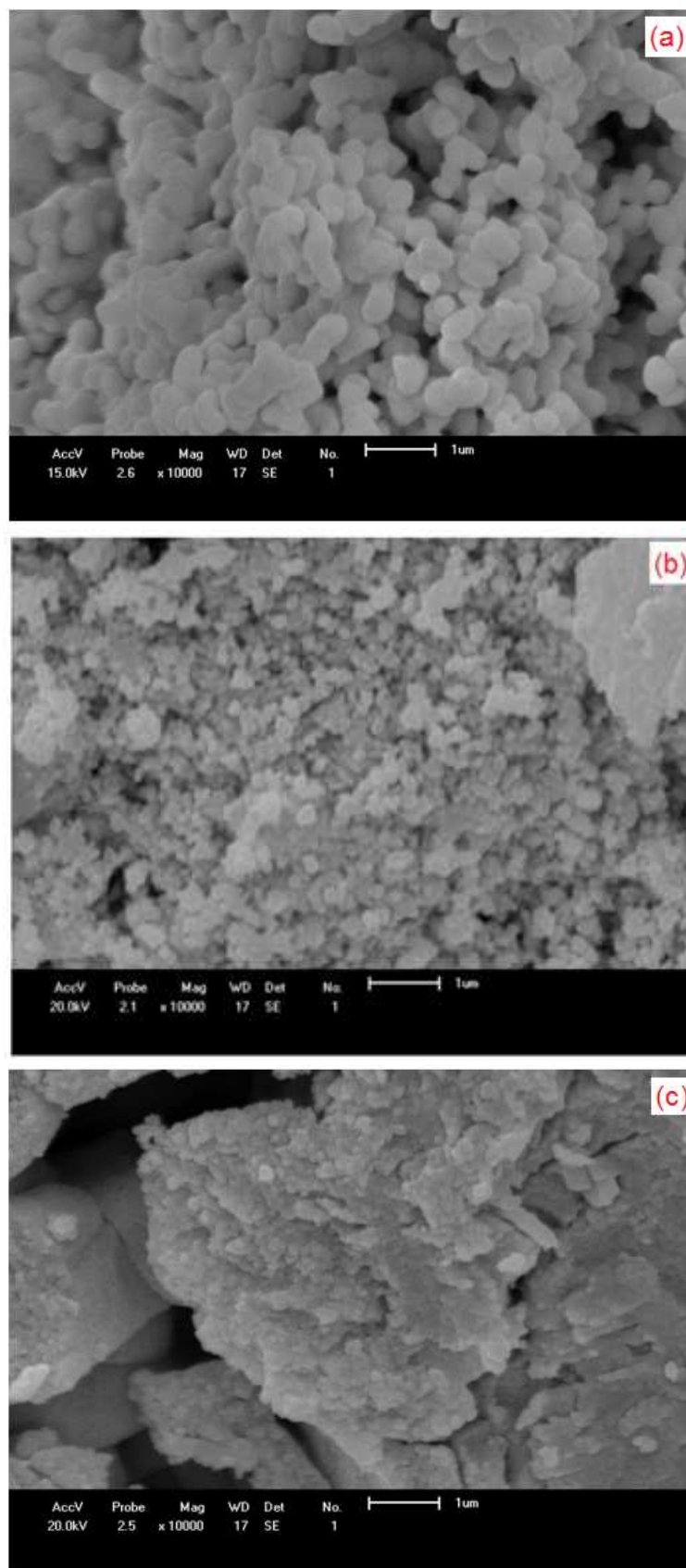


Figura 4.10 – Microestrutura dos sulfetos de gadolínio (a), európio (b) e samário (c), produzidos por tratamento térmico dos respectivos sulfatos em H_2 , a $1000^\circ C$ por 12h.

Embora o tamanho das partículas geradas por tratamento térmico dos sulfatos seja adequado, quanto ao uso para suporte e reação com nanoestruturas de ferro, o fato de – independentemente das temperaturas e atmosferas de tratamento – não precipitar a fase metálica da terra-rara teve implicações no desenvolvimento deste trabalho. Optou-se, por restringir o estudo à combinação de ferro nanoestruturado com acetatos, posto que estes podem ser reduzidos a fases metálicas em baixas temperaturas e, conseqüentemente, permitir reação de estado sólido entre metais.

Não obstante, com base no apelo que óxidos de terras-raras têm, quanto às propriedades magnéticas, optou-se também por avançar na caracterização magnética dos oxissulfetos, por tratarem-se de sistemas escassamente caracterizados na literatura.

Nesse sentido, a Figura 4.11 mostra as curvas de susceptibilidade magnética vs. temperatura, obtidas no intervalo $1.8 \leq T \leq 315$ K.

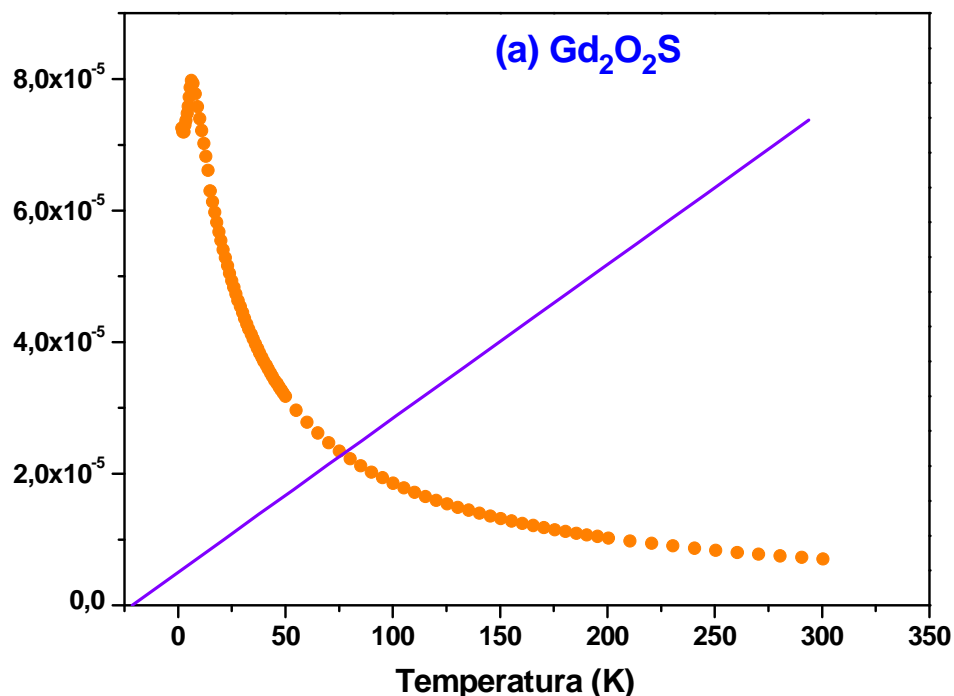
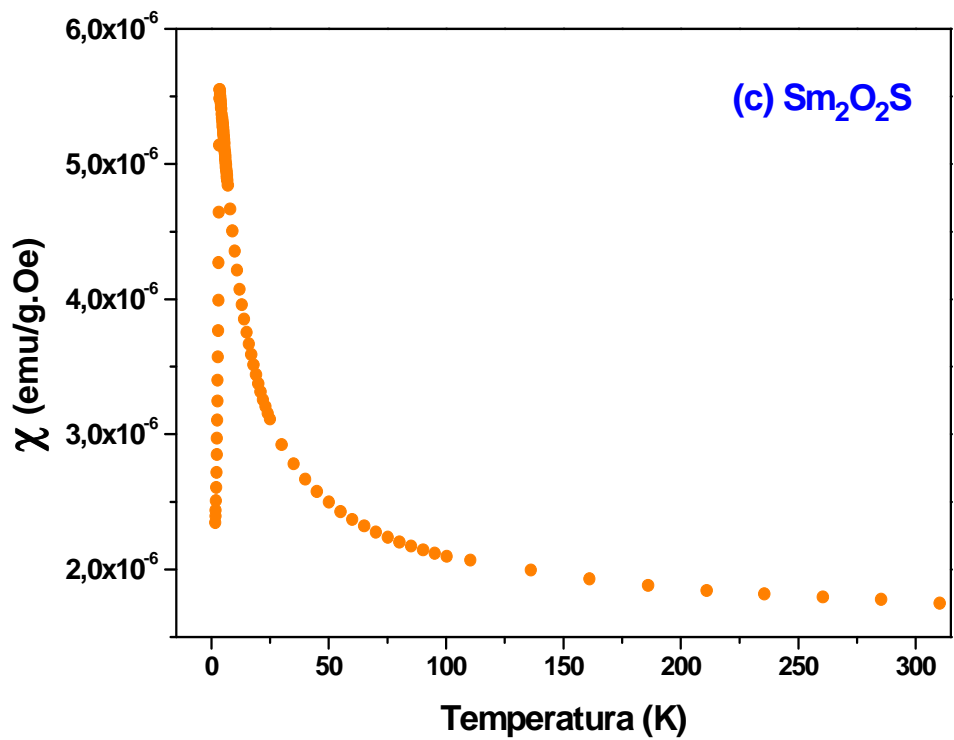
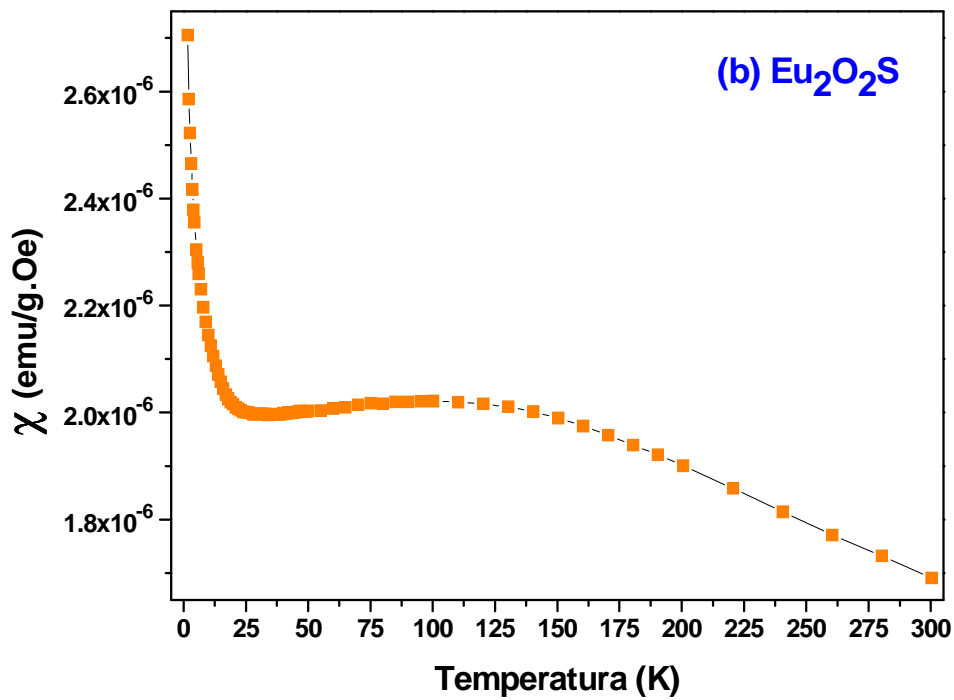


Figura 4.11 – Susceptibilidade magnética dos sulfetos de gadolínio (a), európio (b) e samário (c); a reta em (a) representa a regressão linear dos pontos da curva $1/\chi$, ajustados no intervalo $T > 50$ K.

Fig. 4.11 – continuação.



As medidas magnéticas foram conduzidas com campo aplicado de 50 Oe e os gráficos do inverso da susceptibilidade (i.e., $1/\chi$) mostraram que só o sistema $\text{Gd}_2\text{O}_2\text{S}$ apresenta um comportamento característico de Curie-Weiss (ver detalhe na Figura 4.11(a)).

Os oxissulfetos de gadolínio e samário apresentam transição magnética, provavelmente $\text{PM} \Rightarrow \text{AFM}$, com pontos de Néel em 5,4 K e 3,3 K para o $\text{Gd}_2\text{O}_2\text{S}$ e o $\text{Sm}_2\text{O}_2\text{S}$, respectivamente.

Da reta $1/\chi$ vs. T para o $\text{Gd}_2\text{O}_2\text{S}$ obtém-se $\theta_C = -21.5$ K, o que revela que o sistema é frustrado, pois redonda em um índice de frustração $|\theta_C| / T_N \tau \approx 4$. A figura 4.12 mostra a estrutura cristalina da rede do $\text{Gd}_2\text{O}_2\text{S}$. Perpendicular à direção $\langle 001 \rangle$, os cátions Gd^{3+} formam uma rede bi-dimensional triangular, como característico dos sistemas que apresentam frustração magnética geométrica [1].

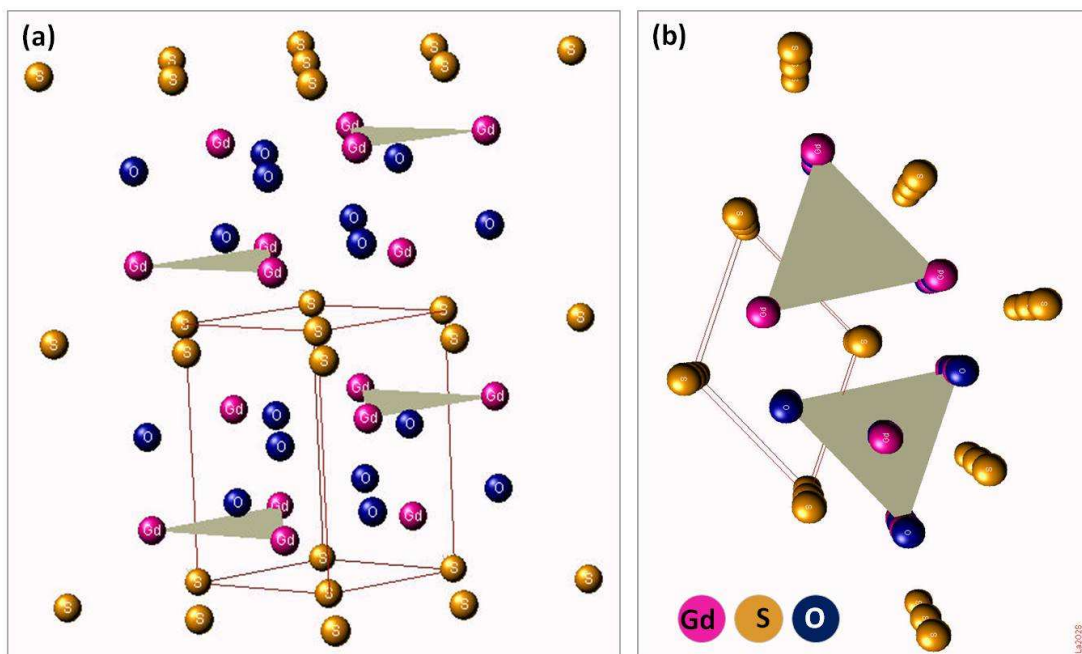


Figura 4.12 – Estrutura cristalina do $\text{Gd}_2\text{O}_2\text{S}$: célula unitária hexagonal e estrutura $P\bar{3}m1$, projeção da rede na direção $\langle 001 \rangle$.

Medidas complementares, mais precisamente de espectroscopia Mössbauer e magnetização vs. temperatura, estão correntemente sendo feitas para o composto oxissulfeto de gadolínio.

Além disto, análises difratométricas aplicando o método de Rietveld estão sendo estendidas para outros oxissulfetos, visando preencher uma lacuna na literatura quanto às propriedades cristalográficas dos mesmos.

4.2 Metais Como-Moídos

4.2.1 Sistemas Monometálicos

Os resultados para cada metal processado por moagem estão apresentados na seguinte ordem:

- (i) Difratogramas de raios X;
- (ii) Micrografias (MEV);
- (iii) Espectros Mössbauer (para o ferro);
- (iv) Medidas Magnéticas (quando houver).

Nos difratogramas de raios X dos metais como-moídos foi feita uma inserção mostrando também o padrão difratométrico dos materiais precursores (i.e., os metais como-recebidos) para efeitos de comparação.

Particularmente para o ferro, também são apresentados resultados de magnetização para o material precursor.

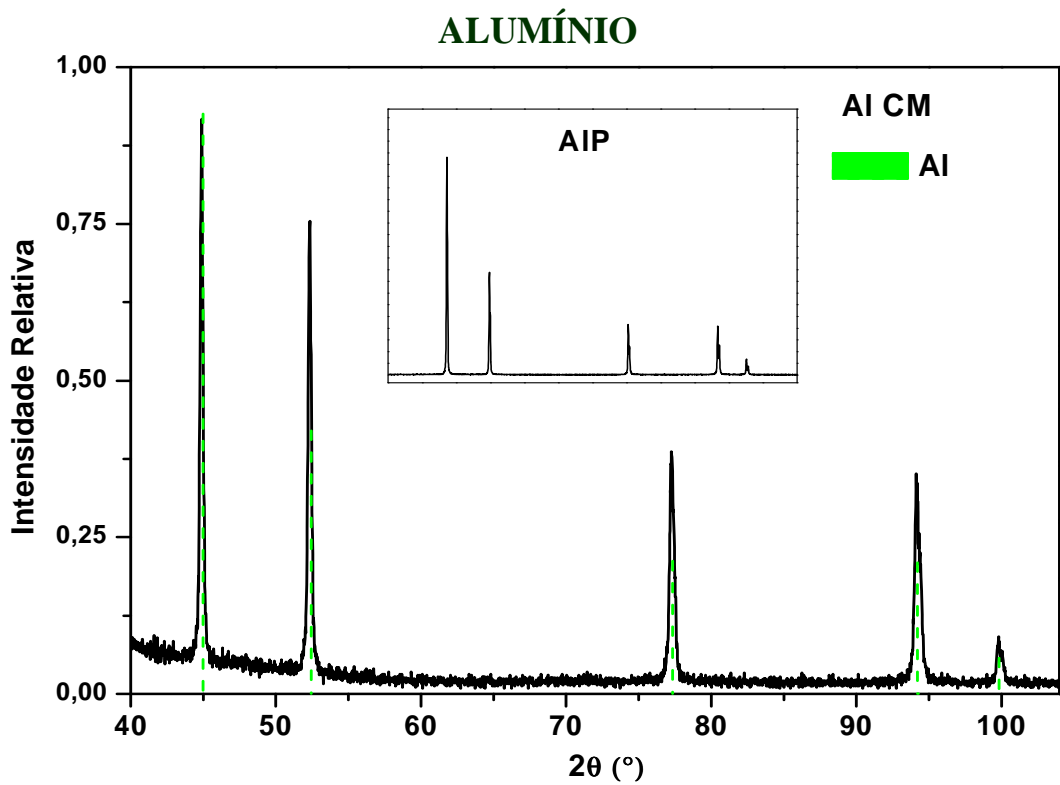


Figura 4.13 – Difratoformas de raios X do alumínio como-móido e precursor (inserção).

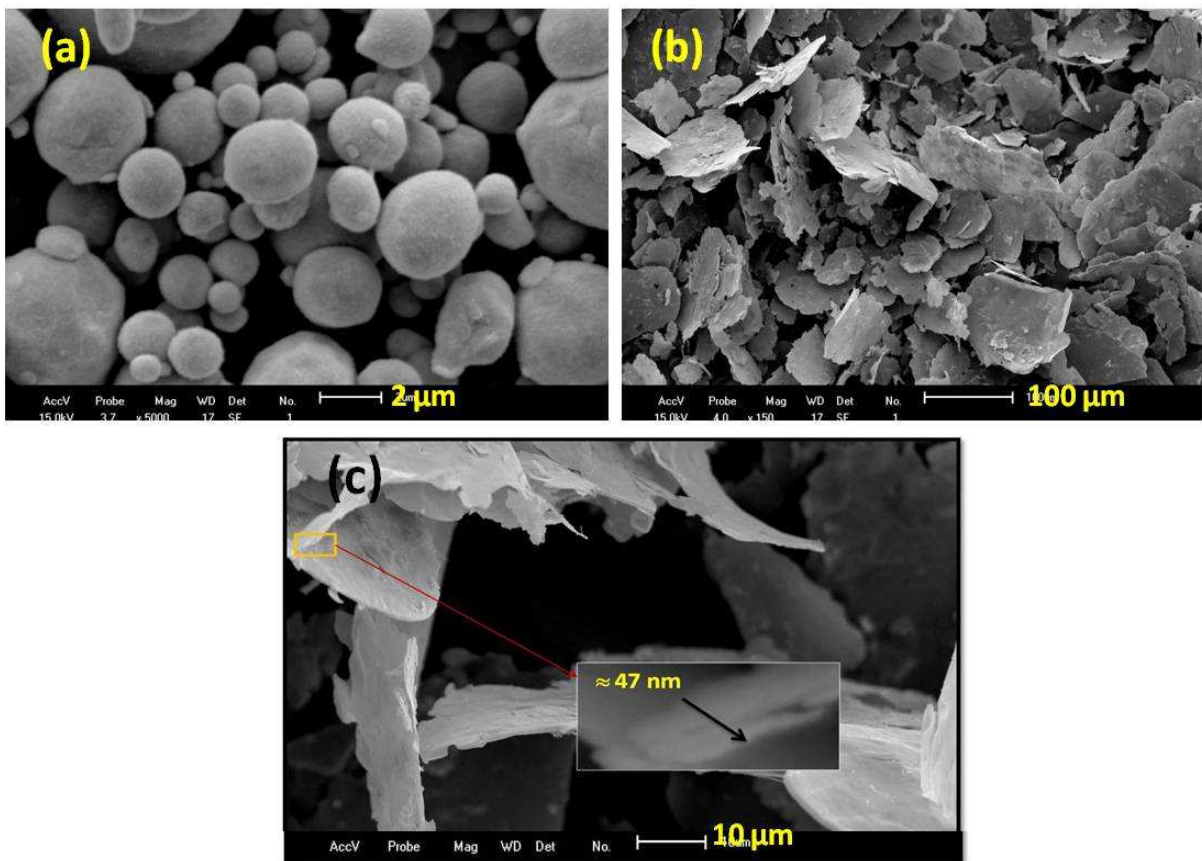


Figura 4.14 – Microestrutura do alumínio: metal original (a), como-móido (b) e determinação da espessura (c).

O difratograma do alumínio como-moído revela a inexistência de contaminações significativas (i.e., 2ª fase), que poderiam resultar do processo de moagem. Não se nota grandes diferenças entre este padrão e aquele do material original (difratograma mostrado como inserção). As imagens de microscopia eletrônica, por outro lado, mostram bem a transformação estrutural ocorrida, através da qual, partículas esféricas micrométricas são convertidas em chapas nanoestruturadas.

CROMO

O difratograma do cromo como-moído apresenta picos alargados, embora nenhuma outra fase possa ser claramente identificável. Isto significa que o metal, devido à moagem, acumulou mais defeitos, tensões residuais ou, mesmo, foi cominuído mais efetivamente que o alumínio. De fato, as micrografias obtidas para o cromo revelam folículos com área uma ordem de grandeza menor, comparativamente ao alumínio, e espessura que, em média, é a metade daquele metal.

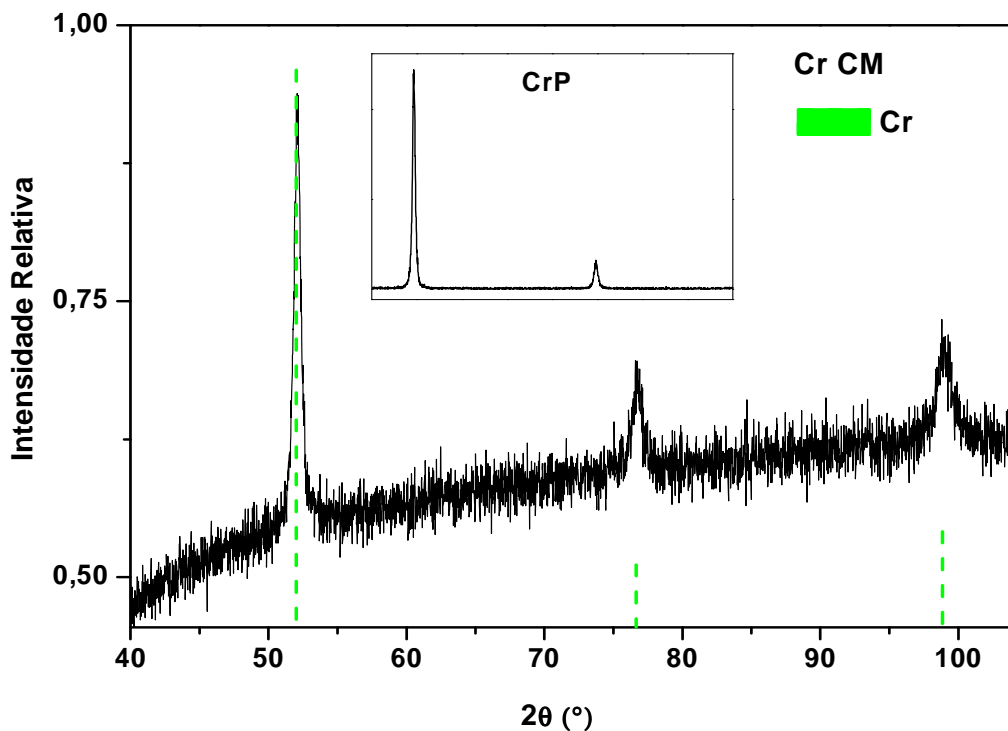


Figura 4.15 – Difratogramas de raios X do cromo como-moído moído e precursor (inserção).

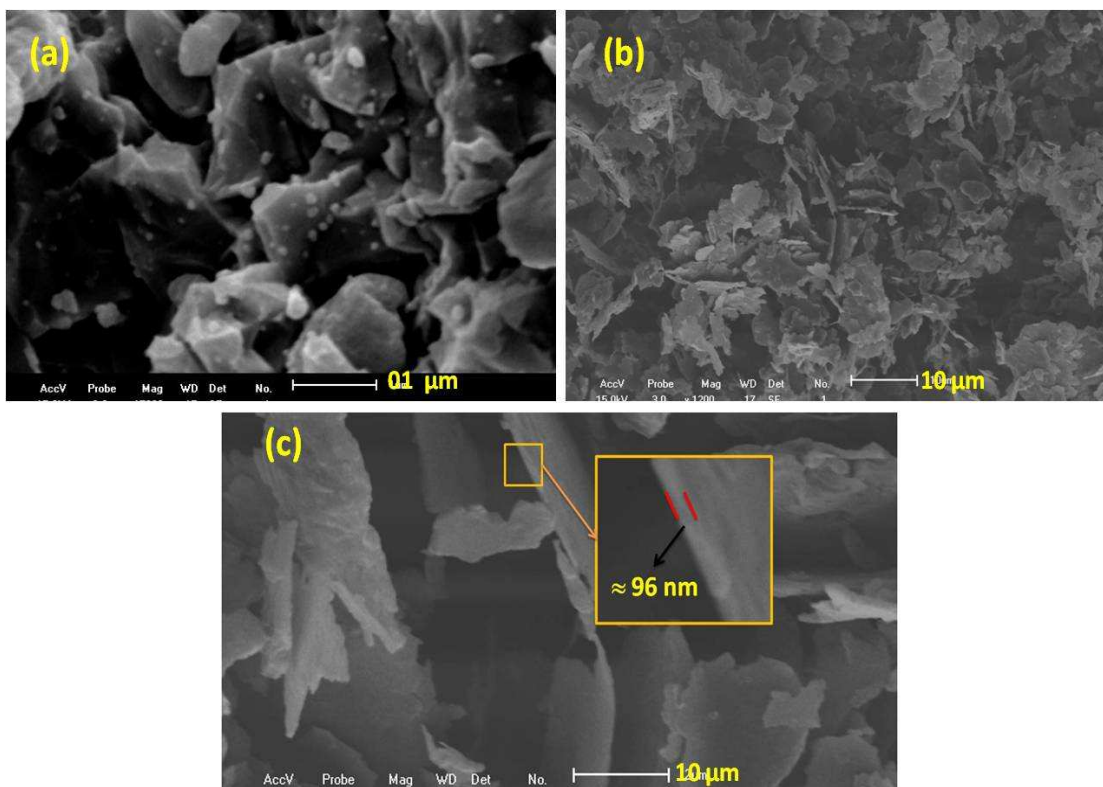


Figura 4.16 – Microestrutura do cromo: (a) metal original, (b) como-moído e (c) determinação da espessura.

COBRE

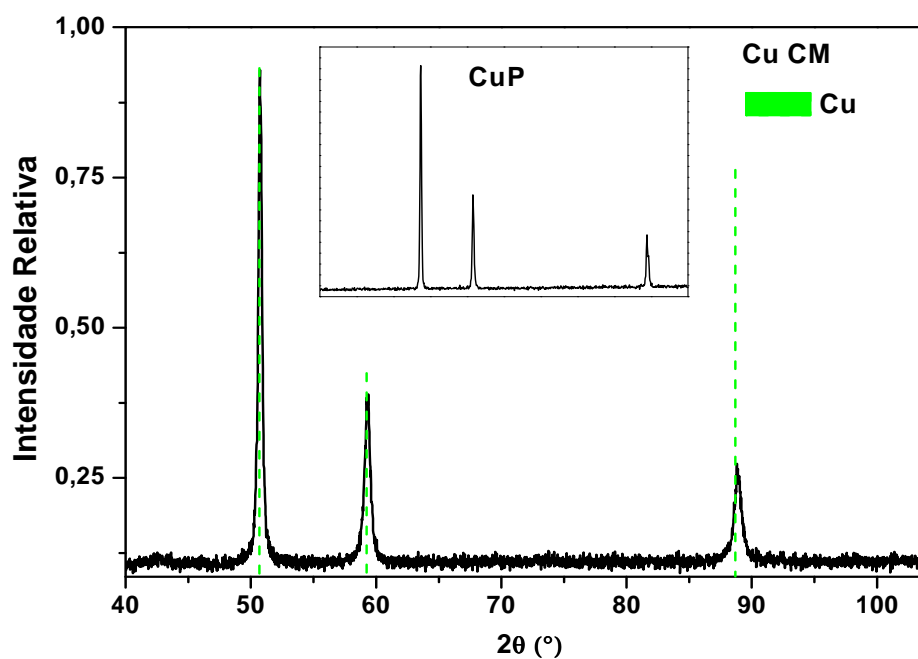


Figura 4.17 – Difratoogramas de raios X do cobre como-moído moído e precursor (inserção).

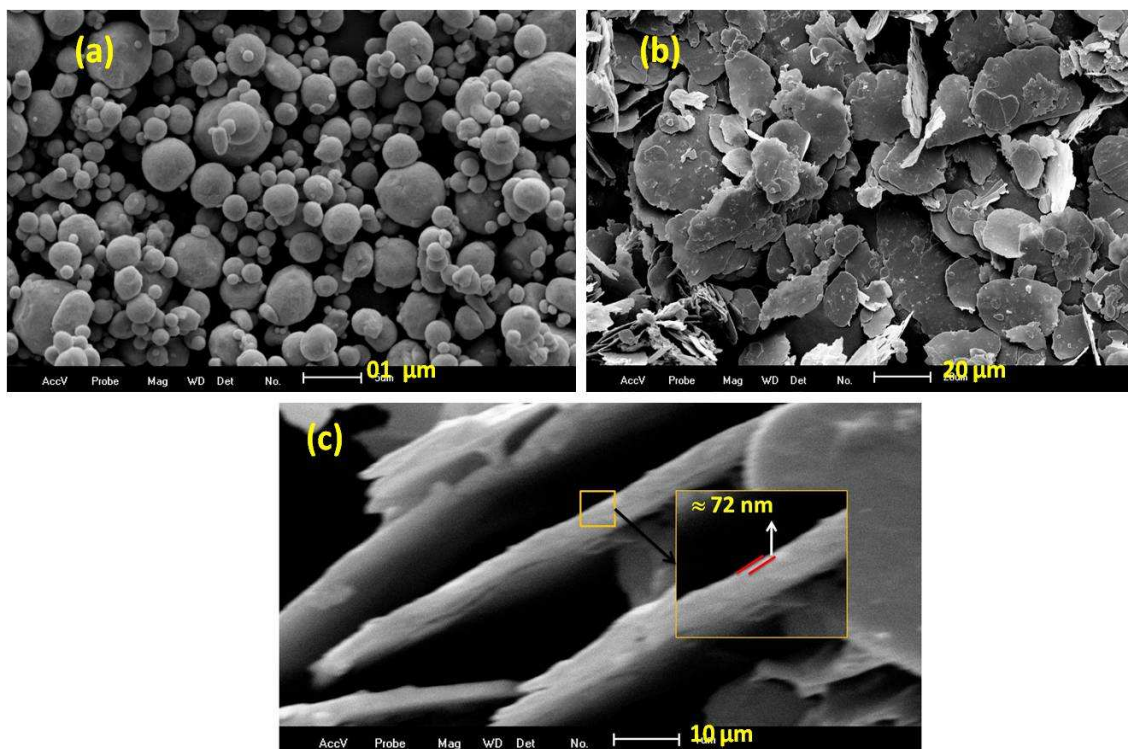


Figura 4.18 – Microestrutura do cobre: (a) metal original, (b) como-moído: determinação do diâmetro e (c) determinação da espessura.

Para o cobre, mais uma vez, o padrão difratométrico só revela a fase metálica elementar, embora com picos alargados e um afastamento da intensidade esperada para o pico situado em $2\theta \sim 88.6^\circ$. Possivelmente, essa diferença deva-se à orientação preferencial que a amostra como-moída deve apresentar no porta-amostra do difratômetro, devido à forma achatada das nanoestruturas formadas. Como se verifica das micrografias da Figura 4.6, o metal foi moldado no processo de moagem até atingir uma morfologia de nanoplacas aproximadamente circulares.

Comparando-se o raio médio das esferas presentes no pó metálico original com o diâmetro no plano das nanoplacas originadas, conclui-se que a soldagem ou a divisão das partículas foram poucos frequentes.

FERRO

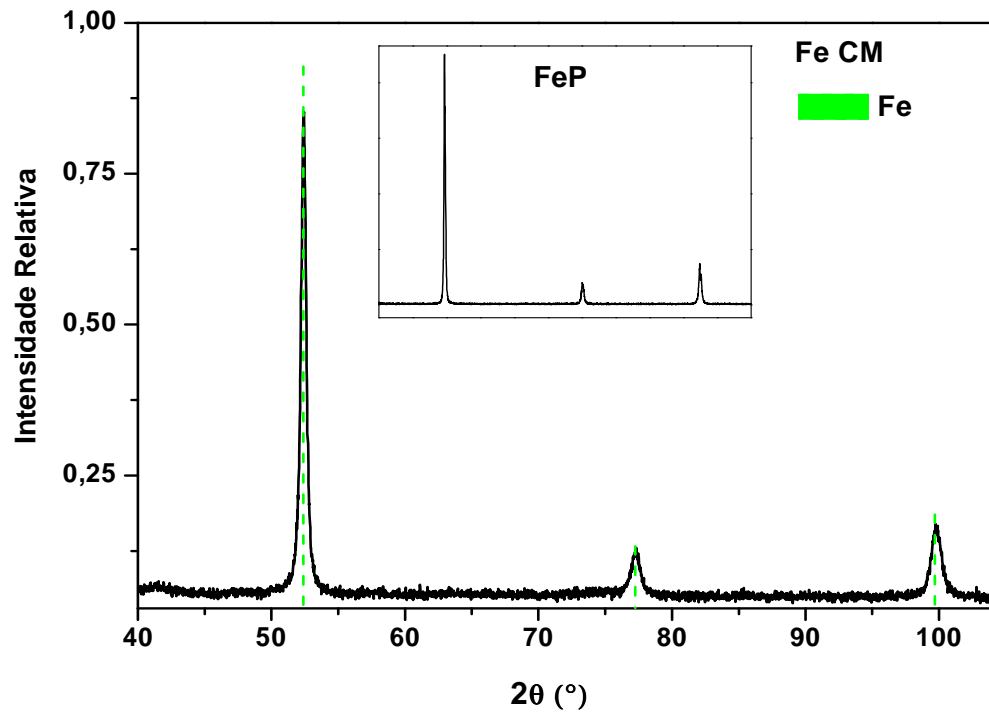


Figura 4.19 – Difractogramas de raios X do ferro como-moído moído e precursor (inserção).

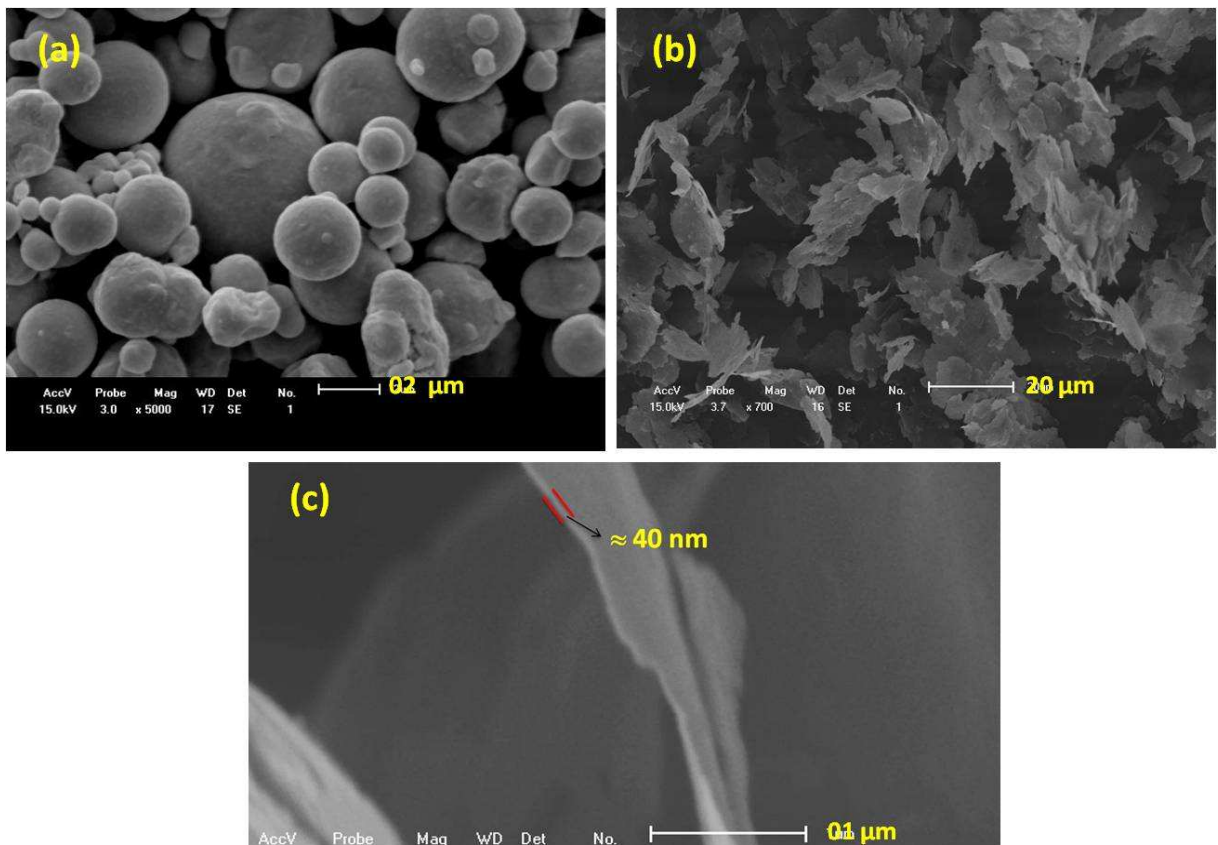


Figura 4.20 – Microestrutura do ferro: (a) metal original, (b) como-moído e (c) determinação da espessura.

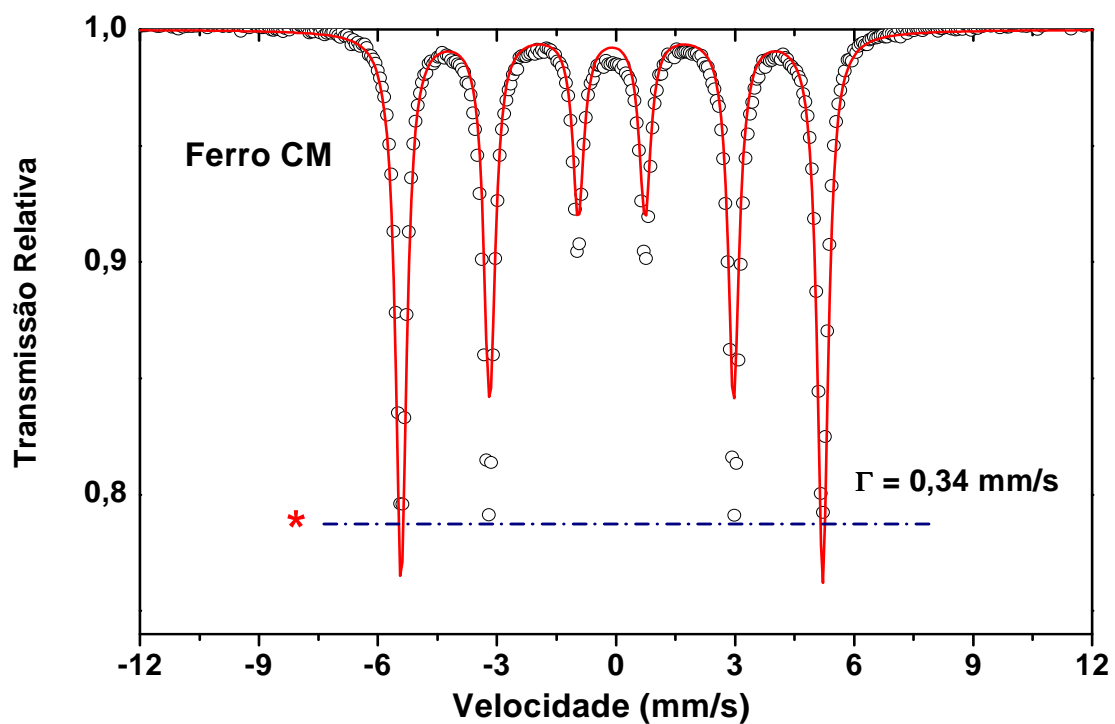


Figura 4.21 – Espectro Mössbauer do ferro como-móido.

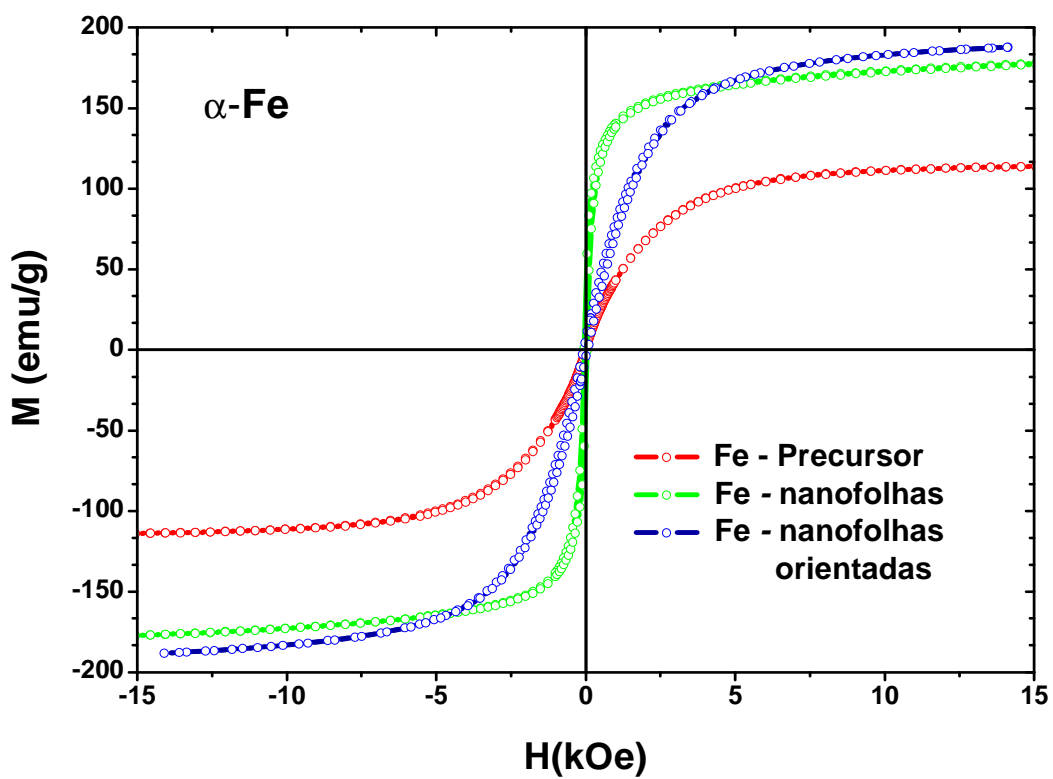


Figura 4.22 – Curvas $M \times H$ para o ferro como-móido (com e sem orientação magnética prévia) e seu precursor.

Como nos casos anteriores, o difratograma do ferro como-moído não acusa a presença de fases contaminantes, embora um alargamento dos picos seja, mais uma vez, evidente, quando comparado com o material precursor. As estruturas resultantes têm morfologia folicular, muito retorcidas, o que foi testemunhado também pelo grande volume macroscópico apresentado pela amostra ao sair do vaso de moagem.

Chama a atenção que o ferro é o metal submetido à moagem úmida que apresentou menor espessura “de folha” entre todos os metais processados mecanicamente (i.e., tipicamente, ~40 nm).

O espectro Mössbauer do metal como-moído apresentou parâmetros hiperfinos padronizados (i.e., $B_{hf} = 330$ kOe ; $IS = -0,11$ mm/s ; $\Gamma = 0,34$ mm/s), embora a relação de intensidades entre as linhas 1 e 2 (ou 6 e 5) não tenha obedecido à relação 3:2. Isso é atribuído à orientação preferencial da amostra que, seguramente, acomoda-se no porta-amostra Mössbauer com as folhas dispostas perpendicularmente ao feixe de raios gama. Além disto, é de se esperar que a magnetização do ferro repouse no “plano”, como apontado por vários trabalhos reportados anteriormente na literatura, para metais e ligas “trabalhados a frio” [2].

Por outro lado, é bem conhecido que as linhas 1 e 2 (ou 6 e 5) de um sexteto tenham as intensidades relativas alteradas, isto é, modificadas a partir da relação 3:2 – esta válida para amostras com domínios magnéticos aleatoriamente orientados – para algo do tipo $3 : 2 \pm X$, com $0 \leq X \leq 2$. Aqui, $X = 2$ pode representar domínios inteiramente orientados na direção dos raios gama (-) ou inteiramente na direção perpendicular aos mesmos (+) [3]. No presente caso, $X \approx +1$, o que significa que a maioria dos domínios magnéticos está orientada paralelamente ao plano das folhas.

Igualmente por conta deste motivo, ocorre um aumento da magnetização tomada a 14 kOe (*M) da ordem de 55% para o ferro processado, em comparação ao seu precursor (de

forma esférica), como mostram as curvas M vs. H da Figura 4.22. E ainda, aumentos significativos no campo coercivo (H_C) e na magnetização remanente (M_R) também ocorrem para o ferro como-moído, como revelam os valores da tabela 4.10. Uma amostra magneticamente orientada – por aplicação de um campo magnético nas nanofolhas, previamente à compactação no porta-amostra do magnetômetro – pode resultar, ainda, em um aumento extra para M .

Tabela 4.10 – Parâmetros de magnetização.

Amostra	*M (emu/g)	M_R (emu/g)	H_C (Oe)
Fe Precursor	113,85	0,56	4
Fe CM	176,80	30,42	59
Fe CM (Orientado)	187,78	7,10	66

NIÓBIO

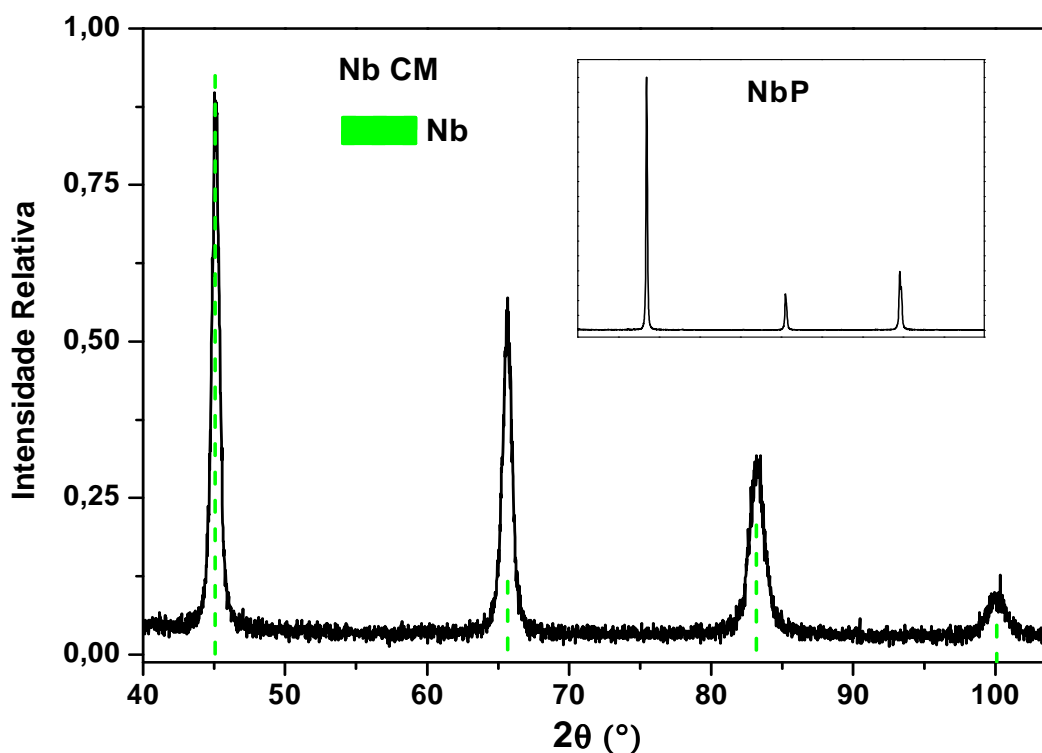


Figura 4.23 – Difratogramas de raios X do nióbio como-moído e nióbio precursor (inserção).

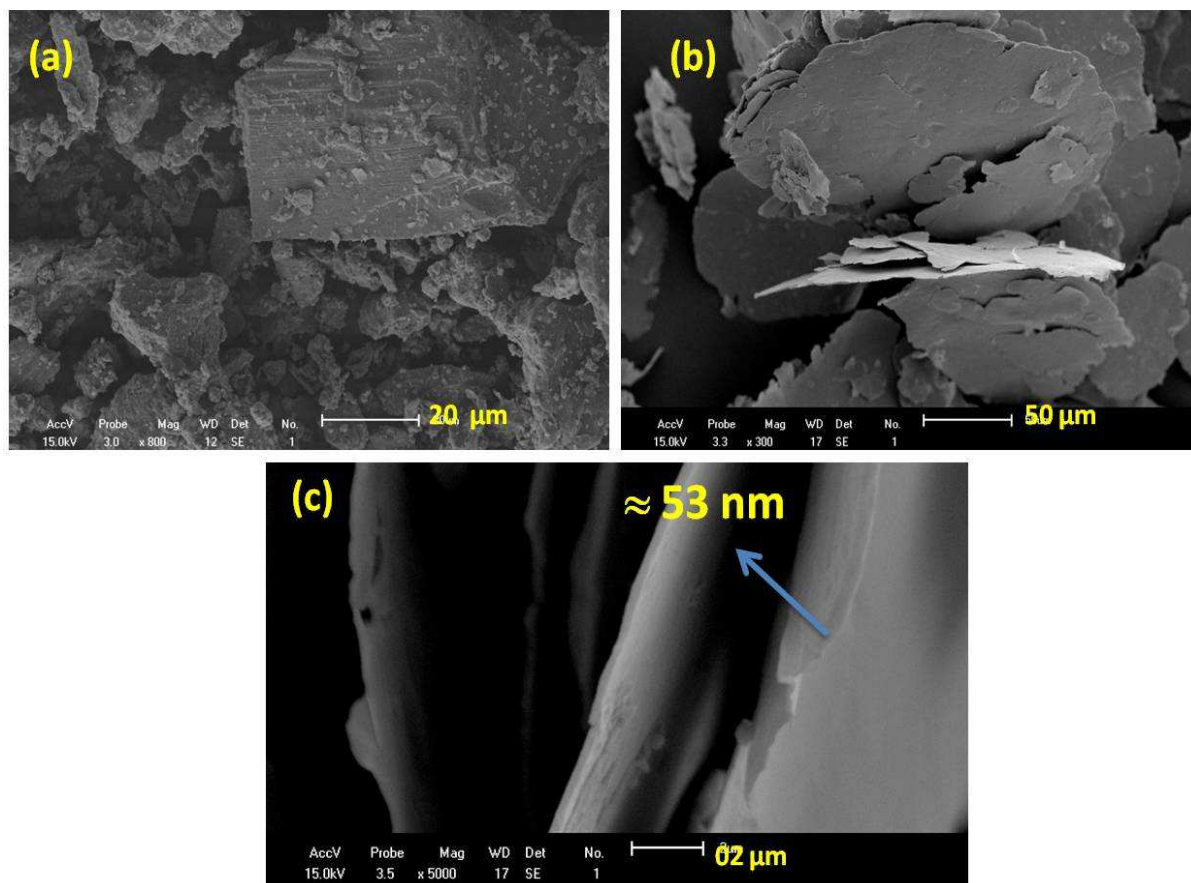


Figura 4.24 – Microestrutura do nióbio: (a) metal original, (b) como-móido e (c) determinação da espessura.

Também no caso do nióbio, o difratograma do material como-móido não mostra a presença de nenhuma outra fase que não a precursora. Como consequência da introdução de defeitos no material, os picos se mostram bastante alargados e também se verifica um afastamento da intensidade esperada para o pico situado em $\sim 65,6^\circ$, quando se compara com o nióbio precursor.

A microestrutura resultante são chapas relativamente uniformes e planas, que aparentam terem sofrido um processo de forjamento. Ainda assim, as espessuras mantêm-se na ordem típica de algumas dezenas de nanômetros.

TITÂNIO

O difratograma respectivo ao titânio como-moído revela que a única fase presente é a fase metálica elementar e algumas diferenças relativas às intensidades esperadas para alguns picos. De modo similar ao alumínio, os picos de difração não resultaram alargados quando comparados aos do material de partida, o que pode ser atribuído à grande área relativa das chapas moldadas por moagem, apesar da espessura média manter-se em torno de dezenas de nanômetros.

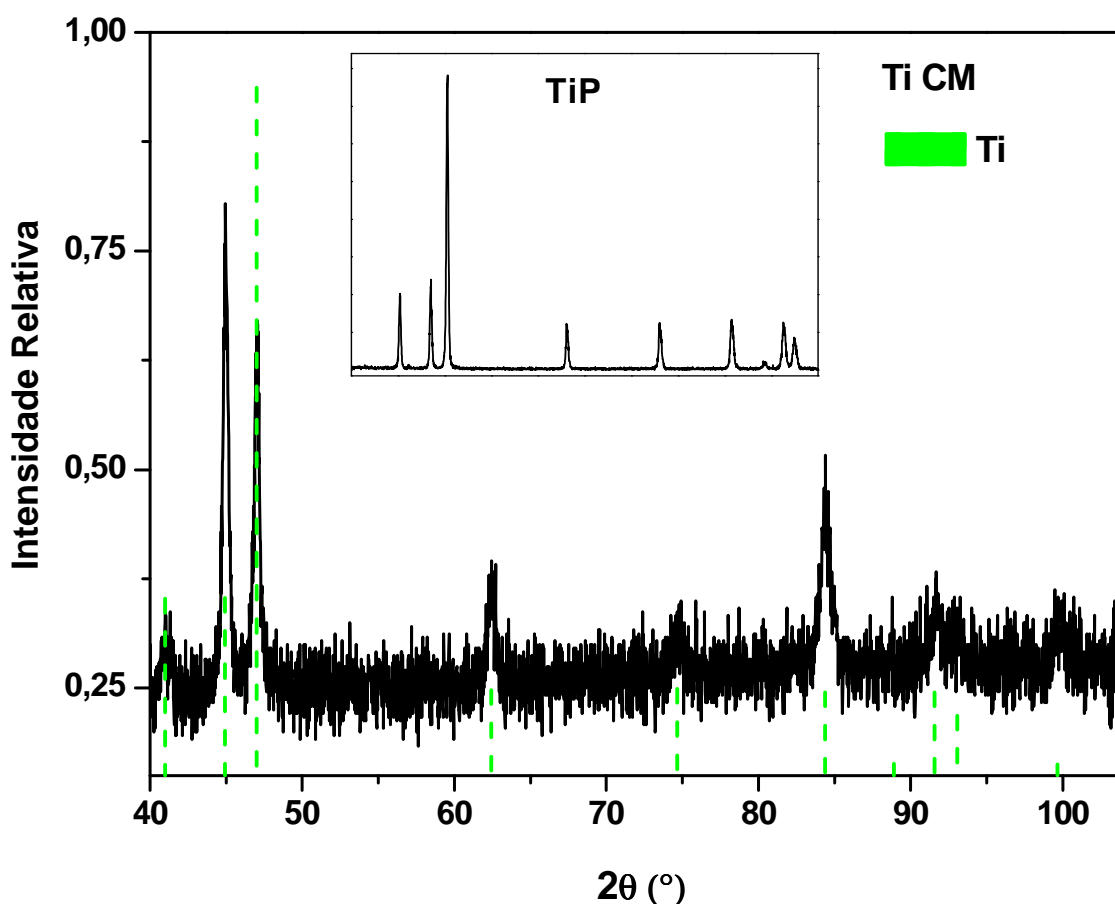


Figura 4.25 – Difratogramas de raios X do titânio como-moído moído e do titânio precursor (inserção).

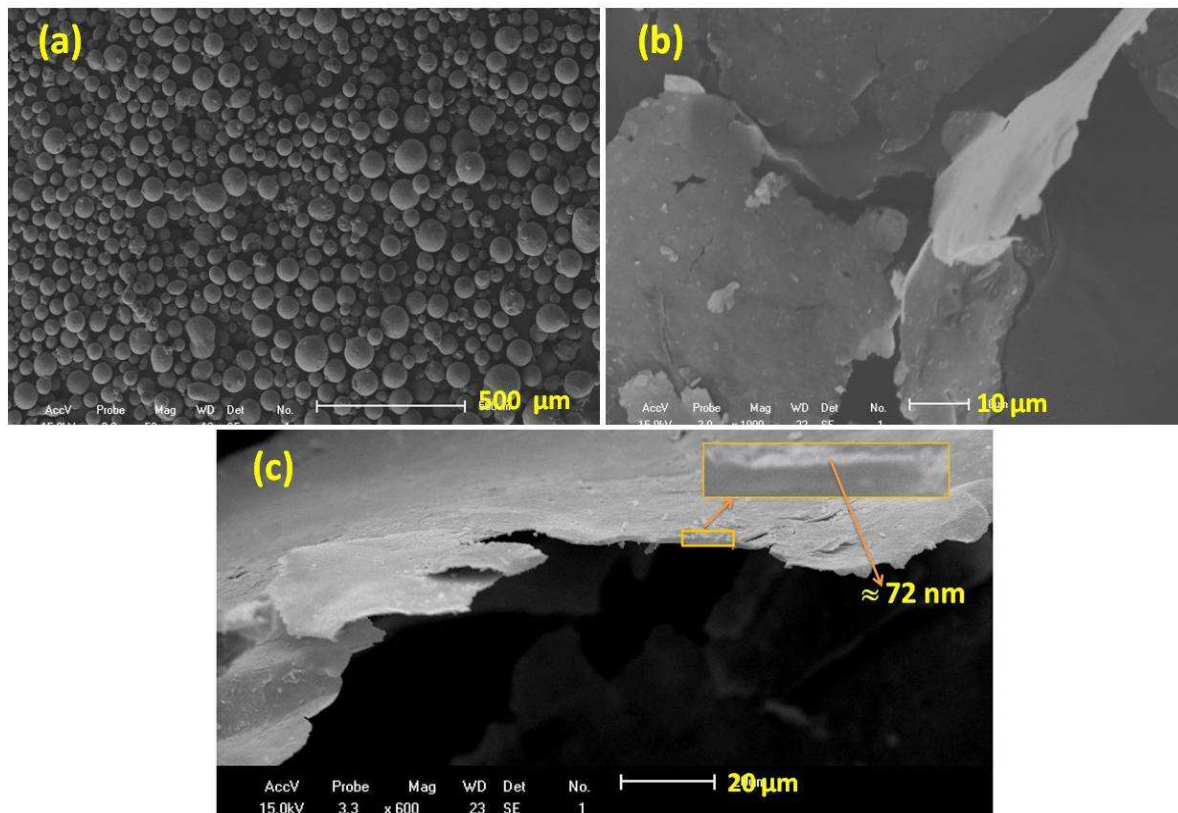


Figura 4.26 – Microestrutura do titânio: (a) metal original, (b) como-moído e (c) determinação da espessura.

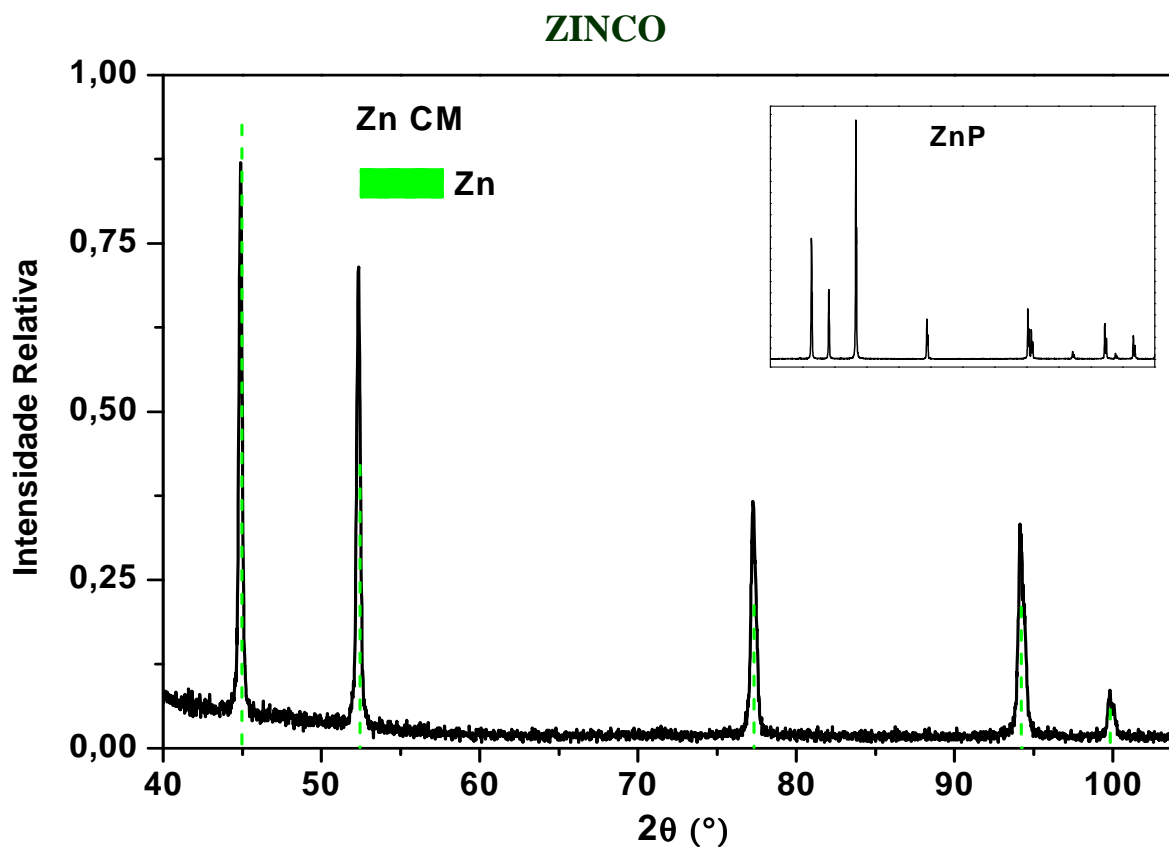


Figura 4.27 – Difratogramas de raios X do zinco como-moído moído e precursor (inserção).

O zinco como-moído apresentou picos de largura ordinária, além de não mostrar a presença de nenhuma outra fase, a não ser aquela do precursor. Além de, identicamente a alguns casos vistos anteriormente, observar-se diferenças relativas às intensidades esperadas para alguns picos, sendo que alguns dos mesmos, de menor intensidade, chegaram a não se apresentar no material processado, o que também pode ser atribuído à orientação preferencial que a amostra como-moída possivelmente apresente no porta-amostra do difratômetro. Como no caso do titânio e do alumínio, a ausência de alargamento também parece estar relacionada à grande área das chapas obtidas na moagem.

Como em todos os outros metais sintetizados nas mesmas condições de moagem, a espessura das chapas se insere no campo da nanotecnologia, i.e., abaixo de 100 nanômetros.

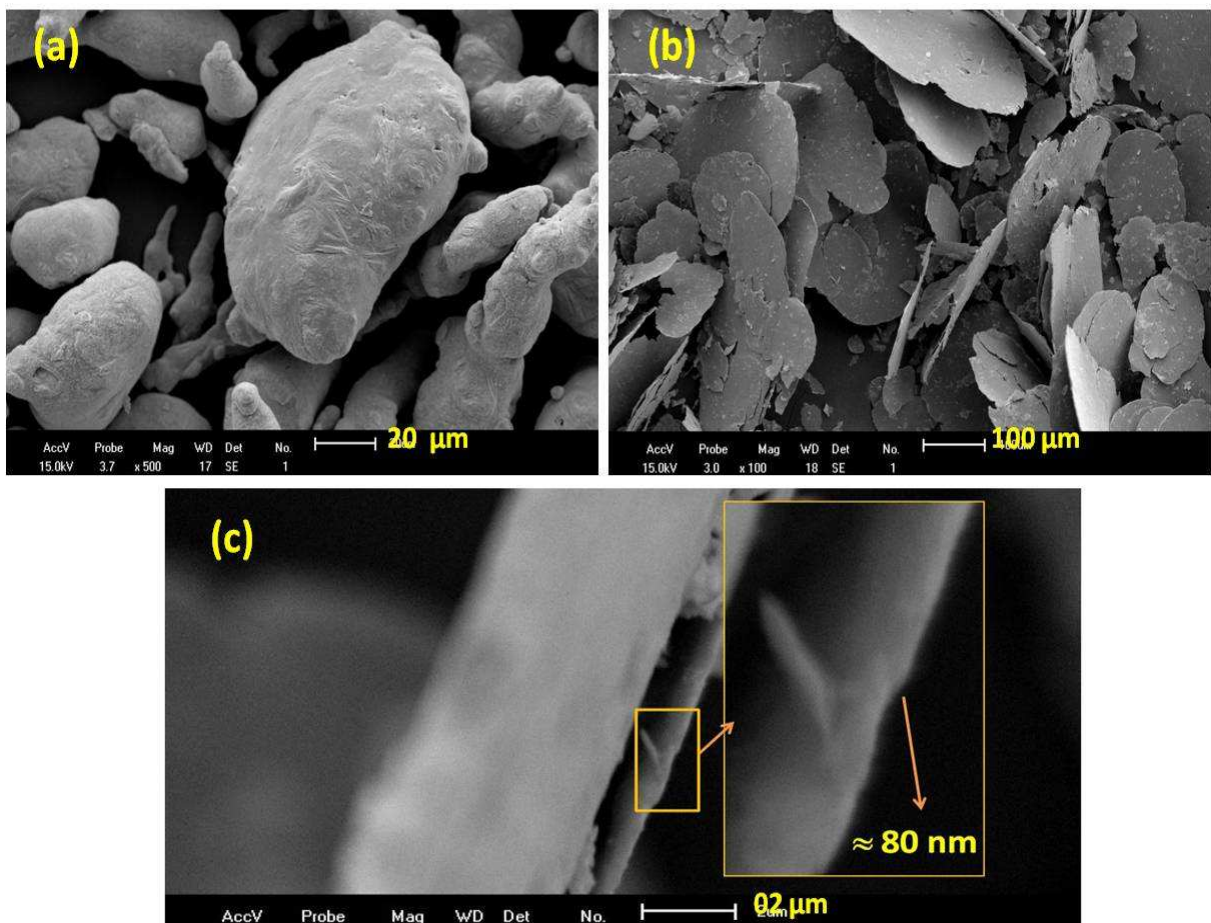


Figura 4.28 – Microestrutura do zinco: (a) metal original, (b) como-moído e (c) determinação da espessura.

A tabela 4.11 resume as medidas obtidas nas micrografias (MEV) para todos os metais puros como-moídos, além de mostrar a razão de aspecto destes materiais.

Tabela 4.11 – Espessura, intervalo de diâmetro e razão de aspecto dos metais como-moídos.

Metal	Intervalo de Diâmetro - d (μm)	Espessura Característica - e (nm)	Razão de Aspecto (d/e)
Al	10 - 100	47	212 a 2127
Cr	2 - 10	96	20 a 56
Cu	20 - 40	72	277 a 556
Fe	10 - 40	40	250 a 1000
Nb	1 a 4	53	18 a 76
Ti	50 a 1000	72	694 a 14.000
Zn	10 a 200	80	125 a 2500

Os metais que apresentaram as menores razões de aspecto foram o cromo e o nióbio, i.e., na casa de algumas dezenas, sendo que todos os outros materiais apresentaram este índice mais elevado. Destaca-se o caso do titânio, com nanoplacas tão grandes como 1 mm. No entanto, é interessante destacar que a espessura continuou permaneceu na nanoescala (i.e., abaixo de 100 nm), mesmo para esse diâmetro de “chapa” extremamente alto em relação à espessura.

...

Resumindo: Do conjunto de resultados acima, conclui-se que é possível a fabricação por moagem úmida de alta energia de nanochapas metálicas, com alta razão de aspecto. Para um dado conjunto de condições de moagem, a regularidade, espessura e área das nanochapas dependem do metal processado. Devido à grande anisotropia de forma das nanoplacas, o ferro como-moído apresenta magnetização de saturação 55% mais elevada do que o ferro precursor. Do ponto de vista do magnetismo aplicado, este é um resultado extremamente promissor, pois indica que a moagem úmida de alta energia pode ser aplicada na melhoria das propriedades magnéticas de metais ou ligas metálicas.

4.2.2 Sistemas Bimetálicos

As figuras de 4.29 a 4.38 reúnem os resultados obtidos por difração de raios X, microscopia eletrônica de varredura, espectroscopia Mössbauer e magnetização *vs.* campo aplicado, para as amostras com dois metais moídos juntos (sendo o ferro o elemento comum a todos eles).

Os difratogramas de raios X serão apresentados somente para a concentração $X = 0,30$. As micrografias apresentadas e as respectivas medidas de EDS também foram feitas exclusivamente para essa composição.

Já os espectros Mössbauer mostram medidas em temperatura ambiente para todas as três combinações, incluindo-se $X = 0$ (i.e., metal puro, sem ferro combinado, para aferir eventual contaminação por moagem).

As medidas das curvas $M \times H$ também são, majoritariamente, apresentadas na composição $X = 0,30$, excetuando-se o caso do alumínio e do cobre, onde as curvas foram obtidas para as três composições.

• • •

Os difratogramas respectivos aos pares $0,7M - 0,3Fe$ – apresentados na figura 4.29 – revelaram que, ao menos dentro dos limites de resolução dessa técnica de caracterização, não houve formação de fase intermetálica para os sistemas $M - Fe$ (descartado o sistema $Cu - Fe$, cujo diagrama de fases não prevê nenhum intermetálico de equilíbrio), pois só podem ser identificados picos das fases elementares M e $\alpha-Fe$ (à exceção do $Cu - Fe$; ver análise mais adiante). Plausivelmente, soluções sólidas do tipo $M(Fe)$, ou $Fe(M)$, poderiam ter sido formadas no procedimento de moagem. Por exemplo, de acordo com o diagrama de fases do

sistema binário Al-Fe [4], é possível dissolver até ~18%at. de alumínio no ferro, sem alterar a estrutura cúbica deste último. No presente momento, análises Rietveld estão sendo conduzidas objetivando verificar essa possibilidade, determinando as concentrações molares das duas fases presentes em cada amostra, bem como obtendo os parâmetros de rede dos metais (ou soluções sólidas). Tentativamente, está-se refinando também o tamanho de partícula, já que isto permitirá uma comparação com as informações dimensionais obtidas a partir das micrografias. Neste sentido, note-se que alguns difratogramas apresentam picos mais alargados (p. ex., Fe-Cr, Fe-Nb) e outros menos (p. ex., Fe-Al, Fe-Zn). Em geral, reproduziu-se a variação de alargamento de picos verificada nos difratogramas dos metais puros como-moídos.

Para o sistema Cu-Fe – reconhecidamente um sistema binário com imiscibilidade total em T.A. [1] – embora picos das fases metálicas elementares sejam majoritários, é possível observar-se a presença de óxido de cobre (fig. 4.29). Essa presença pode ser atribuída ao lapso de tempo transcorrido entre a preparação dessa amostra em especial, e sua caracterização (aproximadamente 15 dias). Tal artefato, introduzido casualmente, serve para demonstrar que as nanochapas formadas por moagem são bastante reativas com o ar atmosférico devido à grande área superficial. Portanto, no caso de alguma aplicação prática do material como-moído, devem ser tomados cuidados para evitar-se a oxidação ao longo do tempo.

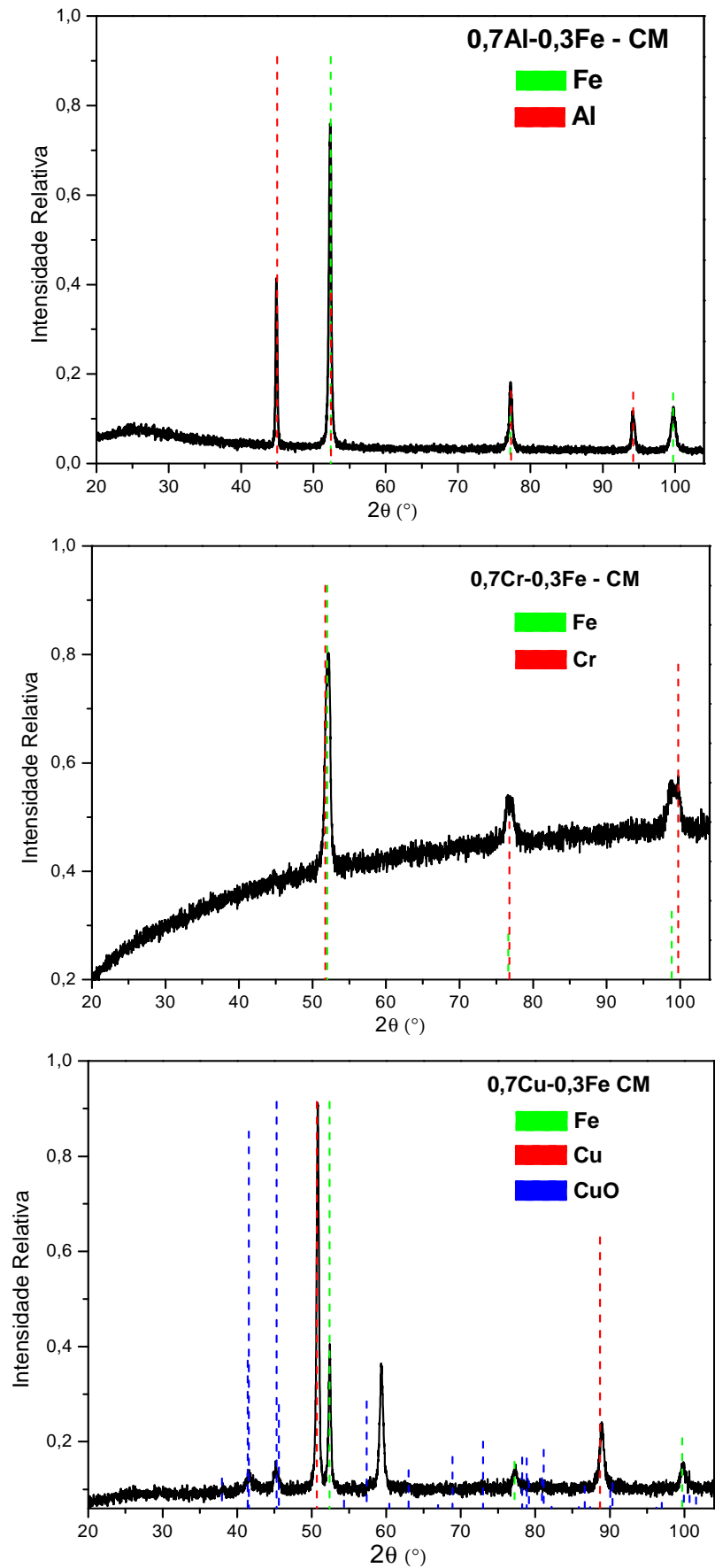
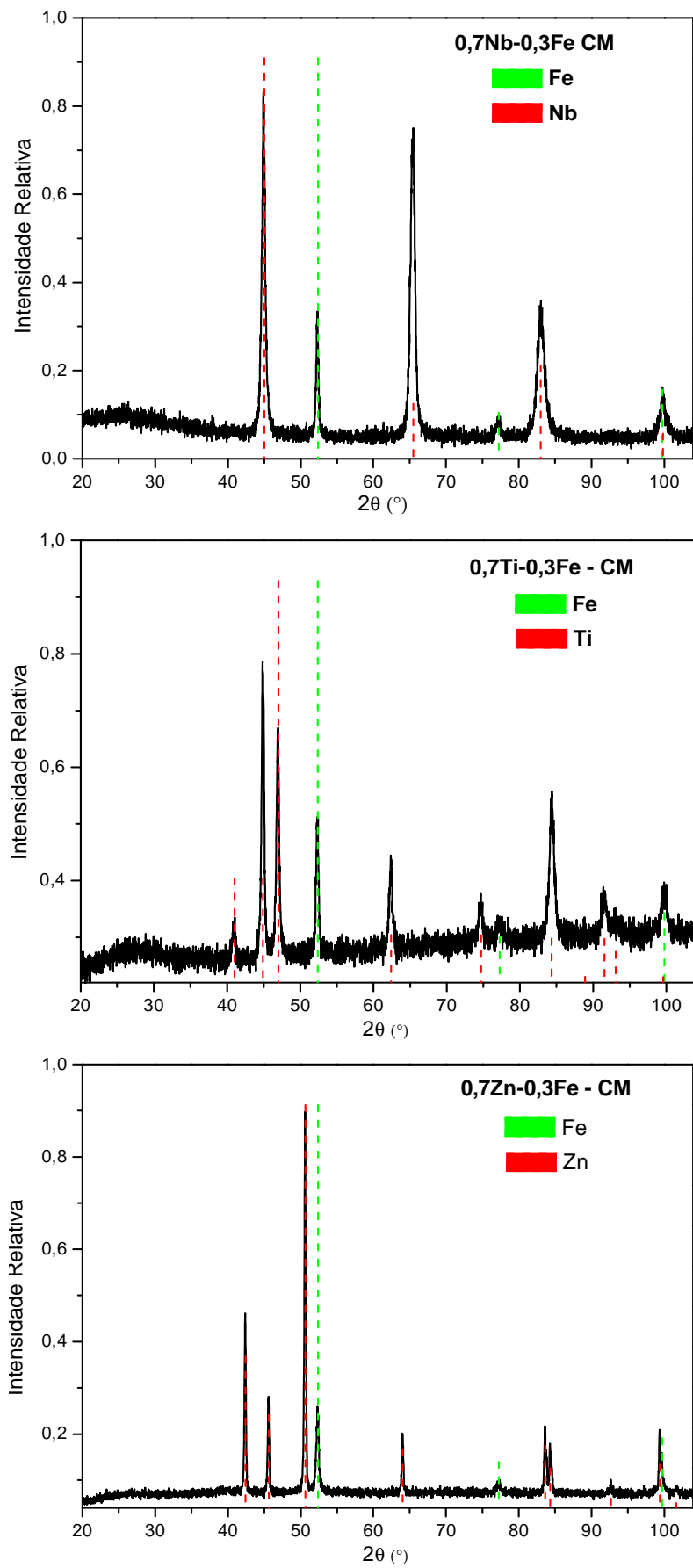
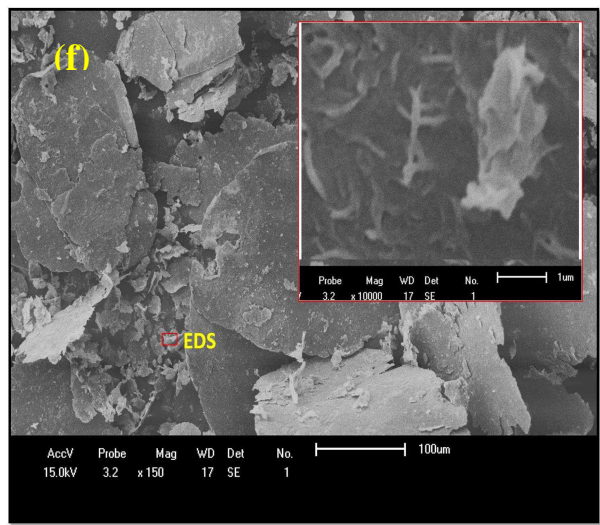
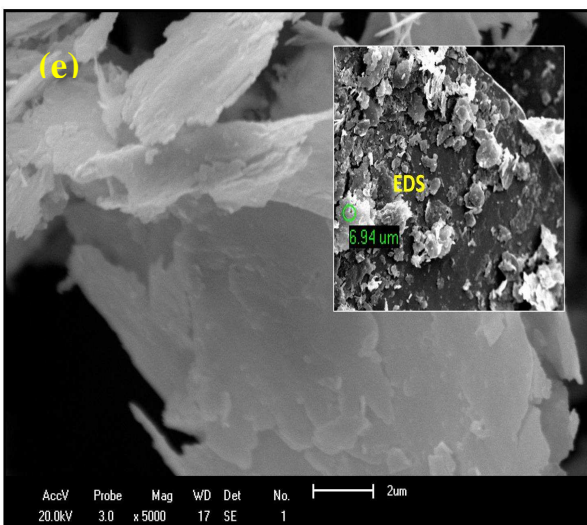
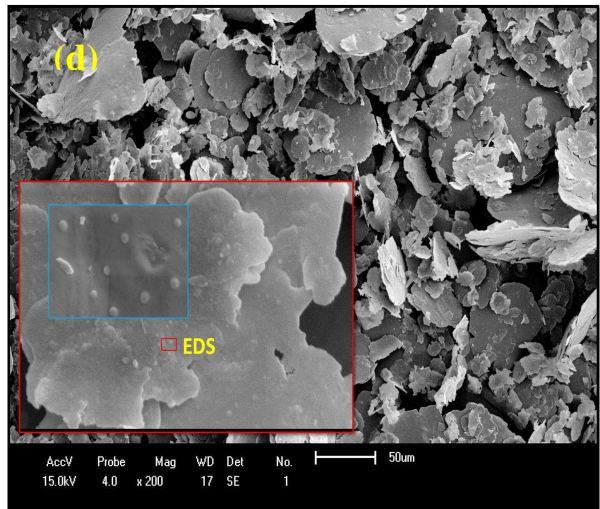
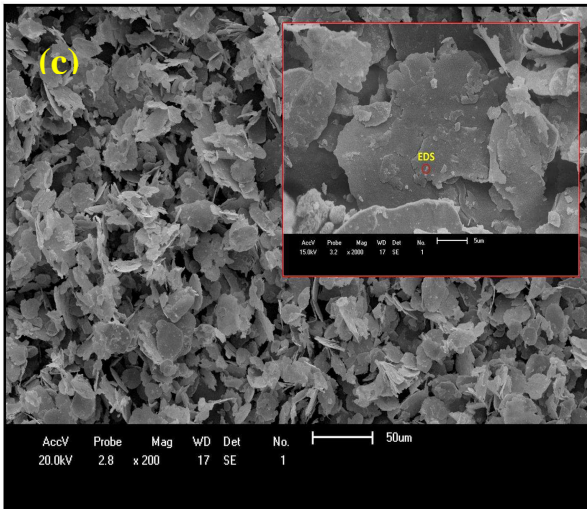
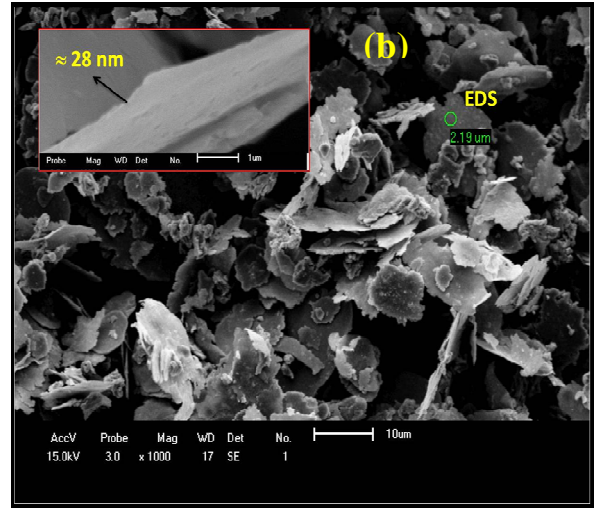
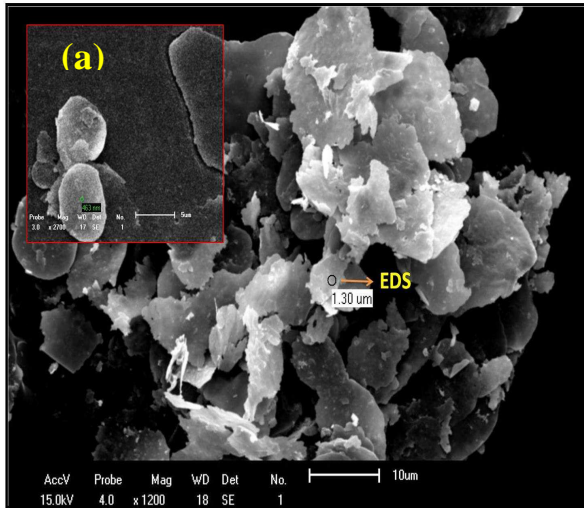


Figura 4.29 – Difractogramas de raios X das amostras (1-X).M – X.Fe como-moídas:
 M = Al (a), Cr (b), Cu (c), Nb (d), Ti (e), Zn (f).

Fig. 4.29 – continuação.





**Figura 4.30 – Microestrutura das amostras 0,70M - 0,30Fe como-moídas:
M = Al (a), Cr (b), Cu (c), Nb (d), Ti (e), Zn (f),**

As nanochapas formadas (fig. 4.30), embora mais irregulares e menores, lembram aquelas dos metais puros (Figs. 4.14, 16, 28, 20, 24, 26, 28). Quando foi possível estimar a espessura dessas nanoestruturas 2D, resultou em valores no intervalo de 40 a 96 nm.

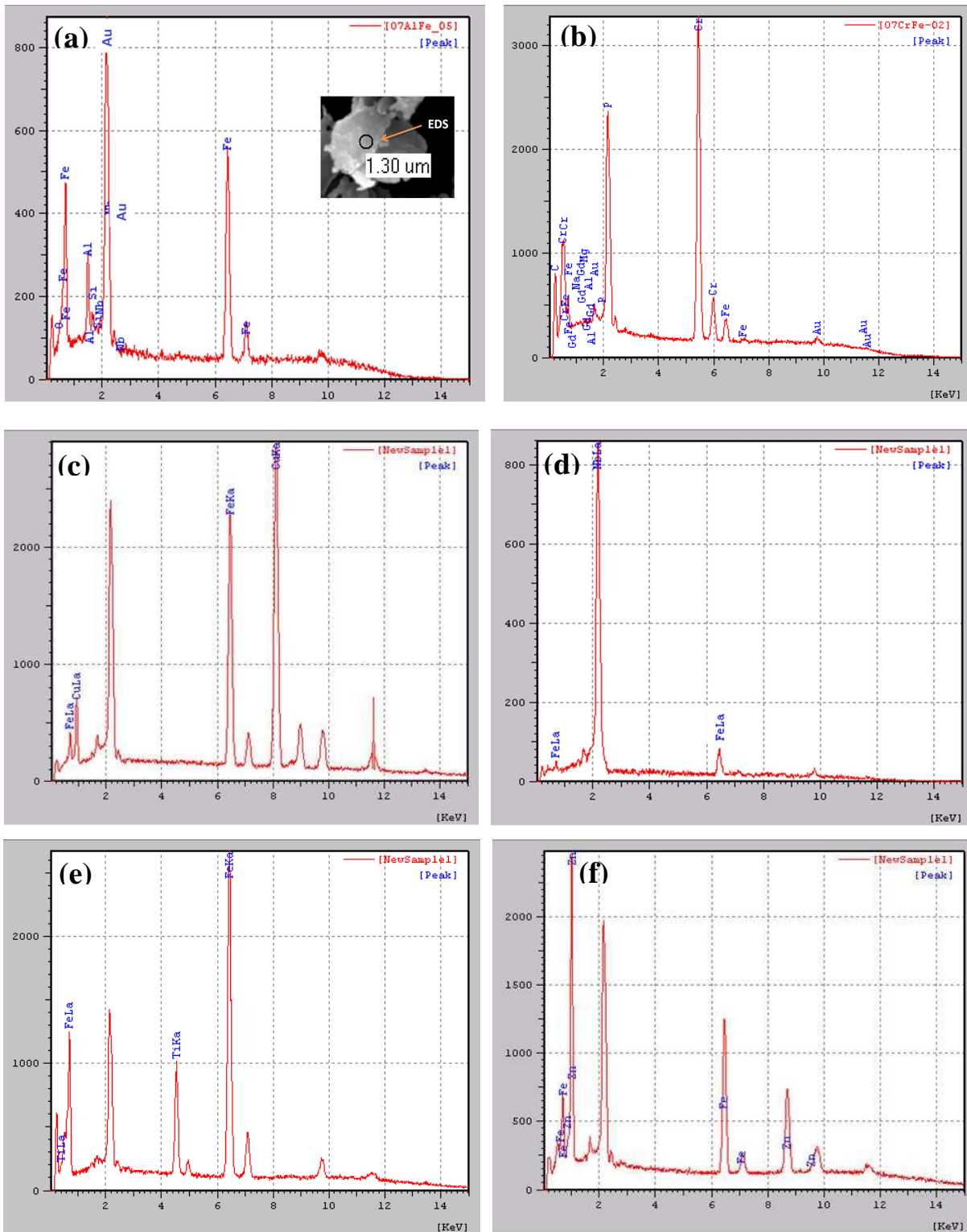


Figura 4.31 – EDS das amostras 0,70M - 0,30Fe como- moídas:
M = Al (a), Cr (b), Cu (c), Nb (d), Ti (e), Zn (f).

A análise química (via EDS) de todos os sistemas binários (fig. 4.31) confirmou qualitativamente a composição nominal embora não tenha permitido saber se as chapas, individualmente, são de metais puros. Isso se deve ao fato de a região de amostragem do EDS estender-se para além da espessura das nanochapas (i.e., tipicamente 50 nm), mas é provável que o ferro encontre-se na forma de precipitados achatados, incrustados na matriz (chapeada) do segundo metal.

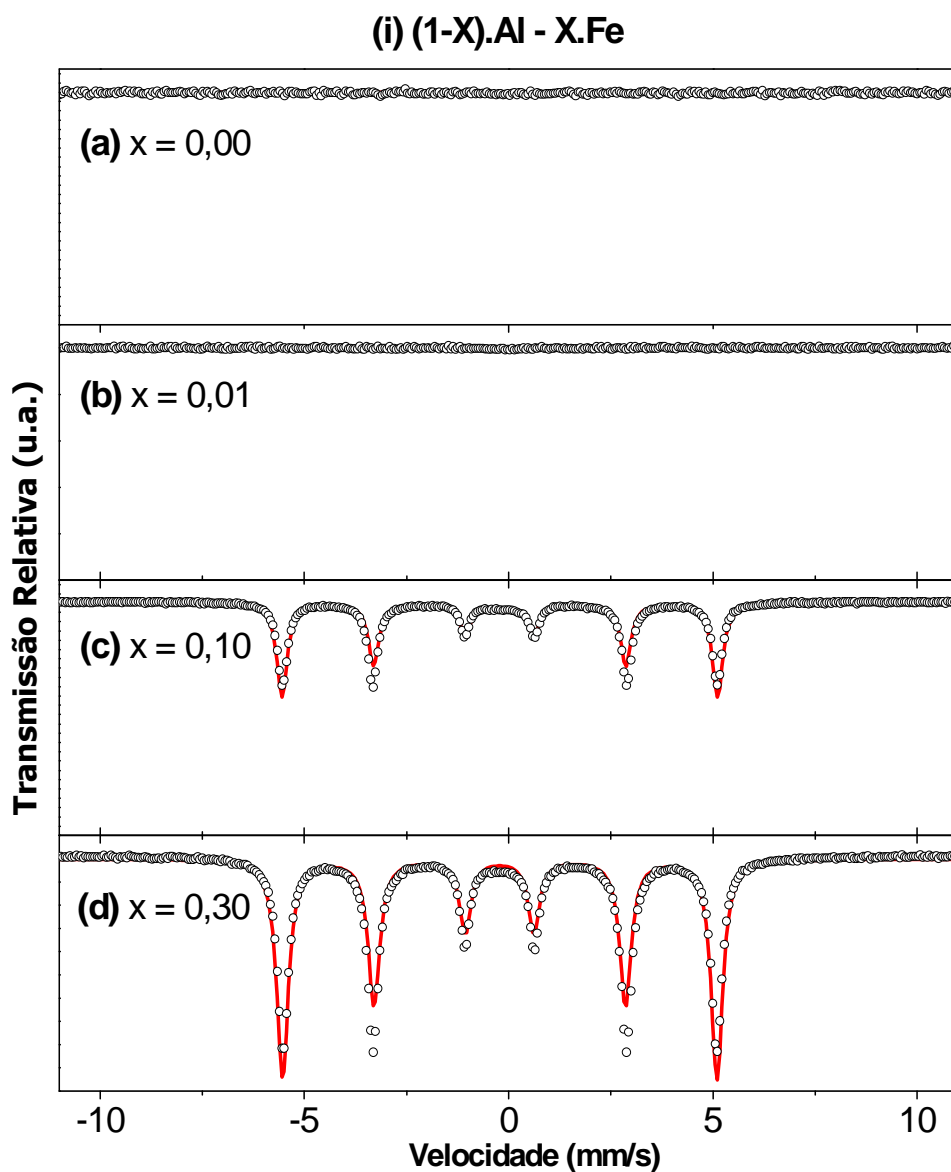


Figura 4.32 – Espectros Mössbauer das amostras (1-X).M – X.Fe como-móidas:
M = Al (i), Cr (ii), Zn (iii), Cu (iv), Ti (v) e Nb (vi).

Figura 4.32 – continuação.

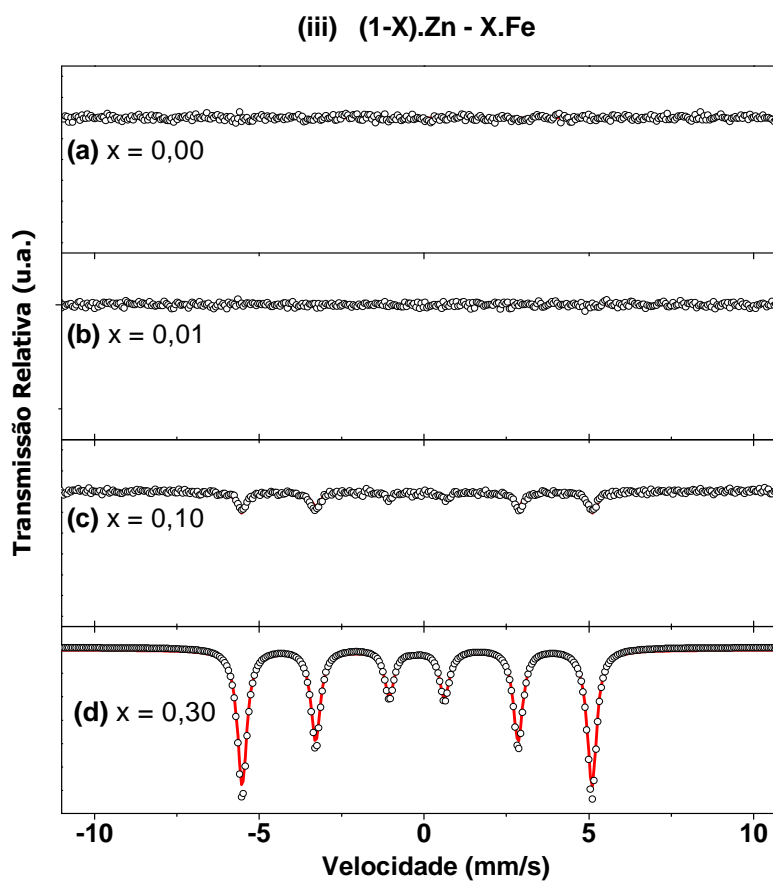
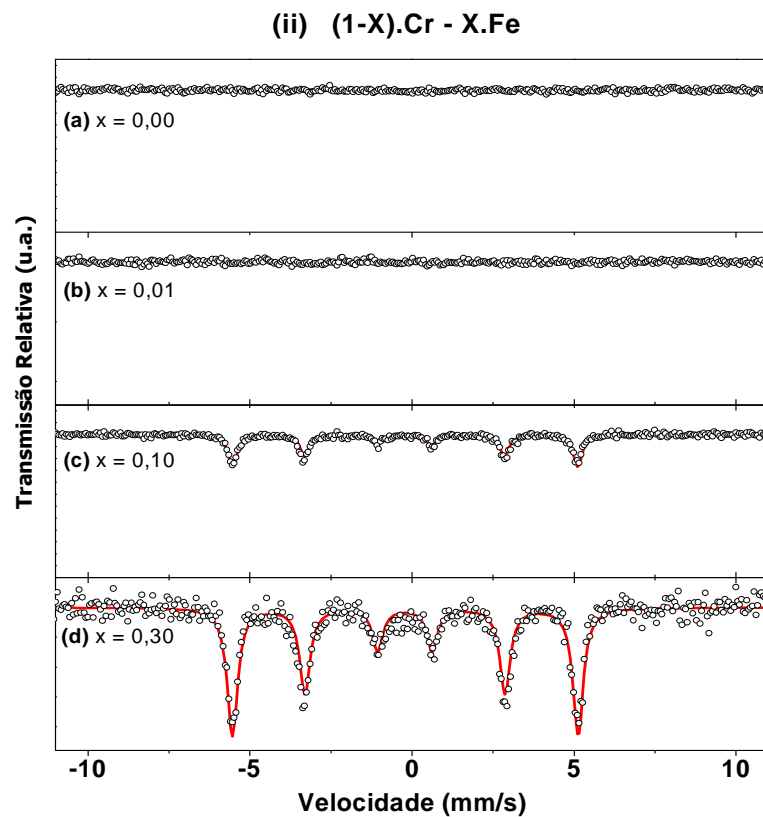


Figura 4.32 – continuação

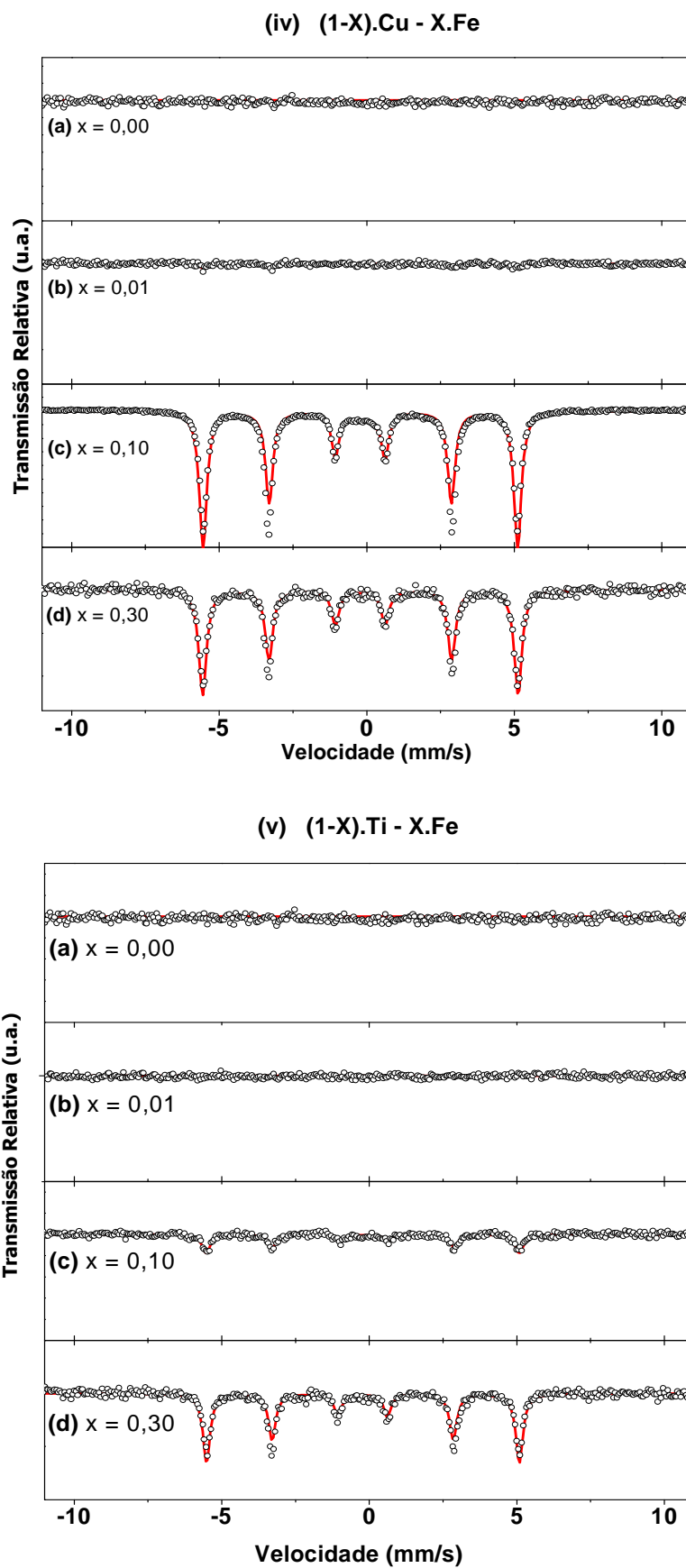
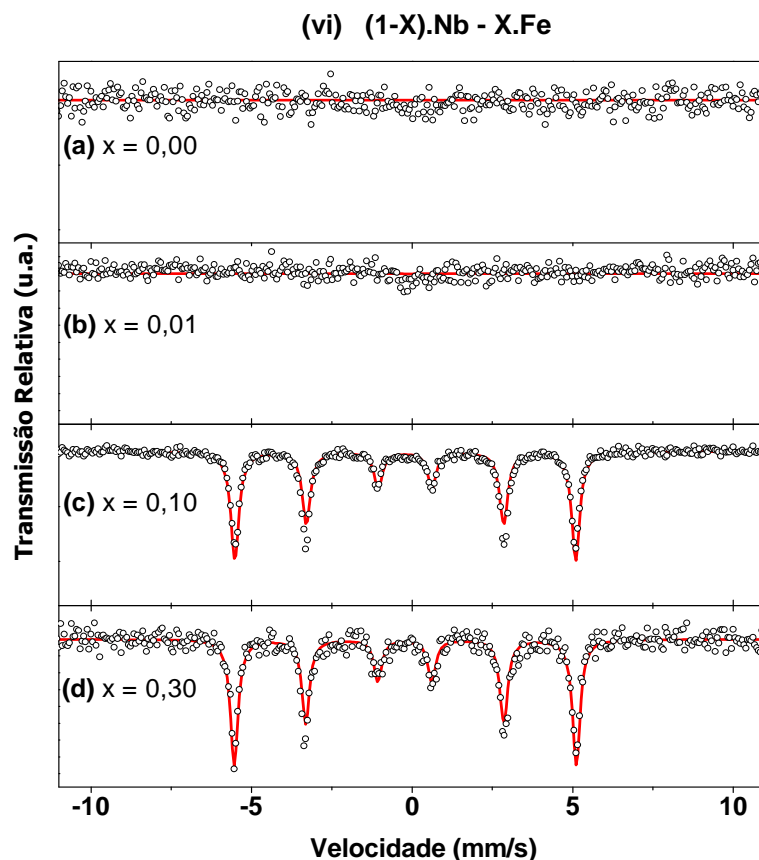


Figura 4.32 – continuação.



Os espectros Mössbauer (Figs. 4.32 (i)-(vi)) – ajustados satisfatoriamente com uma só componente (magnética) – confirmam, primeiramente, que não houve contaminação significativa do material moído pelo meio de moagem (i.e., vaso mais esferas de aço). Pode-se estimar que fique, ordinariamente, abaixo de 1%at.

Em segundo lugar, a julgar pelos valores do campo magnético hiperfino determinados para as amostras com $X = 0,10$ e $0,30$ (i.e., $B_{hf} = 330$ kOe; ver Tabela 4.12), a dissolução segundo metal no ferro é mínima pois, do contrário, haveria uma redução no campo magnético hiperfino.

Por fim, é preciso notar o reflexo da orientação preferencial do ferro durante a medida Mössbauer, certamente por conta do acomodamento das nanoplacas no porta-amostra. Como se percebe para todos pares M – Fe, este efeito – i.e., linhas 1 e 2 (ou 6 e 5) com

intensidades semelhantes – ocorre em algum grau. Essa é uma evidência de que a magnetização do ferro repousa preferencialmente no plano das nanoplacas. A tabela 4.12 reúne os parâmetros hiperfinos obtidos através do ajustes dos espectros Mössbauer.

Tabela 4.12 – Parâmetros hiperfinos das amostras (1-X).M – X.Fe como-móidas.

Amostra CM	B_{hf} (T)	IS (mm/s)	QS (mm/s)	Γ (mm/s)
0,90Al-0,10Fe	33,0	0,01	0,00	0,30
0,70Al-0,30Fe	33,0	0,00	0,00	0,34
0,90Cr-0,10Fe	33,0	0,00	0,02	0,34
0,70Cr-0,30Fe	33,1	0,01	0,01	0,40
0,00M-1,00Fe	33,0	-0,01	0,00	0,34
0,90Nb-0,10Fe	32,9	0,01	0,00	0,34
0,70Nb-0,30Fe	33,0	0,01	0,00	0,31
0,90Ti-0,10Fe	32,9	0,00	0,01	0,30
0,70Ti-0,30Fe	33,2	0,01	0,00	0,39
0,90Cu-0,10Fe	33,0	0,00	0,00	0,32
0,70Cu-0,30Fe	33,0	0,00	0,00	0,34
0,90Zn-0,10Fe	33,0	0,01	0,00	0,35
0,70Zn-0,30Fe	32,9	-0,01	0,00	0,43

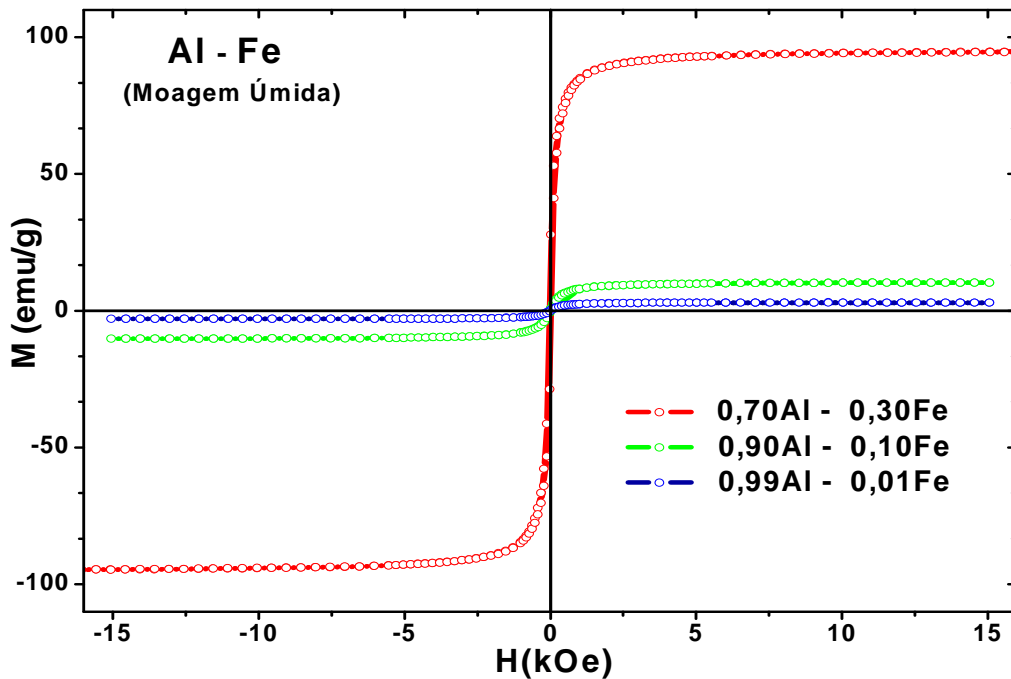


Figura 4.33 – Magnetização em função do campo aplicado, para as amostras(1-X).Al – X.Fe como-móidas.

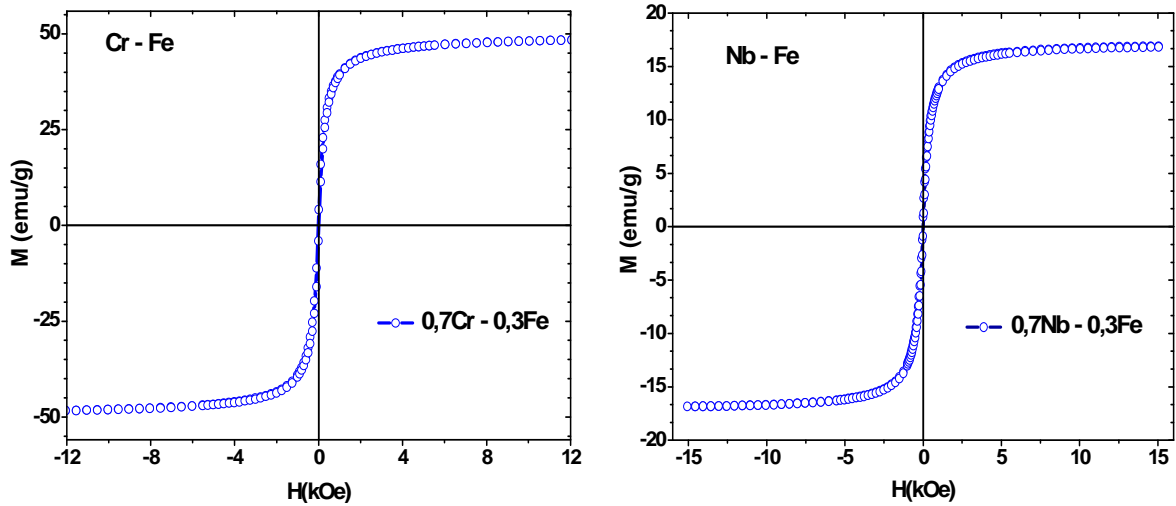


Figura 4.34 – Magnetização em função do campo aplicado, para as amostras 0,7Cr – 0,3Fe e 0,7Nb – 0,3Fe como-móidas.

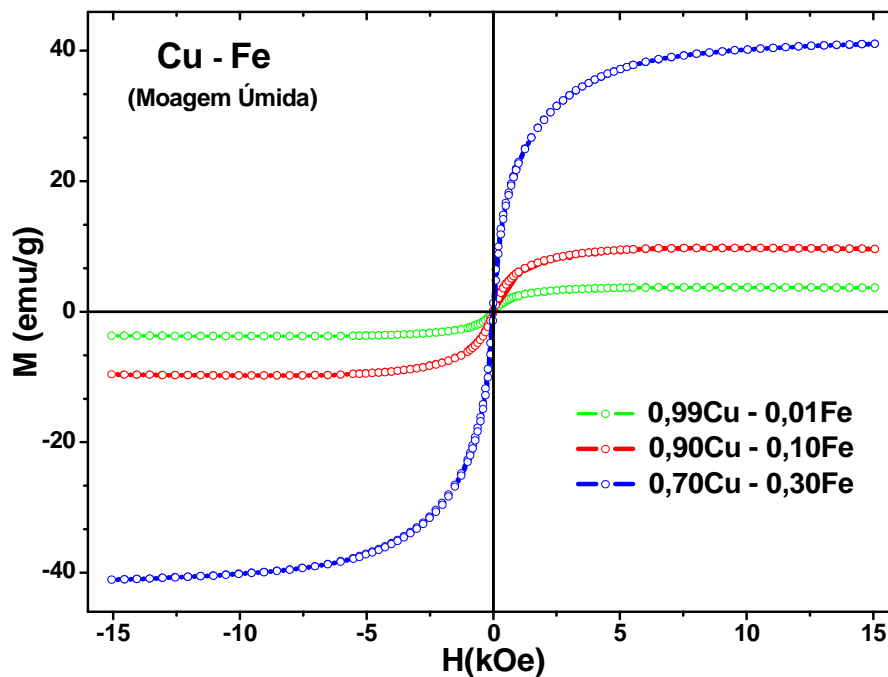


Figura 4.35 – Magnetização em função do campo aplicado, para as amostras (1-X).Cu – X.Fe como-móidas.

Pela forma das curvas de magnetização, percebe-se que o caráter ferromagnético macio do ferro foi preservado nas combinações com os outros metais. Por outro lado, uma inspeção da Tabela 4.13 – que apresenta os parâmetros das curvas de magnetização – permite reconhecer que a magnetização de “saturação” cresce monotonicamente com o teor de ferro presente na combinação.

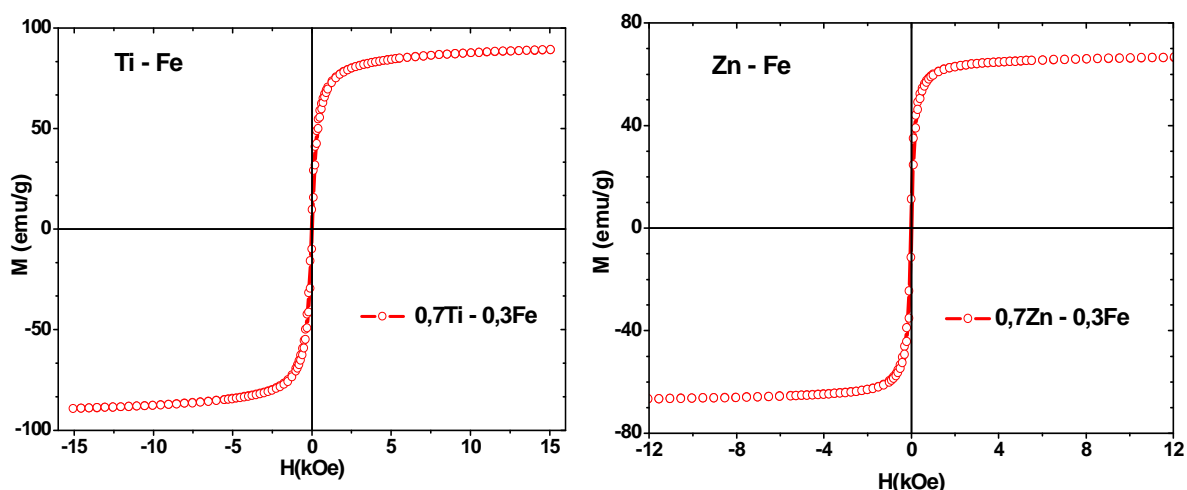


Figura 4.36 – Magnetização em função do campo aplicado, para as amostras 0,7Ti – 0,3Fe e 0,7Zn – 0,3Fe como-móidas.

E ainda, por ser uma fração mássica (do momento magnético do ferro), acaba por correlacionar com a massa atômica dos metais que acompanham o ferro. De qualquer forma, é surpreendente que, por grama de material, a amostra 0,70Al – 0,30Fe tenha momento magnético de saturação próximo ao do próprio ferro precursor (ver Tabela 4.10).

Tabela 4.13 – Parâmetros de magnetização para amostras (1-X).M - XFe.

Amostra	*M (emu/g)	M _R (emu/g)	H _c (Oe)
0,99Al-0,01Fe	2,96	0,17	28
0,90Al-0,10Fe	10,15	0,59	26
0,70Al-0,30Fe	94,61	17,81	38
0,70Cr-0,30Fe	48,65	3,71	25
0,99Cu-0,01Fe	3,67	0,09	19
0,90Cu-0,10Fe	9,61	0,19	18
0,70Cu-0,30Fe	41,07	1,17	31
0,70Nb-0,30Fe	16,94	0,79	20
0,70Ti-0,30Fe	89,46	9,10	39
0,70Zn-0,30Fe	67,19	11,11	32

* Em 14 kOe

Resumindo: Do conjunto de resultados acima, conclui-se que é possível a fabricação de “compósitos bimetálicos” do tipo M – Fe, a partir de um único processo de moagem úmida de alta energia, pois os “agentes controladores de processo” evitam a formação de ligas binárias por mecanossíntese. Do ponto de vista metalúrgico, este é um importante resultado, devido à simplicidade do mesmo e ao fato de que os compósitos resultantes podem reunir propriedades desejáveis de M com as excelentes propriedades magnéticas do ferro.

• • •

Com o estímulo dos resultados anteriores, foram ainda preparados e caracterizados alguns compósitos cuja composição nominal corresponde a de certas ligas comerciais importantes, inclusive uma contendo mais de dois metais (i.e., Mumetal).

Adiante são mostrados os resultados obtidos com essas outras combinações (como-móidas), que foram preparadas objetivando – como continuidade deste trabalho – a síntese das ligas por reação de estado sólido em amostras prensadas. Estes resultados não são, efetivamente, discutidos, mas servem para mostrar, preliminarmente, como este trabalho está sendo correntemente desenvolvido.

LIGAS MAGNÉTICAS ESPECIAIS

ALPERM \Rightarrow 0,84Fe-0,16Al

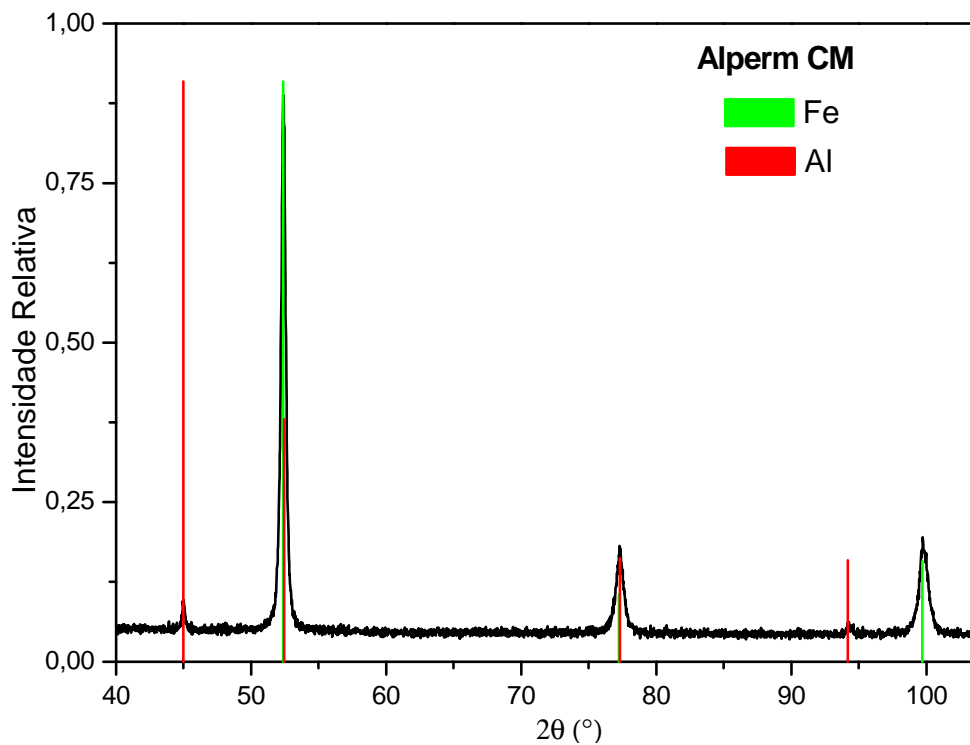


Figura 4.37 – Difratoograma de raios X da amostra “Alperm” como-moída.

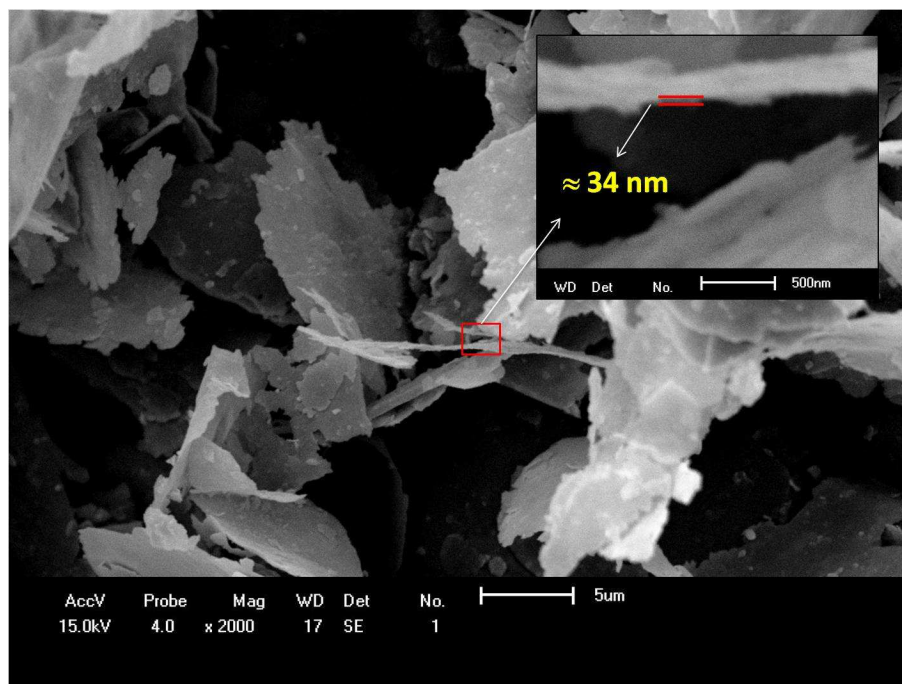


Figura 4.38 – Microestrutura da amostra “Alperm” como-moída.

PERMALLOY \Rightarrow 0,80Ni - 0,20Fe

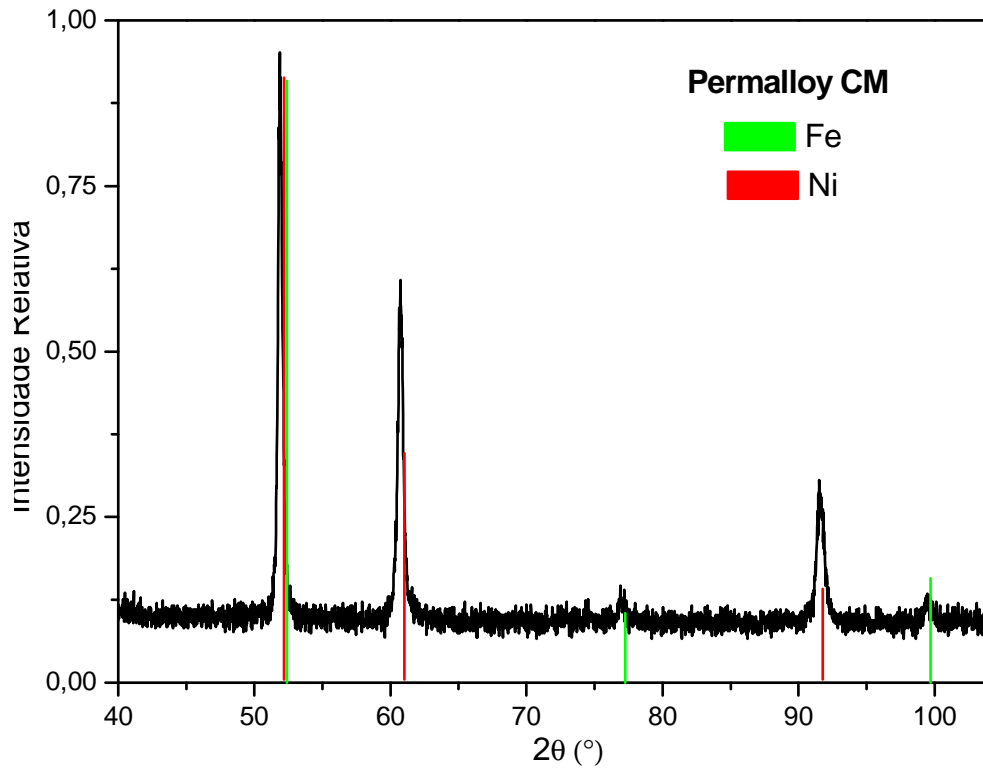


Figura 4.39 – Difratoograma de raios X da amostra “Permalloy” como-moída.

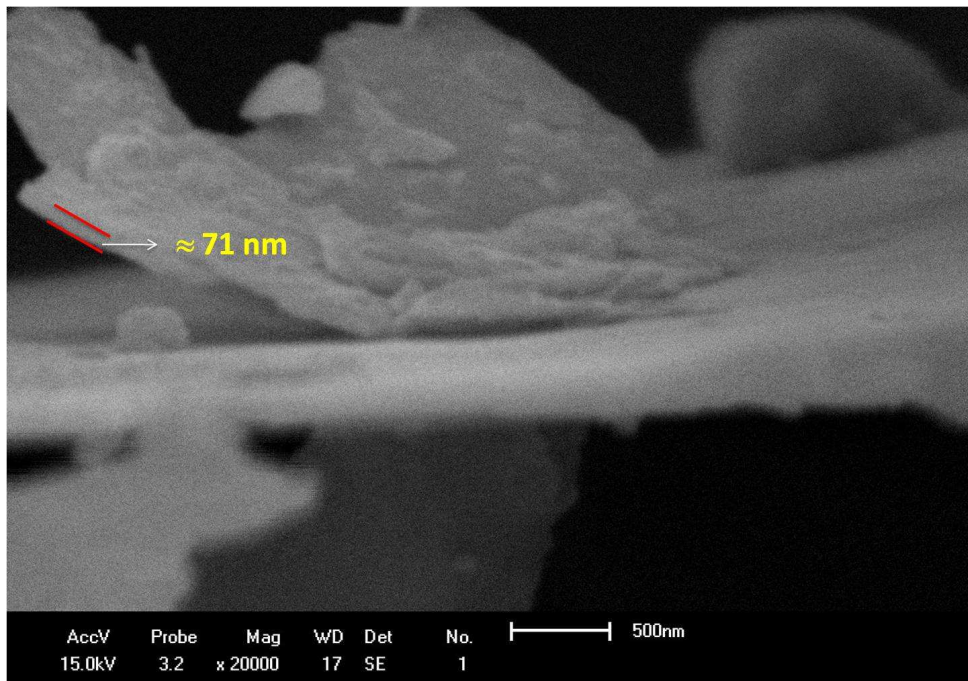


Figura 4.40 – Microestrutura da amostra “Permalloy” como-moída.

MUMETAL \Rightarrow 0,76Ni - 0,17Fe - 0,05Cu - 0,02Cr

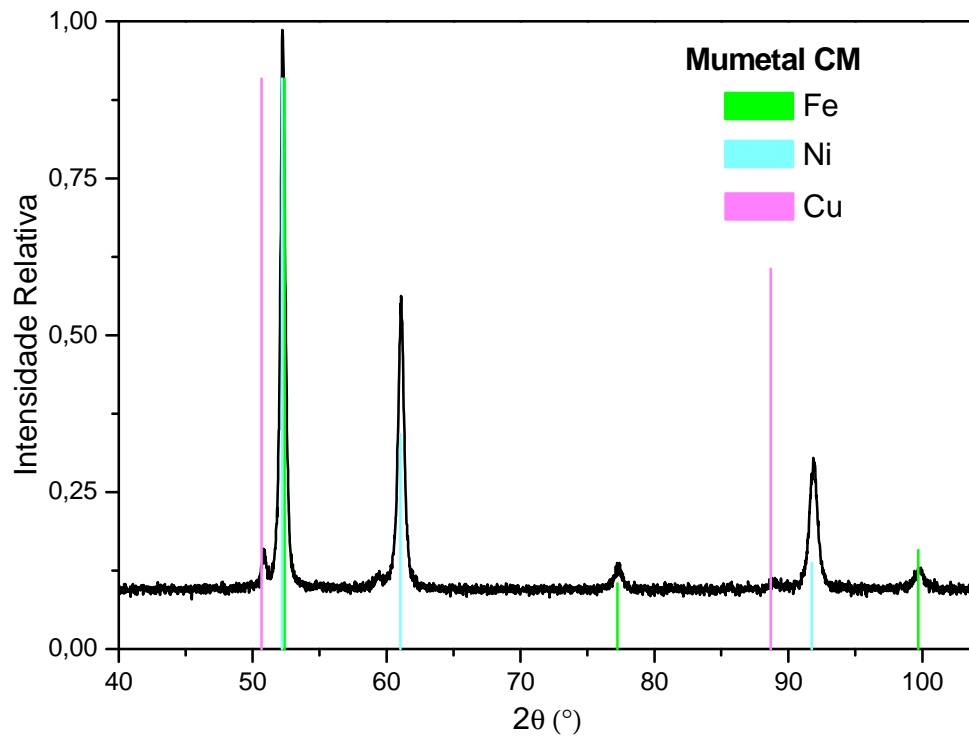


Figura 4.41 – Difratoograma de raios X da amostra “Mumetal” como-móida.

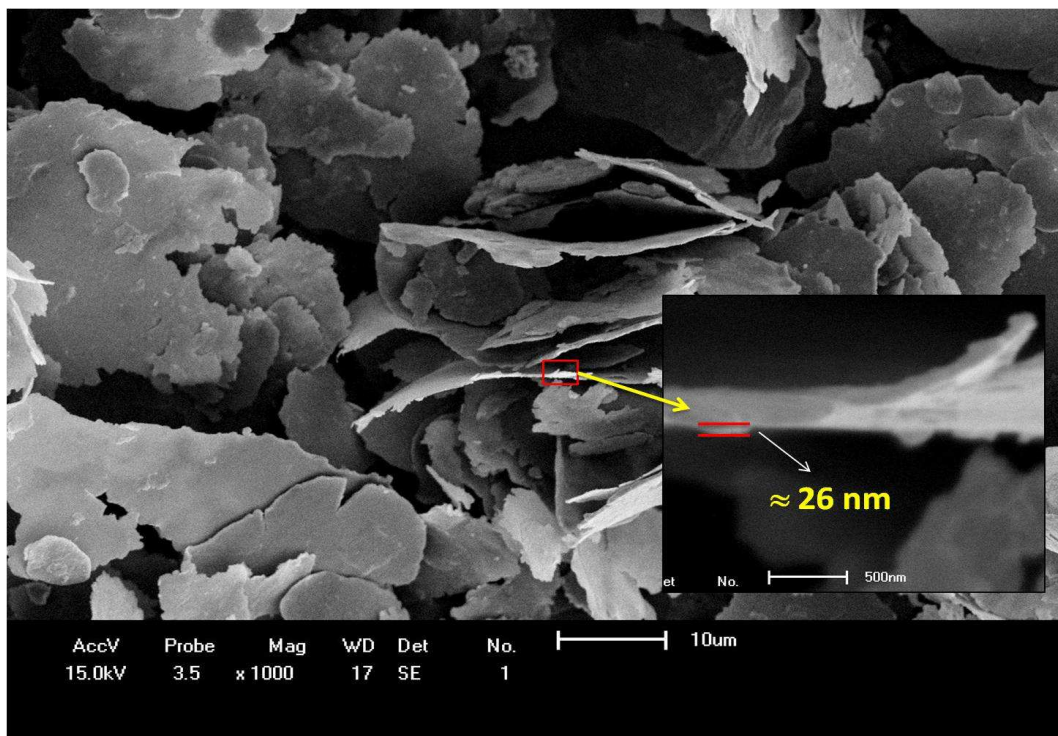


Figura 4.42 – Microestrutura da amostra “Mumetal” como-móida.

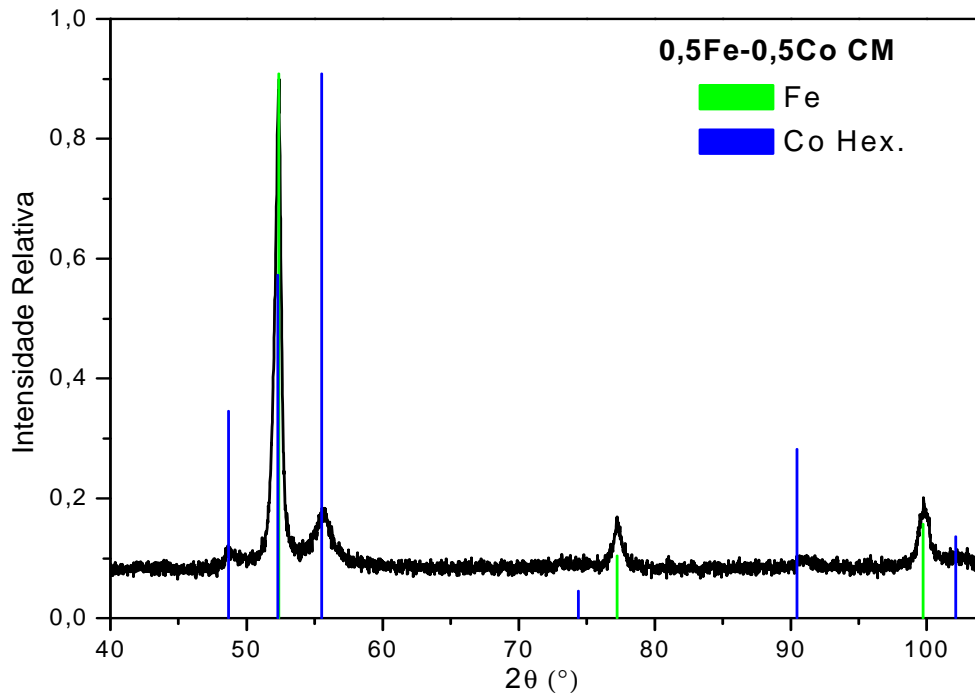


Figura 4.43 – Difratoograma de raios X da amostra “5FeCo” como-moída.

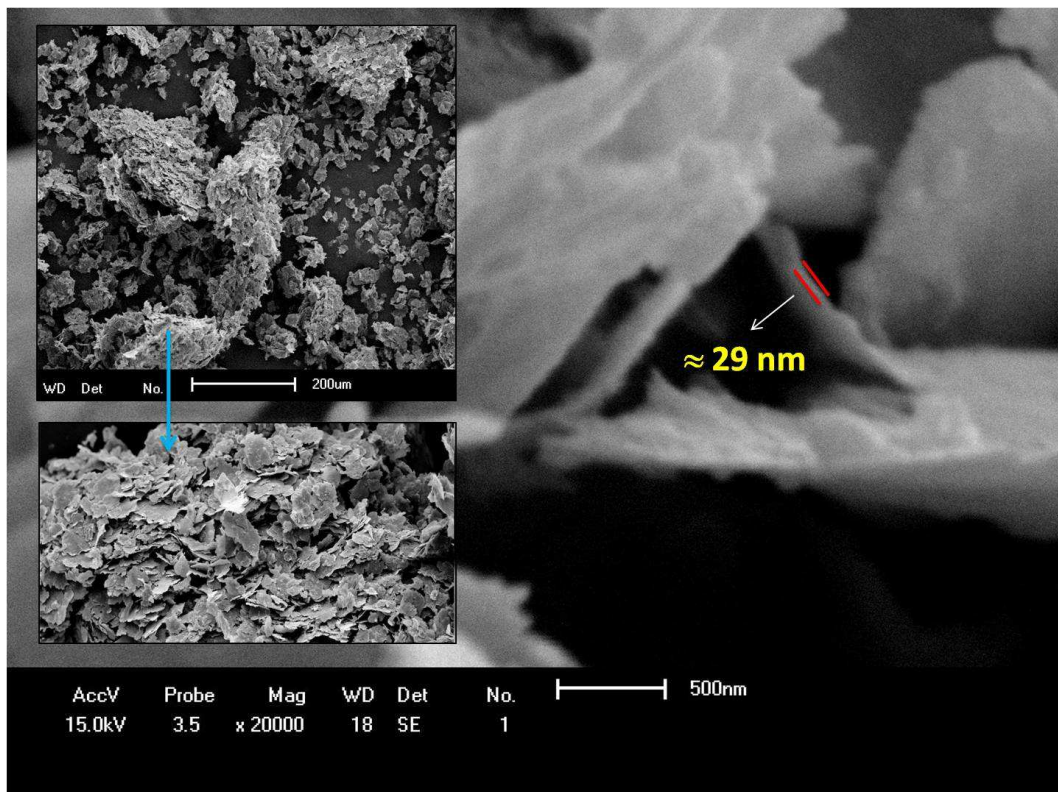


Figura 4.44 – Microestrutura da amostra “5FeCo” como-moída.

4.2.3 Nanoplacas Recobertas

Antes do recobrimento efetivo das nanochapas, objetivando aferir a eficiência do processo de recobrimento proposto (i.e., com acetatos dissolvidos em água, liofilização e posterior tratamento térmico), foi feito um teste com o acetato de cobre, recobrimo micro chapas de ferro (espessura $\approx 1 \mu\text{m}$) obtidas por moagem rápida (1 h). Um tratamento térmico subsequente foi feito a 500°C , por 12h em atmosfera de hidrogênio.

A microestrutura resultante é mostrada na Figura 4.42. Nota-se que o recobrimento foi efetivo, com formação de cristais de cobre aderidos na superfície das chapas de ferro, em espessuras quase do mesmo tamanho (i.e., $\approx 1,5 \mu\text{m}$) para os dois materiais de partida.

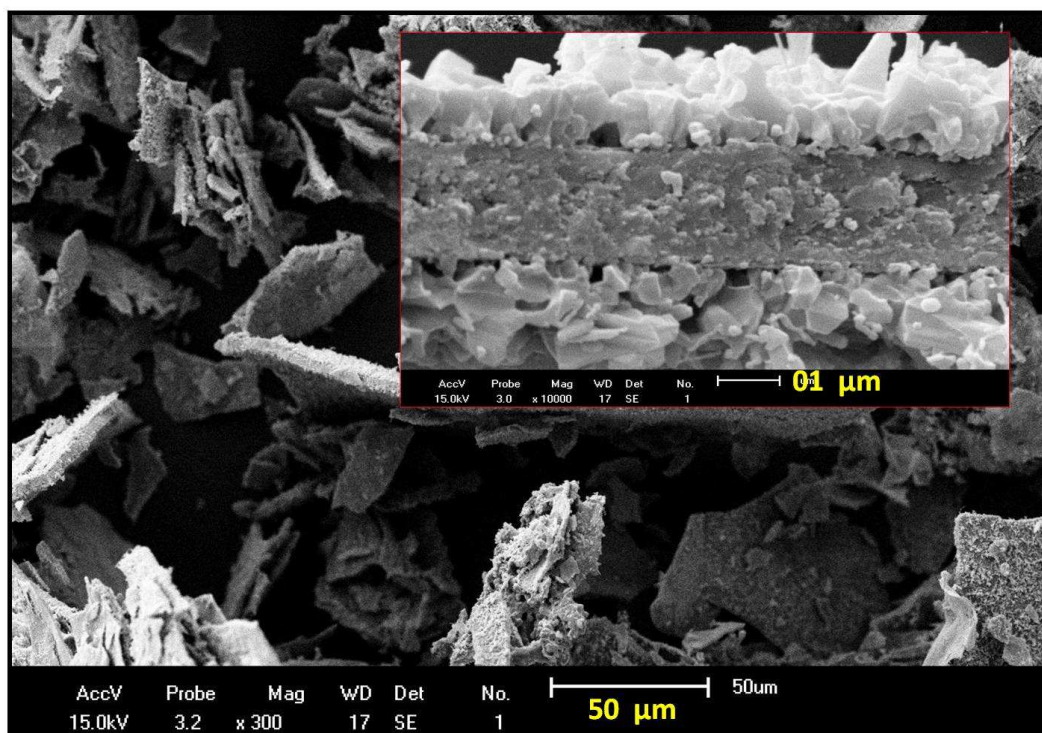


Figura 4.42 – Microestrutura resultante das nanochapas de ferro recobertas com acCu e tratada a 500°C por 12 horas em H_2 .

Só depois deste resultado, considerado positivo, escolheram-se três situações no sentido de testar, baseados nos resultados do capítulo 4.1, diferentes possibilidades de recobrimento das nanochapas de ferro por outros metais e óxidos, que são:

- 1- Sistema metal-metal, com elementos miscíveis ou reativos entre si (i.é., Fe-Co);
- 2- Sistema metal-metal, com elementos imiscíveis (i.é., Fe-Cu);
- 3- Sistema metal-óxido (i.é., Fe-ZnO).

Todos estes sistemas também foram tratados na temperatura de 500°C, por 12 horas em atmosfera de hidrogênio, visando obter as fases metálicas (i.e., Co e Cu) e a fase óxida (i.e., ZnO), recobrando as nanoestruturas de ferro moído.

Os resultados obtidos (i.e., difratograma e micrografia) são apresentados a seguir.

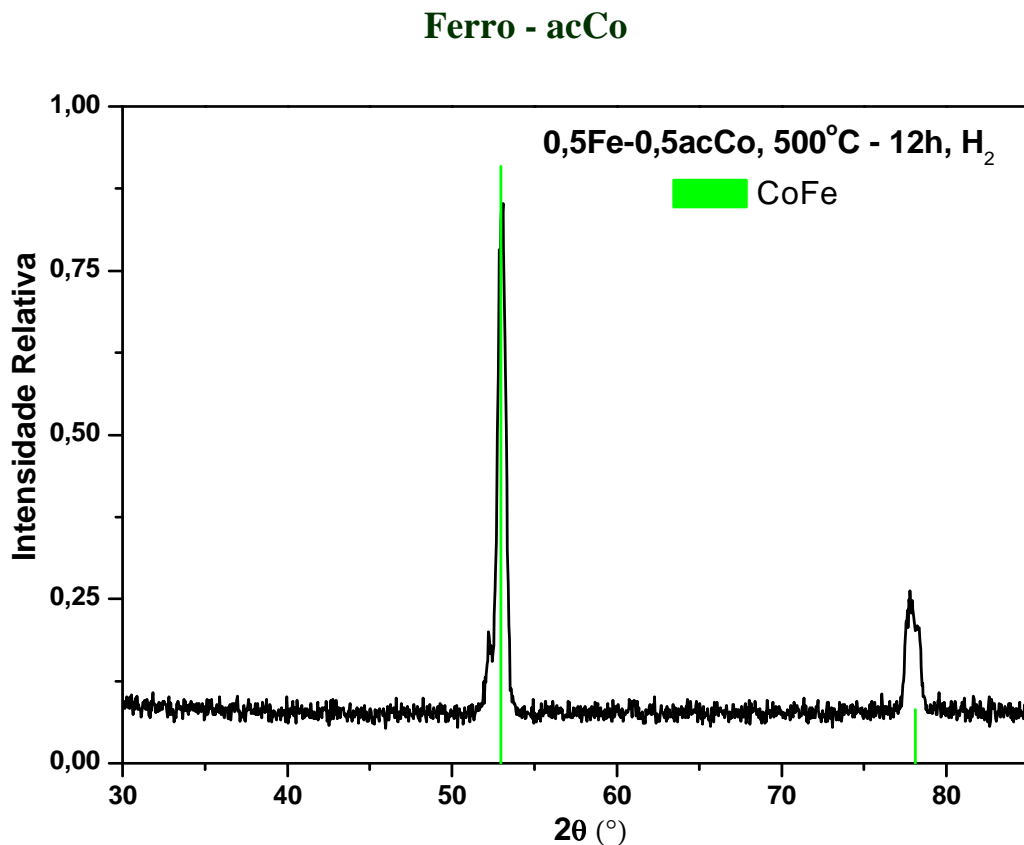


Figura 4.43 – Difratoograma de raios X das nanochapas de ferro recobertas com acCo e tratadas a 500°C, por 12 horas em atmosfera de hidrogênio.

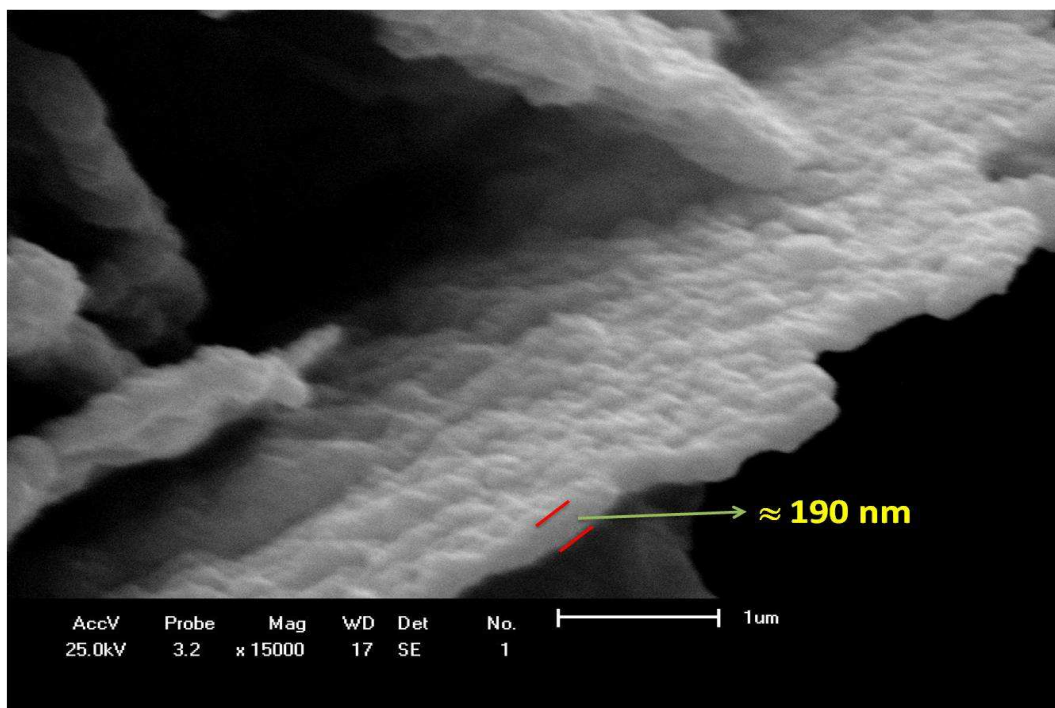


Figura 4.44 – Microestrutura resultante das nanochapas de ferro recobertas com acCo e tratadas a 500°C, por 12 horas, em atmosfera de hidrogênio.

Para o sistema Fe-acCo, o difratograma de raios X (fig. 4.43) indica que ocorreu a reação de estado sólido entre os dois metais, para formação da fase α_2 do sistema Fe-Co [4]. Notam-se picos relativamente alargados, que possivelmente indicam uma cristalização imperfeita. Nesse caso é provável que, em se adotando um tempo maior ou uma temperatura mais elevada nos tratamentos térmicos, consiga-se uma solução sólida com melhor cristalinidade.

A respectiva micrografia, apresentada na figura 4.44, revela que a forma original de chapas foi conservada, mas agora com uma superfície mais rugosa. Além disto, a nanochapa resultante é mais espessa que a original de ferro, por ter agregado 100%at. de cobalto em sua composição.

Ferro - acCu

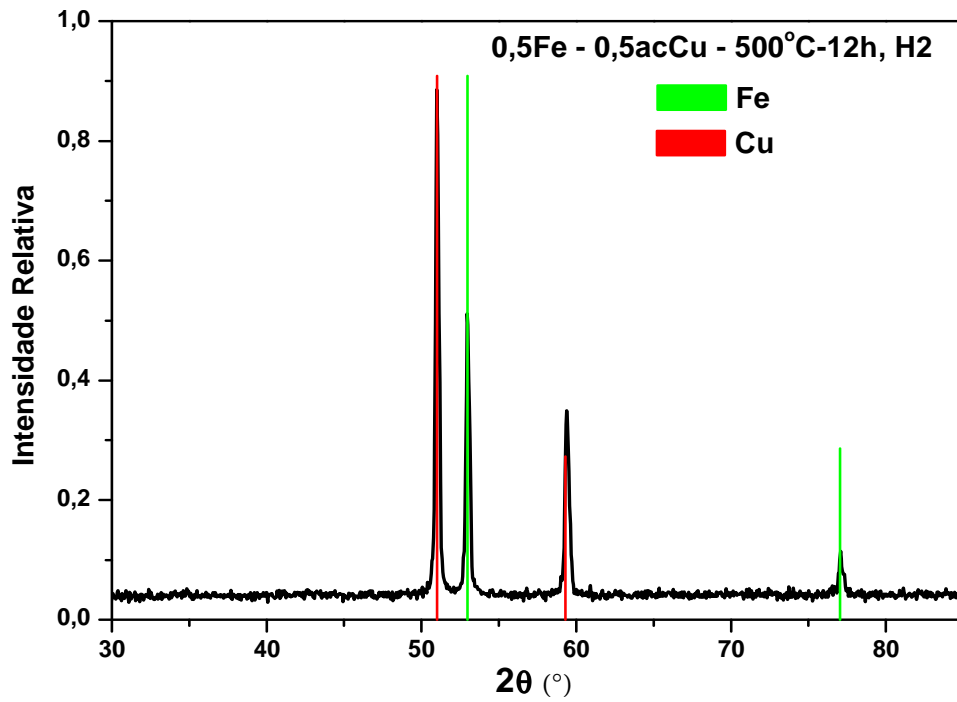


Figura 4.45 – Difratoograma de raios X das nanochapas de ferro, recobertas com acCu e tratadas a 500°C, por 12 horas em atmosfera de hidrogênio.

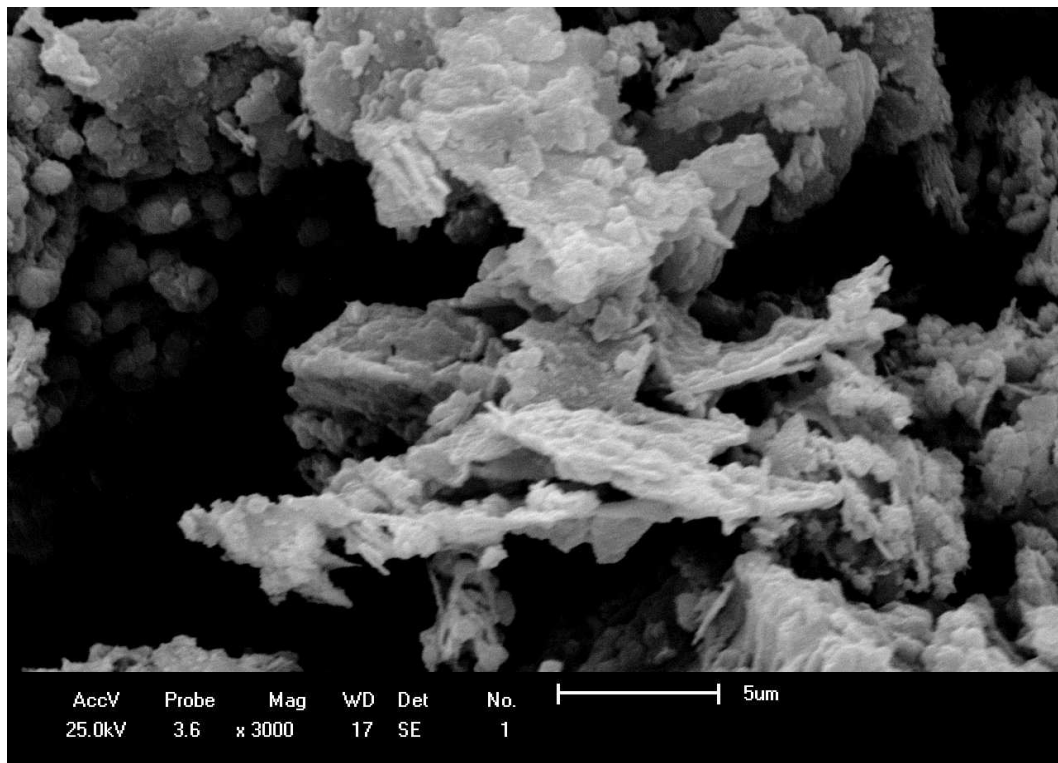


Figura 4.46 – Microestrutura resultante das nanochapas de ferro recobertas com acCu e tratadas a 500°C, por 12 horas em atmosfera de hidrogênio.

O difratograma de raios X do sistema Fe-acCu processado (fig. 4.45) revela a presença das fases ferro e cobre metálicos, o que era esperado de acordo com a seção 4.1. Os picos estreitos indicam que as condições de tratamento térmico aplicadas levam a estruturas bem cristalizadas.

A micrografia correspondente mostra uma morfologia mais irregular (fig. 4.46), se comparado com o sistema anterior (i.e., o Fe-acCo). Nota-se o crescimento de pequenas formas arredondadas, possivelmente cobre decomposto a partir do acetato. Apesar dessas “irregularidades”, pode-se dizer que o recobrimento funcionou, produzindo camadas de cobre suportadas por nanoestruturas de ferro.

Ferro - acZn

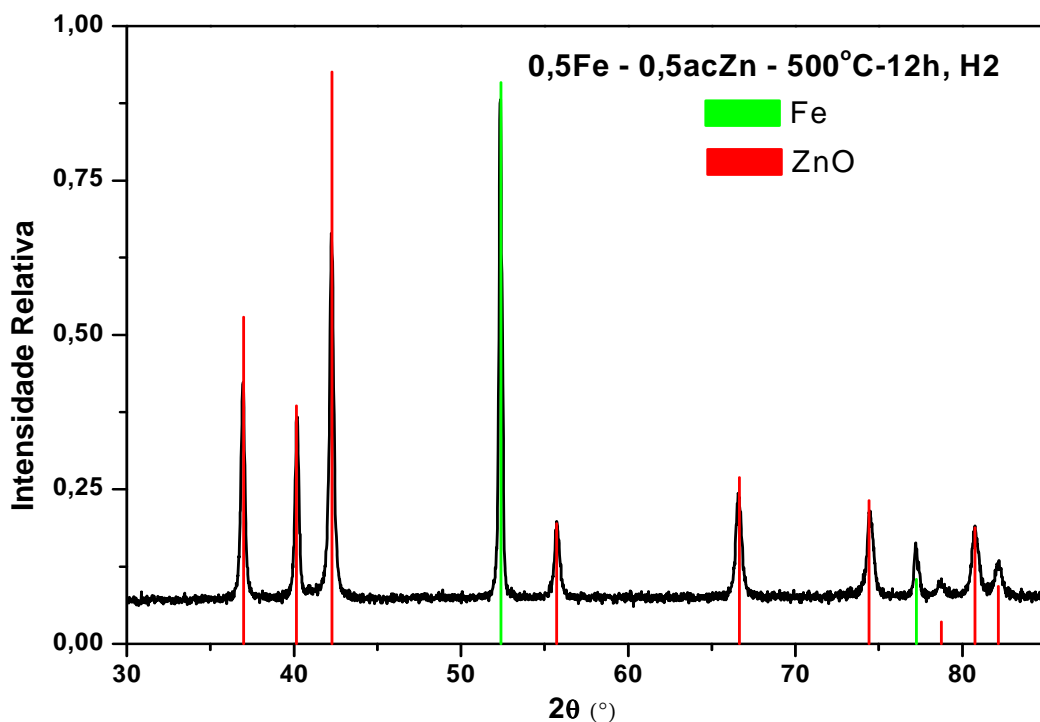


Figura 4.47 – Difratograma de raios X de nanochapas de ferro, recobertas com acZn e tratadas a 500°C, por 12 horas em atmosfera de hidrogênio.

Observando-se o difratograma obtido para a amostra Fe-acZn (fig. 4.47), verifica-se que as fases resultantes foram o α -Fe e o ZnO, obtidas em conformidade com o previsto pelo estudo anterior sobre acetatos. Os picos, aqui também relativamente estreitos, indicam fases bem cristalizadas.

As micrografias (fig. 4.48) revelam uma estrutura mais homogênea, com conservação da morfologia folicular de nanochapas. Observa-se, também, o aparecimento de estruturas tridimensionais regulares, ao lado das nanochapas de ferro, provavelmente monocristais de ZnO (ver seta na fig. 4.48).

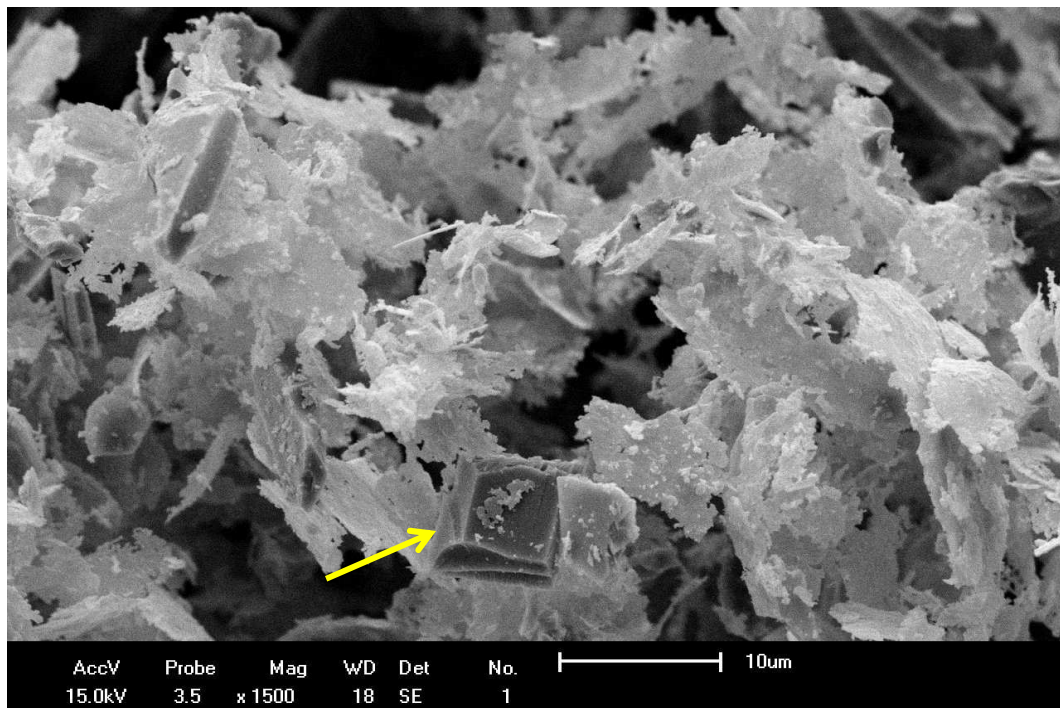


Figura 4.48 – Microestrutura resultante das nanochapas de ferro recobertas com acZn e tratadas a 500°C, por 12 horas em atmosfera de hidrogênio.

...

Resumindo: os resultados anteriores revelam que é factível o recobrimento de nanochapas de ferro, com óxidos e metais não-reativos ao ferro, conservando a morfologia original das nanoestruturas; é igualmente possível, numa rota de síntese idêntica, produzir uma reação de estado sólido entre o ferro e outro metal com o qual esse forme fase intermetálica, também retendo a estrutura 2D inicial.

Referências

- [1] Sadoc J. F., Mosseri R., *Geometrical Frustration*, Cambridge University Press (2007).
- [2] Cullity B. D., *Introduction to Magnetic Materials*, Addison-Wesley Publishing Company (1972).
- [3] Frauenfelder H., *The Mössbauer Effect: Collection of Reprints*, W. W. A. Benjamin Inc. (1962).
- [4] Moffatt W. G., *The Handbook of Binary Phase Diagrams*, Genium Publishing Corp. (1976).

CAPÍTULO 5 – Conclusões

- 1. É possível produzir, por moagem úmida de alta energia, nanochapas metálicas com alta razão de aspecto. Para um dado conjunto de condições de moagem, a regularidade, espessura e área das nanochapas dependem do metal processado;**
- 2. O processo é altamente promissor para produção de materiais magnéticos, pois devido à grande anisotropia de forma das nanoplacas, essas podem apresentar magnetização de saturação muito mais elevada do que o metal massivo precursor;**
- 3. Também é factível fabricar compósitos bi-metálicos do tipo M-Fe, na forma de nanochapas, a partir de um único processo de moagem úmida de alta energia; nanoplacas bimetálicas podem, plausivelmente, reunir propriedades desejáveis de M com as excelentes propriedades magnéticas do ferro ou de outro metal magnético;**
- 4. Nanochapas metálicas podem ser recobertas – via liofilização com acetatos, seguida de tratamento térmico em atmosfera redutora – com óxidos e metais não-reativos ou, ainda, com metais afins, para reagir no estado sólido, formando soluções sólidas ou compostos intermetálicos, preservando a morfologia 2D original.**

APÊNDICE A – Liofilização

A liofilização é um processo de retirada da água de produtos hidratados, como os vegetais, diminuindo-se a pressão (i.e., vácuo) e baixando a temperatura, e é baseado no fenômeno físico da **sublimação**. A vantagem deste tipo de procedimento está em que o processo de secagem ocorre sem a perda das propriedades da amostra que se deseja totalmente seca, sendo por isto um processo de desidratação especialmente utilizado para preservar as propriedades de produtos biológicos [1,2].

No caso de produtos não-biológicos, o processo é usado para desidratar ou concentrar reativos ou substâncias químicas sensíveis ao calor [2].

Na liofilização, a amostra que possui algum líquido congelado passa da fase sólida diretamente para o estado gasoso, sendo totalmente removida do material após o tempo necessário de processamento no liofilizador. Deve-se ter em conta que a condição para que a liofilização ocorra é que a zona da temperatura de sublimação esteja abaixo do chamado ponto triplo. No caso da água, a figura A-1 mostra as regiões onde as fases sólida, líquida e gasosa estão presentes, sendo que as três linhas se interceptam a uma temperatura de 0,0098°C e uma pressão de 4,58 mmHg (i.e., 639,95 Pa / 273,15 K), que é o chamado “**ponto triplo da água**”.

Nessas condições de baixa pressão e baixa temperatura do produto congelado, pode-se observar pela figura que se calor for fornecido ao material a água poderá passar diretamente do estado sólido para o de vapor, ocorrendo a sublimação e conseqüentemente a liofilização [3].

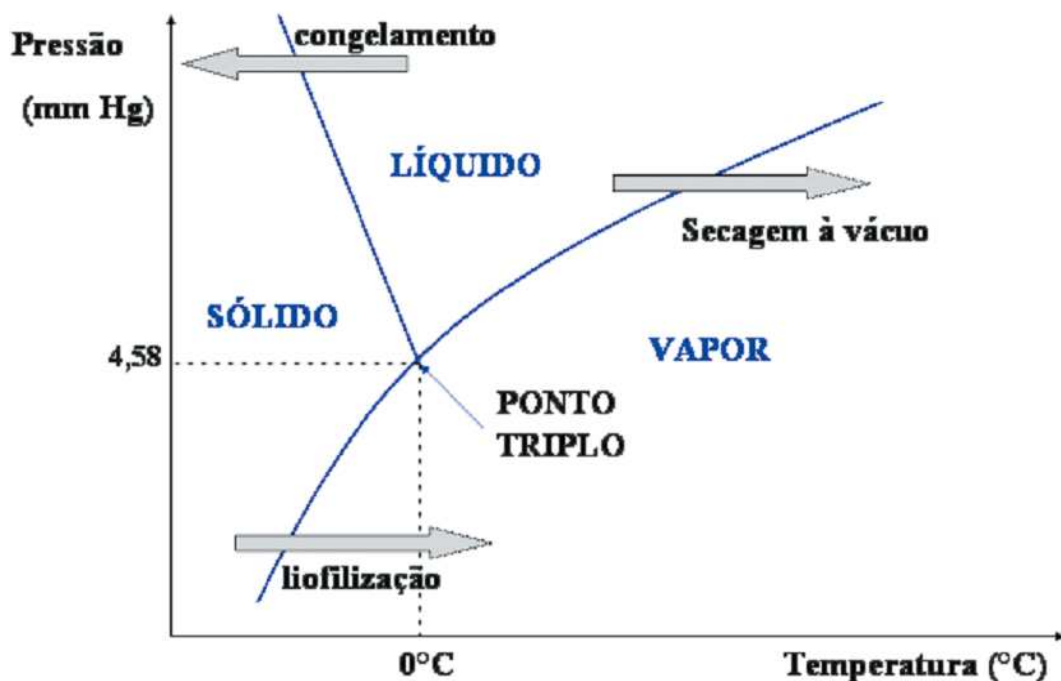


Figura A-1 – Diagrama de fases da água [2].

Existem equipamentos de liofilização de diversos modelos indicados para as mais diferentes condições. A Figura A-2 mostra um esquema geral de um liofilizador industrial. Dentre os componentes essenciais do liofilizador encontram-se a chamada câmara de vácuo ou de secagem, um condensador e uma bomba de vácuo.

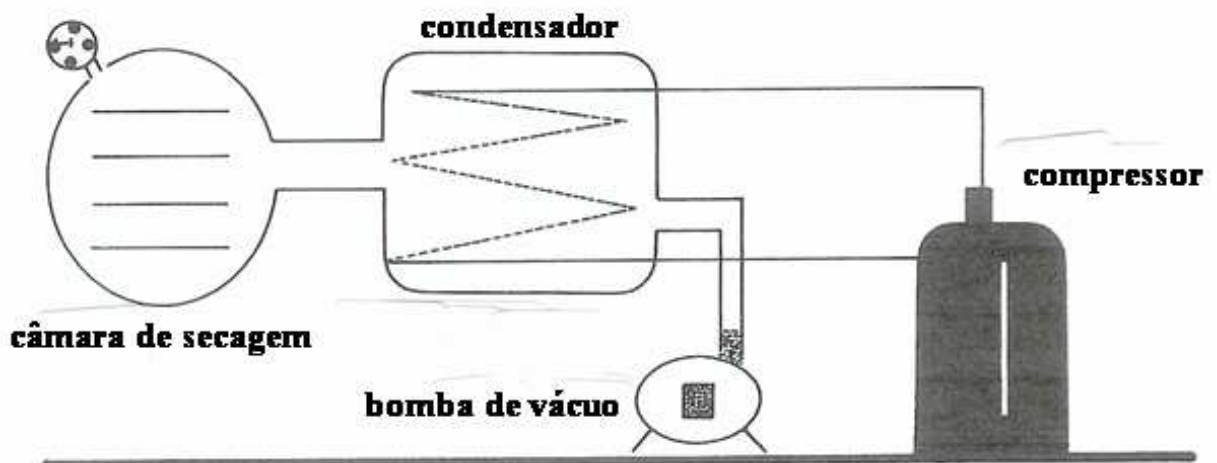


Figura A-2 – Esquema geral de um liofilizador [2].

Como mostra a figura, a câmara de secagem é diretamente ligada ao condensador – que por sua vez se liga à bomba de vácuo – e deve suportar pressões negativas inerentes ao processo, além de poder ser fechada hermeticamente. Além disso, a temperatura da superfície do condensador deve estar mais fria do que a temperatura da superfície do material que está sendo secado, ou o vapor não migrará ao coletor. Obviamente, quanto maior for a diferença de temperatura entre o material a ser liofilizado e o condensador, maior será a taxa com que ocorrerá o processo de secagem. Geralmente essa temperatura fica abaixo de $-50\text{ }^{\circ}\text{C}$ nos liofilizadores comerciais [2].

O processo convencional de liofilização [2,3] pode ser utilizado em **acetatos** e **sulfatos** por estes serem totalmente solúveis em água. Neste caso, os sais de partida – preferencialmente de alta pureza – são inicialmente dissolvidos em um solvente adequado, puros ou reunidos com outros materiais, como no caso em que se deseja um recobrimento de partículas por sais previamente escolhidos. Na sequência, deve-se proceder à homogeneização da mistura por enérgico movimento e, o mais rapidamente possível – objetivando evitar que ocorra a precipitação/separação dos componentes – rapidamente congelada. Este rápido congelamento geralmente é conseguido por imersão em hidrogênio líquido do recipiente que contém a mistura, sempre mantendo uma enérgica movimentação até que todo o material esteja congelado.

A seguir, o material congelado pode ser submetido ao processo de sublimação por vácuo (liofilização), donde se obtêm, dessa maneira, pós quimicamente homogêneos, livres de contaminação por impurezas e com alta reatividade. Se for realizada, na sequência, um tratamento térmico deste material liofilizado – após a decomposição térmica, com ou sem reações em estado sólido – é produzido uma mistura muito uniforme de óxidos de metais em escala atômica.

Por essas características, a síntese de materiais com microestrutura fina e ultrafina através do processo de liofilização de sais – como acetatos e sulfatos – tem sido algumas vezes utilizada como, p. ex., na produção de catalisadores em pó [4] e na síntese de diversos tipos de ferritas [5].

Referências

- [1] Mellor J. D., *Fundamentals of freeze-drying*, Academic Press (1978).
- [2] Ayrosa A. M. I. B., *Liofilização: Ciência ou Arte?* Disponível em: www.faap.br/revista_faap/engenharia/ped/44_parte02.pdf. Acessado em 12 de junho (2010).
- [3] Jennings A., *Lyophilization – Introduction and Basic Principles*, Informa Healthcare (1999), p. 664.
- [4] Johnson Jr. D. W., Gallagher P. K. Schnettler F. J., Vogel E. M., *Ceram. Bull.* **56** (1974), p. 785.
- [5] Tachiwaki T., Suzuki M., Okajima H., Koizumi S., Ito T., Hiraki. A., *Appl. Surf. Sci.* **70/71** (1993), p. 751.