

UNIVERSIDADE FEDERAL DO ESPÍRITO SANTO  
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA

MIGUEL ÂNGELO SCHETTINO JUNIOR

OBTENÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE  
NANOPARTÍCULAS MAGNÉTICAS INSERIDAS EM  
MATERIAIS CARBONOSOS POROSOS A PARTIR DA  
DECOMPOSIÇÃO DO PENTACARBONIL FERRO

VITÓRIA  
2009

MIGUEL ANGELO SCHETTINO JUNIOR

OBTENÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE NANOPARTÍCULAS  
MAGNÉTICAS INSERIDAS EM MATERIAIS CARBONOSOS  
POROSOS A PARTIR DA DECOMPOSIÇÃO DO  
PENTACARBONIL FERRO

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Física do Centro de Ciências Exatas da Universidade Federal do Espírito Santo, como requisito parcial para obtenção do Grau de Doutor em Física, na área de concentração de Física da Matéria Condensada.

Orientador: Prof. Dr. Jair Carlos Checon de Freitas.

Co-orientador: Prof. Dr. Evaristo Nunes Filho.

VITÓRIA  
2009

MIGUEL ANGELO SCHETTINO JUNIOR

**OBTENÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE NANOPARTÍCULAS  
MAGNÉTICAS INSERIDAS EM MATERIAIS CARBONOSOS  
POROSOS A PARTIR DA DECOMPOSIÇÃO DO  
PENTACARBONIL FERRO**

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Física do Centro de Ciências Exatas da Universidade Federal do Espírito Santo, como requisito parcial para obtenção do Grau de Doutor em Física, na área de concentração de Física da Matéria Condensada.

Aprovada em 25 de Setembro de 2009

**COMISSÃO EXAMINADORA**

---

Prof. Dr. Jair C. C. Freitas  
Universidade Federal do Espírito Santo  
Orientador

---

Prof. Dr. Evaristo Nunes  
Universidade Federal do Espírito Santo  
Co-orientador

---

Prof. Dr. Armando Takeuchi  
Universidade do Espírito Santo

---

Prof. Dr. Antonio Alberto Ribeiro Fernandes  
Universidade Federal do Espírito Santo

Ao meu amor, hoje e sempre, Gislaine

# Agradecimentos

Ao Prof. Dr. Jair Carlos Checon de Freitas, pela orientação, pela paciência, por não ter desistido, pela amizade.

Ao Prof. Dr. Evaristo Nunes Filho, pela orientação, pelos ensinamentos, pela motivação, pelo companheirismo.

Ao Prof. Dr. Alfredo Gonçalves Cunha, sempre prestativo, caminhando junto em todos dos momentos.

Ao Prof. Dr. Francisco Guilherme Emmerich que, apesar dos afazeres administrativos, é o “esteio” do LMC.

Ao Prof. Dr. Milton Koiti Morigaki, sempre presente.

Ao Prof. Dr. Edson C. Passamani, pelas discussões.

Ao Prof. Dr. J. Pedro Nascente, da UFSCar, pela realização das medidas de XPS.

À CAPES, pelos 3 anos de bolsa, ao CNPq, à FAPES e a FINEP pelo apoio financeiro aos diversos laboratórios envolvidos nesta pesquisa.

Ao Laboratório Nacional de Luz Síncrotron.

À Arcellor Mittal Brasil, pelo fornecimento de nitrogênio líquido.

Aos meus amigos mais queridos do LEMAG, principalmente ao Paulo Moscon, sempre disponível.

Aos amigos que sempre nos querem bem: Denimar, companheiro bom que está em mais uma lista de agradecimentos; Hercilo, jovem exemplar e prestativo; Thiago, amigo sempre presente; à Gisele, grande amiga; e ao Cleiton, um parceirão no laboratório.

Aos queridos Alexandre Carvalho e Carlos Gilmar, meus amigos.

Aos meus pais, Miguel Angelo e Maria Sanchez, e a meus irmãos, Waneska e Maique, pela coragem.

Às minhas filhas, Caroline, Cintia e Mell, remanso de meu espírito.

À minha esposa, pela paciência e dedicação.

Agradeço especialmente aos meus amigos sempre presentes.

A Deus, pela vida.

“O dia mais belo: hoje  
A coisa mais fácil: errar  
O maior obstáculo: o medo  
O maior erro: o abandono  
A raiz de todos os males: o egoísmo  
A distração mais bela: o trabalho  
A pior derrota: o desânimo  
Os melhores professores: as crianças  
A primeira necessidade: comunicar-se  
O que traz felicidade: ser útil aos demais  
O pior defeito: o mau humor  
A pessoa mais perigosa: a mentirosa  
O pior sentimento: o rancor  
O presente mais belo: o perdão  
O mais imprescindível: o lar  
A rota mais rápida: o caminho certo  
A sensação mais agradável: a paz interior  
A maior proteção efetiva: o sorriso  
O maior remédio: o otimismo  
A maior satisfação: o dever cumprido  
A força mais potente do mundo: a fé  
As pessoas mais necessárias: os pais  
A mais bela de todas as coisas: O AMOR!”

Madre Tereza de Calcutá

# Publicações (período 2005-2009)

## Relacionadas ao conteúdo desta tese:

- “High-temperature XRD study of thermally induced structural and chemical changes in iron oxide nanoparticles embedded in porous carbons”, M. A. Schettino Jr., J. C. C. Freitas, M. K. Morigaki, E. Nunes, A. G. Cunha, E. C. Passamani and F. G. Emmerich, **Journal of Nanoparticle Research** (submetido).
- “An easy method for the production of Fe-O-C nanocomposites from the decomposition of  $\text{Fe}(\text{CO})_5$  on porous carbon”, Miguel A. Schettino Jr., Jair C. C. Freitas, Milton K. Morigaki, Evaristo Nunes, Alfredo G. Cunha, Edson C. Passamani, Francisco G. Emmerich, J. Pedro Nascente, **Chemistry of Materials** (a ser submetido).
- “In situ high-temperature XRD investigation of structural changes in nanostructured iron-carbon composites obtained by the decomposition of  $\text{Fe}(\text{CO})_5$  over porous carbons”, M. A. Schettino Jr., J. C. C. Freitas, M. K. Morigaki, E. Nunes, A. G. Cunha, E. C. Passamani and F. G. Emmerich, **Carbon’2009-Science and Technology of New Carbons**, Extend Abstracts ID number: 748, Topic T6, pp. 1-6, Biarritz, França, june de 2009.

## Outras:

- “NMR investigation on the occurrence of Na species in porous carbons prepared by NaOH activation”, Jair C. C. Freitas, Miguel A. Schettino Jr., Alfredo G. Cunha, Francisco G. Emmerich, Antonio C. Bloise, Eduardo R. de Azevedo, Tito J. Bonagamba, **Carbon**, Vol. 45, pp. 1097-1104 (2007).
- “A multiple-field  $^{23}\text{Na}$  NMR study of sodium species in porous carbons”, Jair C. C. Freitas, Miguel A. Schettino Jr., Alfredo G. Cunha, Francisco G. Emmerich, Alan Wong, Mark E. Smith, **Solid State Nuclear Magnetic Resonance**, Vol. 32, pp. 109-117 (2007).
- “Preparação e caracterização de carvão ativado quimicamente a partir da casca de arroz”, Miguel A. Schettino Jr., Jair C. C. Freitas, Alfredo G. Cunha e Francisco G. Emmerich, Ana B. Soares, Paulo R. N. Silva, **Química Nova**, Vol. 30, no 7, pp. 1663-1668 (2007).

# Resumo

Este trabalho é dedicado à síntese e caracterização de nanopartículas de óxidos de ferro dispersas na estrutura porosa de um carvão ativado, originando nanocompósitos com propriedades magnéticas. As amostras foram preparadas a partir da mistura do organometálico pentacarbonil ferro com o carvão ativado, em diferentes proporções e sob as atmosferas ambiente e de argônio. As técnicas experimentais utilizadas para a caracterização foram: espectroscopia Mössbauer, difração de raios-X — convencional e com luz síncrotron —, espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios-X, microscopia eletrônica de varredura, análise textural por adsorção de nitrogênio, medidas de propriedades magnéticas, análise elementar e termogravimetria. Os resultados mostraram que os teores de ferro nas amostras como preparadas atingiram valores de até 33 % em massa, aproximadamente. As nanopartículas foram identificadas como óxidos de ferro dispersos de forma homogênea no carvão ativado, com tamanho médio de cristalito na faixa 4-6 nm e apresentando comportamento superparamagnético em temperatura ambiente. As amostras preparadas sob atmosfera ambiente apresentaram predominantemente as fases hematita e magnetita e nas amostras preparadas sob atmosfera de argônio foi encontrada apenas a magnetita. A área superficial específica e o volume total de poros do carvão ativado foram reduzidos em torno de 40 e 50%, respectivamente, com a formação das nanopartículas. A execução de tratamentos térmicos em atmosfera inerte levou ao crescimento do tamanho médio de cristalito; para temperaturas a partir de 400 °C, aproximadamente, teve início o processo de redução do estado de oxidação do ferro, até temperaturas em torno de 700 °C. Nas amostras tratadas em 900 °C foi observada a predominância de ferro metálico, além da formação de carbeto de ferro. Na análise de difração de raios-X in situ durante o aquecimento das amostras, foi observada a formação da wustita como um composto intermediário antes da formação do ferro metálico. Os valores dos coeficientes de expansão térmica para os óxidos de ferro nanocristalinos foram consideravelmente maiores do que os esperados para as fases cristalinas massivas, um efeito associado à elevada fração de átomos de superfície nas nanopartículas. Os resultados deste trabalho mostraram que os métodos empregados de síntese e posterior tratamento térmico possibilitam a obtenção de nanopartículas magnéticas contendo ferro dispersas na matriz do carvão ativado; a natureza e o tamanho médio dessas partículas dependem das condições experimentais envolvidas, tais como atmosfera de síntese, temperatura e tempo de tratamento térmico.

Palavras-chave: Nanocompósitos, carvão ativado, pentacarbonil ferro, nanopartículas magnéticas.

# Abstract

This work is concerned with the synthesis and characterization of iron oxide nanoparticles embedded into an activated carbon, giving rise to nanocomposites with magnetic properties. The samples were prepared starting from the mixture of the organometallic compound iron pentacarbonyl and the activated carbon, with various reactant ratios, under argon or ambient atmosphere. The experimental techniques used for the characterization of the products were: Mössbauer spectroscopy, X-ray diffraction - with conventional or synchrotron radiation -, X-ray photoelectron spectroscopy, scanning electron microscopy, textural analysis using nitrogen adsorption, measurements of magnetic properties, elemental analysis and thermogravimetry. The results showed that the iron contents in the as prepared samples reached values up to ca. 32 wt.%. The nanoparticles were identified as iron oxides homogeneously dispersed into the activated carbon, with average crystallite sizes in the range 4-6 nm and exhibiting superparamagnetic behaviour at room temperature. The samples prepared under ambient atmosphere showed the predominance of hematite and magnetite, whereas only magnetite was detected in the samples prepared under argon atmosphere. The specific surface area and the total pore volume of the activated carbon showed a reduction of 40 and 50%, respectively, after the formation of the nanoparticles. Heat treatments carried out under inert atmosphere led to the growth of the iron oxide crystallites; the reduction of the iron oxidation state started at ca. 400°C, up to temperatures close to 700 °C. The samples heat treated at 900 °C exhibited the presence of metallic iron as the dominant phase, besides the formation of iron carbides. High-temperature X-ray diffraction experiments performed in situ during the heat treatments revealed the appearance of wüstite as an intermediate phase previous to the formation of metallic iron. The thermal expansion coefficients found for the nanocrystalline iron oxides were considerably higher than the values expected for the bulk phases, an effect associated with the large fraction of surface atoms in the nanoparticles. The results of this work showed that the followed methods of synthesis and subsequent heat treatments allow the achievement of magnetic iron-containing nanoparticles dispersed into the activated carbon matrix. The nature and the average size of these particles depend on the specific experimental conditions, such as the atmosphere of synthesis, the temperature and the time of heat treatment.

Key-words: Nanocomposites, activated carbon, iron pentacarbonyl, magnetic nanoparticles..

# Lista de Figuras

1.1	Representação da estrutura cristalina do $\alpha$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . . . . .	28
1.2	Difratogramas de raios-X do Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> amorfo e em nanopartículas cristalinas. . . . .	29
1.3	Estrutura espinélio do Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> . . . . .	31
1.4	Espectro Mössbauer do Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> . . . . .	33
1.5	Modelo de preenchimento dos poros no carvão ativado. . . . .	37
1.6	Representação da difração de raios-X por um cristal. . . . .	39
1.7	Representação do tamanho de cristalito na largura de linha de um difratograma de raios-X. . . . .	40
1.8	Representação de materiais para, ferro e ferrimagnéticos. . . . .	42
1.9	Representação dos domínios magnéticos. . . . .	43
1.10	Representação dos mínimos de energia de uma nanopartícula magnética . . . . .	44
1.11	Decaimento do <sup>57</sup> Co em <sup>57</sup> Fe. . . . .	49
1.12	Esquema do aparato experimental Mössbauer. . . . .	49
1.13	Representação esquemática do deslocamento isomérico. . . . .	51
1.14	Diagrama do desdobramento quadrupolar nuclear do <sup>57</sup> Fe. . . . .	52
1.15	Diagrama do desdobramento Zeeman do <sup>57</sup> Fe. . . . .	53
1.16	Espectros Mössbauer do $\alpha$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> em função do tamanho médio de partícula. . . . .	58
1.17	Espectros Mössbauer do Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> em função da temperatura. . . . .	59
1.18	Espectros Mössbauer de nanopartículas do $\alpha$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> com e sem cobertura. . . . .	60
2.1	Visão esquemática de estruturas de materiais carbonosos desordenados. . . . .	62
2.2	Montagem para a preparação das amostras em atmosfera de argônio. . . . .	65
2.3	Montagem para a secar sob vácuo as amostras preparadas em argônio. . . . .	66
2.4	Imagem do sistema para preparação das amostras em atmosfera de argônio. . . . .	67
2.5	Diagrama de blocos do DTP. . . . .	69
2.6	Esquema do forno utilizado no sistema DTP. . . . .	70
3.1	Difratogramas de raios-X das amostras AMB e ARG, como preparadas, e do CA. . . . .	78
3.2	Detalhe do difratograma de raios-X da amostra AMB4. . . . .	80

3.3	Difratograma de raios-X das cinzas da amostra ARG4. . . . .	80
3.4	Curvas de TG do CA e das amostras AMB4 e ARG4. . . . .	82
3.5	Variação dos teores de Fe e de O para cada razão $\text{Fe}(\text{CO})_5:\text{CA}$ . . . . .	84
3.6	Razão Fe/C e o Aproveitamento do Fe para cada razão $\text{Fe}(\text{CO})_5:\text{CA}$ . . .	86
3.7	Foto dos Schlenks e condensadores após a preparação das amostras ARG.	88
3.8	Isotermas de sorção do CA e das amostras AMB4 e ARG4. . . . .	89
3.9	Distribuição de tamanho de poros do CA e das amostras AMB4 e ARG4.	90
3.10	Percentual de ferro e do volume de poros ocupados das amostras AMB e ARG para cada razão $\text{Fe}(\text{CO})_5:\text{CA}$ . . . . .	91
3.11	Área superficial das amostras AMB e ARG para cada razão $\text{Fe}(\text{CO})_5:\text{CA}$ .	91
3.12	Espectros Mössbauer à $T=300\text{K}$ das amostras AMB e ARG. . . . .	93
3.13	Espectros Mössbauer, em baixas temperaturas, das amostras AMB4 e ARG4. . . . .	100
3.14	Fração das áreas relativas, superparamagnética e magneticamente bloqueada, das amostras AMB4 e ARG4. . . . .	101
3.15	Espectros de XPS do CA e da amostra AMB4. . . . .	102
3.16	Espectros XPS do pico a) C(1s) e b) O(1s) do CA. . . . .	104
3.17	Espectros XPS do pico a) C(1s) e b) O(1s) da amostra AMB4. . . . .	105
3.18	Espectros XPS do pico Fe(2p) da amostra AMB4. . . . .	105
3.19	Imagens de MEV do CA e das amostras AMB4 e ARG4. . . . .	107
3.20	Curvas de magnetização em função da temperatura. . . . .	108
3.21	Curvas de suscetibilidade magnética em função da temperatura. . . . .	111
3.22	Curvas de magnetização em função do campo magnético. . . . .	112
3.23	Coercividade e remanência em função da temperatura. . . . .	113
4.1	Curvas de TG e DTP do CA e das amostras AMB4 e ARG4. . . . .	117
4.2	Difratogramas de raios-X após tratamentos térmicos das amostras AMB4 e ARG4. . . . .	121
4.3	Difratogramas de raios-X da amostra AMB4-600. . . . .	124
4.4	Tamanho médio de cristalito. DRX convencional . . . . .	125
4.5	Espectros Mössbauer das amostras AMB4 e ARG4 após os tratamentos térmicos. . . . .	127
4.6	Imagens de MEV das amostras AMB4-900 e ARG4-900. . . . .	133
4.7	Difratogramas de raios-X síncrotron <i>in situ</i> durante os tratamentos térmicos das amostras AMB4 e ARG4: Método I. . . . .	137
4.8	Tamanho médio de cristalito. DRX síncrotron: Método I . . . . .	138
4.9	Difratogramas de raios-X síncrotron obtidos à temperatura de 900 e 25 °C das amostras AMB4-900 e ARG4-900 . . . . .	139

4.10 Difractogramas de raios-X síncrotron <i>in situ</i> durante os tratamentos térmicos das amostras AMB4 e ARG4: Método II. . . . .	141
4.11 Distâncias interplanares do $\alpha$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> e Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> em variadas temperaturas. .	143

# Lista de Tabelas

1.1	Nomenclatura dos óxidos e hidróxidos de ferro. . . . .	26
1.2	Propriedades físicas e magnéticas dos óxidos de ferro. . . . .	27
1.3	Área superficial do $\alpha$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . . . . .	30
1.4	Parâmetros Mössbauer de alguns compostos de referência. . . . .	54
3.1	Análise elementar do carvão ativado e das amostras AMB e ARG. . . . .	82
3.2	Parâmetros obtidos da análise das propriedades texturais do CA e das amostras AMB e ARG. . . . .	90
3.3	Parâmetros obtidos dos ajustes dos espectros Mössbauer registrados à temperatura ambiente das amostras AMB e ARG. . . . .	92
3.4	Parâmetros obtidos dos ajustes dos espectros Mössbauer registrados em baixas temperaturas para a amostra AMB4. . . . .	98
3.5	Parâmetros obtidos dos ajustes dos espectros Mössbauer registrados em baixas temperaturas para a amostra ARG4. . . . .	99
3.6	Parâmetros adquiridos da espectroscopia XPS para o CA e amostra AMB4.103	
4.1	Análise elementar das amostras AMB4 e ARG4 após os tratamentos térmicos. . . . .	118
4.2	Valores do parâmetro t (tamanho médio de cristalito) estimado a partir da DRX convencional. . . . .	125
4.3	Parâmetros obtidos dos ajustes dos espectros Mössbauer, T=300 K, das amostras AMB4 e ARG4 após os tratamentos térmicos. . . . .	128
4.4	Valores do parâmetro t (tamanho médio de cristalito) estimado a partir da DRX síncrotron: Método I . . . . .	139

# Sumário

<b>1</b>	<b>Introdução</b>	<b>16</b>
1.1	Objetivos	18
1.2	Métodos de preparação de nanopartículas magnéticas	19
1.2.1	Preparação de nanopartículas magnéticas por via úmida	20
1.2.2	Outros métodos de preparação	23
1.3	Óxidos de ferro	26
1.3.1	Hematita – $\alpha$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	27
1.3.2	Magnetita – Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	30
1.3.3	Wustita – FeO	32
1.4	Materiais carbonosos porosos	34
1.4.1	Carvão ativado	34
1.5	Métodos de análise das propriedades físicas	38
1.5.1	Difração de raios-X	38
1.5.2	Magnetometria	40
1.5.3	Espectroscopia Mössbauer	47
1.6	Estado da arte	55
<b>2</b>	<b>Métodos experimentais</b>	<b>61</b>
2.1	Características gerais dos reagentes	61
2.2	Síntese dos nanocompósitos à base de Fe	63
2.3	Tratamentos térmicos	66
2.4	Técnicas experimentais	68
2.4.1	Decomposição térmica programada	68
2.4.2	Espectroscopia Mössbauer	70
2.4.3	Difratometria de raios-X	71
2.4.4	Microscopia eletrônica de varredura	72
2.4.5	Medidas de propriedades magnéticas	72
2.4.6	Espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios-X	72
2.4.7	Análise elementar	73

2.4.8	Análise das propriedades texturais . . . . .	73
<b>3</b>	<b>Caracterização das amostras como preparadas</b>	<b>77</b>
3.1	Difração de raios-X das amostras como preparadas . . . . .	77
3.2	Resultados de análise elementar e TG das amostras como preparadas . .	80
3.3	Análise das propriedades texturais . . . . .	87
3.4	Espectroscopia Mössbauer . . . . .	92
3.4.1	Espectroscopia Mössbauer em baixas temperaturas . . . . .	96
3.5	Espectroscopia de fotoelétrons excitados por XPS . . . . .	101
3.5.1	Imagens de MEV . . . . .	106
3.6	Propriedades magnéticas . . . . .	106
<b>4</b>	<b>Modificações introduzidas nas nanopartículas de óxidos de ferro por meio de tratamentos térmicos</b>	<b>115</b>
4.1	Tratamentos térmicos das amostras AMB4 e ARG4 . . . . .	116
4.1.1	Resultados de análise elementar de TG e DTP . . . . .	116
4.1.2	Difração de raios-X convencional das amostras termicamente tratadas . . . . .	120
4.1.3	Espectroscopia Mössbauer das amostras termicamente tratadas .	126
4.1.4	MEV das amostras termicamente tratadas . . . . .	132
4.2	DRX síncrotron <i>in situ</i> durante o aquecimento das amostras. . . . .	134
4.2.1	Experimentos de DRX-S: Método-I . . . . .	134
4.2.2	Experimentos de DRX-S: Método-II . . . . .	138
4.2.3	Expansão térmica . . . . .	140
<b>5</b>	<b>Conclusão</b>	<b>144</b>
	<b>Referências</b>	<b>148</b>

# Capítulo 1

## Introdução

No último século, a crescente relação do homem com os as máquinas tem conduzido a um novo padrão de comportamento nas relações entre as pessoas e dessas com a natureza. Essas mudanças foram acentuadas nos últimos anos — principalmente na última década — nas mais diversas sociedades que vêm experimentando, de forma crescente a cada dia, as “facilidades” proporcionadas pelos novos dispositivos eletro-eletrônicos disponíveis. Porém, a manutenção dessas condições dependem do progressivo desenvolvimento de dois princípios: da miniaturização desses dispositivos; o armazenamento das informações e sua rapidez de transmissão.

Esses princípios são decorrentes de uma das maiores corridas tecnológicas da humanidade; a nanotecnologia. A nanotecnologia compreende as ramificações científicas e tecnológicas que utilizam o prefixo de origem grega “nano” (muito pequeno, anão) para designar o estudo daquilo que está na escala de comprimento de um bilionésimo de metro — um nanômetro,  $\text{nm} = 10^{-9} \text{ m} = 0,000000001 \text{ m}$ . O potencial e a abrangência dessa revolução vai da otimização industrial [1] até as admiráveis técnicas biomédicas nos tratamentos e prevenções de doenças [1–3], da segurança e redução dos custos na construção civil [1,4] até a maior qualidade e produção na agroindústria [1, 5, 6].

Todos esses benefícios são resultados dos estudos e dos conhecimentos científicos acumulados sobre partículas cuja escala de tamanho é da ordem de nanômetros, denominadas nanopartículas. Nanopartículas magnéticas constituem uma classe de materiais que de-

vido a suas reduzidas dimensões (de 1 a 100 nm) apresentam profundas modificações de suas propriedades em relação aos materiais de escala de comprimento superior. Ou seja, nessa escala os efeitos das propriedades físicas e químicas da matéria são fortemente influenciados pela superfície — que podem ser equivalentes e até superiores aos efeitos de volume. Dentre todas as propriedades físicas as que despertam o maior interesse científico e tecnológico são as propriedades magnéticas (ex: magnetização de saturação, energia de anisotropia, temperatura de ordenamento magnético, transição de fases magnéticas e cristalinas). Tais modificações permitem o uso dessas nanopartículas magnéticas para inovações tecnológicas em diversas áreas, como: transporte de drogas [7], solução de ferrofluido [8], partículas com superfícies bio-sensoras [7], partículas para fabricação de mídia magnética e armazenamento dados entre outras [9].

A utilização de partículas magnéticas como solução tecnológica de problemas ambientais vem recebendo especial atenção nos recentes anos. Essas partículas magnéticas podem ser usadas como adsorventes de contaminantes aquosos ou gasosos que, após adsorção, podem ser separados por meio de processo magnético simples. Exemplos dessa tecnologia é o uso de partículas de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  para acelerar a coagulação de esgoto [10], ou a  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  coberta por um polímero funcionalizado para remover radionuclídeos provenientes do leite [11]; tem-se também a poly(oxy-2,6-dimethyl-1,4-phenylene) para a adsorção de tinturas orgânicas [12] e o polímero revestido por partículas magnéticas para a remediar derramamento de óleo [13].

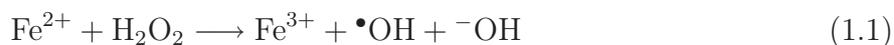
Porém, todos esses materiais apresentam a desvantagem de apresentarem restrita capacidade de adsorção, que devido sua reduzida área superficial limita sua aplicação. Além disso, a preparação destes materiais magnéticos necessita de várias etapas, procedimentos específicos e substâncias químicas especiais.

O carvão ativado surge como uma opção atraente e de baixo custo para a remoção de contaminantes orgânicos e inorgânicos da água [14, 15]. Suas excelentes características adsorventes permite sua utilização em uma grande variedade de processos, tais como filtração, purificação, desodorização e separação [16], tornando-o um dos materiais mais empregados. Essa característica é devido sua elevada área superficial e sua estrutura porosa que permite a utilização desse material como um eficaz na adsorção de compos-

tos dispersos ou dissolvidos nos líquidos [17–19]. A adsorção de vários contaminantes orgânicos em água — como praguicida, fenóis e clorofenóis — têm sido observada recentemente [20–22].

Neste contexto, é possível combinar as propriedades do carvão ativado com as das nanopartículas de compostos de ferro e produzir um novo material com grande potencial de adsorção e associado às características magnéticas. As possibilidades de aplicações de um material com essa natureza são extensas, dentre elas destacam-se: transporte direcionado de drogas [7], preparação de solução de ferrofluido [8], partículas com superfícies bio-sensoras [7], material para remediar derramamento de óleo [13], adsorção de contaminantes em água [21, 22], adsorção e oxidação pelos processos Fenton. Adicionalmente, a matriz de CA ainda pode ser funcionalizada e um novo material pode ser utilizado como um eficiente adsorvente para contaminantes catiônicos de metais pesados [23].

Os materiais que possibilitam processos oxidativos avançados, como os processos Fenton, tem atraído grande interesse tanto na comunidade científica como na industrial. A oxidação catalítica na presença de sais ferrosos e peróxido de hidrogênio foi relatada por Fenton [24] e conhecida posteriormente como “reação de Fenton”, expressão 1.1. Esses processos são baseados na formação do radical hidroxila ( $\bullet\text{OH}$ ), que são altamente oxidantes. Na reação de Fenton esse radical é capaz de oxidar uma ampla variedade de compostos orgânicos e íons inorgânicos provenientes de heteroátomos.



## 1.1 Objetivos

O objetivo central deste trabalho foi a preparação e caracterização de carvão ativado contendo nanopartículas magnéticas a partir da decomposição do pentacarbonil ferro,  $\text{Fe}(\text{CO})_5$ .

Os objetivos específicos são:

- Caracterização estrutural e química dos compostos de ferro obtidos a partir da decomposição do  $\text{Fe}(\text{CO})_5$  e inseridos na matriz de carvão ativado:
  - A caracterização estrutural foi realizada a partir da difração de raios-X, convencional e com luz síncrotron, e da espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios-X.
  - As propriedades texturais do carvão ativado e das amostras foram obtidas através das curvas de sorção de  $\text{N}_2$  a 77 K.
  - A investigação química foi conduzida por análise elementar, termogravimétrica e de decomposição com temperatura controlada.
  - As informações locais a respeito da vizinhança dos núcleos de Fe foram obtidas a partir da espectroscopia Mössbauer; que estabelece os laços necessários entre as técnicas estruturais e químicas para compor a caracterização final das amostras como preparadas.
  - A caracterização magnética foi conduzida por meio das medidas de magnetização em função do campo magnético e da temperatura e da suscetibilidade magnética em função da temperatura.
- Estudar os efeitos decorrentes dos tratamentos térmicos em diferentes temperaturas. Nessa etapa foi utilizada, além das técnicas experimentais descritas acima, a difração de raios-X de luz síncrotron *in situ* durante o tratamento térmico das amostras. Nesse seguimento importa identificar as transformações estruturais e caracterizar os novos compostos advindos dessa transformação.
- Mostrar a variação do comportamento da expansão térmica em sistemas nanométricos.

## 1.2 Métodos de preparação de nanopartículas magnéticas

A síntese de nanopartículas magnéticas tem como expectativa a produção de um material uniforme (com domínio da morfologia, do tamanho e da distribuição do tamanho de

partícula), reprodutível e cuja as propriedades (físicas, químicas e magnéticas) sejam controladas. Devido à reduzida dimensão das partículas, alcançar esse objetivo é tarefa árdua e está subordinada à rigorosa reprodutibilidade das condições experimentais de síntese [9, 25].

O objetivo dessa seção é mostrar, sem a pretensão de esgotar o assunto, a diversidade e a complexidade dos métodos mais utilizados para a preparação de nanopartículas magnéticas. Uma discussão mais rigorosa pode ser apreciada em outros trabalhos [26, 27] e a minuciosa compreensão da síntese e da caracterização das nanoestruturas magnéticas, metálicas ou cerâmicas, pode ser encontrada na literatura [9, 25–28].

Os métodos foram divididos em dois grandes grupos: métodos por via úmida e outros métodos de preparação.

### 1.2.1 Preparação de nanopartículas magnéticas por via úmida

Os métodos de preparação por via úmida são aqueles em que os precursores são líquidos ou estão em solução. Apesar da condição fluída dos precursores os métodos diferenciam-se de acordo com as específicas condições e os parâmetros experimentais que atuam como agentes de síntese das nanopartículas. Esses agentes podem ser a temperatura, pressão, tempo, catalisadores, potenciais elétricos, frequências (sonoras, elétricas ou luminosas) ou a combinação de vários desses agentes.

#### Método sonoquímico

Neste método uma sonda de ultra-som operando em alta frequência (kHz-MHz) é utilizada para irradiar precursores organometálicos ou em solução [29]. As cavitações acústicas produzidas levam à formação, crescimento e colapso de bolhas no líquido; transmitindo, localmente, elevada energia de excitação que alcançam temperaturas de até 5000 K e pressões  $\approx 1800$  atm. Com a implosão da bolha a taxa de resfriamento chega até a  $10^{10}$  K/s. Em geral esse processo permite a formação de grande produção de material —

pós amorfos, aglomerados e material poroso — a partir de precursores organometálicos, tornando esse método atrativo para a aplicação industrial [30–33].

Fases metaestáveis com elevada reatividade e desenvolvida área superficial ( $120 \text{ m}^2/\text{g}$ ), foram produzidas a partir do  $\text{Fe}(\text{CO})_5$ , que após aquecimento à temperatura de  $350 \text{ }^\circ\text{C}$  levaram à formação de nanopartículas de  $\alpha\text{-Fe}$  com diâmetro médio de  $50 \text{ nm}$  [34, 35]; podendo ainda ser adicionado estabilizadores poliméricos para formação de colóides [34, 36]. Suslick *et. al.* [36] mostraram que a produção de ferro amorfo, com  $3\text{-}8 \text{ nm}$  de tamanho médio, sintetizados à temperatura de  $20 \text{ }^\circ\text{C}$  a partir do  $\text{Fe}(\text{CO})_5$  e embebidos em sílica, formam  $\text{Fe}/\text{SiO}_2$  que apresentam atividade catalítica superficial maior que os materiais preparados a partir da reação Fischer-Tropsch.

### Método eletroquímico e eletrodeposição

Os métodos eletroquímicos e de eletrodeposição são rotas geralmente usadas para preparação de nanocristais cobertos por óxidos. A mais ampla aplicação desse método é na preparação de fios de materiais magnéticos [37]. A nucleação é favorecida com elevados potenciais e baixas taxas de difusão enquanto o crescimento de grão é favorecido em baixos potenciais e elevadas taxas de difusão. Foi comprovado experimentalmente que sob o modo pulsado o pico de densidade de corrente pode ser consideravelmente maior que a densidade de corrente no modo contínua para o mesmo limite nominal de corrente. Resultados mostram que materiais nanoestruturados são formados quando as variáveis de deposição (composição do banho, pH, temperatura, densidade de corrente, potencial e aditivos) são escolhidas de forma que a nucleação é favorecida com a redução do crescimento do grão [25].

### Método de precipitação

É o mais antigo método de síntese de nanopartículas. Consiste na reação de precipitação de precursores metálicos, inicialmente dissolvidos em solvente comum ao qual é adicionado o agente precipitante para formar um sólido insolúvel. Apesar da extensa

distribuição de tamanhos de partículas e da morfologia irregular, diversas nanopartículas magnéticas podem ser sintetizadas usando o método clássico de precipitação aquosa; ferritas do tipo espinélio, perovskitas, metais e ligas. A maior vantagem desse método é a grande quantidade de material que pode ser sintetizado. Porém, é difícil estabelecer as correlações entre o crescimento e tamanhos de partículas com os fatores cinéticos [25].

O método de precipitação também pode ser utilizado para a incorporação de nanopartículas de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  e/ou  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  (entre 16 e 25 nm de diâmetro médio) na matriz de carvão ativado [38].

### Método hidrotérmico

Neste método as reações são aquosas e conduzidas em autoclaves ou reatores onde a pressão pode chegar a 135 atm e a temperatura a 200 °C. Nessa condição supercrítica a água atua como um agente da reação, acelerando o processo cinético das reações de hidrólise. Com o aumento da temperatura a solubilidade das espécies iônicas aumenta muito e, com a baixa viscosidade da água, exibem maior mobilidade. O aumento da mobilidade permite maior rapidez e uniformidade dos precipitados. O controle do tamanho e da morfologia das partículas pode ser alcançado controlando o tempo e a temperatura. Já as condições do precursor e o pH têm um impacto na pureza da fase das nanopartículas [39].

Rozmam et.al. [40] mostraram os detalhes da síntese de  $(\text{Mn}, \text{Zn})\text{Fe}_2\text{O}_4$  pela neutralização dos hidróxidos misturados. A combinação dos parâmetros hidrotermais de temperatura e tempo — 95 °C por 50h e 140 °C por 0,5h — resultaram em nanopartículas de 11 nm. Eles afirmaram que o curto tempo de reação agrega grandes quantias de grupos hidróxidos na superfície das nanopartículas, enquanto temperaturas reduzidas permitem a incorporação de água na estrutura cristalina e levando ao aumento nas distorções de rede. E ambos os casos deterioram as propriedades magnéticas das nanopartículas. Já nos experimentos de Alexander *et al.* [39] nanopartículas de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  são incorporados à matriz de piche mesofásico pela decomposição térmica do  $\text{Fe}(\text{CO})_5$ .

## Método de decomposição térmica

Métodos envolvendo a decomposição térmica de líquidos são geralmente baratos e oferecem os melhores produtos e os melhores rendimentos, bem como facilidade de preparação. Foi mostrado que partículas de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  esféricas com diâmetros médio entre 30 a 100 nm podem ser obtidas pela reação de sais de  $\text{Fe}^{3+}$ , uma base e um oxidante moderado (íons de nitrato) em soluções aquosas [41].

Linderoth *et. al.* [42] mostraram a produção de ferrofluido a partir da decomposição térmica com obtenção de partículas monodispersas de  $\text{Fe}_3\text{C}$  de diâmetro médio de 3,1 nm cujo ordenamento magnético ocorre em torno de 3 K. Nanopartículas cristalinas e monodispersa da fase  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  foram produzidas a partir da decomposição térmica e da oxidação controlada do complexo de ferro  $\text{Fe}(\text{CO})_5$  [43].

### 1.2.2 Outros métodos de preparação

Estes métodos envolvem reações de estado sólido, induzidas por plasmas, mecanossíntese, arcs elétricos, temperaturas elevadas e outros. Existem ainda as reações decorrentes da combinação entre gás-gás ou gás-sólido mediado por elevadas temperaturas, potenciais elétricos ou intensas descargas elétricas.

#### Armadilha de vapor

Este método envolve a evaporação de um metal e a deposição desse vapor metálico num solvente frio (77 K) [44]. A adição de surfactante limita o tamanho da partícula impedindo seu crescimento. A co-deposição de metais imiscíveis, por exemplo, Fe e Li, produzem uma camada protetora do lítio sobre o núcleo de Fe ( $\approx 20$  nm) impedindo sua oxidação, mas também são formadas pequenas partículas de 3-4 nm devido à incorporação de fragmentos de solventes [45, 46]. Apesar dos extremos cuidados experimentais para evitar a oxidação, esse método permite a busca da síntese de nanopartículas de ferro puro [47].

## Método de mecanossíntese

Este método é constituído por um recipiente no interior do qual é colocada uma esfera de aço (chamados martelo) e o precursor em pó. Quando o sistema é submetido a uma vigorosa vibração o precursor estará entre os choques do martelo e a parede do recipiente. Uma intensa energia cinética é transferida ao precursor, impondo deformações à sua estrutura. Apesar da vantagem da produção de material em grandes quantidades, e de já estar estabelecida como tecnologia comercial, nanopartículas magnéticas monodispersas ou pelo menos com tamanhos controlados não são fáceis de serem obtidas. No entanto o caráter fora do equilíbrio desse processo permite a produção de nanocompósitos metaestáveis [9].

A mecanossíntese é quase sempre destinada ao amorfismo do material para uma posterior recristalização parcial. Mas é possível também promover a oxidação do contorno de grão, crescimento de grão, formação de fase e aumento da porosidade. Embora no passado a mecanossíntese tenha sido tratada como técnica “suja” — devido aos elevados níveis de contaminação —, atualmente a disponibilidade do carbeto de tungstênio, atmosfera inerte, ou sob vácuo, permite a produção de amostras com teores de impurezas muito reduzidas.

Bokhonov *et al.* [48] investigaram a formação de fases magnéticas durante ativação mecânica seguida tratamento isotérmico e mostraram que este processo é viável para a síntese de ferro e nanopartículas de níquel encapsuladas por carbono cristalino.

## Método de plasma

Essa técnica foi originalmente desenvolvida para produção de fulerenos e posteriormente adaptada para a produção de materiais compósitos nanométricos de metal/carbono [9, 49]. Um eletrodo oco de material carbonoso, grafítico ou não, é preenchido com o pó do metal ou óxido desejado. O arco elétrico estabelecido entre os eletrodos proporciona temperaturas extremamente altas ( $\approx 5000$  até  $10000$  °C) numa região (em torno de 2 mm), sintetizando nanopartículas de metais ou óxidos que podem ser cobertas por uma

casca de carbono grafítico. A facilidade da formação da cobertura de carbono como proteção aos metais torna essa técnica vantajosa quando a intenção é produzir um material sensível ao oxigênio, semelhantes aos terras raras.

Saito *et al.* [50] mostraram a possibilidade da produção de tubos de carbono grafítico na forma de bambu com diâmetro  $\approx 25$  nm que encapsulam diversos terras raras (Sc, Y, La, Ce, Pr, Nd, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm and Lu) e fases metálicas ( $\alpha$ -Fe,  $\gamma$ -Fe, hcp-Co, fcc-Co, fcc-Ni) além das fases carbetos ( $M_3C$ ,  $M=Fe, Co, Ni$ ). Kouprine A. *et al.* [51], utilizando um plasma de rádio frequência (RF) com diversos gases de trabalho, mostraram a viabilidade da decomposição do vapor saturado de  $Fe(CO)_5$  para a produção de nanopartículas de multicarbetos embebidos em carvão amorfo.

### Método da pirólise induzida por laser

Este método de produção de nanopartículas foi reportado pela primeira vez por Haggerty [52] que produziu  $Fe_3C$  usando uma mistura de  $Fe(CO)_5$  e etileno ( $C_2H_4$ ). A reação envolve a pirólise da fase gasosa de duas ou mais espécies moleculares sustentada pelo aquecimento gerado na absorção de energia do laser de  $CO_2$  excitando o modo vibracional-rotacional de pelo menos um dos gases reagentes. Como esse processo está fora do equilíbrio termodinâmico, rápidas taxas de aquecimento/resfriamento ( $\approx 100000$  °C/s) acontecem na zona de reação, definida pela região de interseção entre a corrente do gás reagente e o feixe de laser, o que explica sua versatilidade para a produção de partículas em escala de nanômetros [53].

Xiang *et al.* [53] demonstraram que a pirólise do  $Fe(CO)_5$  misturado ao  $C_2H_4$  pelo laser de  $CO_2$  leva à formação das nanopartículas quase puras de  $\alpha$ -Fe,  $Fe_3C$  e  $Fe_7C_3$  com diâmetros de partículas bem controlados, em torno de 5-30 nm; e que o enriquecimento dos reagentes com  $C_2H_4$  produz carbono pirolítico cobrindo as partículas de  $Fe_3C$  e  $Fe_7C_3$ .

## 1.3 Óxidos de ferro

Os óxidos de ferro são compostos comuns e estão amplamente distribuídos em toda a esfera global; atmosfera, pirofera, biosfera, hidrosfera e litosfera. Sua abundância natural, associada à facilidade de síntese em laboratório ou em escala industrial, e suas interessantes e manipuláveis propriedades físicas e químicas torna-os potencialmente interessantes em várias aplicações tecnológicas [54].

São reconhecidos universalmente como óxidos de ferro aqueles compostos formados pelos elementos químicos Fe com O e/ou OH, cuja fórmula química e o nome são apresentados na Tabela 1.1 [54]. Na maioria das combinações o ferro apresenta valência três,  $\text{Fe}^{3+}$ , e somente três compostos,  $\text{FeO}$ ,  $\text{Fe}(\text{OH})_2$  e  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , apresentam o estado de valência dois,  $\text{Fe}^{2+}$ . A formação estrutural dos óxidos de ferro consiste de arranjos cúbicos compactos (ou hexagonais compactos) dos ânions, nos quais os interstícios são parcialmente ocupados com  $\text{Fe}^{2+}$  ou  $\text{Fe}^{3+}$ , com coordenação predominantemente octaédrica, embora em alguns casos seja encontrada também a tetraédrica. Diversos óxidos apresentam as mesmas unidades básicas (composição química), diferindo da forma como estão organizadas espacialmente: conhecidos como polimorfos. Existem quatro polimorfos do  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  e cinco do  $\text{FeOOH}$  [55].

Tabela 1.1: Nomenclatura dos óxidos e hidróxidos de ferro [54].

Hidróxido ou óxido hidróxido		Óxidos	
Nome	Fórmula molecular	Nome	Fórmula molecular
Goetita	$\alpha\text{-FeOOH}$	Hematita	$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$
Lepidocrocita	$\gamma\text{-FeOOH}$	Magnetita	$\text{Fe}_3\text{O}_4(\text{Fe}^{3+}\text{Fe}_2^{3+}\text{O}_4)$
Akaganeita	$\beta\text{-FeOOH}$	Maghemita	$\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$
—	$\delta\text{-FeOOH}$	—	$\beta\text{-Fe}_2\text{O}_3$
Feroxita	$\delta'\text{-FeOOH}$	—	$\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$
Alta pressão	$\text{FeOOH}$	wustita	$\text{FeO}$
Bernalita	$\text{Fe}(\text{OH})_3$	—	—

Na Tabela 1.2 são apresentadas algumas das propriedades físicas e magnéticas dos óxidos  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  e  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  [41, 54, 55], seguida de uma breve descrição. O estudo completo desses e dos demais óxidos pode ser encontrado no livro “The iron oxides” dos autores R. M. Cornell and U. Schwertmann [54].

Tabela 1.2: Propriedades físicas e magnéticas dos óxidos  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> [41, 54].

Propriedades	Óxidos	
	$\alpha$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>
Densidade (g/cm <sup>3</sup> )	5,25	5,18
Ponto de fusão (°C)	1350	1583–1597
Tipo de magnetismo	FM fraco ou AFM	FI
Temperatura de Curie (K)	956	850
M <sub>S</sub> a 27 °C (Am <sup>2</sup> /kg)	0,3	92–100
Tipo de estrutura	Corundo	Espinélio inversa
Sistema cristalográfico	Hexagonal	Cúbica
Parâmetro de rede(nm)	$a_{hex} = 0,5034$ $c_{hex} = 1,3752$	$a = 0,8396$

FM = Ferromagnético; AFM = Antiferromagnético; FI = Ferrimagnético. M<sub>s</sub> = Magnetização de saturação.

### 1.3.1 Hematita – $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

O  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> é o mais antigo óxido de ferro conhecido e pode ser encontrado facilmente no solo e nas rochas, apresenta coloração avermelhada e é extremamente estável, apresentando-se como a fase final das transformações de outros óxidos. Também é reconhecido por outros nomes como óxido de ferro<sup>3+</sup>, óxido férrico, terra vermelha, martita e outros.

A estrutura do  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> pode ser descrita como um arranjo hexagonal compacto (hcp) dos ânions de oxigênio dispostos paralelamente ao plano (001). Os interstícios entre esses planos são ocupados pelos íons de Fe<sup>3+</sup>, regularmente dispostos a cada dois sítios e vagando o terceiro. Esse arranjo forma pares de octaedros onde cada um compartilha três arestas com os vizinhos do mesmo plano e uma face com o octaedro do plano adjacente [41, 54–56]. As Figuras 1.1a e b apresentam a estrutura cristalina do  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Segundo Machala *et al.* [56] “uma linha plana nos difratogramas de raios-X é pré-requisito para a ausência de rede cristalina periódica, e para indicar que nenhuma combinação cristalina parasitária está contida na amostra”. Por isso, a ausência de picos de difração de Bragg é uma importante condição para distinguir o Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (ou seu polimorfo) nanocris-

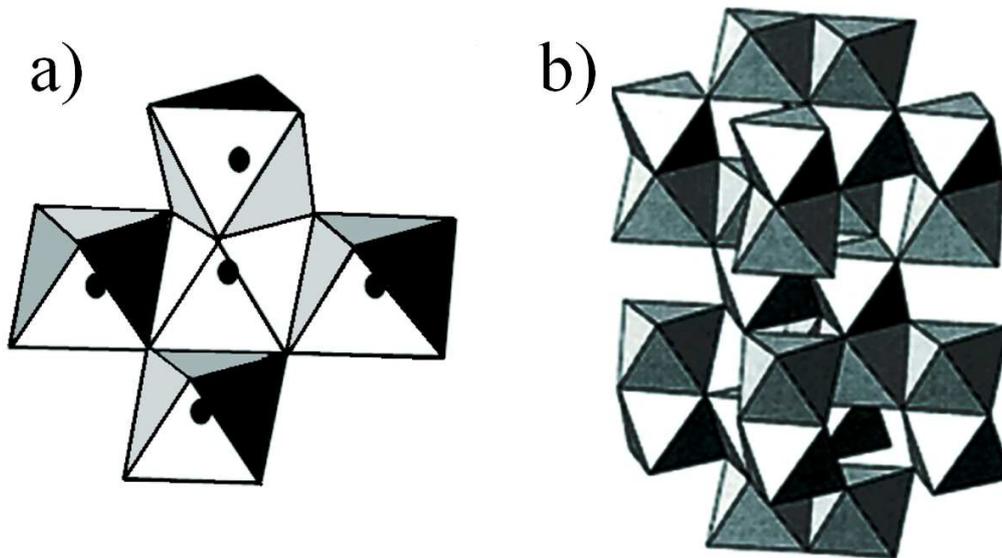


Figura 1.1: Representação da estrutura cristalina do  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ . a) Octaedro central compartilhando três arestas e uma face com outros quatro octaedros. b) Célula unitária mostrando os arranjos dos planos de octaedros [54].

talino de um amorfo [41, 54–58]. A Figura 1.2-A [55, 58] apresenta os difratogramas de raios-X a) e b) como exemplos das fases de  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  amorfas e de nanopartículas cristalinas, respectivamente. No entanto, para a definição entre nanopartículas cristalinas ou amorfas deve ser considerado se o polimorfo de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  é formado de cristalitos ultrapequenos ou se está embebido, misturado ou formando compósitos com matrizes cristalinas. Se a amostra é formada de nanopartículas cristalinas menores que 5,0 nm o alargamento dos picos de difração de Bragg poderá ser grande o suficiente para misturar-se ao background do sinal. Por outro lado, a elevada intensidade dos picos de difração de uma matriz cristalina poderá fazer com os picos de difração das nanopartículas misturadas a ela sejam reduzidos ao ruído de fundo.

A Figura 1.2-B, do trabalho de Cheng *et al.* [59], mostra a possibilidade de sintetizar nanopartículas magnéticas monodispersas a partir da dissolução de  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  *bulk*<sup>1</sup> em ácido oleico quente. Os autores chamaram a atenção para os difratogramas que apresentam o  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  *bulk*, a), e após 120 min de tratamento térmico observa-se o  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  amorfo, b); para tempos mais longos de tratamento o difratograma f) apresenta o surgimento da presença de nanopartículas da fase espinel do  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ .

<sup>1</sup>Jargão do físico para designar massivo, volumar [60]. O termo em inglês será mantido para o melhor entendimento.

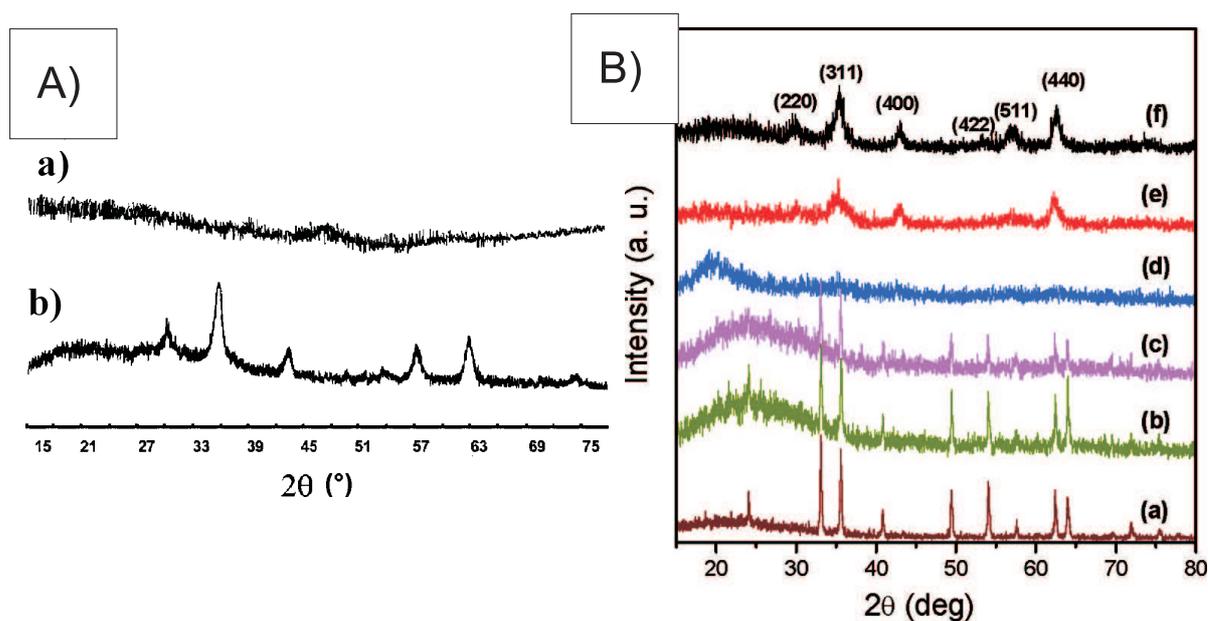


Figura 1.2: A) Lado esquerdo—Difratogramas de raios-X do a) Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> amorfo e b) de nanopartículas cristalinas de γ-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [58]. B) Lado direito—Difratogramas de raios-X do α-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> *bulk* após diferentes tempos de reação ((a) 30, (b) 60, (c) 90, (d) 120 e (e) 150 min) dissolvido em ácido oléico quente, mostrando a gradual mudança para a fase Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> (f) 180 min [59].

O α-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> é paramagnético acima da temperatura de Curie  $T_C$  de 956 K, e fracamente ferromagnético à temperatura ambiente; abaixo da temperatura de Morin,  $T_M$  de 260 K, apresenta transição para o estado antiferromagnético. Partículas menores que 8 nm exibem comportamento superparamagnético a temperatura ambiente [54,61–63]. O comportamento magnético do α-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> depende do estado cristalino, do tamanho médio das partículas e da extensão dos cátions substituintes. A  $T_M$  decresce linearmente com  $1/d$  ( $d$ =diâmetro da partícula) de 260 até 200K para α-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> *bulk* e pode até desaparecer para partículas menores que 20 nm [61].

O espectro Mössbauer do α-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> consiste de um sexteto, com campo magnético hiperfino ( $B_{\text{hf}}$ ) de 51,8 T, deslocamento isomérico ( $\delta$ ) de 0,37 mm/s e desdobramento quadrupolar (DQ) de -0,20 mm/s. No caso do α-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> paramagnético, o espectro Mössbauer apresenta apenas um dubleto com DQ de 0,46 mm/s. Se o α-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> estiver no estado superparamagnético, com tamanho médio de partícula menor que 8 nm, o DQ do dubleto pode aumentar com a redução do tamanho médio da partícula e chegar até a 1,0 mm/s [54].

A área superficial do α-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> depende do procedimento pelo qual ele foi sintetizado,

por oxidação, por calcinação ou crescimento em solução. O  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> preparado em temperaturas acima de 800 °C tem sua área superficial específica (ASE) reduzida, < 5 m<sup>2</sup>/g, devido à sinterização entre as partículas, enquanto aqueles produzidos pela desidroxilação são mesoporosos e apresentam elevada ASE (> 200 m<sup>2</sup>/g). O  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> comercial é sintetizado por calcinação e apresenta também reduzida ASE. Kandori *et al.* sugeriram que a porosidade desse óxido depende da morfologia da partícula. Alguns valores de ASE são apresentados na Tabela 1.3.

Tabela 1.3: Área superficial específica do  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> com poros de diferentes morfologias.

Geometria	Diâmetro	ASE m <sup>2</sup> /g	Referência
Esférica <sup>∇</sup>	0,107 $\mu$ m	12,6	[64]
cúbica <sup>∇</sup>	1,1 $\mu$ m	2,8	[64]
Esférica <sup>∇</sup>	46 nm	15,1	[65]
Esférica <sup>⊗</sup>	61 nm	27,4	[65]
cúbica <sup>Δ</sup>	400 nm	16,0	[64]

Método de preparação: <sup>∇</sup>Hidrólise forçada do Fe<sup>3+</sup>. <sup>⊗</sup>Sol-gel. <sup>Δ</sup>Decomposição térmica

### 1.3.2 Magnetita – Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>

O Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> é um importante minério de ferro de coloração preta e responsável pelas propriedades magnéticas das rochas. Inclusive, vários organismos desenvolvem esse mineral para auxiliar na sua orientação geográfica [54,66]. É um material ferrimagnético contendo ferro com estado de oxidação Fe<sup>2+</sup> e Fe<sup>3+</sup> e sua estrutura é do tipo espinel inverso. O Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> também é reconhecido como óxido de ferro preto, minério de ferro magnético, óxido de ferro<sup>II,III</sup>, tetraóxido de triferro, ferrite, rocha de Hércules e *magneteisenerz* [54].

O Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> foi um dos primeiros minerais estudados por difratometria de raios-X e sua estrutura espinélio invertido foi determinada em 1915 [67], sendo constituída por 32 íons de O<sup>2-</sup> regularmente organizados formando uma célula unitária cúbica compacta de face centrada. A formulação da estrutura espinélio normal é dada por AB<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, na qual os íons de oxigênio (com raio atômico  $\approx 1,3$  Å) estão arranjados numa simetria cúbica de face centrada e os íons metálicos, A e B, (com raios atômicos  $\approx 0,7$  a  $0,8$  Å) correspondendo a dois tipos de coordenação:

- coordenação octaédrica — com íons trivalentes ( $B^{3+}$ ) localizados no centro de um octaedro, sítios **B**, cujos vértices são ocupados por átomos de oxigênio, Figura 1.3a,
- coordenação tetraédrica — com íons divalentes ( $A^{2+}$ ) localizados no centro de um tetraedro, sítios **A**, cujos vértices são ocupados por íons de oxigênio, Figura 1.3b.

Essa célula unitária contém 08 íons metálicos no sítio **A**, 16 nos sítios **B** e 32 íons de oxigênio. A Figura 1.3c apresenta um cubo de aresta  $a$  e que está dividido em oito cubos iguais, de aresta  $a/2$ . No centro do cubo da direita está localizado o sítio tetraédrico (sítio **A**), com outros 04 sítios **A** em seus vértices. No cubo da esquerda está a localização dos sítios octaédricos (sítio **B**).

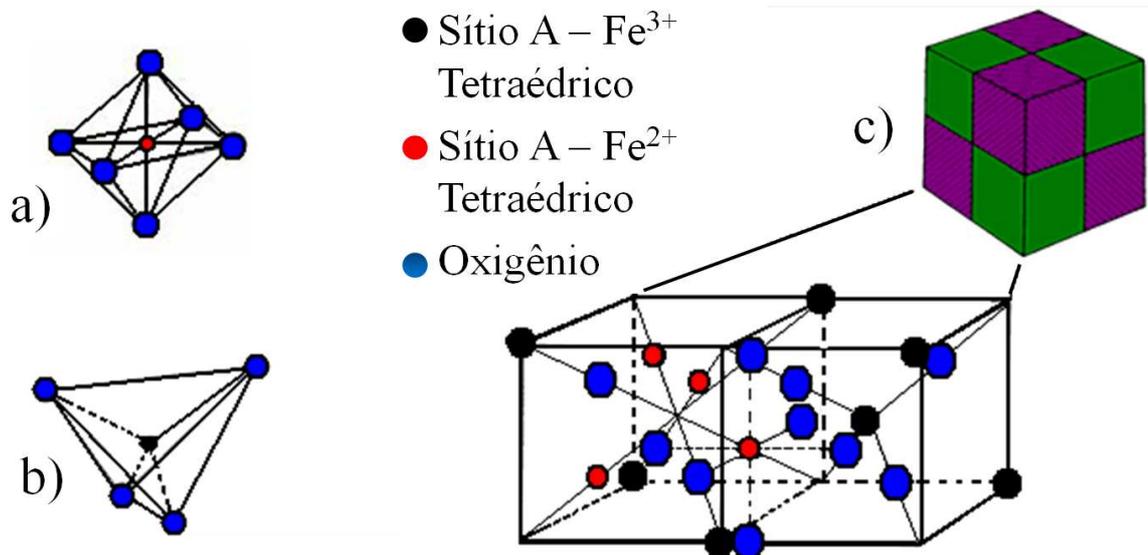


Figura 1.3: Representação da estrutura cristalina espinélio do  $Fe_3O_4$ . a) Sítio **A** — tetraédrico, b) Sítio **B**—octaédrico, c) célula unitária.

De acordo com a ordem de preenchimento dos sítios **A** e **B** a estrutura espinélio pode ser classificada como normal ou inversa.

- Na estrutura normal, os 08 sítios tetraédricos são ocupados por íons  $Fe^{2+}$  e os 16 sítios octaédricos ocupados por  $Fe^{3+}$ ; como exemplo tem-se a  $\gamma-Fe_2O_3$ .
- Na estrutura espinélio inversa os 08 sítios tetraédricos são ocupados por  $Fe^{3+}$  e os 16 sítios octaédricos são ocupados por íons  $Fe^{2+}$  e  $Fe^{3+}$ ; é o caso do  $Fe_3O_4$ .

No  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  a estrutura espinélio inversa possui 08 sítios tetraédricos ocupados por  $\text{Fe}^{3+}$  e os 16 sítios octaédricos ocupados por íons  $\text{Fe}^{2+}$  e  $\text{Fe}^{3+}$ . A principal diferença do  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  em relação aos demais óxidos de ferro é a presença de ferro com diferentes valências  $\text{Fe}^{3+}$  e  $\text{Fe}^{2+}$ . Além disso, esse óxido geralmente apresenta vacâncias no sítio **A** tornando-o não estequiométrico, e sua rigorosa formulação  $\text{Fe}^{3+}[\text{Fe}^{2+}\text{Fe}^{3+}]\text{O}_4$  é habitualmente reduzida para  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ .

O  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  é ferrimagnético à temperatura ambiente e paramagnético acima da  $T_C = 850$  K. Os dois diferentes íons de ferro,  $\text{Fe}^{3+}$  e  $\text{Fe}^{2+}$ , ocupando os sítios octaédricos e tetraédricos — discutido no parágrafo anterior — formam a base de duas redes magnéticas interpenetradas. Abaixo da  $T_C$  os spins dos sítios A e B são antiparalelos, porém com magnitudes diferentes, levando ao estado ferrimagnético.

A Figura 1.4 mostra o espectro Mössbauer do  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ . O ajuste consiste de duas componentes magnéticas. O primeiro sexteto (com  $B_{\text{hf}} = 49,2$  T e  $\delta = 0,26$  mm/s) correspondente aos sítios do  $\text{Fe}^{3+}$  na coordenação tetraédrica, e o segundo sexteto corresponde à coordenação octaédrica, com valência média  $\text{Fe}^{2,5+}$ ; a não localização eletrônica leva à redução do campo magnético hiperfino ( $B_{\text{hf}} = 46,1$  e  $\delta = 0,67$  mm/s). Como é usual, partículas pequenas conduzem à redução do  $B_{\text{hf}}$  e ao alargamento das linhas de ressonância. Abaixo da temperatura 118 K, o espectro Mössbauer do  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  é complicado e sua interpretação é controversa [54].

Quando do  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  é produzido a partir da redução do  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  a área superficial específica fica em torno de  $4 \text{ m}^2/\text{g}$ . Esse valor cresce para  $\approx 100 \text{ m}^2/\text{g}$  para partículas de 50 nm produzidas por precipitação [54].

### 1.3.3 Wustita – FeO

O FeO é um óxido de ferro de coloração preta que apresenta apenas ferro divalente,  $\text{Fe}^{2+}$ . É um importante intermediário na redução do minério de ferro. Sua estrutura cristalina é similar a do NaCl, baseada no empacotamento cúbico de corpo centrado e pode ser considerada como consistindo de duas estruturas cúbicas de face centrada interpenetradas. Essa fase é desproporcionada para Fe metálico e  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  quando resfriada

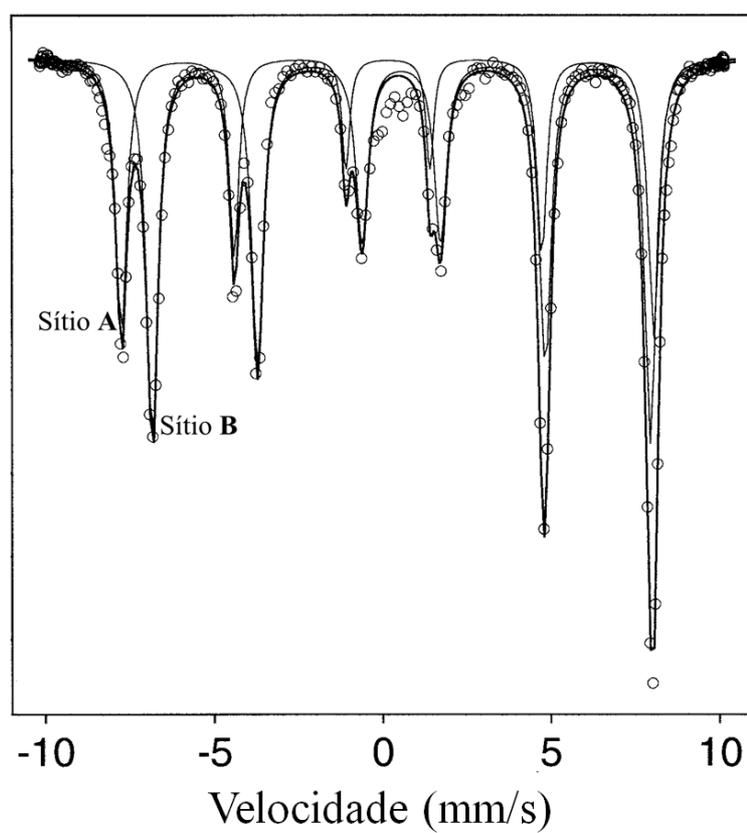


Figura 1.4: Espectro Mössbauer do  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  *bulk* registrado à temperatura ambiente. Os dois sextetos correspondentes aos sítios **A** e **B** são mostrados [54].

lentamente para temperaturas abaixo de 567 °C. Porém, se o resfriamento for rápido a fase não estequiométrica pode ser obtida como uma fase metaestável a temperatura ambiente [68]. O FeO é paramagnético à temperatura ambiente. A transição para o estado antiferromagnético,  $T_N$ , ocorre entre 203 e 211 K, e depende da extensão da concentração de defeitos na estrutura. Como o FeO possui uma estrutura cúbica, então apresentará um singleto acima da temperatura de Curie com  $\delta \approx 1$  mm/s. Porém, a produção de FeO estequiométrico nunca foi alcançada perfeitamente [69], portanto sua síntese não estequiométrica sempre produz um dubleto Mössbauer assimétrico.

## 1.4 Materiais carbonosos porosos

Dentre os vários materiais porosos as zeólitas e o carvão ativado são os mais conhecidos e os mais utilizados comercialmente. As propriedades dos materiais porosos estão intimamente relacionadas com às suas características morfológicas e composição química. Desta forma, o desenvolvimento de materiais porosos com novas composições e morfologias podem levar a novas aplicações ou a melhoramentos das atuais.

### 1.4.1 Carvão ativado

O carvão ativado (CA) tem sua aplicação datada de 2000 a.C., quando os egípcios já o usavam para purificar a água. Posteriormente, a maior utilidade do carvão ativado foi na 1ª Guerra Mundial, produzido na forma granular para ser utilizado nas máscaras de gás [70]. Além das propriedade de adsorção de gases (na forma de filtros), o CA tem ampla aplicação no tratamento de águas, onde se destaca por reter em seus poros impurezas e elementos poluentes.

O CA pode ser definido como um material sólido constituído basicamente pelo elemento químico carbono, com desenvolvida área superficial interna (300 a 2500 m<sup>2</sup>/g) e porosidade [71]. Essa elevada porosidade — proveniente de micro, meso e macroporos — permite sua utilização para a retenção seletiva de gases, líquidos e impurezas no interior dos seus poros. Consequentemente são extremamente versáteis suas aplicações

nos diversos ramos industriais, científicos e de saúde: tratamento de efluentes e gases tóxicos resultantes de processos nas indústrias, químicas e de alimentos, farmacêutica, na medicina e nos sistemas de filtração.

O material carbonoso (carvão, negro de fumo e o grafite) apresenta uma porosidade natural que depende de sua organização cristalina. No CA, o termo **ativado** refere-se a um material carbonoso cuja característica física, porosidade, foi desenvolvida. Dentre os parâmetros que caracterizam a porosidade, os mais comuns são; a área superficial específica ( $\text{m}^2/\text{g}$ ) e a distribuição dos tamanhos de poros.

A presença de porosidade nos materiais grafiticos não é benéfica, já que permite a gaseificação no interior da estrutura, resultando na corrosão e perda da resistência mecânica; a menos que o objetivo seja catalisar reações químicas, adsorver impurezas, armazenar gases e até mesmo adsorção seletiva de moléculas de tamanho específico [72, 73].

A área superficial não pode ser observada no sentido de um espaço bidimensional que delimita um volume intersticial entre as moléculas da matéria, pois, como veremos a seguir, o que se mede não é a área superficial destes poros na matriz carbonosa e sim a provável área ocupada efetivamente pelas moléculas que forem adsorvidas nos sítios de adsorção (poros) [74]. Com base neste conceito é preciso construir um modelo apropriado que deve levar em conta se estas moléculas, que irão ocupar estes poros, estão acomodadas em uma monocamada sobre a superfície ou em mais camadas superpostas.

## Porosidade

As porosidades são formadas no interior de um material, “adsorvente”, e podem ser ocupadas por moléculas de uma outra substância denominada “adsorvato”. Segundo a definição da IUPAC [75] material poroso é definido como “sólido com poros, isto é, com cavidades, canais e interstícios, sendo mais profundos que largos” . A fim de estudar e classificar a porosidade, várias técnicas são usadas: microscopia eletrônica de varredura, picnometria, porosimetria, espalhamento de raios-x a baixo ângulo e adsorção química, entre outras.

Segundo a IUPAC [75, 76] a porosidade pode ser classificada segundo o diâmetro médio dos poros ( $D$ ), como segue:

- Microporos: Diâmetro inferior a 2 nm.
- Mesoporos: Diâmetro entre 2 e 20 nm.
- Macroporos: Diâmetro maior que 20 nm.

### Adsorção

É chamado de “adsorção” a interação das moléculas de adsorvato com as superfícies dos poros. A adsorção facilita trocas iônicas que podem ser de muita importância no ciclo geoquímico dos elementos envolvidos e em aplicações industriais e laboratoriais [73]. Este processo é um dos fenômenos físicos mais utilizadas para estudar os sólidos porosos. Além da natureza do adsorvato e adsorvente outros fatores influenciam o processo, tais como: temperatura, energia de interação e o tempo de adsorção. Existem dois tipos de adsorção: adsorção física e adsorção química.

A adsorção e dessorção física ocorrem em qualquer sistema sólido-gás à mesma temperatura e são comparáveis ao efeito de liquefação e condensação dos gases. Sua ação é diretamente acrescida com aumento da pressão e redução da temperatura. A adsorção física é um estado de interação entre adsorvato e a matriz adsorvente através de forças muito fracas, do tipo forças de Van der Waals [70, 73, 77], e que não comprometem, quimicamente, os elementos envolvidos nesta ligação. Estas forças resultam da rápida flutuação na densidade eletrônica de um átomo induzindo um momento dipolar no segundo; esse fenômeno pode estender-se e favorecer a formação de multicamadas de cobertura nas paredes do sólido.

Em contrapartida, na adsorção química existe uma ligação química presente entre o adsorvato e a superfície do sólido adsorvente [73]. Conseqüentemente, a adsorção química não ocorre entre quaisquer elementos, dependendo da afinidade entre os elementos para formar a ligação. Ainda, a adsorção química acontece apenas em uma única camada de

cobertura no sólido. Em virtude destas razões, a adsorção física, chamada daqui por diante apenas adsorção, ocorre mais comumente do que a adsorção química.

## Área superficial

Uma conseqüência importante do estudo da adsorção é a medida e o conceito de área superficial interna de um sólido poroso. Esses conceitos são motivos de muitas discussões e debates por não haver um método padrão de determinação desta área superficial. Como um exemplo, um dos fatores que podem interferir na medida da área superficial é a escolha do adsorvato. Se porventura o tamanho da molécula de adsorvato usado não for adequado (muito grande) os espaços menores serão excluídos do processo. A Figura 1.5

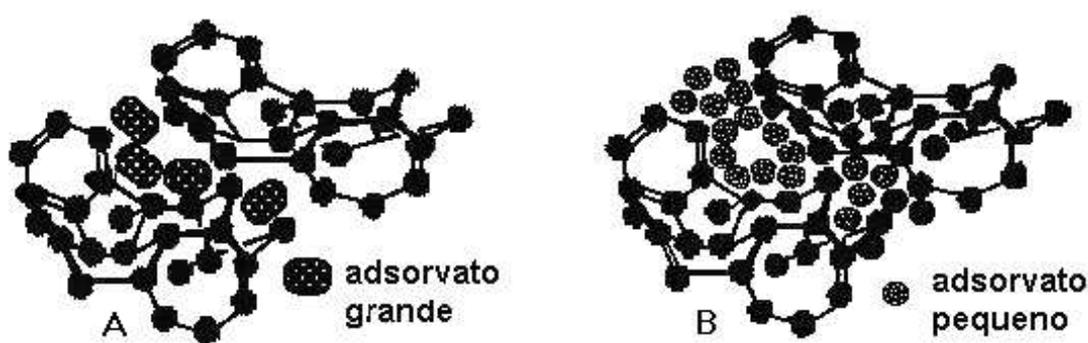


Figura 1.5: Modelo de preenchimento dos elementos de volume do carvão ativado, ilustrando o problema da definição do tamanho do adsorvato em relação à área superficial. (A) Adsorção de poucas moléculas grandes. (B) Adsorção de muitas moléculas pequenas [70].

O carvão ativado é proveniente de um material carbonoso desordenado em que a porosidade surge como um acréscimo a esta desorganização espacial, e a compreensão tridimensional de microporos interconectados e da área superficial como um plano bidimensional que delimita estas lacunas são inapropriados. Então, o mais razoável é entender o processo de adsorção como o preenchimento individual dos sítios ativos. A partir desse artifício a adsorção torna-se uma superfície química formada por uma monocamada de adsorvato, em unidades de milimols por grama de sólido adsorvente, constituindo o poro. Essa superfície química, medida como volume de moléculas adsorvidas, é então convertida em área superficial das moléculas que ficaram retidas nos sítios de adsorção do carvão ativado, assumindo uma certa área de seção transversal para cada tipo de molé-

cula de adsorvato. Essa área superficial quando dividida pela massa do adsorvente é o parâmetro conhecido como área superficial específica (ASE).

Um dos métodos mais usados para determinar a área superficial de um sólido poroso é através da equação de Brunauer, Emmett e Teller (BET) [78], que descreve a cobertura de uma monocamada de gás na temperatura de liquefação deste gás. Vários adsorvatos são usados nas medidas de área superficial, o mais comum o nitrogênio ( $N_2$ ) a 77 K. Mas o  $N_2$  não permite resposta mais confiável do que qualquer outro adsorvato, vapor de água, dióxido carbono, argônio, etc. O fato de ser mais usado é pela facilidade com a qual a isoterma completa é determinada.

## 1.5 Métodos de análise das propriedades físicas

Nessa seção serão descritos sinteticamente as principais técnicas experimentais utilizadas nesse trabalho enfocando as informações mais relevantes utilizadas na apresentação e discussão dos resultados.

### 1.5.1 Difração de raios-X

A difração de raios-X (DRX) ocorre sempre que uma frente de ondas passa através de fendas cuja separação é comparável ao comprimento de onda  $\lambda$  da radiação. Basicamente podemos dizer que a técnica de medida difração de raios-X é baseada na interação da radiação eletromagnética de comprimento de onda  $\lambda$  ( $\approx 0,1$  nm) com planos de átomos do sólido cristalino.

Na Figura 1.6 é apresentado o diagrama esquemático mostrando que sempre que o ângulo  $\theta_B$  (ângulo de Bragg) for tal que a diferença de caminho ótico entre os feixes incidentes e difratados,  $\mathbf{a}-\mathbf{a}'$  e  $\mathbf{b}-\mathbf{b}'$ , distância  $\overline{MLN}$ , for igual a um número inteiro  $n$  de comprimento de onda  $\lambda$  haverá interferência construtiva. Esta condição define a lei de Bragg. Assim é possível então relacionar os espaçamentos de rede  $d_{hkl}$  (onde  $h, k, l$  são os índices de Miller) com a distância  $\overline{MLN}$  pela equação de Bragg [67]

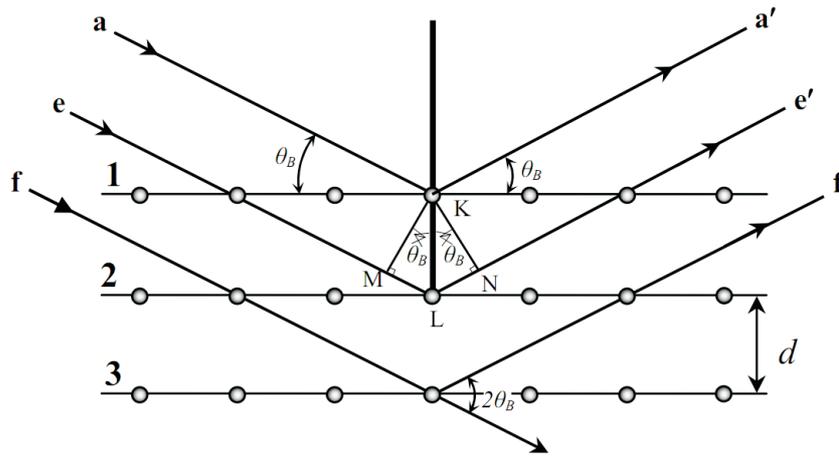


Figura 1.6: Representação da difração de raios-X por um cristal [79].

$$n\lambda = 2d_{hkl}\text{sen}\theta, \quad \text{onde } n \text{ é a ordem de difração.} \quad (1.2)$$

Um padrão de difração de raios-X de um monocristal perfeito com infinitos planos atômicos resulta em picos intensos cuja largura de linha a meia altura está associada à incerteza do comprimento de onda  $\lambda$  (dentre outros fatores instrumentais), Figura 1.7a. Por outro lado, o padrão de raios-X de um cristal com reduzido número de planos, ou ordem cristalina de curto alcance, mostra um alargamento da linha de difração, Figura 1.7b. Pode-se relacionar o tamanho médio dos cristalitos com a largura de linha através da equação de Sherrer [80].

$$t = \frac{0,9\lambda}{\beta \cos(\theta_B)}, \quad (1.3)$$

onde  $t$  é o tamanho médio dos cristalitos e  $\beta$  é a largura a meia altura — decorrente do tamanho finito do cristalito — do pico de difração  $\theta_B$  [79, 80]. No entanto, na largura a meia altura do pico de difração da amostra está presente a largura de linha instrumental, que deve ser descontada utilizando a largura de linha do difratograma de um composto padrão de alta cristalinidade da seguinte forma;

$$\beta = \sqrt{B^2 - b^2}, \quad (1.4)$$

onde  $B$  é a largura a meia altura do pico observado no difratogram de raios-X obtido para

a amostra analisada (Figura 1.7a) e  $b$  é a largura a meia altura de um pico correspondente à amostra padrão (Figura 1.7b).

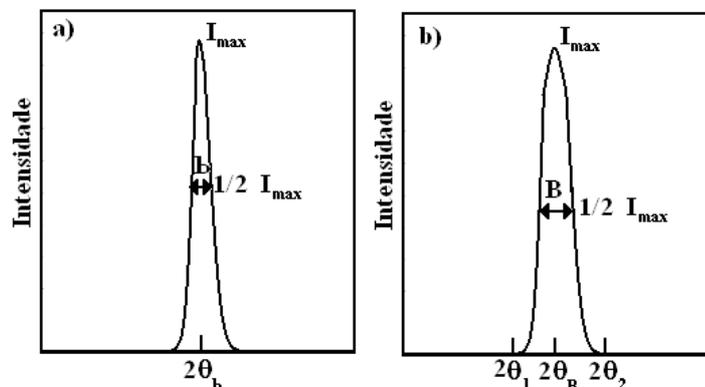


Figura 1.7: Representação do efeito do tamanho de cristalito na largura de linha de um difratograma de raios-X. a) Largura de linha de um pico do padrão externo de calibração e b) largura de linha de um pico da amostra.

## 1.5.2 Magnetometria

Em geral, o comportamento magnético de um sistema composto de nanopartículas é dependente das propriedades físicas individuais de cada partícula e do ambiente em que está inserida. As mais importantes características físicas incluem composição química, tamanho, distribuição de tamanho e morfologia das partículas, parâmetros intrínsecos dos materiais (anisotropia magnetocristalina e magnetização de saturação, entre outras), interação superfície/interface, etc. Muitos desses parâmetros são fáceis de serem obtidos para materiais *bulk*, o que nem sempre é verdade para sistemas compostos por nanopartículas. Embora na maioria dos experimentos as condições externas — temperatura, campo magnético externo, tempo de medida — que dominam o ambiente das nanopartículas sejam controladas, mesmo com dificuldade, um procedimento experimental cuidadoso deve ser considerado. A sequência das mudanças de temperatura e campo magnético durante as medidas e a comparação dos resultados obtidos com os de amostras *bulk* são apenas alguns exemplos que não raramente conduzem a enganos na interpretação dos resultados [25].

Os materiais *bulk* apresentam características intrínsecas e extrínsecas que geralmente são fáceis de serem distintos. As características intrínsecas dependem principalmente da

composição química (ou estequiometria) e da estrutura cristalina do material. Exemplos de propriedades intrínsecas são a temperatura de Curie ( $T_C$ ), a magnetização de saturação ( $M_S$ ), a anisotropia magnetocristalina  $K$  entre outras [81]. Já as características extrínsecas dependem da microestrutura do material e são naturalmente afetadas pelo tamanho e morfologia das partículas. Dentre as propriedades extrínsecas estão coercividade ( $H_C$ ), magnetização remanente ( $M_R$ ) e suscetibilidade magnética ( $\chi$ ). Porém, esta clara demarcação não é necessariamente observada no caso de sistemas de nanopartículas que convertem propriedades intrínsecas em extrínsecas devido a relaxação e quebra de ligações associadas à elevada razão superfície/volume. Como exemplo, Sun *et al.* [37] mostraram que fios níquel com 100 nm de diâmetro apresentam reduzida  $T_C$  se comparada à  $T_C$  do mesmo material *bulk*. Como esperado os desvios das propriedades intrínsecas do *bulk* aumentam com a redução do tamanho das partículas.

A magnetização total de um material  $M$  é definida como o momento magnético resultante da soma dos  $N$  momentos magnéticos atômicos  $\mu$  por unidade de volume  $V$ :

$$M = \frac{\sum \mu_i}{V} = \frac{N\mu_i}{V} = \frac{\mu}{V}, \quad (1.5)$$

Nos materiais paramagnéticos (Figura 1.8- Paramagnético) os momentos magnéticos atômicos não interagem entre si e na ausência de campo magnético externo estão distribuídos em direções aleatórias, resultando num momento magnético nulo. Quando a amostra é submetida a um campo magnético externo  $H$ , se a energia de interação dos momentos magnéticos com esse campo for muito menor que a energia térmica, então a orientação dos momentos magnéticos tende a continuar aleatória e a magnetização não muda. Assim, temperaturas mais elevadas tendem a aumentar a desordem dos momentos, reduzindo a magnetização [82].

A relação direta entre a magnetização de sistemas paramagnéticos, temperatura e campo  $H$  é conhecida como lei de Curie,

$$M = \frac{C H}{T}, \quad (1.6)$$

e a suscetibilidade é definida por  $\chi$ :

$$\chi = \frac{M}{H} \tag{1.7}$$

$$\chi = \frac{C}{T}, \tag{1.8}$$

onde  $C$  é a constante de Curie. A suscetibilidade magnética reflete a sensibilidade de excitação dos momentos magnéticos à orientação com um campo magnético externo.

Os sistemas ferromagnéticos apresentam alinhamento paralelo dos momentos magnéticos. Semelhantes sistemas apresentam uma rede de momentos magnéticos com elevada suscetibilidade magnética (0,01—10<sup>6</sup>) [54]. Com o aumento da temperatura o ordem magnética dos momentos reduz, sob efeito da flutuação térmica dos momento individuais e a suscetibilidade reduz rapidamente. O sistema ferrimagnético consiste de duas subredes interpenetradas com momentos magnéticos de intensidades diferentes e antiparalelos (Figura 1.8-Ferrimagnético). Os sistemas antiferromagnéticos são semelhantes aos ferrimagnéticos, porém as duas subredes apresentam momentos magnéticos semelhantes que se alinham antiparalelamente (Figura 1.8-Antiferrimagnético), e a resultante magnética é nula. Apresenta suscetibilidade magnética reduzida (0—0,1) que, com o aumento da temperatura, usualmente reduz até o completo desaparecimento do ordenamento antiparalelo.

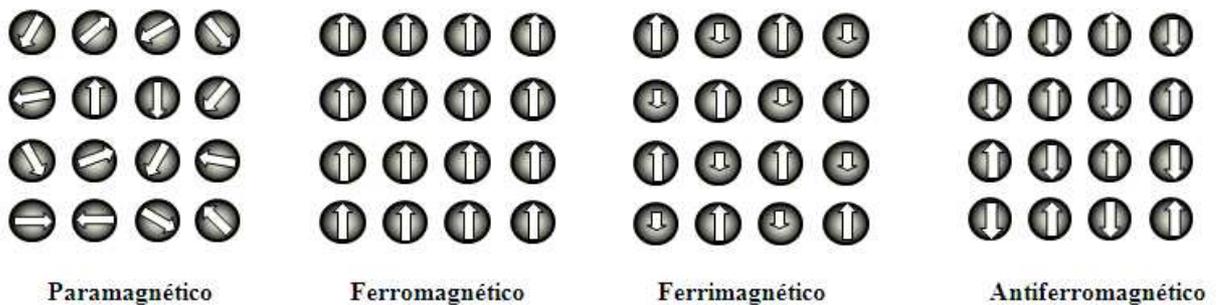


Figura 1.8: Representação do alinhamento dos momentos magnéticos nos materiais com comportamento paramagnético, ferromagnético e ferrimagnético.

Quando entre os momentos magnéticos ocorre uma pequena interação com o campo magnético aplicado, tem-se o paramagnetismo de Curie -Weiss. Esta interação entre os momentos (interação de troca) pode ajudar a alinhar momentos adjacentes na mesma direção ou pode ajudar a alinhar a vizinhança na direção oposta. A lei de Curie-Weiss

é dada por:

$$\chi_{CM} = \frac{C}{T - \theta}, \quad (1.9)$$

onde  $\theta$  é chamada temperatura paramagnética de Curie, que está relacionada com a intensidade da interação entre os momentos, e cujo o sinal informa se essa interação ajuda a alinhar ou não os momentos magnéticos com o campo externo. Para  $\theta > 0$  existe uma rede de interação ferromagnética que ajuda a alinhar os momentos na direção do campo magnético, caso contrário, se  $\theta < 0$ , a rede de interação é antiferromagnética e tende a alinhar os momentos na direção contrária ao campo magnético [83].

Um material pode ser formado por monodomínios ou multidomínios. A contínua redução do tamanho de partícula pode levar à condição de partícula com monodomínio magnético, 1.9a. Um material com multidomínios, separados por paredes, pode apresentar uma orientação aleatória de domínios magnéticos, resultando numa magnetização nula; diz-se que o material está desmagnetizado, 1.9b. Quando o material é submetido a um campo magnético externo  $H$  seus domínios tendem a ficar alinhados com esse campo. Se alcançam a condição de alinhamento máximo diz-se que o material atingiu a magnetização de saturação,  $M_S$ , Figura 1.9c [81].

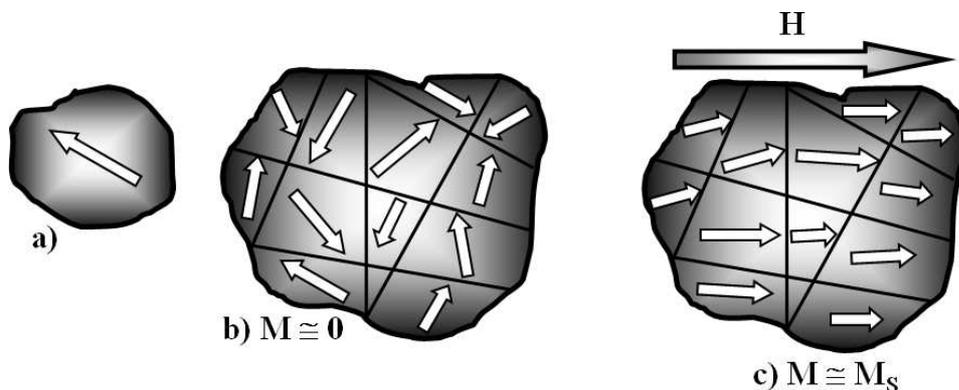


Figura 1.9: Representação de um material ferromagnético com multi-domínios magnéticos. a) um único domínio, b) multi-domínios na ausência de campo magnético, com  $M \approx$  nula, e mostrando a parede de domínio e c) multi-domínios na presença de campo magnético  $H$ , a magnetização é próxima da magnetização de saturação esperada se todos os momentos estivessem perfeitamente alinhados.

As propriedades magnéticas de um conjunto de partículas contendo monodomínios magnéticos não interagentes (mesmo que apresente uma distribuição larga de tamanhos e formas), definem o estado conhecido como superparamagnético. A primeira consideração é que os momentos magnéticos em seu interior se movam de forma coerente, isto é, o momento magnético total dessa partícula é descrito, de forma idêntica à definição de monodomínio acima, por um vetor clássico de magnitude  $\mu = \mu_{at}N$ . No caso mais simples a direção do momento magnético é determinada por uma anisotropia uniaxial, e a energia potencial  $E$  pode ser descrita por [9, 25, 84]:

$$E = \Delta E \text{sen}^2\theta, \tag{1.10}$$

onde  $\Delta E$  é a energia magnetostática e  $\theta$  é o ângulo entre o vetor momento magnético e o eixo de fácil magnetização, Figura 1.10a. Portanto, o momento magnético tem duas posições de equivalente de energia, mas para passar de uma para outra deve ultrapassar uma barreira de potencial de intensidade  $\Delta E = K_a V$ , sendo  $K_a$  a densidade de energia de anisotropia e  $V$  o volume da partícula, Figura 1.10b.

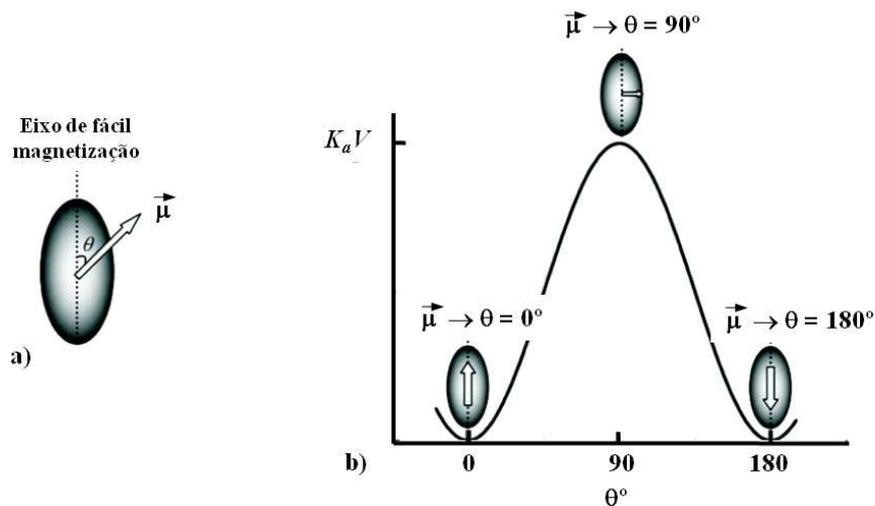


Figura 1.10: Representação dos mínimos de energia de uma nanopartícula magnética. a) Partícula de monodomínio magnético com eixo de fácil magnetização definido, b) os dois mínimos locais de energia e a barreira energética que deve ser ultrapassada pelo momento magnético para que sofra reversão.

Néel [85] mostrou que cada partícula apresenta uma frequência  $\nu$  de tentativas de ultra-

passar  $\Delta E$  que é dada por

$$v = \tau_0^{-1} \exp \left[ \frac{-\Delta E}{k_B T} \right], \quad (1.11)$$

onde  $k_B$  é a constante de Boltzmann e  $T$  a temperatura absoluta. Com isso é possível definir um tempo de relaxação,  $\tau$ , característico de cada partícula, que é essencialmente o tempo médio para reverter sua direção do momento magnético de um estado de equilíbrio até outro, da seguinte forma:

$$\tau = \tau_0 \exp \left( \frac{K_a V}{k_B T} \right), \quad (1.12)$$

onde o fator pré-exponencial  $\tau_0$ , da ordem de  $10^{-9}$ s [54, 81, 84], e pode ser estimado por modelos teóricos ou obtido experimentalmente.

O tempo de medida constitui uma importante informação para a definição do estado superparamagnético. Por exemplo, o tempo típico de uma medida de espectroscopia Mössbauer é da ordem de  $10^{-8}$ s [86]. Enquanto que uma medida de magnética com campos contínuos envolve um tempo típico de medida da ordem de  $10^2$ s [81]. Portanto, uma amostra que se apresente superparamagnética nas medidas de magnetometria pode estar bloqueada para as medidas de espectroscopia Mössbauer na mesma temperatura. Dessa forma diz-se que uma partícula é superparamagnética a uma dada temperatura se o seu tempo característico  $\tau$  for menor que o tempo de medida  $t_m$ . Se, por outro lado,  $\tau$  for consideravelmente maior que  $t_m$ , a partícula encontra-se no estado bloqueado. Então, é importante destacar que a definição de estado superparamagnético ou não depende do  $t_m$ .

Para definir um volume crítico  $V_{crit}$ , em função de uma temperatura qualquer, para que a partícula passe do estado bloqueado para o superparamagnético, numa medida com  $t_m \approx \tau$  e  $t_m \approx 100$ s [25],

$$V_{crit} \approx \frac{25k_B T}{K_a}. \quad (1.13)$$

Da mesma forma, para um dado  $t_m$  é possível definir a temperatura  $T_B$  que separa os dois estados magnéticos, conhecida como temperatura de bloqueio. Nesse caso, para um volume fixo  $V$  e  $t_m \approx \tau \approx 100\text{s}$  [41, 56],

$$T_B \approx \frac{K_a V}{25k_B}. \quad (1.14)$$

As expressões 1.13 e 1.14 mostram que a  $T_B$  é proporcional ao volume das partículas. Portanto a  $T_B$  for mais elevada indica que maior é o volume crítico das partículas para que sejam superparamagnéticas. Ainda, para uma distribuição de tamanhos de partículas a elevação da temperatura faz um com as partículas menores passem para o estado superparamagnéticos antes das partículas maiores.

### Equação de Langevin

Considerando agora um conjunto de partículas monodomínios — com os átomos ou íons de cada partícula ferromagneticamente acoplados —, cada uma com momento magnético  $\mu$ . Dessa forma os momentos magnéticos estarão fortemente acoplados dentro da partícula. Considerando que as partículas encontram-se no estado superparamagnético a uma temperatura  $T$  e submetidas a um campo magnético  $H$ , então é possível descrever seu comportamento magnético através de uma distribuição de Boltzmann da forma [81]:

$$\frac{M}{M_0} = \coth\left(\frac{\mu H}{k_B T}\right) - \frac{1}{\left(\frac{\mu H}{k_B T}\right)} = L\left(\frac{\mu H}{k_B T}\right), \quad (1.15)$$

onde  $M_0$  é magnetização de saturação e  $L$  a função de Langevin. Para reduzidos campos magnéticos ou altas temperaturas, a função de Langevin pode ser expandida em séries de potências, e na condição de  $\left(\frac{\mu H}{k_B T}\right) \rightarrow 0$ , ela se aproxima de uma reta do tipo  $\frac{\left(\frac{\mu H}{k_B T}\right)}{3}$ . Portanto,

$$\frac{M}{M_0} = \frac{\mu H}{3k_B T}. \quad (1.16)$$

Se  $M_0 = N\mu$ , e  $N$  é o número de momentos magnéticos, então

$$M = \frac{N\mu^2 H}{3k_B T}. \quad (1.17)$$

E a suscetibilidade magnética é dada por

$$\chi = \frac{M}{H} = \frac{N\mu^2}{3k_B T}. \quad (1.18)$$

### 1.5.3 Espectroscopia Mössbauer

A espectroscopia Mössbauer é uma técnica de análise do comportamento das propriedades do núcleo atômico e do ambiente que o envolve através de um processo de absorção nuclear ressonante sem recuo.

Considerando um núcleo que apresente decaimentos nucleares do tipo  $\alpha$  ou  $\beta$ . Nesse caso, em geral, o núcleo filho “nasce” num estado excitado e, posteriormente, decai para o estado fundamental emitindo um fóton de energia  $h\nu = E_0$ , conhecido por radiação gama,  $\gamma$ . Se o fóton  $\gamma$  emitido alcança outro núcleo idêntico ao emissor, já no estado fundamental, então essa radiação pode ser absorvida produzindo uma excitação no núcleo

absorvedor [86].

Numa situação física real, além da incerteza relacionada com o princípio de Heisenberg, a energia do fóton  $\gamma$  emitido depende de outros fatores, como o estado de ligação do átomo que contém o núcleo emissor. Além disso, os átomos absorvedores se organizam em diferentes compostos químicos apresentando distintas ligações atômicas (como  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>); ou a mesma composição química mas em sistemas cristalinos distintos (como o  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>); ou ainda podem ser diferenciados por apresentar estrutura cristalina ou amorfa. Em cada um dos exemplos os níveis de energia do núcleo do átomo absorvedor são perturbados, ou seja, a energia da radiação  $\gamma$  emitida não corresponde à diferença dos níveis de energia dos núcleos absorvedores.

Daqui por diante a discussão será relacionada sempre ao núcleo do <sup>57</sup>Fe. Para que ocorra a excitação do núcleo absorvedor é necessário variar a energia do fóton  $\gamma$  emitido, fazendo uso do efeito Doppler relativístico de 1º ordem. A velocidade típica, e suficiente, para a correção de energia do fóton  $\gamma$  por efeito Doppler estabelecendo a condição de ressonância com os núcleos absorvedores presentes na amostra é da ordem de mm/s. A variação da energia,  $\Delta\varepsilon$ , que deve ser acrescida ao fóton  $\gamma$  para que estabeleça a ressonância de absorção com os específicos níveis de energia dos núcleos absorvedores da amostra é dada pela relação  $\Delta\varepsilon = \varepsilon_\gamma \frac{v}{c}$ , onde  $v$  é a velocidade relativa entre o núcleo emissor e absorvedor,  $c$  a velocidade da luz e  $\varepsilon_\gamma=14,4$  keV é a específica energia do fóton  $\gamma$  [86].

Um arranjo experimental típico para espectroscopia Mössbauer, envolve uma fonte radioativa contendo o isótopo Mössbauer no estado excitado e um absorvedor, o material a ser investigado, que contenha o mesmo isótopo, no estado fundamental. Apesar de existirem outros, o <sup>57</sup>Fe é um dos isótopos mais utilizados em experimentos Mössbauer. Neste caso a fonte emissora de radiação  $\gamma$  é utilizado o <sup>57</sup>Co radioativo, que ao capturar um elétron transita para o estado excitado do <sup>57</sup>Fe (I=5/2). O decaimento do <sup>57</sup>Fe (I=5/2) para o estado fundamental (I=1/2) permite uma cascata de radiação, incluindo aquela com energia de 14,4 keV. A Figura 1.11 apresenta o diagrama do decaimento <sup>57</sup>Co para o <sup>57</sup>Fe.

O procedimento mais comum é expor uma amostra com núcleos absorvedores em seu estado fundamental à radiação  $\gamma$  emitida por uma fonte contendo os mesmos núcleos

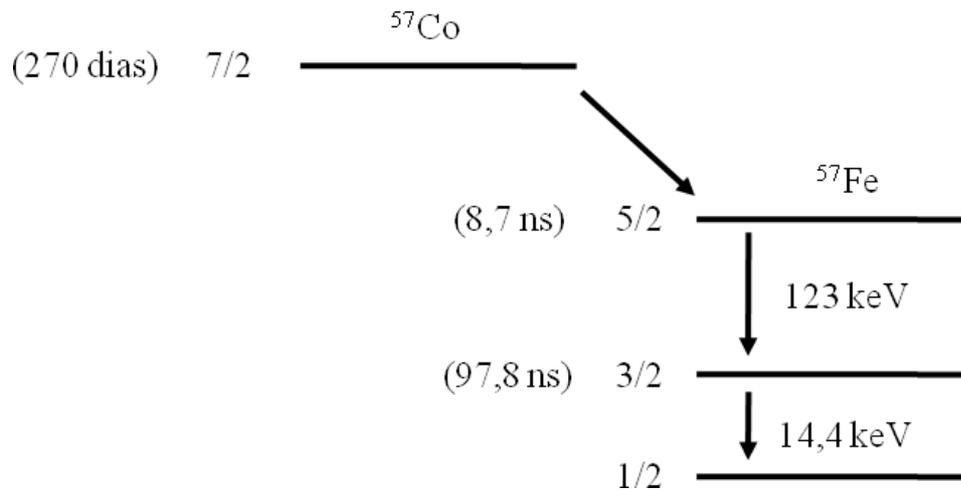


Figura 1.11: Esquema do decaimento do  $^{57}\text{Co}$  em  $^{57}\text{Fe}$  indicando a meia vida, o spin e a diferença de energia para cada estado [87].

inicialmente em seus estados excitados. Um detector de radiação  $\gamma$  é posicionado após a amostra absorvedora a partir do qual se observa a ressonância. O experimento consiste em traçar uma curva da radiação  $\gamma$  transmitida através dessa última amostra em função da velocidade relativa entre as duas amostras.

A Figura 1.12 mostra um esquema do aparato experimental e o espectro típico de absorção de radiação  $\gamma$ . A princípio, apenas quando a velocidade relativa entre a amostra e a fonte for igual a zero é que haverá absorção ressonante. Então a curva de radiação transmitida através da amostra apresentará um mínimo bem definido na condição de ressonância, quando a velocidade relativa for zero.

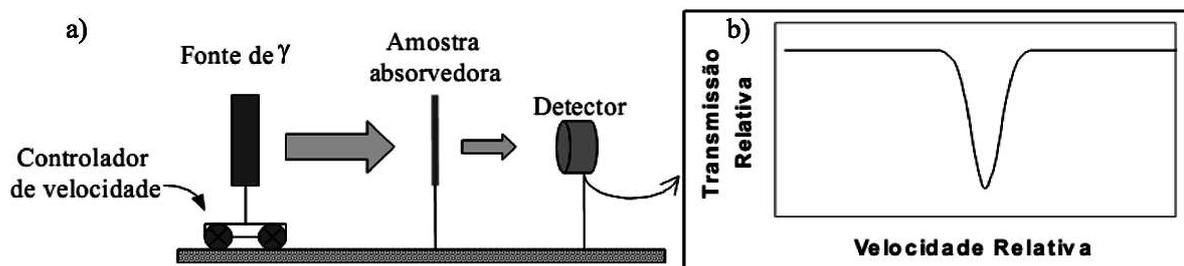


Figura 1.12: a) Esquema do aparato experimental Mössbauer e b) curva de transmissão da radiação  $\gamma$  em função da velocidade relativa; o mínimo, máxima absorção, representa a condição de ressonância.

A variação da velocidade relativa pode ser obtida fixando-se uma das amostras sobre um oscilador mecânico com aceleração constante. Como detector, normalmente usa-se um cintilador com um analisador multicanal otimizado para as energias envolvidas.

## Interações hiperfinas

As interações hiperfinas são aquelas interações eletromagnéticas entre o núcleo e os elétrons em torno deste. São perturbações causadas por elétrons nos níveis nucleares. Nessa técnica pode-se dizer que o núcleo Mössbauer será utilizado como sonda para fornecer informações sobre a sua vizinhança.

São três as principais interações hiperfinas :

**O deslocamento isomérico** dá origem a um deslocamento do espectro Mössbauer. As densidades de probabilidade para funções de onda eletrônicas podem ter valores não nulos dentro da região nuclear [88]. Considerando esse fato, é possível calcular os valores de energia de cada estado nuclear e mostrar que existe uma pequena diferença quando comparados com os respectivos valores de energia considerando o núcleo isolado e pontual. Essa interação entre densidade de carga eletrônica da região nuclear e distribuição de carga nuclear é devido à diferença entre o volume nuclear entre o estado fundamental e excitado e das funções da densidade de elétrons-s entre o núcleo absorvedor e emissor. Porém, mesmo sendo apenas os elétrons-s a contribuírem para as densidades, as funções de onda desses elétrons dependem das suas interações com os elétrons das demais camadas .

Distintos ambientes químicos existentes entre o núcleo emissor e absorvedor modificam as densidades eletrônicas-s no núcleo, e essa diferença é função das propriedades eletrônicas do sistema, o que possibilita a obtenção de informações sobre estados de oxidação, tipos de ligação química, grau de valência, entre outros, para diferentes compostos químicos [89, 90]. Essa diferença de energia é proporcional ao desvio isomérico ( $\delta$ =deslocamento isomérico) que aparece no espectro Mössbauer como o deslocamento da linha ressonante no eixo das velocidades, Figura 1.13. Se o espectro Mössbauer, for adquirido a partir de fontes e de absorvedores diferentes, tem-se então diferentes densidades de probabilidade eletrônica no núcleo, o que provoca um deslocamento no valor da energia em que ocorre a absorção ressonante. Geralmente os valores de deslocamento isomérico estão associados ao estado iônico do ferro, sugerindo portanto diferentes densidades eletrônicas no núcleo [51, 86]. Ligações metálicas entre átomos de ferro apresentam reduzido deslocamento

isomérico,  $\approx -0,1 - 0,1$  mm/s; enquanto que íons de  $\text{Fe}^{3+}$  e  $\text{Fe}^{2+}$  possuem normalmente deslocamento isomérico entre  $\approx 0,2 - 0,5$  e  $\approx 0,9 - 1,3$  mm/s, respectivamente [91].

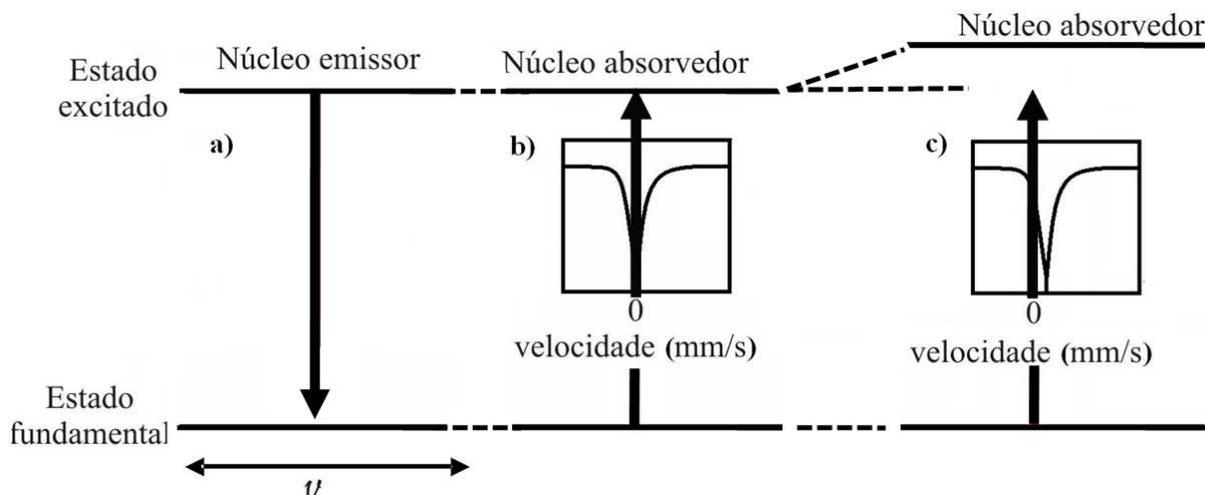


Figura 1.13: Representação esquemática do registro do deslocamento isomérico num espectro Mössbauer de isótopos de  $^{57}\text{Fe}$ . a) Núcleo emissor de radiação  $\gamma$ . b) Condição em que o núcleo emissor e absorvedor estão no mesmo ambiente químico: a absorção ressonante ocorre quando a fonte e a amostra estão à mesma velocidade (velocidade relativa = 0). c) Condição em que o núcleo emissor e absorvedor estão em ambientes químicos distintos, ocasionando pequenas diferenças em seus estados de energia. A energia da radiação  $\gamma$  do núcleo emissor é corrigida, pelo efeito Doppler, de um valor  $\Delta\varepsilon$  igual à diferença entre a energia do núcleo emissor e receptor, só então ocorre a absorção ressonante pelo núcleo absorvedor.

**A interação quadrupolar elétrica** provoca um desdobramento do espectro em duas linhas espectrais. Na descrição do deslocamento isomérico, implicitamente foi assumido que a distribuição de carga nuclear apresentava simetria esférica. Isso é verdade apenas se o spin nuclear for 0 ou  $\frac{1}{2}$ . Mas núcleos com spin  $> \frac{1}{2}$  apresentam uma distribuição nuclear de cargas não esférica; essa distribuição, descrita como uma série de multipolos, apresenta um termo quadrupolar. O momento de quadrupolo elétrico nuclear está associado à amplitude da deformação da distribuição de carga nuclear — o quanto a densidade de carga se afasta da simetria esférica [86, 88]. Caso ocorra uma distribuição de carga eletrônica não esfericamente simétrica, induzida por átomos vizinhos no núcleo do átomo-sonda e, portanto, gerando um gradiente de campo elétrico (GCE) na posição do núcleo, acontecerá uma interação entre o GCE e o quadrupolo nuclear. Essa interação leva a um desdobramento dos níveis de energia nuclear correspondente a diferentes alinhamentos de momentos dos quadrupolos com respeito ao eixo principal do GCE. Portanto, as alterações ocorridas nos níveis de energia, provenientes da interação

quadrupolar com o GCE, fornece sensível informação a respeito da simetria das primeiras esferas de coordenação, que por sua vez pode ser influenciada pelo tipo de ligação química, existência de vacâncias de oxigênio e outros tipos de desordens estruturais [86].

Na presença de um gradiente de campo elétrico, GCE, o estado excitado  $I=3/2$  do  $^{57}\text{Fe}$  apresenta um desdobramento em dois sub-estados caracterizados por  $m_I = \pm 1/2$  e  $m_I = \pm 3/2$  [86]. As transições permitidas pela regra de seleção,  $\Delta m_I = 0$  ou  $\pm 1$ , proporcionam um espectro contendo duas linhas de absorção, chamado dubleto. O centro de massa do dubleto corresponde ao deslocamento isomérico e a separação entre as duas linhas de absorção corresponde ao desdobramento quadrupolar (DQ). A Figura 1.14 apresenta o diagrama energético e os espectros gerados pela interação quadrupolar.

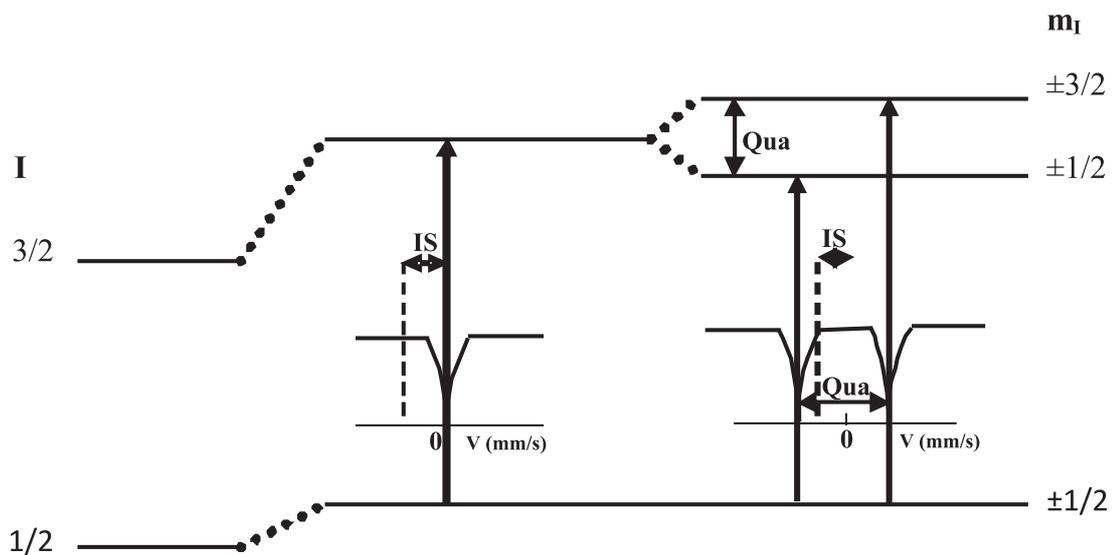


Figura 1.14: Diagrama dos níveis de energia devido ao desdobramento quadrupolar nuclear para o estado excitado do  $^{57}\text{Fe}$  juntamente com o respectivo espectro Mössbauer correspondente. Nota-se a presença do deslocamento isomérico; o centro de massa do dubleto está deslocado da posição Velocidade = 0 .

**A interação dipolar magnética** provoca um desdobramento hiperfino do espectro em um certo número de linhas que depende do spin nuclear. Núcleos com spins diferentes de 0 desdobram-se em  $2I+1$  sub-estados. No caso do  $^{57}\text{Fe}$ , o estado fundamental  $I=1/2$  é desdobrado em dois sub-estados, enquanto o estado excitado com  $I=3/2$  em quatro sub-estados. A regra de seleção,  $\Delta m_I = 0$  ou  $\pm 1$ , permite seis transições, e portanto seis linhas de absorção devem ser observadas no espectro Mössbauer, veja Figura 1.15.

O campo magnético ( $\mathbf{B}$ ) sentido pelo núcleo é gerado pelos elétrons vizinhos a ele, e é chamado *campo magnético hiperfino*  $B_{\text{hf}}$ . O campo  $B_{\text{hf}}$  pode ter origem dipolar (devido a átomos vizinhos), campo magnético de troca ou também de elétrons desemparelhados do próprio átomo. Portanto, ele depende do estado de oxidação do átomo dentre outros fatores [86].

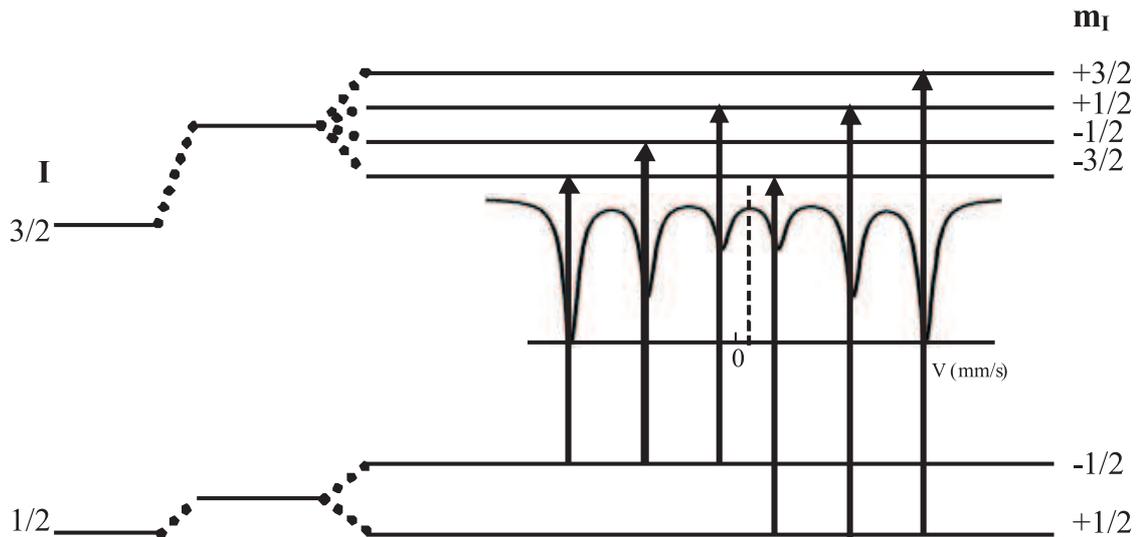


Figura 1.15: Diagrama dos níveis de energia devido ao desdobramento Zeeman nuclear para o estado excitado do  $^{57}\text{Fe}$  juntamente com o respectivo espectro Mössbauer correspondente. Nota-se o deslocamento isomérico.

Para partículas suficientemente pequenas o vetor magnetização flutua com uma frequência que depende fortemente da temperatura  $T$  e do volume  $V$  da partícula. Pelo modelo de Néel [85], o tempo de relaxação magnética  $\tau$  é dado por  $\tau = \tau_0 \exp\left(\frac{K_a V}{k_B T}\right)$ .

Assim, quando  $\tau_m \ll \tau$  é observado o sexteto, caso contrário, para  $\tau_m \gg \tau$ , é observado um espectro superparamagnético, geralmente formado por duas linhas de absorção (dubleto).

A Tabela 1.4 apresenta algumas referências de parâmetros Mössbauer ( $B_{\text{hf}}$ ,  $\delta$  e DQ) de óxidos de ferro, cementita e austenita. Essa referências, além de amplamente citadas na literatura, corroboram os resultados deste trabalho, uma vez que foram extraídas, em sua maioria, de sistemas formados por óxidos de ferro dispersos em matrizes de materiais carbonosos.

Tabela 1.4: Parâmetros hiperfinos de espectroscopia Mössbauer de alguns óxidos de ferro.

Óxido de ferro	$B_{\text{hf}}$ (T)	$\delta$ (mm/s)	DQ (mm/s)	Referência
$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$	51,5	0,38	0,12	[86]
	51,7	0,37	-0,20	[54]
	51,5	0,37	-0,10	[91]
	51,8	0,39	0,42	[92]
	51,7	0,37	-0,21	[55]
	— <sup>a</sup>	0,37	1,10	[93]
	— <sup>a</sup>	—	0,76	[94]
	— <sup>a</sup>	0,30	0,68	[92]
$\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$	49,9	0,50	—	[86]
	48,8	0,36	—	
	50,0	0,26	0,021	[54]
	50,0	0,67	0,00	
	49,9	0,41	0,00	[55]
	48,8	0,27	0,00	
	— <sup>a</sup>	0,20	0,71	[95]
	— <sup>a</sup>	0,33	0,85	[96]
	— <sup>a</sup>	0,36	0,85	[97]
	— <sup>a</sup>	0,33	0,73	[94]
$\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$	45,2	0,37	-0,19	
	45,0	0,39	-0,06	[86]
	39,5	0,37	-0,00	
	26,2	0,21	-0,007	
$\text{Fe}_3\text{O}_4$	49,1	—	—	[86]
	45,3	—	—	
$\text{Fe}_3\text{O}_4$	49,0	0,26	$\leq 0,0021$	[54]
	46,0	0,67	0,00	
	49,8	0,31	0,00	[91]
	46,3	0,67	0,00	
$\text{Fe}_3\text{C}$	20,2	0,22	0,02	[98]
	20,4	0,46	0,00	[99]
	—	1,36	2,01	[99]
$\gamma\text{-Fe}$	—	0,38	0,12	[100]
	—	0,08	—	[101]
$\alpha\text{-Fe}$	33,9	0,10	0,03	[98]
	33,0	0,25	-0,02	[99]

*a*: - os autores associaram ao estado superparamagnético.

## 1.6 Estado da arte

Esta seção será dedicada à apresentação de algumas publicações que dizem respeito aos métodos de produção de nanopartículas magnéticas inseridas numa matriz não magnética. Oportunamente serão apresentadas referências gerais para ajudar na compreensão dos resultados [50, 53, 102–104]. No segundo momento serão mostrados trabalhos que utilizam procedimentos experimentais e precursores semelhantes aos do presente trabalho [105–111]. E, finalmente, alguns trabalhos que utilizam estritamente precursores organometálicos para produção de nanopartículas com comportamento superparamagnético serão discutidos [112–118].

A preparação de microesferas de carbono contendo compostos de ferro a partir da quitosana foi obtida por Zhu *et al.* [119]. Após as microesferas de quitosana terem sido imersas numa solução de  $(\text{NH}_4)_3[\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]$  as amostras foram termicamente tratadas sob atmosfera de argônio em diversas temperaturas. Os resultados mostram a formação de  $\alpha\text{-Fe}$ ,  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  e  $\text{Fe}_3\text{C}$  e à temperatura de 1000 °C a presença predominante do  $\alpha\text{-Fe}$  e do  $\text{Fe}_3\text{C}$ . Não foram observadas relevantes contribuição de fases superparamagnéticas. Os valores de ASE das amostras ficaram abaixo de 280 m<sup>2</sup>/g e as curvas de adsorção/dessorção indicam a ocorrência de mesoporos e macroporos.

Dyakonov *et al.* [39], trabalhando com piche e  $\text{Fe}(\text{CO})_5$ , produziram uma quantidade razoável de amostras, sob tratamentos térmicos em específicas condições, e obtiveram, em apenas uma das amostras,  $\alpha\text{-Fe}$  protegido da oxidação por uma casca de carvão de ferro. Nas demais amostras foi observada a formação de óxidos de ferro. A temperaturas mais elevadas, 1000 °C, foram identificados  $\text{Fe}_3\text{C}$ ,  $\alpha\text{-Fe}$ , óxidos e a presença de grafite; as fases com comportamento superparamagnético identificadas na espectroscopia Mössbauer ficaram abaixo de 10 % .

A produção de micropartículas de ferro/carvão ativado a partir do processo de moagem de altas energias, para uso na quimioterapia, faz parte dos trabalhos de Rudge *et al.* [120]. Nesse trabalho foi observada a formação da fase cristalina do  $\alpha\text{-Fe}$  e do  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ , com tamanho médio de partícula de 5,0  $\mu\text{m}$ , na estrutura do carvão que apresentou considerável redução da ASE ( $\approx 50\%$ ). Os tratamentos térmicos em atmosfera inerte identificaram

transformações por redução dos óxidos de ferro para  $\alpha$ -Fe. Os testes mostram que essas partículas são facilmente capturadas por um campo magnético abaixo de 100 G.

Compostos de ferro dispersos numa matriz de carvão ativado a partir da solução de  $\text{FeCl}_3$  e  $\text{FeSO}_4$  (processo de precipitação), obtidos por Oliveira *et al.* [38], indicaram o potencial desses compósitos para a purificação de água. Nesse trabalho foi identificada, através da DRX e EMS, a formação das fases  $\gamma$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\alpha$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$  e  $\alpha$ - $\text{FeO}(\text{OH})$ , não sendo observados comportamentos de fases superparamagnéticos. Apesar do elevado teor de óxidos de ferro, a ASE do carvão ativado não apresentou decréscimo significativo, mostrando-se eficiente como adsorvente. Foi identificado também que tratamentos térmicos acima da temperatura de 800 °C levam à redução dos óxidos de  $\text{Fe}^{2+}$ , passando pela fase  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  e tendo como produto final o  $\alpha$ -Fe.

Bokhonov *et al.* [48] mostraram que o processo de moagem sob atmosfera de argônio do ferro metálico em pó misturado ao carvão ativado leva à formação da fase  $\text{Fe}_3\text{C}$ . A DRX *in situ* durante os tratamentos térmicos, sob atmosfera inerte, até a temperatura de 800 °C, mostraram a redução da  $\text{Fe}_3\text{C}$  para a fase  $\alpha$ -Fe e a presença do grafite. Foi identificado através da microscopia de transmissão eletrônica núcleos de ferro encapsulados por grafite e a presença dos picos de difração de raio-X do grafite.

Fuertes *et al.* [121] apresentaram uma rota fácil de preparação de carbono poroso superparamagnético a partir do carvão ativado,  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  e um agente redutor seguido de posterior tratamento térmico. Eles obtiveram 20 % em massa de de óxidos de ferro com estrutura espinel ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$  e/ou  $\gamma$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) no carvão ativado.

A síntese pelo método de deposição por vapor químico (CVD) também tem sido muito utilizada e Sajitha *et al.* [122] mostraram a formação de partículas esféricas de carbetos de ferro na matriz de carbono e associaram os valores de magnetização de remanência e a força coerciva da magnetização à morfologia das partículas ultrafinas.

No trabalho de Karlsson *et al.* [47] o  $\text{Fe}(\text{CO})_5$  é decomposto termicamente em partículas metálicas de 25 nm de diâmetro de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ — composição atribuída à oxidação quando exposta à atmosfera ambiente.

Usando um aparato experimental de rádio frequência aplicado para decomposição do  $\text{Fe}(\text{CO})_5$ , Kouprine *et al.* [51] produziram um material formado de ferro/carbono. O material de carbono apresentou organização cristalina próxima do grafite e um misto das fases de óxidos ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ,  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  e  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) e carbetos ( $\text{Fe}_x\text{C}_y$ ) de ferro com tamanho médio de partícula 20-60 nm. Os autores mostraram que o adequado ajuste da pressão do reator é possível formar duas distintas estruturas: 40% em massa de ferro na forma de carbetos embebidos em carbono amorfo ou 4% de carbetos protegidos por uma célula de grafite.

Utilizando as técnicas de espectroscopia Mössbauer e Ramam, DRX e TEM, Jäger *et al.* [98] apresentaram um estudo em que propõem a decomposição em etapas do  $\text{Fe}(\text{CO})_5$  induzida por laser de  $\text{CO}_2$ . Isso levaria a uma rápida formação de ferro metálico que após a recombinação com CO leva a formação do  $\text{Fe}_3\text{C}$ , fases mistas de  $\text{Fe}_3\text{C}/\alpha\text{-Fe}$  e óxidos de ferro (hematita/magnetita). Eles mostraram que, sob rigoroso controle experimental, foi possível controlar as fases dos compostos de ferro produzidas. Nesse trabalho os autores identificaram a formação de  $\text{Fe}_3\text{C}$ ,  $\alpha\text{-Fe}$  e óxidos de ferro com diâmetro médio de partícula de 10-13 nm. Também foram identificadas as mesmas fases no estado superparamagnético com partículas de diâmetros médios menores que 5 nm.

Künding *et al.* [92], estudando nanopartículas de  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  de diversos tamanhos e suportadas em sílica porosa (com teor de Fe na matriz  $< 3\%$ ), mostraram que o tamanho crítico das partículas de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  para que possam ser observados efeitos de relaxação superparamagnética à temperatura ambiente deve ser inferior  $\approx 13$  nm. Os autores mostraram que a presença de uma única da fase superparamagnética ocorre apenas para as amostras com tamanho médio inferior a 10 nm. A Figura 1.16 apresenta os espectros Mössbauer do citado trabalho que foram registrados à temperatura ambiente. O espectro Mössbauer **A**, especificamente, apresenta  $\text{DQ} = 0,68(1)$  mm/s e  $\delta = 0,300(5)$  mm/s.

A Figura 1.17 faz parte do trabalho de MacNab *et al.* [123]. Os autores obtiveram nanopartículas de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , com tamanho médio de partícula de 10(1) nm (medidas através da microscopia de transmissão e de DRX) a partir da moagem do  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  *bulk*. Os autores mostram que o campo magnético hiperfino do  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  varia lentamente até a temperatura de 118 K e acima dessa temperatura o colapso do campo magnético é mais pronunciado.

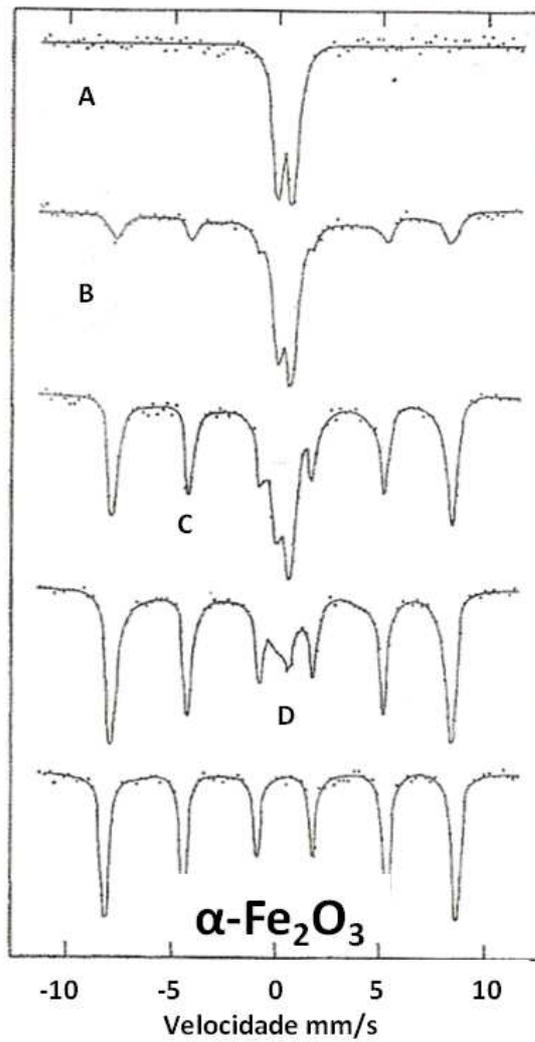


Figura 1.16: Espectros Mössbauer do  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  como função do tamanho médio das partículas: a unidade está em **nm** e o tamanho cresce de A para D. A < 10, B—13(1), C—15(1), D—18(1) [92].

Além disso eles mostraram que a barreira de energia anisotrópica depende mais da forma da partícula que da estrutura cristalina.

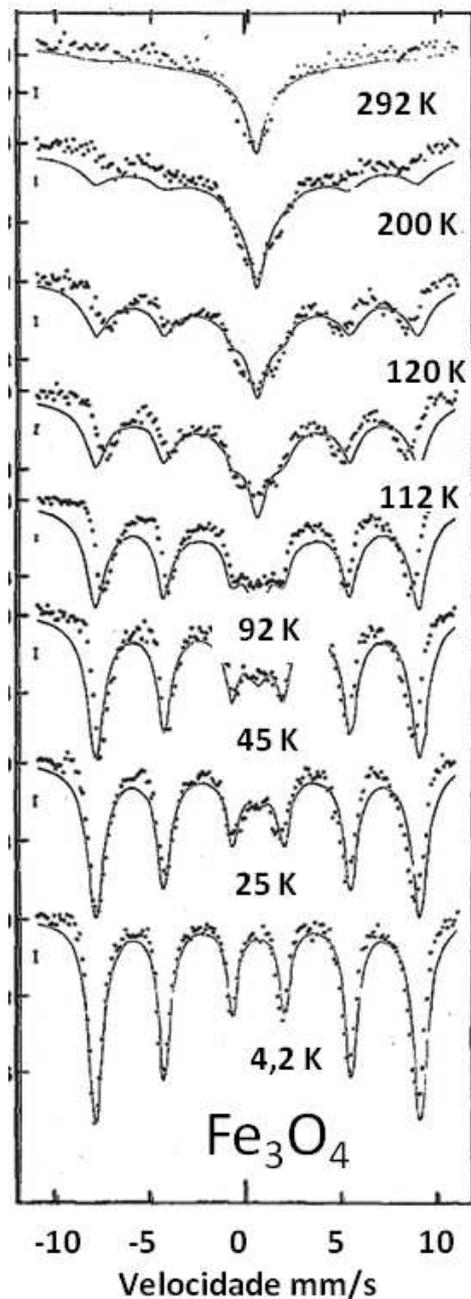


Figura 1.17: Espectros Mössbauer do Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> com tamanho médio de partículas 10(1) nm como função da temperatura [123].

Nos trabalhos de Frenzen *et. al.* [124] os autores produziram nanopartículas de  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, com estreita distribuição de tamanho médio ( $\approx 8$  nm), e que foram separadas em dois conjuntos; um coberto com ácido oleico e outro sem cobertura. As Figuras 1.18a e b (reproduzido do citado artigo), apresentam o perfil dos espectros Mössbauer medidos em diferentes temperaturas e a variação do  $B_{hf}$  com a temperatura. Os autores

atribuíram o perfil dos espectros da Figura 1.18a (com cobertura) aos efeitos de relaxação superparamagnética. Isto é, o sexteto colapsa rapidamente para um dubleto [124–126], e os autores estimam que a temperatura de bloqueio  $T_B$  esteja em torno de 40 K. Enquanto na Figura 1.18b (partículas sem cobertura) a relaxação superparamagnética é suprimida pela interação entre as partículas; os sextetos permanecem até elevadas temperaturas, porém alargados e com  $B_{hf}$  muito reduzido, típico de interação magnética de sistemas formados por nanopartículas [127–129]. Observa-se que mesmo partículas consideradas não interagentes apresentam, com menor intensidade, redução do  $B_{hf}$ , estando de acordo com a esperada influência das excitações magnéticas coletivas [127–129].

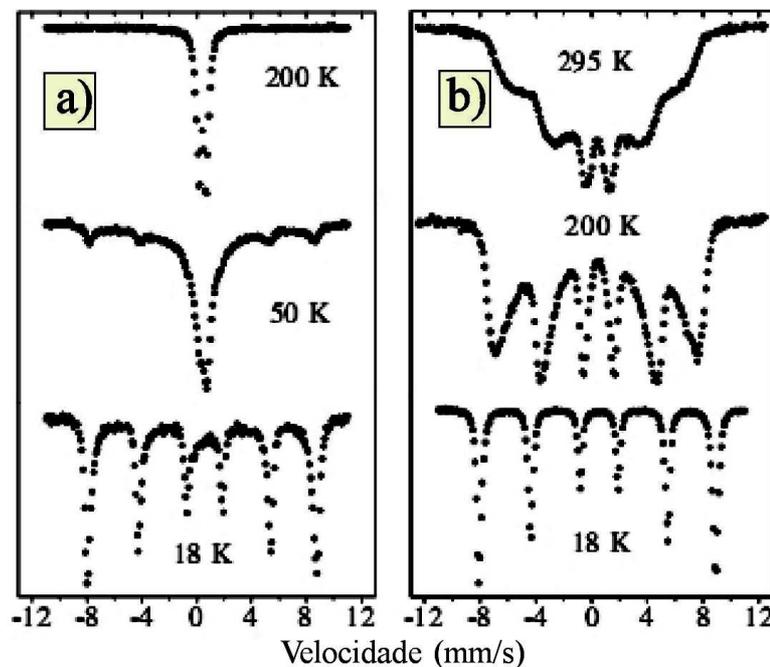


Figura 1.18: Espectros Mössbauer registrados temperaturas nas indicadas de partículas de  $\alpha$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$  de 8 nm de diâmetro. a) Partículas com cobertura de ácido oleico e b) partículas sem cobertura [124].

## Capítulo 2

# Métodos experimentais

### 2.1 Características gerais dos reagentes

Neste trabalho as amostras foram preparadas utilizando o processo de síntese por via úmida. Foram empregados para a preparação das amostras uma matriz de material carbonoso e um organometálico contendo ferro. A caracterização das amostras, em sua maior parte, foi conduzida no Laboratório de Materiais Carbonosos e Cerâmicos (LMC) e no Laboratório de Plasma térmico (LPT).

O CA é um sólido constituído dos elementos carbono, hidrogênio, oxigênio e, em muitos casos, de nitrogênio e enxofre. A elevada porosidade desse material — proveniente de micro, meso e macroporos — permite sua utilização para a retenção seletiva de gases, líquidos e impurezas no interior dos seus poros. Além da propriedade de adsorção de gases (na forma de filtros), o CA tem ampla aplicação no tratamento de águas, onde se destaca por reter em seus poros impurezas e elementos poluentes. É utilizado em diversos ramos da indústria química, alimentícia e farmacêutica, da medicina e em sistemas de filtragem, bem como no tratamento de efluentes e gases tóxicos resultantes de processos industriais [74].

A produção desse material pode acontecer sob dois processos: a) ativação física — o CA é obtido a partir da pirólise de um precursor, sob atmosfera controlada com características

oxidantes (vapor de água,  $\text{CO}_2$ , ar atmosférico) a uma temperatura entre 800 e 1000°C; b) ativação química — o precursor é impregnado com um agente ativador (ácido fosfórico, cloreto de zinco, hidróxidos alcalinos e outros), submetido a tratamentos térmicos em temperaturas tipicamente entre 500 e 800°C e, em seguida, a processos de lixiviação. Esse precursor pode ter diferentes origens: madeiras (pinho, eucalipto, etc.), endocarpos e cascas de cocos (babaçu, coco-da-baía, macadâmia, etc.), rejeitos agrícolas (casca de arroz, palha de café, caroços de azeitona, etc.), antracitos, resíduo do processamento de petróleo (piches, coques, resíduo de vácuo, etc.) e muitos outros [71, 74, 130, 131]

O CA faz parte da classe chamada de materiais carbonosos desordenados. Nessa descrição os materiais carbonosos desordenados são formados de pequenas camadas (que localmente são semelhantes aos planos do grafite) que são empacotadas em grupos aproximadamente paralelos não mutuamente orientados (Figura 2.1a), chamados microcristalitos, e dispostos aleatoriamente no material carbonoso [132]. A estrutura turbostrática foi proposta em 1941 por Warren [133] como modelo para esses materiais carbonosos desordenados, Figura 2.1b. Nesse modelo cada microcristalito tem uma estrutura constituída de planos grafenos, semelhantes aos do grafite, cujas distâncias interplanares são tipicamente de 3,44 Å (maiores que as do grafite, 3,35 Å). Esse aumento nas distâncias interplanares está associado à presença de vacâncias ou defeitos internos que criam tensões e não permitem o perfeito alinhamento dos planos adjacentes. A coesão entre os microcristalitos é garantida pelas ligações cruzadas que existem entre eles e que, conforme as suas características, classificam o material carbonoso como grafitizável ou não-grafitizável [133–135].

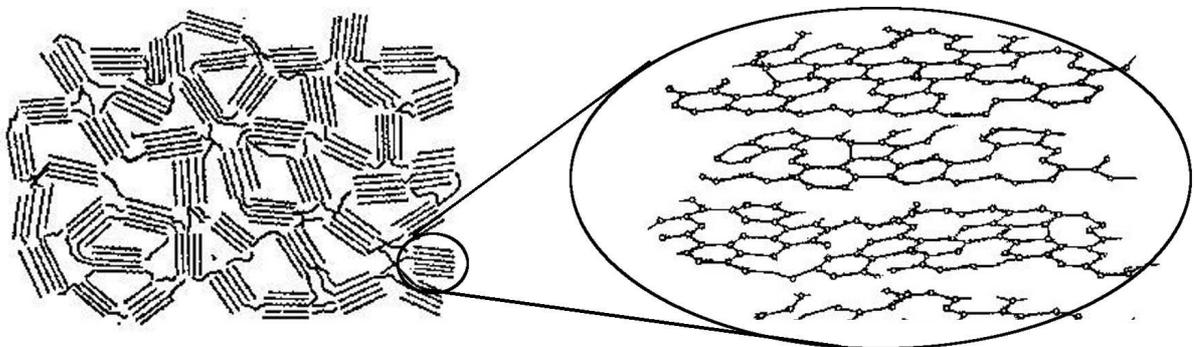


Figura 2.1: Visão esquemática de materiais carbonosos desordenados: a) microcristalitos tipo grafite [136] e b) estrutura turbostrática, ilustrando os defeitos internos e o reduzido grau de alinhamento das camadas [133].

Para este trabalho foi utilizado um carvão ativado comercial P.A., adquirido junto ao fornecedor Merck, que foi empregado na preparação das amostras sem nenhuma preparação prévia. As massas de CA para preparação das amostras foram determinadas em uma balança analítica.

O reagente organometálico empregado neste trabalho foi o pentacarbonil ferro e sua fórmula química é  $\text{Fe}(\text{CO})_5$ . O organometálico pentacarbonil ferro é um composto que, apesar de classificado como uma substância tóxica [137,138], tem sido amplamente utilizado na síntese de compostos de ferro, principalmente envolvendo nanopartículas com ferro [47,51,139–141].

Sob condições ambientes (temperatura de 25 °C e pressão 1,0 atm) o  $\text{Fe}(\text{CO})_5$  é um fluido viscoso (semelhante a um óleo), porém muito volátil, de cor vermelho-amarelada e com odor pungente. Apresenta densidade de 1,49 cm<sup>3</sup>/g com temperaturas de fusão e ebulição de -20 e 103 °C, respectivamente. É solúvel em hidrocarbonetos, alcoóis e insolúvel em água. É facilmente oxidado na presença do ar e mais rapidamente na presença de água. Pode ainda sofrer fotólise por luz visível e ultravioleta: processo pelo qual após o monóxido de carbono (CO) ser liberado ocorre a oxidação do ferro pelo oxigênio da atmosfera [142].

Neste trabalho Foi empregado o  $\text{Fe}(\text{CO})_5$ (Aldrich) como recebido. Como o acondicionamento do  $\text{Fe}(\text{CO})_5$  deve ser em ambiente refrigerado, ele foi mantido à temperatura ambiente por pelo menos 1h para que, quando aberto, não ocorresse condensação de umidade no interior do vasilhame. Foi tomado o cuidado de coletar o volume desejado na região central do liquido, para evitar que óxidos que porventura tenham sido formados sejam incorporados às amostras. A coleta e a medida do volume usado na preparação das amostras foram realizados com uma seringa analítica de 5 mL.

## 2.2 Síntese dos nanocompósitos à base de Fe

Para a preparação das amostras foram utilizadas uma massa fixa de 2,0 mg do precursor CA e os volumes 1,0, 2,0, 3,0 4,0 e 5,0 mL do  $\text{Fe}(\text{CO})_5$ . A preparação das amostras foi

conduzida sob dois procedimentos diferentes, e nominados de preparação em atmosfera ambiente e preparação em atmosfera de argônio, que durante o texto serão reconhecidas pelas siglas AMB e ARG, respectivamente. Cada volume de  $\text{Fe}(\text{CO})_5$  foi misturado a 2,0 g de CA para cada atmosfera de preparação, somando no total 10 amostras — então, a razão entre os precursores fica sendo  $\text{Fe}(\text{CO})_5$ :CA 0,5, 1,0, 1,5, 2,0, 2,5 mL/g. As amostras serão identificadas no texto pela sigla da atmosfera de preparação acrescida do algarismo referente ao volume de  $\text{Fe}(\text{CO})_5$  da mistura, por exemplo; AMB4 - amostra preparada em atmosfera ambiente a partir de 2,0 g de CA e 4 mL de  $\text{Fe}(\text{CO})_5$ ; ARG2 - amostra preparada em atmosfera de argônio a partir de 2,0 g de CA e 2,0 mL de  $\text{Fe}(\text{CO})_5$ .

As amostras preparadas em atmosfera ambiente, série AMB, constituem um processo de extrema simplicidade e praticidade. Fazendo sempre uso da capela de preparação, as respectivas quantidades do precursor CA e do  $\text{Fe}(\text{CO})_5$  foram colocadas em um bquer de vidro de 50,0 mL e misturadas manualmente com um bastão de vidro até ficarem homogêneas. Em seguida o bquer com a amostra foi coberto por filme de PVC, que foi perfurado para liberação dos produtos gasosos da reação, e permaneceu devidamente preservado em uma capela por uma semana, até que as amostras estivessem completamente secas. Todos os procedimentos envolvendo mistura, secagem e manipulações foram realizados no interior da capela, com abundante exaustão, à temperatura e atmosfera ambiente.

A preparação das amostras sob atmosfera de argônio, série ARG, apesar de ser também muito simples, demanda alguns instrumentos experimentais específicos. Inicialmente 2,0 g do precursor CA foram colocados no interior de uma vidraria tipo Schlenk, Figura 2.2, que, por sua vez, foi acoplada a um condensador tipo Friedrich. Depois, ainda à temperatura ambiente, foi efetuada a lavagem do Schlenk e condensador com argônio por 3h seguida por uma intercalação de vácuo e argônio por três vezes consecutivas. Em seguida, sob alta vazão de argônio, o  $\text{Fe}(\text{CO})_5$  foi adicionado com uso de uma seringa de vidro graduada de 5,0 mL através da válvula de acesso ao interior do Schlenk. Foi mantido um fluxo de água contínuo através dos acessos mostrados na Figura 2.2.

Em seguida o Schlenk foi mergulhado em um aquecedor com banho térmico à temperatura de 115 °C por 15h. No entanto, devido à volatilidade do  $\text{Fe}(\text{CO})_5$ , principalmente

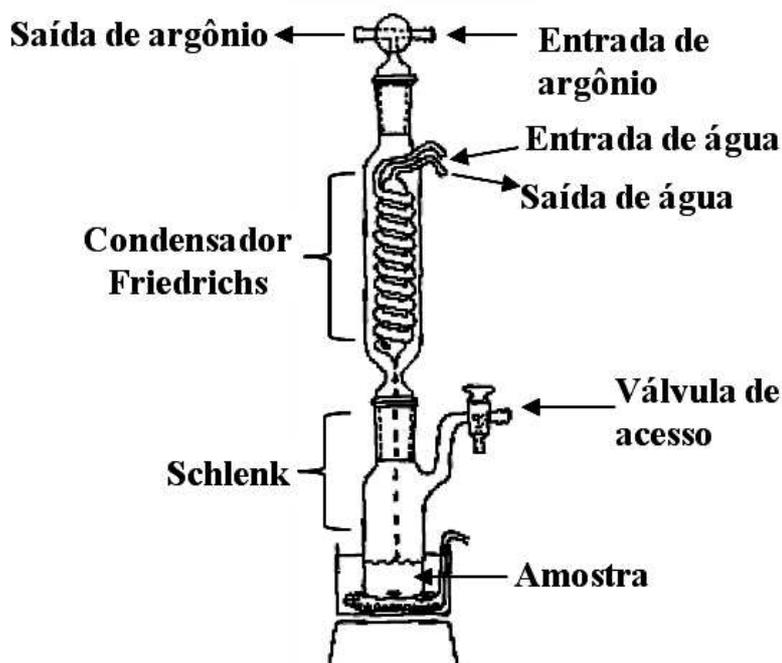


Figura 2.2: Montagem do procedimento de preparação das amostras sob atmosfera de argônio.

quando aquecido, alguns cuidados adicionais foram tomados durante o tempo de preparação: foi interrompido o fluxo de argônio, para garantir que o vapor de  $\text{Fe}(\text{CO})_5$  não fosse arrastado; foi mantida uma corrente contínua de água no condensador, para garantir que o vapor do  $\text{Fe}(\text{CO})_5$  ao encontrar uma região com temperatura menor (parede do condensador com água) pudesse condensar e retornar para o CA. Ainda, foi tomado o cuidado de cobrir todo o sistema com papel alumínio para minimizar a decomposição por fotólise [114].

Decorrido o tempo estipulado para o experimento (15h), e ainda em banho térmico, teve início o processo de secagem a vácuo da amostra, que durou 2h, Figura 2.3. Porém, primeiro foi restabelecida a alta vazão de argônio através da válvula de acesso, para que o condensador pudesse ser retirado, e foi colocada uma armadilha mergulhada em nitrogênio líquido na saída do Schlenk; impedindo que o  $\text{Fe}(\text{CO})_5$  chegasse até a bomba de vácuo e atingisse a atmosfera ambiente. A amostra, depois de completamente seca, foi retirada do Schlenk e, sem macerar e com muito esmero, foi peneirada a 70 mesh.

A Figura 2.4 apresenta a imagem do aparato experimental completo para preparação das amostras sob atmosfera de argônio.

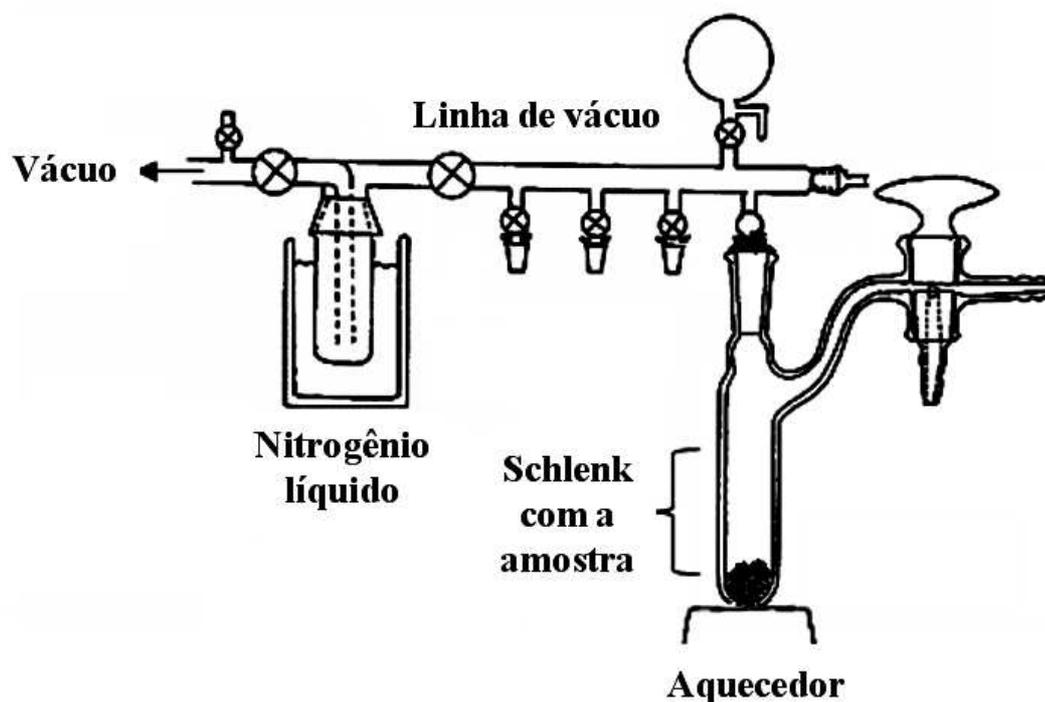


Figura 2.3: Montagem do procedimento para secar sob vácuo as amostras preparadas em atmosfera de argônio.

## 2.3 Tratamentos térmicos

Foram realizados dois tipos de experimentos para a análise dos efeitos dos tratamentos térmicos sobre os compostos de ferro: o primeiro foi realizado no LMC e o segundo no Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS). Os dois tipos de experimentos foram conduzidos em atmosfera de nitrogênio ( $N_2$ ), procurando assim proteger a matriz de CA e os compostos de ferro contra a oxidação.

Para os tratamentos térmicos realizados no LMC foi utilizada uma amostra de cada procedimento de preparação — aquelas preparadas com 4 mL de  $Fe(CO)_5$ , AMB4 e ARG4 — e foram realizados em um equipamento de termogravimetria, Shimadzu TGA-50H. Os tratamentos térmicos foram realizados sob atmosfera de  $N_2$  (fluxo de 20 mL/min; taxa de aquecimento de 5 °C/min; tempo de residência 1,0h) nas temperaturas de 200, 400, 600 e 900 °C, usando um cadinho de ouro. Após o resfriamento natural, as amostras foram acondicionadas para posteriores caracterizações. Utilizando o mesmo equipamento foram realizados ensaios em atmosfera  $O_2$  (fluxo de 20 mL/min; taxa de aquecimento de 10 °C/min, tempo de residência 1,0h) para determinar o teor de cinzas presente nas

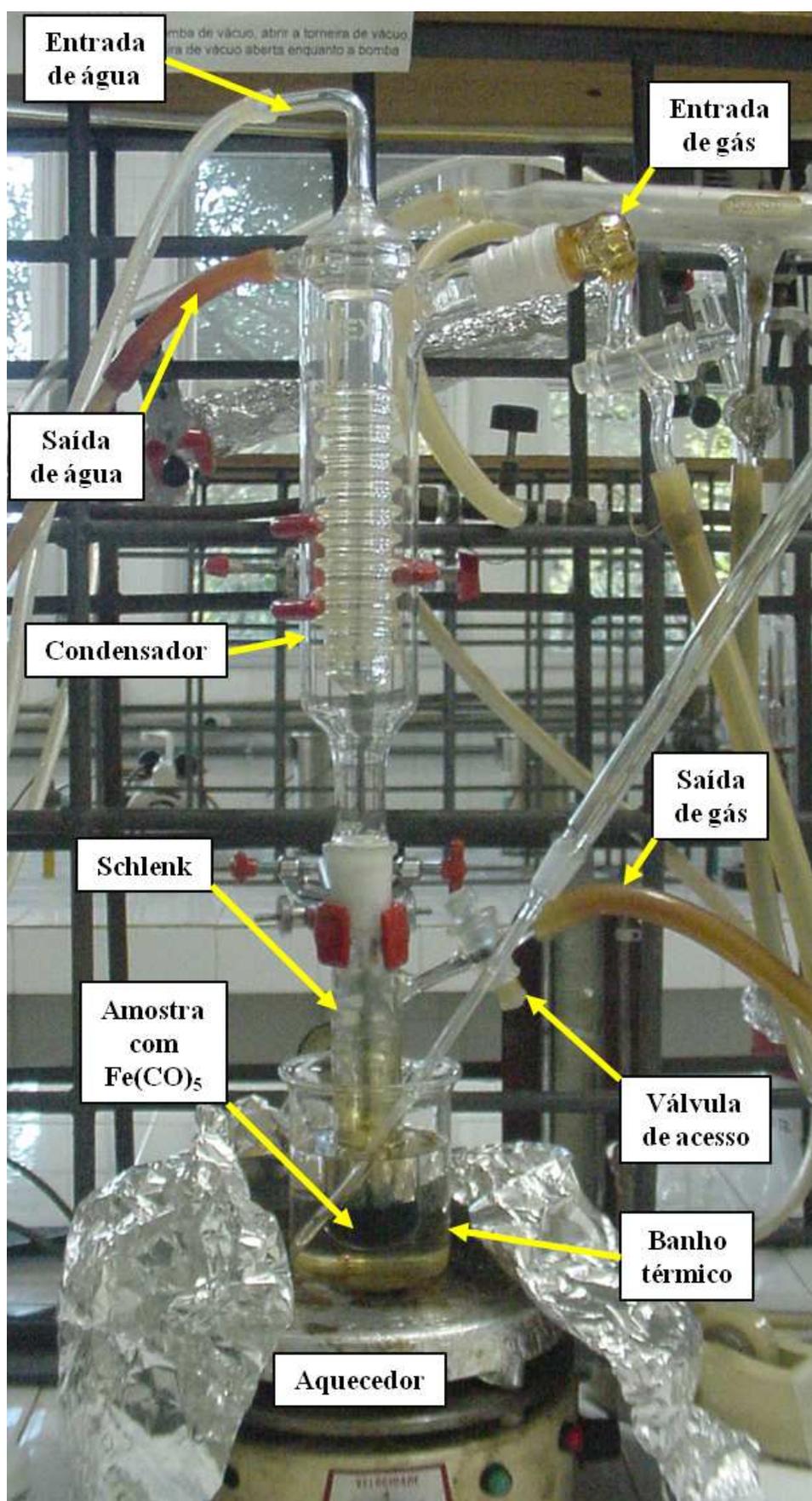


Figura 2.4: Imagem do sistema para preparação das amostras em atmosfera de argônio.

amostras e assim poder calcular o teor de ferro.

O tratamento térmico realizado no LNLS teve o objetivo de fazer medidas de difração de raios-X *in situ* durante o aquecimento/resfriamento. Foram adotados dois procedimentos experimentais: Método-I, a amostra foi submetida a uma taxa de aquecimento constante de 5,0 °C/min até a temperatura desejada e, após permanecer 1,0h nessa temperatura, foi registrado o difratograma de raios-X. Em seguida, novo aquecimento até a temperatura subsequente e o processo é repetido para todas as temperaturas (100, 200, 400, 600, 900 °C); Método-II, a amostra é aquecida a uma taxa constante de 20 °C/min até a temperatura de 400 °C, em seguida os difratogramas de raios-X foram adquiridos procurando registrar os processos de transformação por redução.

## 2.4 Técnicas experimentais

Esta seção será dedicada à descrição das técnicas experimentais utilizadas neste trabalho.

### 2.4.1 Decomposição térmica programada

O sistema utilizado neste trabalho, para análise por decomposição térmica programada (DTP) foi projetado e construído nas dependências do LMC/LPT para analisar os gases provenientes da decomposição das amostras sintetizadas a partir do CA e  $\text{Fe}(\text{CO})_5$  durante os tratamentos térmicos. A Figura 2.5 apresenta um diagrama de blocos do sistema DTP. O sistema consiste de um forno com controle de temperatura, uma célula com fluxo contínuo de gás inerte (gás de arraste) — construída pelo Prof. Alfredo G. Cunha e pelo autor —, na qual é colocada a amostra. Os gases gerados durante a decomposição térmica da amostra são monitorados e analisados, em função do tempo (no caso de uma isoterma) ou da temperatura, por meio de um espectrômetro de massas.

Para que o sinal de leitura no espectrômetro de massas tenha a melhor resolução é necessário que o volume do gás de arraste seja comparável ao volume dos gases liberados da amostra durante o tratamento térmico. No entanto, a massa da amostra a ser analisada

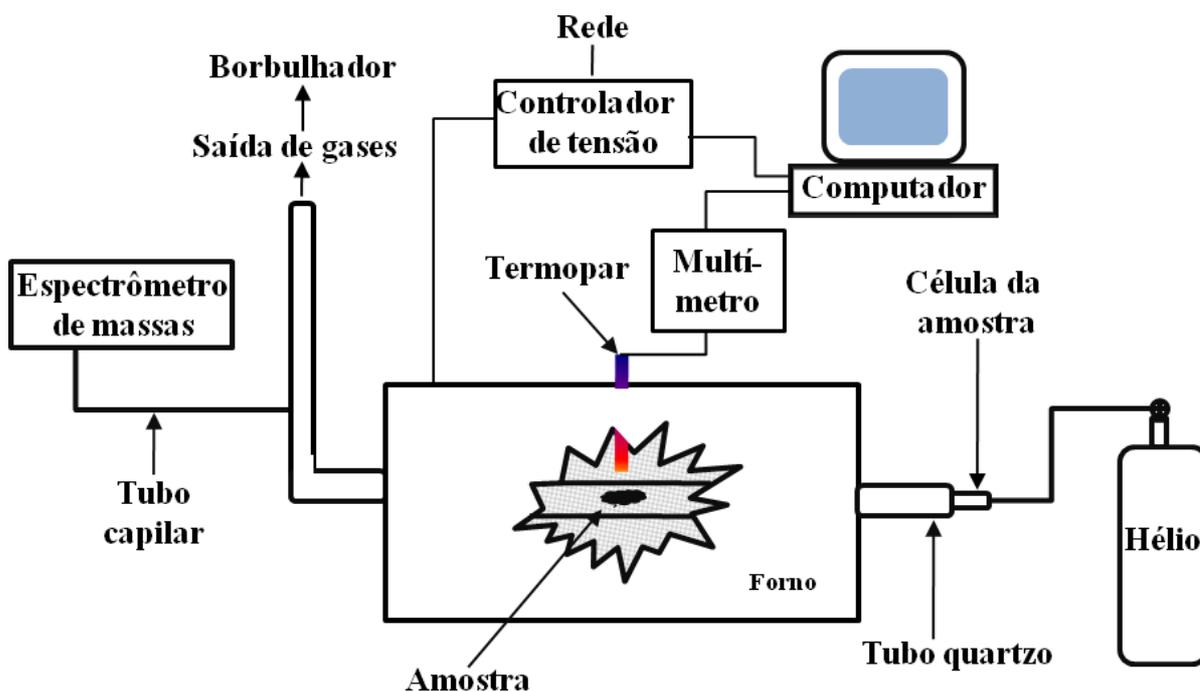


Figura 2.5: Diagrama de blocos do sistema de análise da decomposição térmica programada.

é de apenas 30 mg, razão pela qual a célula onde é colocada amostra deve ter o menor volume possível.

O aquecimento da amostra é conduzido num forno tubular, horizontal, de aquecimento elétrico resistivo e que pode atingir temperaturas de até 800 °C. A medida da temperatura desse forno é realizada com uso de um termopar tipo K (com revestimento de iconel) cujo controle e monitoramento eletrônico da temperatura foram desenvolvidos no LMC. Foi utilizado um tubo de quartzo como reator (tubo externo) de 12,0 mm de diâmetro, no interior do qual é colocado um segundo tubo de quartzo (tubo interno) de 6,0 mm de diâmetro com uma das extremidades obstruída, na qual um cadinho de ouro é fixado. Foi colocado também um tubo de quartzo com as extremidades celadas no interior de tubo externo para reduzir o volume. O gás de arraste entra pela extremidade aberta do tubo interno e sai por um orifício lateral alcançando o tubo externo, onde se encontra a amostra no cadinho de ouro. O acoplamento entre os tubos interno e o externo é feito por uma junção de vedação. Os gases de arraste e os liberados pela decomposição da amostra são coletados na saída do tubo externo (por tubo capilar) para análise no espectrômetro de massas quadrupolar da Balzers, modelo OmniStar GSD 200. Foram empregadas amostras com massas em torno de 30 mg e tendo como gás de arraste o He (5 mL/min), numa faixa de temperatura de 30 até 800 °C (com uma taxa de aquecimento

de 5 °C/min).

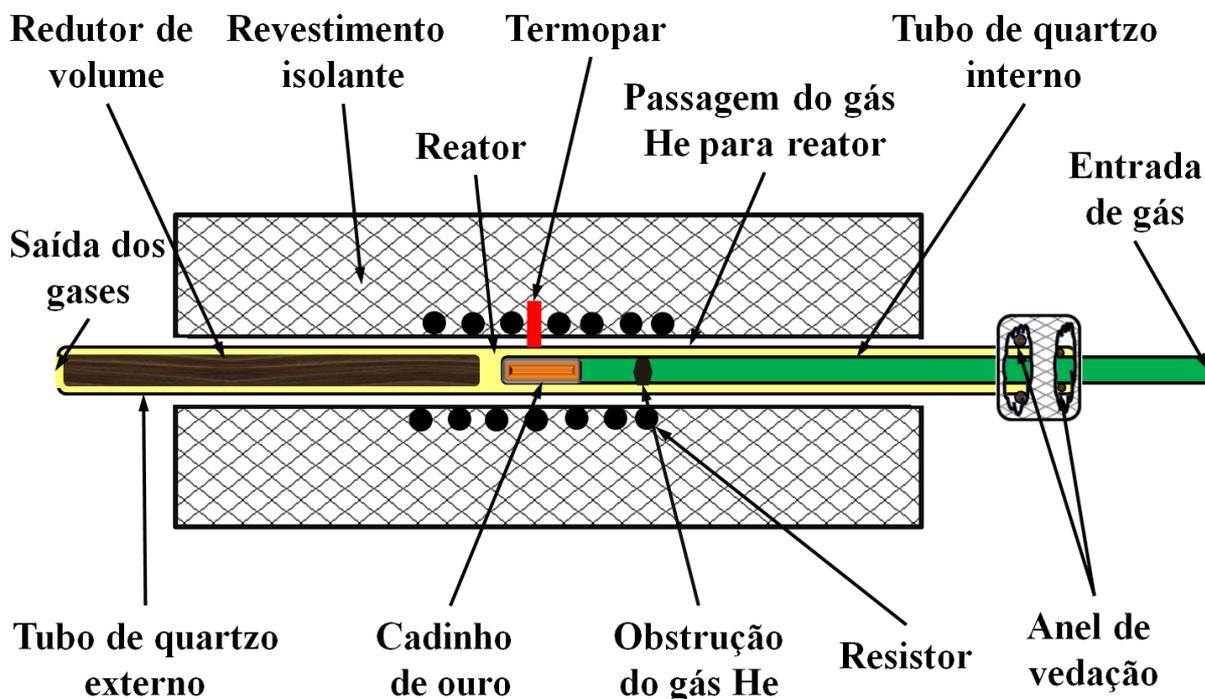


Figura 2.6: Esquema do forno utilizado no sistema DTP.

## 2.4.2 Espectroscopia Mössbauer

Os espectros Mössbauer de  $^{57}\text{Fe}$  foram registrados numa geometria de transmissão, utilizando fontes radioativas de  $^{57}\text{Co}$  em matriz de Rh e massa da amostra em torno de 10 mg. Todas as medidas foram realizadas no Laboratório de Magnetometria e Espectroscopia Mössbauer (LEMAG) do Departamento de Física da UFES. A calibração para ajuste da velocidade relativa entre absorvedor e fonte (correção do deslocamento isomérico,  $\delta$ ) foi realizada utilizando uma amostra de ferro metálico ( $\alpha\text{-Fe}$ ). O ajuste das componentes dos espectros Mössbauer foram realizados com o programa Normos Mössbauer Fit Program [143], possibilitando a determinação do  $\delta$  ( $\pm 0,07$ ), do DQ ( $\pm 0,08$ ), do  $B_{hf}$  ( $\pm 1$ ) e da área relativa de absorção Mössbauer, AR ( $\pm 1$ ), para cada componente separadamente. Os valores entre parênteses são as incertezas associadas a cada componente. Foram registrados espectros Mössbauer de todas as amostras à temperatura ambiente. O registro dos espectros Mössbauer à temperatura de 20 K foram realizados apenas das amostras AMB4 e ARG4.

### 2.4.3 Difratometria de raios-X

#### Difração de raios-X convencional

As medidas de difração de raios-X convencional (DRX) foram registradas a partir de amostras em pó, à temperatura ambiente. O difratômetro utilizado para as medidas é da marca Rigaku Geigerflex. O ângulo de difração ( $2\theta$ ) variou de 10 a 90° em intervalos de 0,05°, com radiação Cu-K $_{\alpha}$  ( $\lambda=1.5418 \text{ \AA}$ ). Foi utilizado um monocromador de LiF e uma amostra de Si pulverizado foi empregada como referência externa.

#### Difração de raios-X com luz síncrotron

Também foram realizadas medidas de utilizando radiação síncrotron (DRX-S) *in situ* durante o aquecimento das amostras na câmara de alta temperatura da linha de difração de raios-X em policristais (XPD) do Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS). Essas medidas foram realizadas com baixa resolução angular e alta intensidade, com um cristal de Si (111) sendo o  $d_{111} = 3,135 \text{ \AA}$ , proporcionando uma radiação com  $\lambda = 1,746 \text{ \AA}$ . Uma amostra de MgO foi utilizada como referência externa.

As identificações dos compostos cristalinos a partir das técnicas de DRX, convencional e com luz síncrotron, foram realizadas a partir dos picos mais intensos dos difratogramas e comparados com as fichas do banco de dados “Powder Diffraction File — JCPDS” [144].

O tamanho médio de cristalito  $t$  foi estimado a partir da Equação 1.3 (equação de Scherrer), após a correção da largura de linha instrumental, equação 1.4, como descrito na Seção 1.5.1. Com exceção da fase Fe $_3$ O $_4$ , para a qual foi utilizado o segundo pico difração mais intenso, para todas as demais fases foi utilizado o pico de difração mais intenso para o cálculo de  $t$ .

#### 2.4.4 Microscopia eletrônica de varredura

As imagens de microscopia eletrônica de varredura (MEV) foram obtidas em um microscópio eletrônico da Shimadzu SS-550, sob alto vácuo, com tensão de aceleração 15 kV. Os espectros de raios-X dispersiva em energia (EDS), para a obtenção de informações sobre a composição elementar local, foram obtidos com uso do módulo Shimadzu SEDX-500 que acompanha o MEV.

#### 2.4.5 Medidas de propriedades magnéticas

As medidas destinadas à caracterização das propriedades magnéticas dos materiais produzidos foram realizadas em um equipamento PPMS (“Physical Property Measurement System”) modelo 6000 da Quantum Designs pertencente ao LEMAG. Foram empregadas amostras com massa aproximadamente de 0,90 g.

As isotermas de  $M(H)$  foram registradas em temperaturas fixas, entre 10 e 300 K, com campo magnético aplicado até 5,0 kOe. As medidas de  $M(T)$  foram realizadas através dos processos ZFC (“zero field cooling”) e FC (“Field cooling”) de 5,0 a 300,0 K e campo magnético de 500 Oe. No processo ZFC as medidas foram registradas no aquecimento das amostras e no processo FC o registro das medidas foi realizado durante o resfriamento. As medidas de suscetibilidade  $\chi_{AC}(T)$  foram realizadas entre as temperaturas de 2,0 e 300,0 K, com amplitude de campo magnético oscilante 10 Oe às frequências de 0,1, 1,0, 5,0 e 10,0 kHz; adicionalmente, foi aplicado um campo magnético DC paralelo ao campo oscilante com intensidade de 500 Oe. O objetivo do campo DC foi aumentar a temperatura de bloqueio da amostra AMB4 e para efeito de comparação a amostra ARG4 também foi medida nas mesmas condições.

#### 2.4.6 Espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios-X

As análises de espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios-x (XPS) foram efetuadas com um espectromicroscópio de superfícies da Kratos, modelo XSAM HS. Todas as

medidas foram realizadas no Departamento de Engenharia dos Materiais da UFSCar pelo Prof. Dr. Pedro A. P. Nascente. Os ensaios foram conduzidos sob ultra-alto vácuo, empregando-se a radiação  $K_{\alpha}$  do magnésio como fonte excitadora, com energia de 1253,6 eV. Como referência de energia de ligação foi usado o valor 284,6 eV para o componente principal do pico C 1s associado a C-C e/ou C-H do próprio CA como padrão interno.

### 2.4.7 Análise elementar

A análise elementar para determinação dos teores de carbono (C), hidrogênio (H) e nitrogênio (N) foi realizada em um analisador LECO modelo CHNS-932 que, em conjunto com o forno VTF900, permite ainda a determinação do teor de oxigênio (O). O teor de ferro está descrito na Seção 3.1.

### 2.4.8 Análise das propriedades texturais

A adsorção de gás é um dos muitos métodos experimentais disponíveis para a caracterização dos materiais porosos. O sistema de adsorção é formado por um sólido, chamado de adsorvente e um gás de adsorção, no presente caso o  $N_2$ . O gás de adsorção no estado adsorvido é chamado de adsorvato. Todos os resultados procedem da isoterma do volume de adsorvato contra a pressão relativa  $P/P_0$ . Onde  $P$  é a pressão de gás na célula da amostra, controlada pelo equipamento e o termo  $P_0$  é a a pressão de vapor de saturação do gás de adsorção puro contido numa célula à temperatura de nitrogênio líquido, 77 K.

O caracterização de textura de poros das amostras foi realizado a partir da adsorção física de  $N_2$  a 77K usando um equipamento da Quantachrome Instruments. Foram calculados a área superficial específica pelo método BET ( $S_{BET}$ ) [78], área superficial de microporos pelo método-t ( $S_{micro}$ ), volume total de poros ( $V_{total}$ ), volume de microporos pelo t ( $V_{micro}$ ) e avaliada a distribuição de tamanho de poros pelo método NLDFIT (*Non-local density function theory*). Todas as análises foram efetuadas usando o software do próprio equipamento Autosorb-1.

Após medida numa balança analítica ( $\approx 3,0$  mg), a massa de cada amostra foi purgada sob vácuo à temperatura de  $90$  °C por aproximadamente 12h.

Os compostos de ferro presentes nas amostras,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ,  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ , apresentam porosidade muito reduzida ( $< 50$   $\text{m}^2/\text{g}$ ) se comparada ao do CA ( $> 1000$   $\text{m}^2/\text{g}$ ), e pode ser considerada desprezível. No entanto a massa desses compostos representa cerca de 40% da massa da amostra, Seção 3.2. Então, para avaliação das propriedades texturais do CA foi adotado como critério utilizar na análise a massa de carbono de cada amostra,  $M_{carb}$ , definida como:

$$M_{carb} = \frac{M_{amostra} \times \%C}{100}, \quad (2.1)$$

onde o teor de carbono %C utilizado para cada amostra foi determinado pela análise elementar, Tabela 3.1.

O  $V_{total}$  pode ser derivado do volume de gás adsorvido no interior dos poros e convertido para líquido, admitindo que a densidade do gás adsorvato é igual a densidade do adsorvato líquido na saturação [145], condição em que a pressão relativa  $P/P_0 \approx 1$  e admitindo que todos os poros estão preenchidos. Neste caso  $\rho_{gas} = \rho_{lig}$  e  $m_{ads}$  é a massa do adsorvato. Então, o volume é naturalmente dado por

$$V_{lig} = \frac{m_{ads}}{\rho_{lig}}. \quad (2.2)$$

O modelo mais difundido para análise da área superficial de materiais — a partir do qual o adsorvente é coberto por uma ou até duas camadas de adsorvato — é o BET [78], e aplicado para determinar a área superficial de micro e mesoporos. Neste trabalho a área superficial específica foi calculada entre o intervalo de  $P/P_0$  de 0,05 até 0,2.

O método-t, assim como a área superficial específica BET, é usado para determinar a área superficial específica e o volume de microporos de materiais porosos que exibem isoterma Tipo-I e Tipo-II. Esse método diferencia-se do método BET pela possibilidade de estender o intervalo de medidas até pressões mais altas, possibilitando calcular a extensão da área superficial externa da matriz, isto é, a área superficial não microporosa. No método-t, o volume de adsorvato ( $V$ ) e a espessura estatística de um filme de adsorvato

(t), são colocados em um gráfico  $(V) \times (t)$  [146].

Normalmente são calculados os valores de t como uma função da pressão relativa  $P/P_0$  usando a equação de Boer [147]:

$$t(\text{Å}) = \sqrt{\left[ \frac{13,99}{\log(P/P_0) + 0,034} \right]}. \quad (2.3)$$

No método-t, a representação do volume  $(V) \times (t)$  permite obter a relação linear  $V = i + St$  onde  $i$  é o intercepto e  $S$  é a inclinação da reta, que representa a área superficial externa.

A área de microporos,  $S_{micro}$ , é a diferença entre a área superficial BET e a área superficial externa,  $S$  [147].

$$S_{micro} = S_{BET} - S. \quad (2.4)$$

O intercepto  $i$ , quando convertido para o volume de líquido, permite calcular o volume de microporos,

$$V_{micro} = i \times 0,001547 \text{ (cm}^3\text{)}, \quad (2.5)$$

sendo que 0,001547 representa a conversão do volume de gás nitrogênio para o volume líquido.

Neste trabalho o intervalo de pressão relativa,  $P/P_0$ , para a determinação da área de microporos e do volume de microporos pelo método-t foram de 0,2 até 0,5.

A descrição detalhada da aproximação de NLDFIT para a análise da distribuição do tamanho de poros pode ser encontrada na literatura [148]. A distribuição de tamanho de poros é gerada a partir de isotermas teóricas calculadas para poros individuais de um determinado adsorvato em um sistema adsorvente. Essas isotermas são geradas usando

---

o NLDFT tendo como principais parâmetros a interação molecular gás-gás e de gás-sólido do sistema de adsorção utilizado. O procedimento matemático pode ser descrito como um ajuste de uma combinação de isotermas de adsorção teóricas para os pontos experimentais. A distribuição obtida representa as contribuições volumétricas de poros com tamanhos diferentes obtida do melhor ajuste das isotermas teóricas [147].

## Capítulo 3

# Caracterização das amostras como preparadas

### 3.1 Difração de raios-X das amostras como preparadas

As Figuras 3.1a, b, c e d, respectivamente, apresentam as posições angulares indicadas para os óxidos de ferro  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, e  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e os difratogramas de raios-X das amostras preparadas em atmosfera de argônio, ambiente e do CA. Os óxidos de ferro foram apontados como os mais prováveis de terem sido formados a partir da decomposição do Fe(CO)<sub>5</sub> na matriz de CA, de acordo com outros trabalhos [29, 41, 43, 51, 56, 137, 140, 149–153],

Nos difratogramas de raios-X das amostras AMB e ARG estão presentes o pico de difração alargado, centrado em torno da posição  $2\theta=23^\circ$ , associado aos microcristalitos tipo grafite presente no CA. A ausência de picos de difração bem definidos nesses difratogramas implica que nenhuma estrutura cristalina de longo alcance, por exemplo, fases de Fe (óxidos ou metálicos), está presente.

Como discutido na seção 1.3, para que os óxidos de ferro sejam considerados amorfos seus difratograma de raios-X devem apresentar completa ausência de picos de difração [51, 56, 56, 97]. Portanto, uma vez que existem vários picos de Bragg alargados com

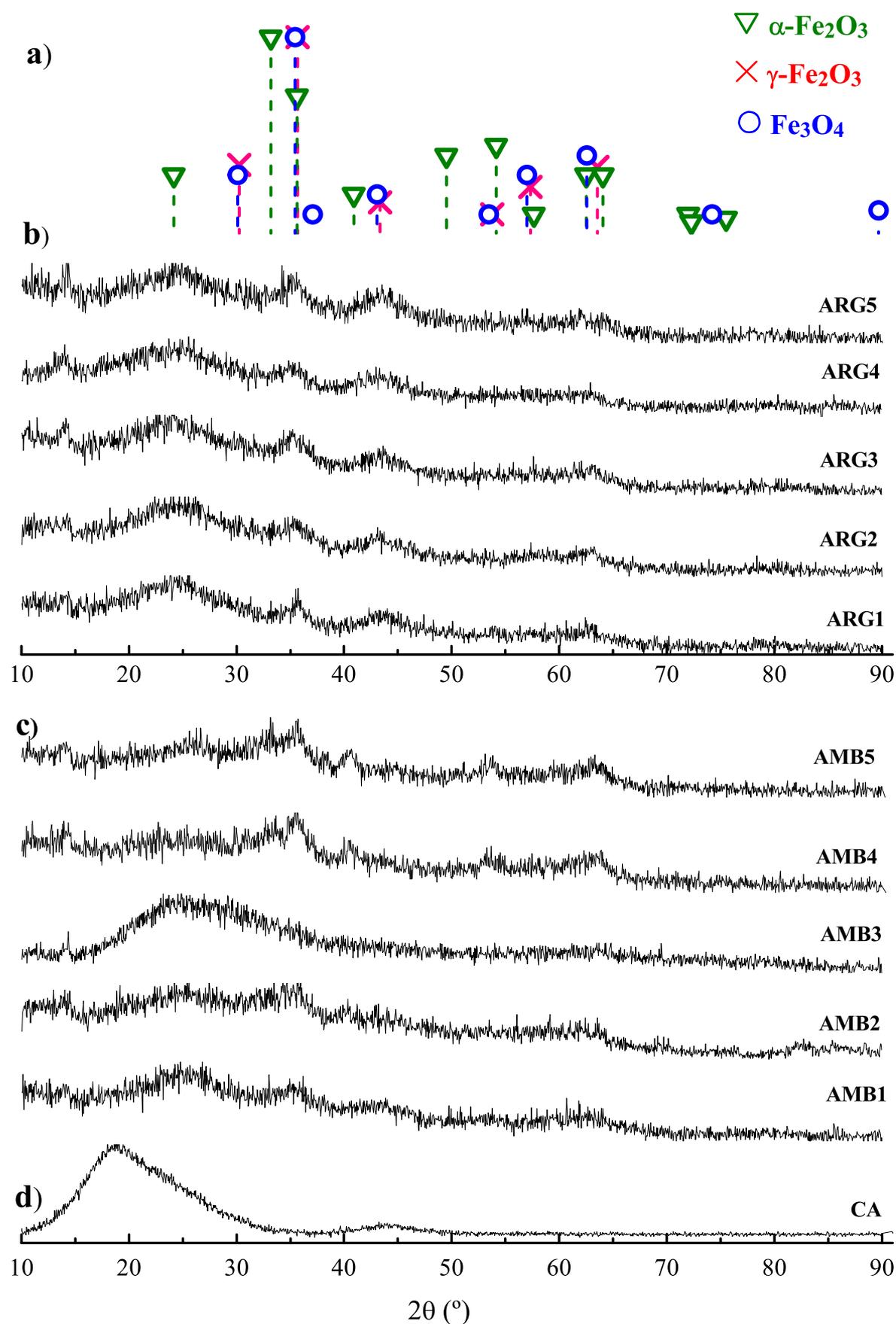


Figura 3.1: a) Posições angulares esperadas para os óxidos de ferro  $\alpha$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  e  $\gamma$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . Difratogramas de raios-X das amostras b) AMB, c) ARG e do d) CA.

máximos em torno dos principais picos de difração dos óxidos  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(JCPDS-330664), Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>(JCPDS-190629) e do  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(JCPDS-391346), o caráter amorfo para esses óxidos pode ser refutado e, como descrito em outros trabalhos [56, 94–96], essas características sugerem a presença de nanocristalitos de óxidos de ferro na matriz de CA.

Os picos de difração de Bragg excessivamente alargados e a proximidade angular entre os picos de difração dos diferentes óxidos não permitem definir quais foram as fases formadas em cada conjunto de amostras. Mesmo assim, é possível fazer algumas suposições com relação a esse tópico. Por exemplo, os difratogramas das amostras preparadas numa mesma atmosfera são similares, sugerindo que o composto formado depende mais da atmosfera de preparação do que da razão Fe(CO)<sub>5</sub>:CA. Tal proposição parece razoável comparando o intervalo angular entre 30 a 40° dos difratogramas de raios-X das amostras AMB4 ARG4. Nesse intervalo angular encontra-se o pico mais intenso do  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> em  $2\theta=33,18^\circ$  e os picos mais intensos das fases com estrutura espinélio, Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> e  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>,  $2\theta=35,68^\circ$  e  $35,45^\circ$ , respectivamente [94, 96].

Se na amostra AMB4 apenas o  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> estivesse presente, o pico de difração mais intenso estaria em torno da posição  $2\theta\approx 33,18^\circ$ . No entanto, o pico de difração mais intenso está justamente na posição esperada para os picos mais intensos das fases Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> e  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>,  $2\theta\approx 35^\circ$ . A Figura 3.2 mostra, em detalhe, o difratograma da amostra AMB4 no intervalo de interesse ( $30^\circ < 2\theta < 40^\circ$ ), com as posições angulares dos dois picos mais intensos do  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e o pico mais intenso do Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>. O segundo pico mais intenso do  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> está muito próximo do pico mais intenso do Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, e a sobreposição desses picos produz uma banda de difração com intensidade maior que os demais picos. Semelhante arranjo não é observado no difratograma de raios-X da amostra ARG4, onde ocorre apenas um máximo que está próximo da posição dos picos mais intensos das fases Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> e  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Então, essas considerações permitem sugerir a presença dos óxidos  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> junto aos óxidos Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> e/ou  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nas amostras AMB e apenas os óxidos Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> e/ou  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nas amostras ARG.

Os difratogramas de raios-X das cinzas das amostras após ensaios de TG realizados sob atmosfera de O<sub>2</sub> mostram apenas picos de difração de Bragg associados à fase  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, que é a fase mais estável entre os óxidos de ferro à temperatura ambiente [54]. A Figura

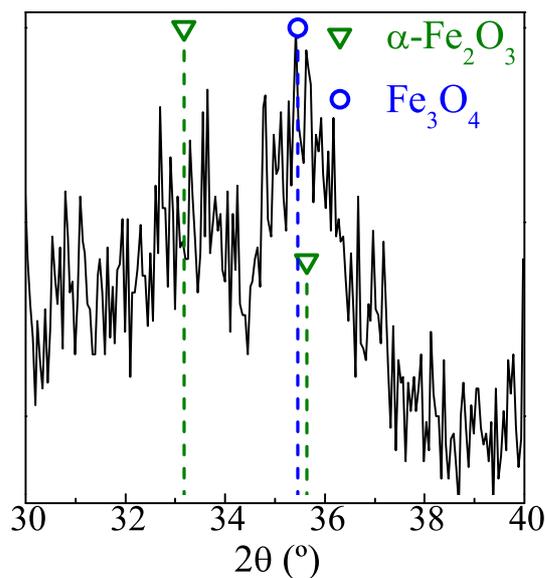


Figura 3.2: Detalhe do difratograma de raios-X da amostra AMB4 mostrando o quanto são próximos o pico mais intenso do  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  e o segundo mais intenso do  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ .

3.3, apresenta o difratograma de raios-X das cinzas da amostra ARG4, o qual representa todo o conjunto de amostra.

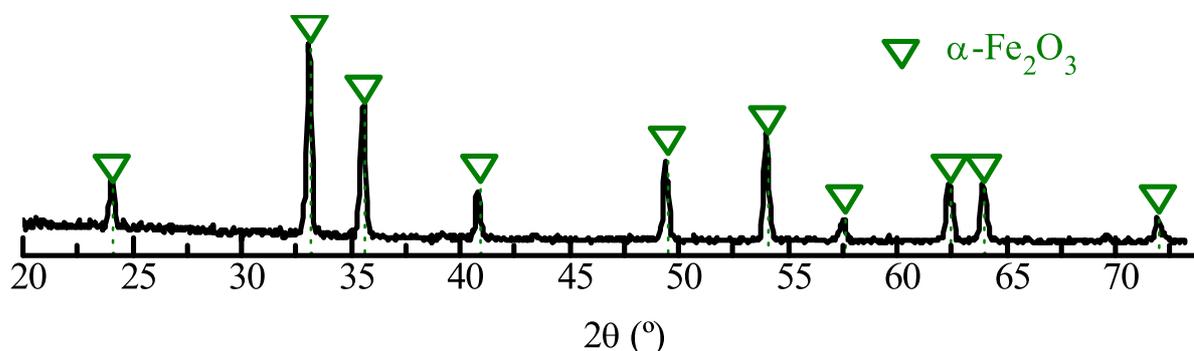


Figura 3.3: Difratograma de raios-X das cinzas da amostra ARG4 após tratamento térmico até a temperatura 900 °C sob atmosfera de  $\text{O}_2$ .

## 3.2 Resultados de análise elementar e TG das amostras como preparadas

Na Figura 3.4a são mostradas as curvas termogravimétricas adquiridas sob atmosfera de oxigênio das amostras ARG4, AMB4 (representativas das demais amostras) e do CA. Em torno da temperatura de 900 °C a massa do CA foi praticamente oxidada, restando  $\approx 2\%$ . Por outro lado, os elevados teores de cinzas registrados pelas curvas das amostras AMB4

e ARG4, em torno de 28 e 45%, respectivamente, apontam a presença de elevados teores de ferro presentes na matriz de CA após a síntese com  $\text{Fe}(\text{CO})_5$ . A primeira queda de massa, que ocorre em torno da temperatura de 100 °C, é decorrente da perda de umidade. A segunda queda de massa, muito abrupta, é consequência da oxidação da matriz de carbono e ocorre em temperaturas mais baixas nas amostras AMB4 e ARG4, a partir de 300 °C. Esse efeito provavelmente está relacionado à elevada presença de oxigênio associado aos óxidos de ferro, desenvolvendo sítios reativos [154, 155].

Como já visto pela DRX, Figura 3.3, as cinzas das amostras AMB e ARG após a oxidação do material carbonoso é formado essencialmente pela fase  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ . Como o ferro representa 69,9% da massa molar desse óxido [95, 106], o cálculo desse percentual em relação à massa final adquirida a partir da curva termogravimétrica — em atmosfera de  $\text{O}_2$  em torno da temperatura de 900 °C — é possível estimar o teor de Fe presente em cada amostra. O teor de cinzas e de Fe de cada amostras são apresentados na Tabela 3.1.

Na Figura 3.4b são apresentadas as curvas de TG registradas sob atmosfera de nitrogênio das amostras AMB4, ARG4 e do CA. Enquanto o CA apresenta uma queda suave de massa até elevadas temperaturas, as amostras AMB4 e ARG4 apresentam uma acentuada redução de massa em torno da temperatura de 700 °C. Resultados similares, com perda de massa em experimentos sob atmosfera não oxidante, são observados em outros trabalhos [156, 157] e são relacionados à presença de ferro no material carbonoso. A discussão mais detalhada sobre esse comportamento está descrita na Seção 4.1.1.

A Tabela 3.1 apresenta os resultados da análise elementar de carbono (C), hidrogênio (H), nitrogênio (N) e oxigênio (O), o teor de cinzas, o teor de ferro e as razões atômicas Fe/C, Fe/O e O/C das amostras AMB e ARG.

Após a síntese, elevados teores de Fe estão presentes nas amostras, sendo maiores nas amostras AMB (17 – 32%) que nas amostras ARG (14 – 24%).

A razão atômica N/H presente no CA ( $\approx 0,0063(4)$ ) apresenta uma redução para todas as amostras AMB e ARG ( $\approx 0,0040(5)$ ); indicando que a incorporação do Fe levou a uma igual redução do teor dos elementos N e H, independente da razão  $\text{Fe}(\text{CO})_5\text{:CA}$  ou

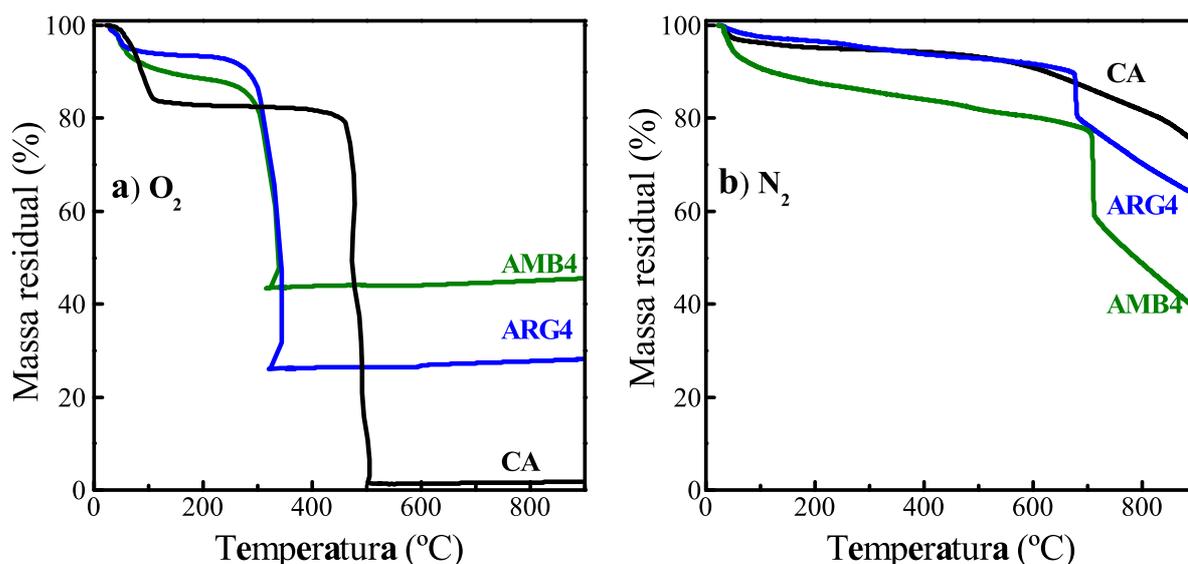


Figura 3.4: Curvas termogravimétricas do CA e das amostras AMB4 e ARG4 sob as atmosferas a) de  $O_2$  e b) de  $N_2$ .

Tabela 3.1: Resultados da análise elementar, dos teores de cinzas (valores percentuais em massa) e das razões atômicas (Fe/C, Fe/O e O/C) do carvão ativado e das amostras preparadas em atmosfera ambiente e de argônio. Os valores entre parênteses correspondem às incertezas das medidas.

Amostra	C (%)	N (%)	H (%)	O (%)	Fe (%)	Total (%)	Cinzas (%)	Fe/C	Fe/O	O/C
CA	80,0 (1)	0,6 (1)	2,6 (1)	14,8 (6)	—	100 (2)	2 (1)	—	—	0,14 (1)
AMB1	59,5 (6)	0,2 (1)	2,0 (1)	23,0 (1)	17,3 (5)	102 (2)	26,1 (8)	0,07 (1)	0,23 (1)	0,29 (1)
AMB2	48,4 (3)	0,2 (1)	1,9 (1)	24,5 (1)	25,0 (5)	100 (1)	37,0 (8)	0,11 (1)	0,30 (1)	0,38 (1)
AMB3	45,7 (1)	0,2 (1)	1,8 (1)	25,0 (1)	27,3 (5)	100 (1)	40,4 (7)	0,13 (1)	0,32 (1)	0,41 (1)
AMB4	40,5 (1)	0,2 (1)	1,7 (1)	27,0 (1)	31,5 (7)	101 (1)	45,0 (7)	0,17 (1)	0,33 (1)	0,50 (1)
AMB5	40,0 (5)	0,2 (1)	1,7 (1)	28,0 (1)	32,1 (5)	102 (1)	47,0 (7)	0,17 (1)	0,34 (1)	0,52 (1)
ARG1	66,7 (5)	0,2 (1)	1,8 (1)	17,9 (1)	14,4 (1)	101 (1)	20,9 (1)	0,05 (1)	0,23 (1)	0,20 (1)
ARG2	62,9 (2)	0,2 (1)	1,8 (1)	18,5 (3)	18,4 (3)	102 (1)	26,9 (3)	0,06 (1)	0,28 (1)	0,22 (1)
ARG3	62,6 (6)	0,2 (1)	1,8 (1)	18,0 (2)	18,6 (2)	101 (1)	25,9 (2)	0,06 (1)	0,30 (1)	0,21 (1)
ARG4	63,3 (6)	0,2 (1)	2,0 (1)	18,4 (4)	19,4 (3)	103 (1)	27,7 (3)	0,07 (1)	0,30 (5)	0,22 (1)
ARG5	57,8 (5)	0,2 (1)	1,7 (1)	19,1 (3)	24,2 (2)	103 (1)	34,6 (2)	0,09 (1)	0,36 (1)	0,25 (1)

da atmosfera de preparação.

Situação oposta ocorre com o elemento O, que apresenta um acréscimo real de seu percentual nas amostras AMB e ARG, veja Tabela 3.1. Embora o aumento do teor de oxigênio nas amostras AMB possa ser atribuído à atmosfera de preparação, o aumento observado nas amostras ARG indica que uma atenção especial deve ser dispensada para esse conjunto de amostras, uma vez que elas foram preparadas sob atmosfera controlada.

Nota-se, na Tabela 3.1, que os valores da razão atômica Fe/O das amostras AMB e ARG são parecidos e crescem igualmente com a  $\text{Fe}(\text{CO})_5:\text{CA}$  (0,23(1) – 0,36(1)). Por isso, buscando uma relação entre o acréscimo do teor do elemento oxigênio com os possíveis óxidos de ferro formados ( $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ,  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ), será definida a razão atômica entre o Fe e a variação do teor de O,  $\text{Fe}/\Delta\text{Oxig}$ . A variação do teor do elemento oxigênio é definida como:  $\Delta\%O = \%O_{\text{amostra}} - O_{\text{CA}}$ , onde  $\%O_{\text{amostra}}$  e  $\%O_{\text{CA}}$  correspondem ao teor de oxigênio na amostra e no CA, respectivamente. A razão atômica  $\text{Fe}/\Delta\%O$  calculada para as amostras AMB e ARG apresentam valores próximos a 0,71(7) e 1,4(3), respectivamente. Esses valores mostram indícios da presença da fase  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  nas amostras AMB, já que a razão atômica Fe/O esperada para essa fase é de 0,66. Por outro lado, a maior razão  $\text{Fe}/\Delta\text{Oxig}$  obtida nas amostras ARG sugere a presença do Fe com estado de oxidação menor que nas amostras AMB.

Como os produtos do processo de decomposição do  $\text{Fe}(\text{CO})_5$  são o Fe e CO [139] e os trabalhos de Alexandrescu *et al.* [158] e Broden *et al.* [159] mostraram a viabilidade da dissociação do CO na presença de  $\alpha\text{-Fe}$ , é possível que reações dessa natureza (dissociação do CO na presença do  $\alpha\text{-Fe}$ ) sejam responsáveis pelo acréscimo do teor de oxigênio nas amostras. Essa possibilidade torna-se plausível principalmente para as amostras ARG, nas quais a presença de  $\alpha\text{-Fe}$  é observada através dos espectros Mössbauer obtidos à baixa temperatura, veja Seção 3.4.1. Entretanto, o aumento do teor de oxigênio pode ser consequência da oxidação do Fe quando as amostras foram retiradas da proteção do argônio e colocadas em contato com a atmosfera ambiente.

As Figuras 3.5a e b apresentam o comportamento do teor de Fe e da variação do teor de oxigênio ( $\Delta\%O$ ) das amostras AMB e ARG. A correlação entre o comportamento desses teores sugere que os compostos formados a partir dos elementos Fe e O, indepen-

dentemente da razão  $\text{Fe}(\text{CO})_5:\text{CA}$ , são os mesmos para aquelas amostras preparadas sob a mesma atmosfera.

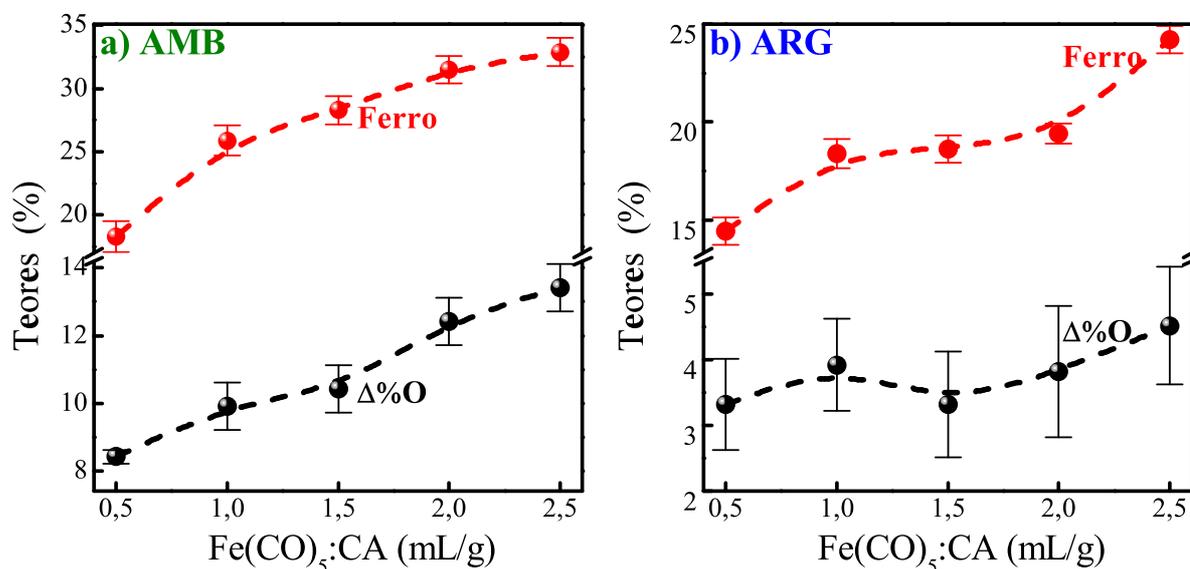


Figura 3.5: Variação dos teores de Fe e de  $\Delta\%O$  para cada razão  $\text{Fe}(\text{CO})_5:\text{CA}$  das amostras. a) AMB e b) ARG.

Analisando o teor do elemento C nas duas atmosferas de preparação, é possível verificar que seu percentual em massa reduz com o aumento da razão  $\text{Fe}(\text{CO})_5:\text{CA}$ . Entretanto, em virtude dos elevados acréscimos dos teores dos elementos O e Fe essa redução é aparente. Se dos 100% da amostra for subtraído o teor do elemento Fe e a variação do teor de oxigênio ( $\Delta\%O$ ) e desse resultado for calculado 80,0% (referente ao teor original do elemento C no CA), os valores encontrados serão próximos daqueles medidos para cada uma das amostras (teor de C da Tabela 3.1). Ou seja, o teor do elemento C não sofre considerável variação no processo de preparação das amostras e a incorporação de Fe ocorreu provavelmente nos poros ou na superfície do CA.

Na Tabela 3.1 também é mostrado que as razões atômicas Fe/C e O/C nas amostras preparadas em atmosfera ambiente aumentam mais intensamente que nas amostras preparadas em argônio — resultado direto da maior decomposição do  $\text{Fe}(\text{CO})_5$  nessa atmosfera, levando a uma maior incorporação de Fe na matriz de CA.

A razão atômica Fe/C no ato da mistura de cada volume de  $\text{Fe}(\text{CO})_5$  com o CA foi calculada. Com a densidade (1,49 g/mL) e volume de  $\text{Fe}(\text{CO})_5$  usado em cada uma das misturas obtém-se sua massa e o n° de mols correspondentes, a partir dos quais são

calculados a massa dos elementos Fe, C e O provenientes de cada volume de  $\text{Fe}(\text{CO})_5$  (1,0, 2,0, 3,0, 4,0 ou 5,0 mL). Por outro lado, a massa dos elementos C e O presente no CA é calculada a partir do teor desses elementos (80,0 % e 14,6 %, respectivamente) no CA ( $m_{\text{CA}}=2,0$  g). Se  $M_{\text{mistura}} = 2,0$  g de CA +  $m_i$  (onde  $m_i$  é a massa de cada volume de  $\text{Fe}(\text{CO})_5$ ), então a massa total dos elementos químicos C, O e Fe ( $m_{\text{elemento}}^{\text{total}}$ ) na mistura é a soma de suas massas no  $\text{Fe}(\text{CO})_5$  e no CA. Finalmente, o teor de cada elemento pode ser calculado a partir da massa total do elemento químico em questão e a massa total da mistura, na forma

$$\%E_{\text{elemento}} = \left( \frac{m_{\text{elemento}}^{\text{total}}}{M_{\text{mistura}}} \right) \times 100. \quad (3.1)$$

Como explicado anteriormente, o teor do elemento C não sofre considerável variação em função da razão  $\text{Fe}(\text{CO})_5$ :CA. Por isso é possível usá-lo como parâmetro para comparar a razão atômica Fe/C, antes e após a síntese das amostras. Para conhecer quanto do ferro disponível na mistura foi inseridas no CA será definido o teor de aproveitamento do ferro, “Aproveitamento do Fe (%)”:

$$\text{Aproveitamento do Fe}(\%) = \left( \frac{\frac{\text{Fe}}{\text{C}}_{\text{exp}}}{\frac{\text{Fe}}{\text{C}}_{\text{calc}}} \right) \times 100. \quad (3.2)$$

Na Figura 3.6a são apresentadas as razões atômicas  $\text{Fe}/\text{C}_{\text{cal}}$  e  $\text{Fe}/\text{C}_{\text{exp}}$  para cada razão  $\text{Fe}(\text{CO})_5$ :CA de ambas atmosferas de preparação, enquanto na Figura 3.6b é apresentado o percentual de Fe que foi inserido no CA (Aproveitamento do Fe (%)). Nas amostras preparadas em atmosfera ambiente com razão  $\text{Fe}(\text{CO})_5$ :CA de 0,5 e 1,0 mL/g (AMB1 e AMB2, respectivamente) as razões calculadas e experimentais são muito próximas (Figura 3.6a) e indicam que todo o Fe presente na mistura inicial ficou inserido na matriz de CA (Figura 3.6b). Com o aumento da razão  $\text{Fe}(\text{CO})_5$ :CA os valores de  $\text{Fe}/\text{C}_{\text{exp}}$  são progressivamente reduzidos e o aproveitamento do ferro quando  $\text{Fe}(\text{CO})_5$ :CA=2,5 mL/g (AMB5) é de  $\approx 60\%$ . Nas amostras preparadas em atmosfera de argônio a razão  $\text{Fe}/\text{C}_{\text{exp}}$ , no geral, é menor que a razão correspondente à mistura inicial  $\text{Fe}/\text{C}_{\text{cal}}$  (Figura 3.6a), e o melhor rendimento observado,  $\approx 80\%$ , ocorre na amostra preparada com razão  $\text{Fe}(\text{CO})_5$ :CA 0,5 mL/g (ARG1), decrescendo e, tudo indica, estabilizando em

torno de 30% nas amostras com razão de  $\text{Fe}(\text{CO})_5$ :CA 2,0 e 2,5 mL/g — ARG4 e ARG5, respectivamente (Figura 3.6b).

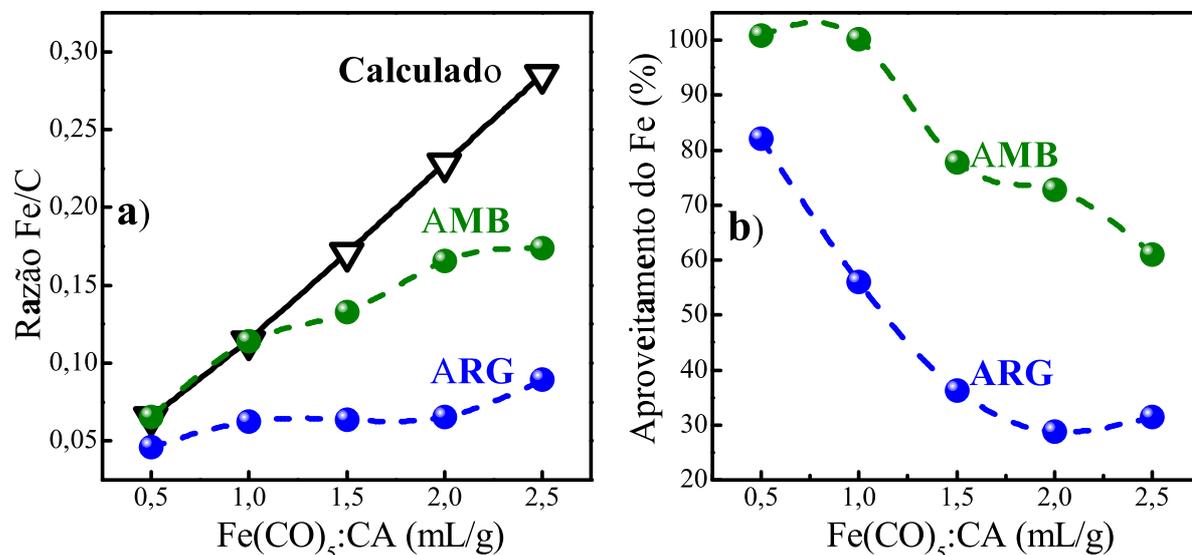


Figura 3.6: a) Razão  $\text{Fe}/\text{C}_{\text{cal}}$  e  $\text{Fe}/\text{C}_{\text{exp}}$  e b) Aproveitamento do Fe para cada razão  $\text{Fe}(\text{CO})_5$ :CA das amostras AMB e ARG.

Quanto maior a razão  $\text{Fe}(\text{CO})_5$ :CA maior é o teor de ferro incorporado à matriz de CA, mas é menor o aproveitamento do Fe disponível inicialmente na mistura. As perdas de Fe disponíveis na mistura, não incorporado ao CA, nas amostras AMB são decorrentes das acentuadas perdas do  $\text{Fe}(\text{CO})_5$  evaporado para a atmosfera; nas amostras ARG as principais perdas de  $\text{Fe}(\text{CO})_5$  são devido a sua fixação nas paredes do Schlenk e do condensador e pela evaporação durante o processo de secagem a vácuo.

A Figura 3.7a apresenta a imagem dos Schlenks após a retirada das amostras. Pode ser observada a presença de um filme metálico depositado na parte inferior dos Schlenks nos quais foram preparadas as amostras com  $\text{Fe}(\text{CO})_5$ :CA=1,5, 2,0 e 2,5 mL/g. Nas vidrarias em que foram preparadas as amostras com  $\text{Fe}(\text{CO})_5$ :CA=0,5 e 1,0 mL/g não foi identificada a deposição metálica, apenas a presença de fuligem no interior dos Schlenks (como nas demais vidrarias também), alcançando até a metade do condensador. Essa condição sugere mais uma vez a dissociação do CO para a formação de fuligem. A Figura 3.7b apresenta os condensadores antes do processo de secagem a vácuo das amostras. Aqueles em que foram preparadas as amostras com  $\text{Fe}(\text{CO})_5$ :CA = 0,5 e 1,0 mL/g não apresentam perda de  $\text{Fe}(\text{CO})_5$  por evaporação durante a preparação. Porém, nos condensadores em que foram preparadas as amostras com razão  $\text{Fe}(\text{CO})_5$ :CA 1,5,

2,0 e 2,5 mL/g nota-se claramente o aumento gradual da presença do resíduo amarelo e da fuligem.

### 3.3 Análise das propriedades texturais

Foram adquiridas isotermas de sorção de  $N_2$  à temperatura de 77 K para o CA e para todas as amostras AMB e ARG. A Figura 3.8 apresenta as isotermas de sorção para o CA e para as amostras AMB4 e ARG4, representativas das demais amostras.

As isotermas de sorção da Figura 3.8 podem ser interpretadas como a combinação das isotermas do Tipo-I e do Tipo-II [160, 161]. A isoterma do Tipo-I apresenta adsorção de grande volume de gás numa reduzida faixa de  $P/P_0$ , indicando a presença de microporos. Porém, a contínua adsorção com o aumento de  $P/P_0$  é característica da isoterma Tipo-II, que representa adsorção em multicamadas e está associada a presença de mesoporos. A região da isoterma compreendida entre  $0,2 < P/P_0 < 0,6$  representa o final da cobertura de monocamada e o início a adsorção em multicamadas [71, 75]. A intensa adsorção de gás no final da isoterma na região em que  $P/P_0 \approx 1$  indica que o material apresenta macroporos ou até mesmo região de intensa condensação [146].

O CA apresenta o maior volume de gás adsorvido, o que é compreensível já que seus poros estão desocupados. Por outro lado as isotermas das amostras AMB4 e ARG4 apresentam um volume de gás adsorvido menor. Isto ocorre por conta da ocupação dos poros da matriz do CA pelos óxidos de ferro. Como na amostra AMB4 o teor de óxidos de ferro é maior ( $\approx 31\%$ ), então como esta amostra apresenta também maior ocupação dos poros que a amostra ARG5 ( $\approx 19\%$ ) de óxido de ferro. A sobreposição das isotermas das amostras AMB4 e ARG4, na região de microporos, indica que as amostras AMB4 e ARG4 ocupam igualmente essa classe de poros. Porém, a parte da isoterma quase horizontal da amostra AMB4 sugere um preenchimento dos poros maiores pelos óxidos de ferro.

A Figura 3.9 apresenta as curvas de distribuição do tamanho de poros obtidas pelo método NLDFT. A distribuição do tamanho de poros do CA apresenta contribuições de

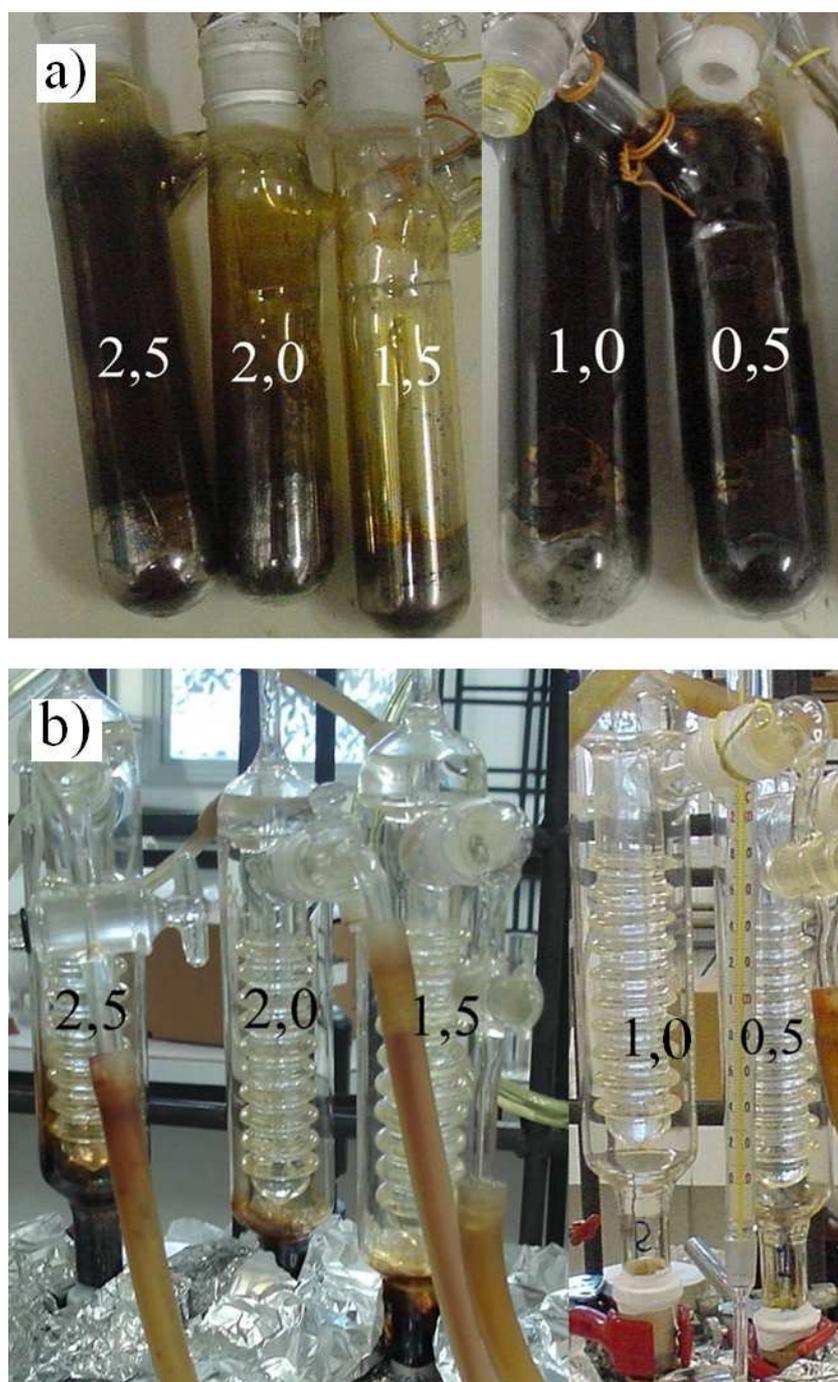


Figura 3.7: Foto dos Schlenks e condensadores após a preparação das amostras em atmosfera de argônio. a) Imagem dos Schlenks após a preparação das amostras — as amostras já haviam sido retiradas. Naqueles em que foram preparadas as amostras com  $\text{Fe}(\text{CO})_5:\text{CA} = 0,5$  e  $1 \text{ mL/g}$  não há vestígio de ferro ou resíduo amarelo. Nos demais, cuja razão de preparação foi  $\text{Fe}(\text{CO})_5:\text{CA} = 1,5, 2,0$  e  $2,5 \text{ mL/g}$ , nota-se um filme metálico no fundo dos Schlenks junto com o resíduo amarelo e a fuligem. b) Condensadores após 15h de preparação sob temperatura de argônio à temperatura de  $115 \text{ }^\circ\text{C}$  — as amostras ainda estavam no interior dos Shlenks. Os condensadores em que foram preparadas as amostras com razão  $\text{Fe}(\text{CO})_5:\text{CA}$   $0,5$  e  $1,0 \text{ mL/g}$  não apresentam indícios da evaporação do  $\text{Fe}(\text{CO})_5$ , nos demais o resíduo de  $\text{Fe}(\text{CO})_5$  evaporado e de fuligem aumenta gradualmente com a razão  $\text{Fe}(\text{CO})_5:\text{CA}$ .

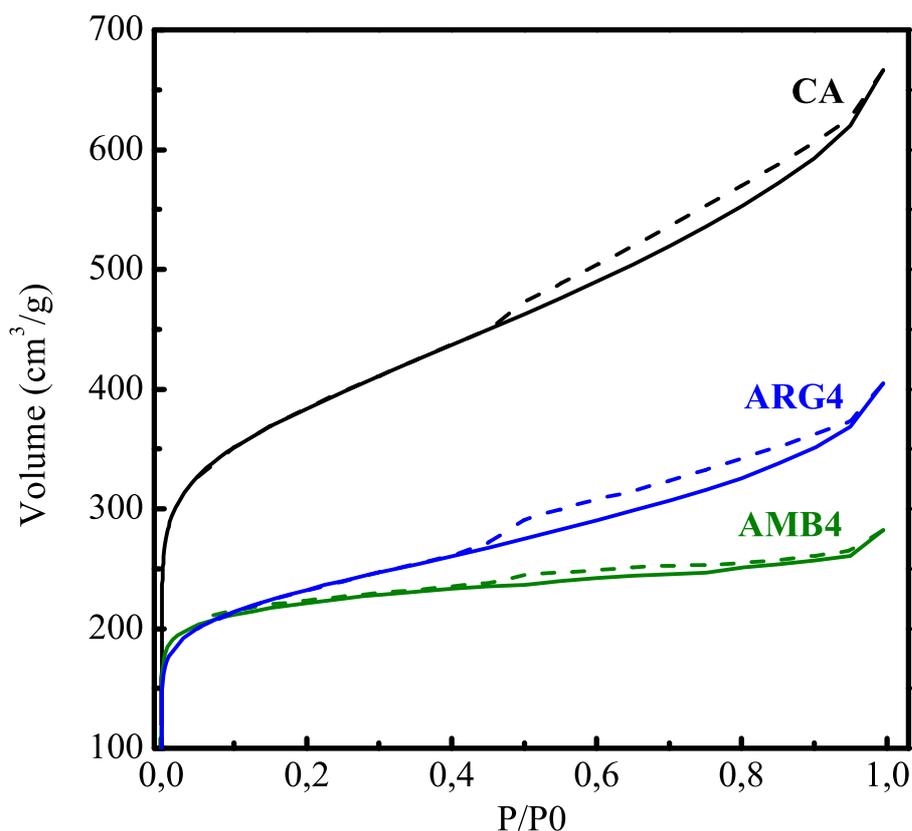


Figura 3.8: Isotermas de sorção (adsorção - linha cheia; desorção - linha pontilhada) de  $N_2$  a 77 K do CA e das amostras AMB4 e ARG4.

microporos (até 2 nm) e de mesoporos (entre 2 e 5 nm), corroborando a interpretação das isotermas de sorção. A similaridade entre a curva de distribuição do CA e das amostras (AMB4 e ARG4) indica que os compostos de ferro estão homogeneamente distribuídos nos microporos e nos mesoporos da matriz do carvão ativado. A redução da amplitude da curva de distribuição do tamanho de poros da amostra AMB4, entre 1 e 4 nm, indica a ocupação mais acentuada dessa classe de poros (mesoporos).

A Tabela 3.2 apresenta os dados da caracterização textural das amostras como preparadas. As amostras AMB e ARG apresentam redução progressiva da área superficial e do volume de poros com o aumento da razão  $Fe(CO)_5:CA$ .

O percentual do volume de microporos ocupados ( $\%Micro_{ocupado} \doteq 100 - \frac{V_{micro}}{0,350}$ ) e o percentual do volume total de poros ocupados ( $\%VoluTot_{ocupado} \doteq 100 - \frac{V_{total}}{1,031}$ ) (calculados em relação ao volume de microporos e ao volume total de poros do CA, respectivamente) das amostras AMB e ARG são apresentados nas Figuras 3.10a e b, junto ao percentual de ferro normalizado pelo maior valor de cada atmosfera de preparação.

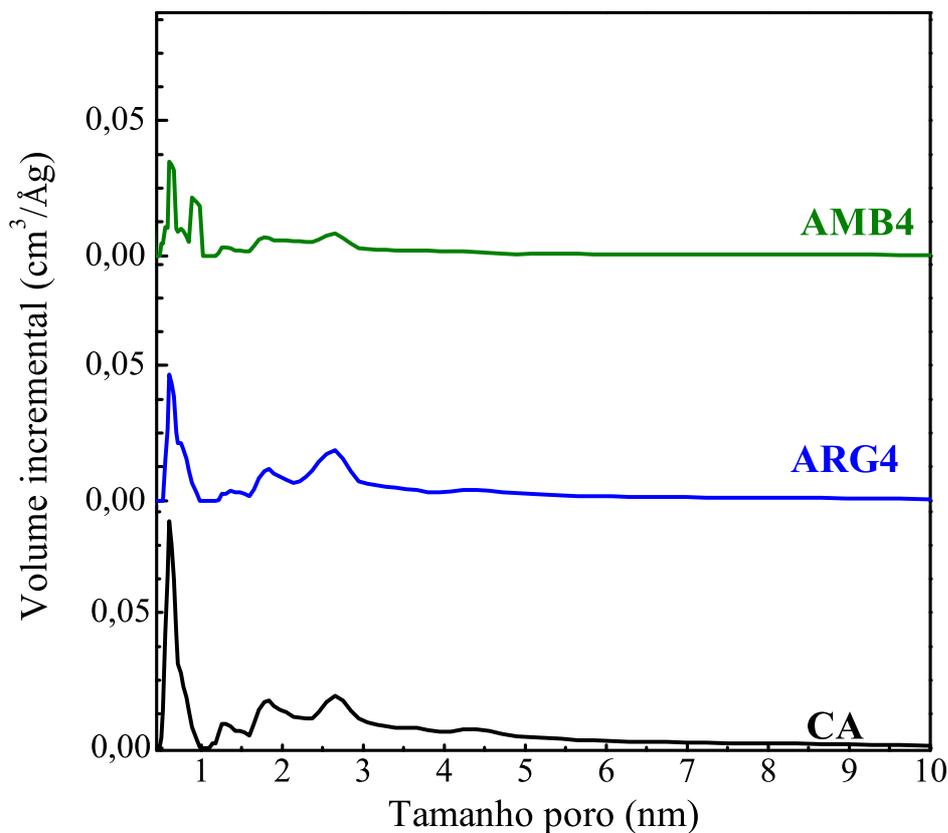


Figura 3.9: Distribuição de tamanho de poros do CA e das amostras AMB4 e ARG4.

Tabela 3.2: Parâmetros obtidos da análise das propriedades texturais do CA e das amostras AMB e ARG.  $S_{micro}$  — área de microporos obtida pelo método-t;  $S_{BET}$  — área superficial específica obtida pelo método BET;  $V_{micro}$  — volume microporos;  $V_{total}$  — volume total dos poros.

Amostras	$S_{micro}$ ( $m^2/g$ )	$S_{BET}$ ( $m^2/g$ )	$V_{micro}$ ( $cm^3/g$ )	$V_{total}$ ( $cm^3/g$ )
CA	763	1333	0,350	1,0310
AMB1	594	919	0,285	0,733
AMB2	501	821	0,287	0,671
AMB3	451	776	0,287	0,650
AMB4	484	756	0,239	0,511
AMB5	473	750	0,246	0,593
ARG1	701	1082	0,327	0,841
ARG2	562	922	0,257	0,694
ARG3	525	854	0,234	0,612
ARG4	473	826	0,216	0,666
ARG5	494	817	0,235	0,609

Os resultados mostram que ocorre uma distribuição homogênea dos óxidos de ferro no volume de microporos e no volume total de poros do CA; uma vez que o comportamento da variação do volume total de poros é similar à variação do volume de microporos.

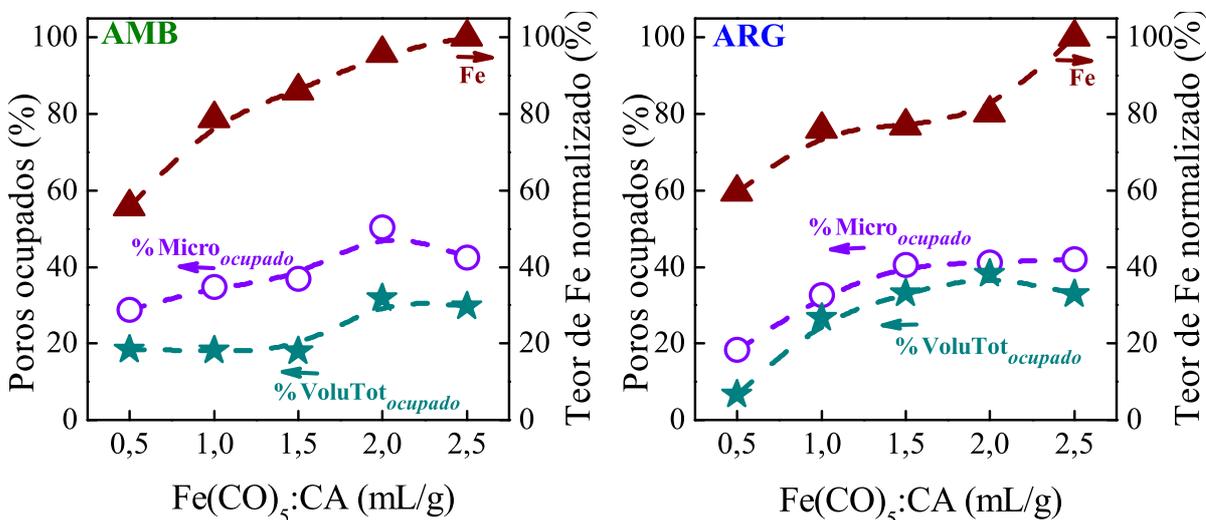


Figura 3.10: Percentual do volume de microporos ocupados ( $\%Micro_{ocupado}$ ), do volume total de poros ocupados ( $\%VoluTot_{ocupado}$ ) e o teor normalizado de Fe nas amostras a) AMB e b) ARG para cada razão  $Fe(CO)_5:CA$ .

A Figura 3.11 apresenta os valores de área superficial  $S_{BET}$  para cada razão  $Fe(CO)_5:CA$  das amostras AMB e ARG. As duas amostras apresentam comportamento semelhantes para a variação da área superficial específica com o aumento da razão  $Fe(CO)_5:CA$  das misturas. Esse comportamento sugere que em misturas mais concentradas, portanto com maior teor de óxidos, a redução da área superficial específica das amostras tende a estabilizar, podendo ser uma característica de saturação do CA.

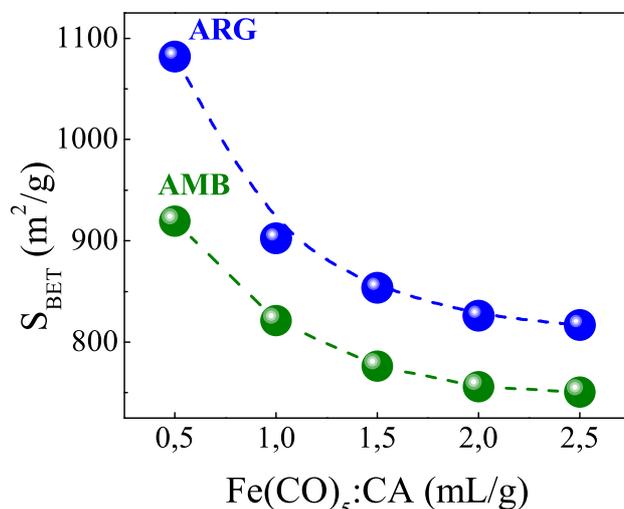


Figura 3.11: Área superficial BET das amostras AMB e ARG para cada razão  $Fe(CO)_5:CA$ .

### 3.4 Espectroscopia Mössbauer

Na seção 3.1 a DRX indicou os óxidos nanoestruturados de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ,  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  e  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  como os mais prováveis formados a partir da decomposição do  $\text{Fe}(\text{CO})_5$ . Por isso, faz-se necessário recorrer aos parâmetros hiperfinos da espectroscopia Mössbauer ( $\delta$ , DQ e  $B_{hf}$ ) e aos resultados de XPS para a identificação desses óxidos.

Nas Figuras 3.12a e b são apresentados os espectros Mössbauer, registrados a temperatura ambiente, das amostras AMB e ARG. As amostras (exceto a ARG5), independente da atmosfera de preparação, apresentam apenas dubletos cuja a forma dos espectros é inalterada para qualquer razão  $\text{Fe}(\text{CO})_5:\text{CA}$ . Essa característica sugere que as consideráveis variações dos teores de ferro (17 - 32% nas amostras AMB e 14 - 24% nas amostras ARG) não alteram o ambiente químico do núcleo sonda de  $^{57}\text{Fe}$  de cada conjunto de amostras, conforme indicam os parâmetros hiperfinos obtidos dos ajustes dos espectros e mostrados na Tabela 3.3.

Tabela 3.3: Parâmetros obtidos dos ajustes dos espectros Mössbauer registrados à temperatura ambiente das amostras AMB e ARG. Os valores de deslocamento isomérico foram corrigidos com relação ao  $\alpha\text{-Fe}$ .  $\delta$  — deslocamento isomérico, DQ — desdobramento quadrupolar,  $B_{hf}$  — campo magnético hiperfino e da AR — área relativa de absorção Mössbauer.

Amostra	Fase	$B_{hf}^{\otimes}$ (T)	$\delta^{\odot}$ (mm/s)	DQ $^{\oplus}$ (mm/s)	AR $^{\nabla}$ (%)
AMB1	Dub-AMB-a	—	0,36	0,74	100
AMB2	Dub-AMB-a	—	0,34	0,75	100
AMB3	Dub-AMB-a	—	0,34	0,75	100
AMB4	Dub-AMB-a	—	0,34	0,77	100
AMB5	Dub-AMB-a	—	0,35	0,77	100
ARG1	Dub-ARG-a	—	0,27	0,89	67
	Dub-ARG-b	—	0,50	0,87	33
ARG2	Dub-ARG-a	—	0,27	0,86	66
	Dub-ARG-b	—	0,50	0,84	34
ARG3	Dub-ARG-a	—	0,27	0,85	67
	Dub-ARG-b	—	0,50	0,84	33
ARG4	Dub-ARG-a	—	0,27	0,85	66
	Dub-ARG-b	—	0,50	0,89	34
ARG5	Dub-ARG-a	—	0,27	0,84	37
	Dub-ARG-b	—	0,45	0,89	19
	Distribuição	—	—	—	44

Incertezas:  $\otimes \pm 1$  T;  $\odot \pm 0,07$  mm/s;  $\oplus \pm 0,08$  mm/s;  $\nabla \pm 1$  %.

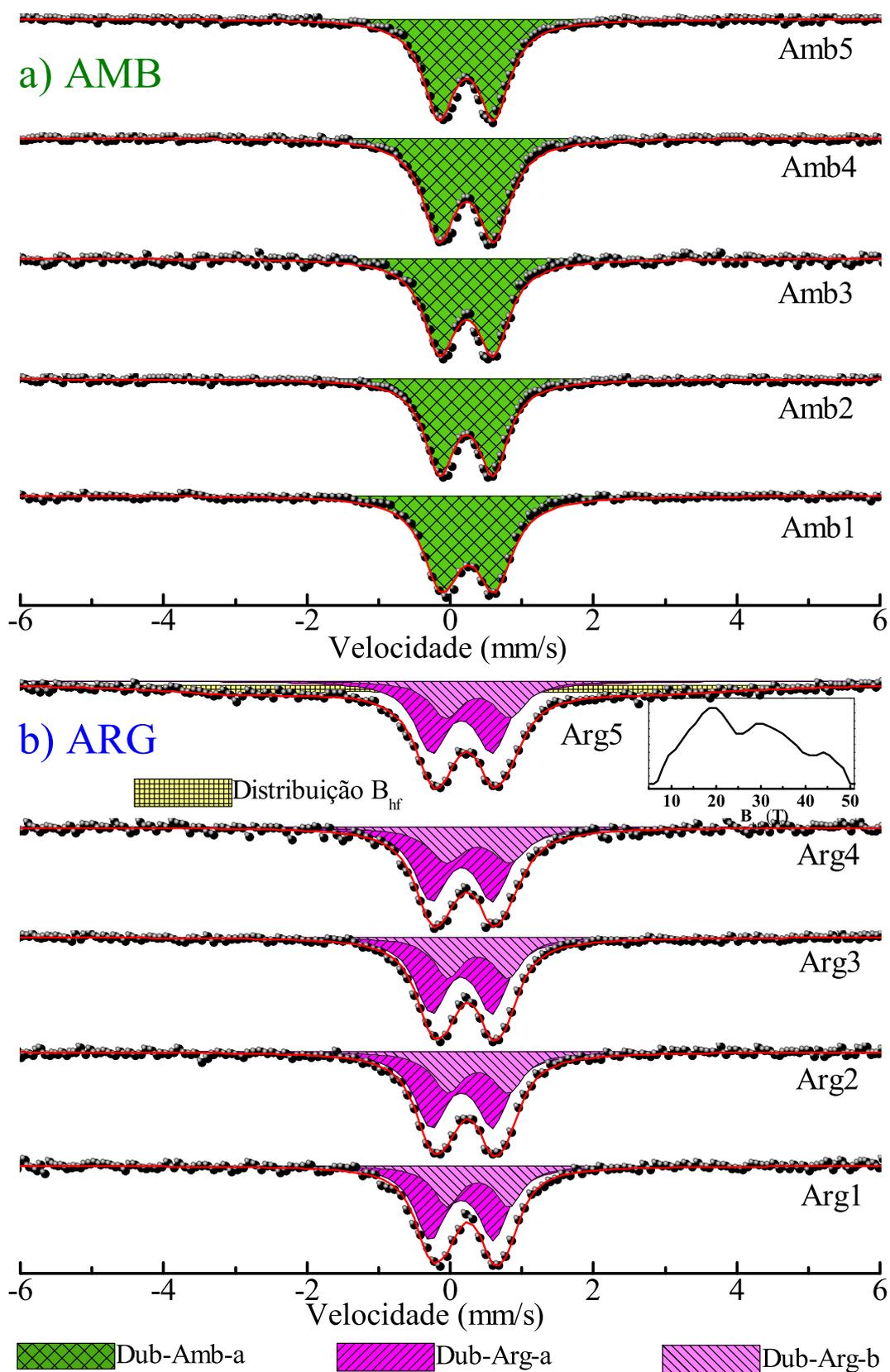


Figura 3.12: Espectros de absorção Mössbauer registrados em temperatura ambiente das amostras a) AMB e b) ARG. A distribuição de campo magnético hiperfino da amostra ARG5 é apresentada no detalhe.

Os espectros Mössbauer da Figura 3.12a foram ajustados usando somente uma componente, DubAMB-a, com desdobramento quadrupolar de  $\approx 0,75$  mm/s e deslocamento isomérico de 0,34 mm/s. Como apresentado Capítulo 1 são diversas as investigações científicas [53, 95, 97, 103, 105–107, 109–111, 126, 162] a respeito do processo de produção de nanopartículas metálicas dispersas em materiais carbonosos, e também em outras matrizes de sustentação, que apresentam espectros Mössbauer com parâmetros hiperfinos similares aos apresentados aqui, típicos de  $\text{Fe}^{3+}$ . Como exemplo, Künding *et. al.* [92], Seção 1.3.1, apresentam o espectro Mössbauer de uma amostra de  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  com tamanho médio de partícula menor que 10 nm, cujo espectro Mössbauer também é ajustado com uma componente paramagnética (parâmetros hiperfinos na legenda da Figura 1.16a). As amostras AMB do presente trabalho apresentam espectros Mössbauer com parâmetros hiperfinos que, a princípio, podem ser comparados aos do trabalho citado; indicando que a fase predominante nessas amostras é o  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  com tamanho médio de partículas inferior a que 10 nm.

Na Figura 3.12b são apresentados os espectros Mössbauer das amostras ARG, ajustados com dois dubletos, DubARG-a e DubARG-b, ambos com similares desdobramentos quadrupolares  $\approx 0,86$  mm/s e distintos deslocamentos isoméricos  $\approx 0,27$  e 0,50 mm/s, respectivamente. Esses dois sítios podem ser associados ao Fe com estado de valência  $\text{Fe}^{2+}$  ( $\delta \approx 0,27$  mm/s) e  $\text{Fe}^{3+}$  ( $\delta \approx 0,50$  mm/s) [91]. Como discutido na Seção 1.3, os átomos de Fe ocupam dois sítios cristalinos no  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ; um octaédrico (sítio B com íons de  $\text{Fe}^{2+}$  e  $\text{Fe}^{3+}$ ) e outro tetraédrico (sítio A com íons  $\text{Fe}^{3+}$ ). A razão entre as áreas relativas das linhas de absorção desses sítios,  $\text{AR}_B:\text{AR}_A$ , num espectro Mössbauer com ordenamento magnético, é aproximadamente 2:1 [86, 95, 152, 163, 164]. A Tabela 3.3 mostra que a razão entre a área de absorção do Dub-Arg-a e Dub-Arg-b, associados ao  $\text{Fe}^{3+}$  e  $\text{Fe}^{2+}$ , respectivamente, é  $\approx 2:1$  e concorda com o valor esperado para um óxido do tipo  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ .

A dificuldade em caracterizar e distinguir as fases  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  e  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  não é restrita à DRX, mas abrange também outras técnicas, como a espectroscopia Mössbauer [95, 165]. No entanto, apesar da complexidade, Hermanek *et. al.* [163] sintetizaram nanopartículas de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  (a partir de tratamento térmico do  $\text{FeC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) e mostraram que essa fase apresenta deslocamento isomérico similares aos apresentados acima.

Num interessante procedimento experimental — processo de redução por transporte (PTR- sigla do inglês) —, utilizado por Murin *et. al.* [164], uma amostra de  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> foi produzida a partir do Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>. Os valores do grau de redução — técnica analítica que define o teor de Fe<sup>2+</sup> em relação ao Fe total — obtidos das fases intermediárias durante a redução são muito próximos da razão entre as áreas de absorção Mössbauer associadas aos sítios A e B, AR<sub>B</sub>:AR<sub>A</sub>. Resultados de outros trabalhos [7, 59, 164–166], aplicando critérios parecidos, também apontam essa característica como indicativa da presença de Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>. Assim, é sugerido que o óxido de ferro mais provável de ter sido formado nas amostras preparadas em atmosfera de argônio é o Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, e essa análise voltará a ser tratada adiante.

A amostra ARG5 apresenta pelo menos duas distintas fases: uma idêntica às fases das amostras ARG1 até ARG4, definida pelos dubletos DubARG-a e DubARG-b, e uma segunda que apresenta claros indícios de ordenamento magnético, tornando indispensável incluir uma distribuição de campos magnéticos hiperfinos para o ajuste (detalhe da Figura 3.12b). É possível notar que a distribuição é bastante larga, com valores significativos em um amplo intervalo. Todavia, esta distribuição sugere três máximos com B<sub>hf</sub> ≈ 20, 30 e 43 T. Considerando a possível redução no campo magnético hiperfino é possível inferir que esses máximos estejam associados à formação das fases Fe<sub>3</sub>C,  $\alpha$ -Fe e óxidos de ferro, respectivamente.

Os resultados obtidos com a espectroscopia Mössbauer e DRX permitem valiosas conclusões sobre a natureza dos compostos de ferro formados na matriz de CA pela decomposição do Fe(CO)<sub>5</sub>. A partir da DRX foi possível concluir que os compostos não são amorfos. Portanto, conhecendo os reagentes, as condições de preparação e respaldados em trabalhos parecidos [117, 119, 126], é sugerido que os compostos formados são óxidos de ferro e cujas possíveis fases são  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> e/ou  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Os espectros Mössbauer das amostras são ajustados apenas com dubletos (exceto a ARG5), e baseados em resultados reportados na literatura [92], é possível inferir que estes dubletos sugerem a formação de nanopartículas no estado superparamagnético. Observamos ainda que, a atmosfera de preparação é determinante para os compostos de ferro que serão formados na matriz de CA. As amostras preparadas em atmosfera ambiente — sem especial controle da decomposição do Fe(CO)<sub>5</sub>, expostas à luz e ao oxigênio da atmosfera — apre-

sentam apenas um dubleto com deslocamento isomérico associado ao  $\text{Fe}^{3+}$  e sugerem a presença predominante das fases  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  e/ou  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ . Por outro lado, os espectros Mössbauer das amostras preparadas em atmosfera de argônio foram ajustados com dois dubletos que apresentam deslocamentos isoméricos associados ao  $\text{Fe}^{2+}$  e ao  $\text{Fe}^{3+}$  e razão  $\text{AR}_B:\text{AR}_A \approx 2:1$ . Esses resultados não restringem a presença do  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  e do  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ , mas sugerem a presença da fase  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  como a fase predominante nessas amostras, o que parece bastante razoável, uma vez que a decomposição do  $\text{Fe}(\text{CO})_5$  sob condição especial, protegido do oxigênio ambiente e da ação fotolítica da luz, favorecem a formação de compostos de ferro com menor estado de oxidação.

Os resultados obtidos, corroborados pelas referências, indicam a formação dos óxidos de ferro citados. No entanto, não foram encontrados na literatura a descrição de procedimentos de preparação de sistemas formados por CA e óxidos de ferro com a simplicidade e o baixo custo mostrados aqui. Além disso, a semelhança entre o perfil dos espectros Mössbauer obtidos para todas as amostras preparadas sob a mesma atmosfera refletem ambientes químicos parecidos apesar das variadas concentrações de Fe presentes nas amostras.

Mesmo considerando bons esses resultados é necessário saber especificamente quais as fases de óxidos de ferro estão presentes, e seu percentual em cada conjunto de amostras. Para tanto é necessário a análise da espectroscopia Mössbauer em baixas temperaturas.

### 3.4.1 Espectroscopia Mössbauer em baixas temperaturas

Nesta seção serão descritos os resultados dos espectros Mössbauer obtidos em baixas temperaturas. Foram realizadas medidas de uma amostra de cada atmosfera de preparação: AMB4 (preparada com 4 mL de  $\text{Fe}(\text{CO})_5$  em atmosfera ambiente) e ARG4 (preparada com 4 mL de  $\text{Fe}(\text{CO})_5$  em atmosfera de argônio).

Como adiantado nas Seções 1.5 e 1.3, com a redução da temperatura a energia de interação magnética torna-se mais relevante que a energia térmica e por conta do efeito do bloqueio magnético é registrado espectros Mössbauer com as seis linhas de transição, sexteto magnético, cujo valor do  $B_{\text{hf}}$  é também determinante para a identificação das

fases. É importante lembrar que os deslocamentos isoméricos têm seus valores acrescidos pelo efeito Doppler de 2º ordem, já que nestes experimentos a fonte e os absorvedores estão a distintas temperaturas [87, 88].

Os parâmetros Mössbauer dos espectros registrados em diferentes temperaturas são apresentados nas Tabelas 3.4 e 3.5, para as amostras AMB e ARG, respectivamente, e as Figuras 3.13a e b mostram os espectros Mössbauer dessas amostras a partir da temperatura de 19 ou 23 K, respectivamente, até a temperatura de 300 K.

No espectro obtido à temperatura de 19 K (Figura 3.13a) da amostra AMB4 é possível distinguir os dois sextetos característicos da fase  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  (em tons de azul) com  $B_{\text{hf}} \approx 49$  T e 45 mm/s associados aos sítios de  $\text{Fe}^{3+}$  e  $\text{Fe}^{2+}$ , respectivamente, e o sexteto da  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  (laranja) com  $B_{\text{hf}} \approx 51$  T. Estão também presentes dois dubletos, Dub-Amb-a e Dub-AMB-b (em tons de verde) com  $\text{DQ} \approx 0,80$  e  $0,52$  mm/s e  $\delta \approx 0,51$  e  $0,15$  mm/s associados respectivamente aos sítios de  $\text{Fe}^{2+}$  e  $\text{Fe}^{3+}$ ; e um dubleto, Dub-AMB-p, com  $\text{DQ}$  de  $2,90$  mm/s e  $\delta$  de  $0,61$  mm/s (preto), que tem características de  $\text{Fe}^{2+}$ .

Como sugerido anteriormente, através da DRX, na Seção 3.1, a espectroscopia Mössbauer em baixas temperaturas confirma a presença das fases  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  e  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  nas amostras AMB. Os resultados acima mostram que a fase  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  representa até  $\approx 62\%$  dos compostos de ferro formados — somando a AR do sexteto,  $48\%$ , com da AR do dubleto Dub-AMB-a,  $14\%$ , considerando que esse dubleto representa a classe de partículas do  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  que ainda se encontram no estado superparamagnético — e uma fração significativa,  $\approx 32\%$ , da fase  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ .

Nas temperaturas superiores essas componentes iniciam um processo contínuo de redução da área relativa até o colapso para o Dub-AMB-a: que na temperatura ambiente apresenta  $\text{DQ}$  e  $\delta$  de  $0,77$  e  $0,34$  mm/s, respectivamente.

No espectro Mössbauer da amostra ARG4, obtido à temperatura de 22 K, Figura 3.13b, é possível distinguir os dois sextetos característicos da fase  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  (em tons de azul) com  $B_{\text{hf}} \approx 50,6$  e  $45,4$  T associados aos sítios de  $\text{Fe}^{3+}$  e  $\text{Fe}^{2+}$ , respectivamente. Também podem ser distinguíveis os sextetos associados à fase  $\alpha\text{-Fe}$  (cinza), com  $B_{\text{hf}} \approx 34$  T, e à fase  $\text{Fe}_3\text{C}$  (preto), com  $B_{\text{hf}} \approx 22$  T. a presença dos dubletos Dub-ARG-a e Dub-ARG-b (em

Tabela 3.4: Parâmetros obtidos dos ajustes dos espectros Mössbauer registrados em baixas temperaturas para a amostra AMB4. Os valores de deslocamento isomérico foram corrigidos com relação ao  $\alpha$ -Fe.  $\delta$ — deslocamento isomérico, DQ — desdobramento quadrupolar,  $B_{hf}$  — campo magnético hiperfino e da AR — área relativa de absorção Mössbauer.

Amostra	Componente	$B_{hf}^{\otimes}$ (T)	$\delta^{\odot}$ (mm/s)	DQ $^{\oplus}$ (mm/s)	AR $^{\nabla}$ (%)	Fase
AMB4-300K	Dub-AMB-a	—	0,34	0,77	100	—
	Dub-AMB-a	—	0,51	0,80	14	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> <sup>(3+)</sup>
	Dub-AMB-b	—	0,15	0,52	03	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> <sup>(2+)</sup>
	Dub-Amb-p	—	0,61	2,90	03	indet
AMB4-19K	Sexteto (Fe <sup>3+</sup> )	51	0,52	-0,12	48	$\alpha$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
	Sexteto (Fe <sup>3+</sup> )	49	0,43	-0,02	21	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>
	Sexteto (Fe <sup>2+</sup> )	44	0,61	-0,28	11	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>
	Dub-AMB-a	—	0,51	0,80	19	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> <sup>(3+)</sup>
	Dub-AMB-b	—	0,15	0,52	03	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> <sup>(2+)</sup>
	Dub-AMB-p	—	0,61	2,90	03	indet
AMB4- 33K	Sexteto (Fe <sup>3+</sup> )	51	0,52	-0,13	42	$\alpha$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
	Sexteto (Fe <sup>3+</sup> )	48	0,40	-0,01	23	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>
	Sexteto (Fe <sup>2+</sup> )	43	0,49	-0,12	10	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>
	Dub-AMB-a	—	0,52	0,88	29	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> <sup>(3+)</sup>
	Dub-AMB-b	—	0,15	0,42	03	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> <sup>(2+)</sup>
	Dub-AMB-p	—	0,62	2,78	03	indet
AMB4-50K	Sexteto (Fe <sup>3+</sup> )	51	0,48	-0,12	34	$\alpha$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
	Sexteto (Fe <sup>3+</sup> )	48	0,45	-0,10	21	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>
	Sexteto (Fe <sup>2+</sup> )	43	0,46	-0,12	11	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>
	Dub-AMB-a	—	0,50	0,90	49	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> <sup>(3+)</sup>
	Dub-AMB-b	—	0,17	0,52	06	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> <sup>(2+)</sup>
	Dub-AMB-p	—	0,50	2,81	03	indet
AMB4-100K	Sexteto (Fe <sup>3+</sup> )	51	0,48	-0,12	17	$\alpha$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
	Sexteto (Fe <sup>3+</sup> )	47	0,44	-0,15	26	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>
	Sexteto (Fe <sup>2+</sup> )	43	0,49	-0,52	10	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>
	Dub-AMB-a	—	0,02	0,88	59	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> <sup>(3+)</sup>
	Dub-AMB-b	—	0,47	0,46	06	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> <sup>(2+)</sup>
	Dub-AMB-p	—	0,52	2,78	01	indet
AMB4-130K	Sexteto (Fe <sup>3+</sup> )	50	0,48	-0,12	17	$\alpha$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
	Sexteto (Fe <sup>3+</sup> )	46	0,46	-0,15	26	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>
	Sexteto (Fe <sup>2+</sup> )	41	0,52	-0,52	10	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>

Incerezas:  $\otimes \pm 1$  T;  $\odot \pm 0,07$  mm/s;  $\oplus \pm 0,08$  mm/s;  $\nabla \pm 1$  %.

Tabela 3.5: Parâmetros obtidos dos ajustes dos espectros Mössbauer registrados em baixas temperaturas para a amostra ARG4. Os valores de deslocamento isomérico foram corrigidos com relação ao  $\alpha$ -Fe.  $\delta$ — deslocamento isomérico, DQ — desdobramento quadrupolar,  $B_{hf}$  — campo magnético hiperfino e da AR — área relativa de absorção Mössbauer.

Amostra	Componente	$B_{hf}^{\otimes}$ (T)	$\delta^{\odot}$ (mm/s)	DQ $^{\oplus}$ (mm/s)	AR $^{\nabla}$ (%)	Fase
ARG4-300K	Dub-ARG-a	—	0,27	0,85	66	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> (3+)
	Dub-ARG-b	—	0,50	0,89	34	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> (2+)
ARG4-22K	Dub-AMB-a	—	0,13	0,42	04	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> (3+)
	Dub-AMB-b	—	0,42	0,80	39	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> (2+)
	Sexteto (Fe <sup>3+</sup> )	51	0,47	-0,12	30	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>
	Sexteto (Fe <sup>2+</sup> )	46	0,41	-0,06	17	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>
	Sexteto	34	-0,11	-0,13	05	$\alpha$ -Fe
	Sexteto	21	0,24	-0,54	05	Fe <sub>3</sub> C
ARG4-39K	Dub-AMB-a	—	0,11	0,52	05	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> (3+)
	Dub-AMB-b	—	0,48	0,80	50	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> (2+)
	Sexteto (Fe <sup>3+</sup> )	50	0,45	-0,05	25	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>
	Sexteto (Fe <sup>2+</sup> )	44	0,36	0,009	12	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>
	Sexteto	34	-0,18	0,00	05	$\alpha$ -Fe
	Sexteto	20	0,23	0,54	03	Fe <sub>3</sub> C
ARG4-55K	Dub-AMB-a	—	0,13	0,60	08	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> (3+)
	Dub-AMB-b	—	0,05	0,80	69	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> (2+)
	Sexteto (Fe <sup>3+</sup> )	48	0,36	-0,12	11	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>
	Sexteto (Fe <sup>2+</sup> )	43	0,38	0,50	05	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>
	Sexteto	33	0,02	-0,13	04	$\alpha$ -Fe
Sexteto	19	0,21	-0,45	03	Fe <sub>3</sub> C	

Incertezas:  $\otimes \pm 1$  T;  $\odot \pm 0,07$  mm/s;  $\oplus \pm 0,08$  mm/s;  $\nabla \pm 1$  %.

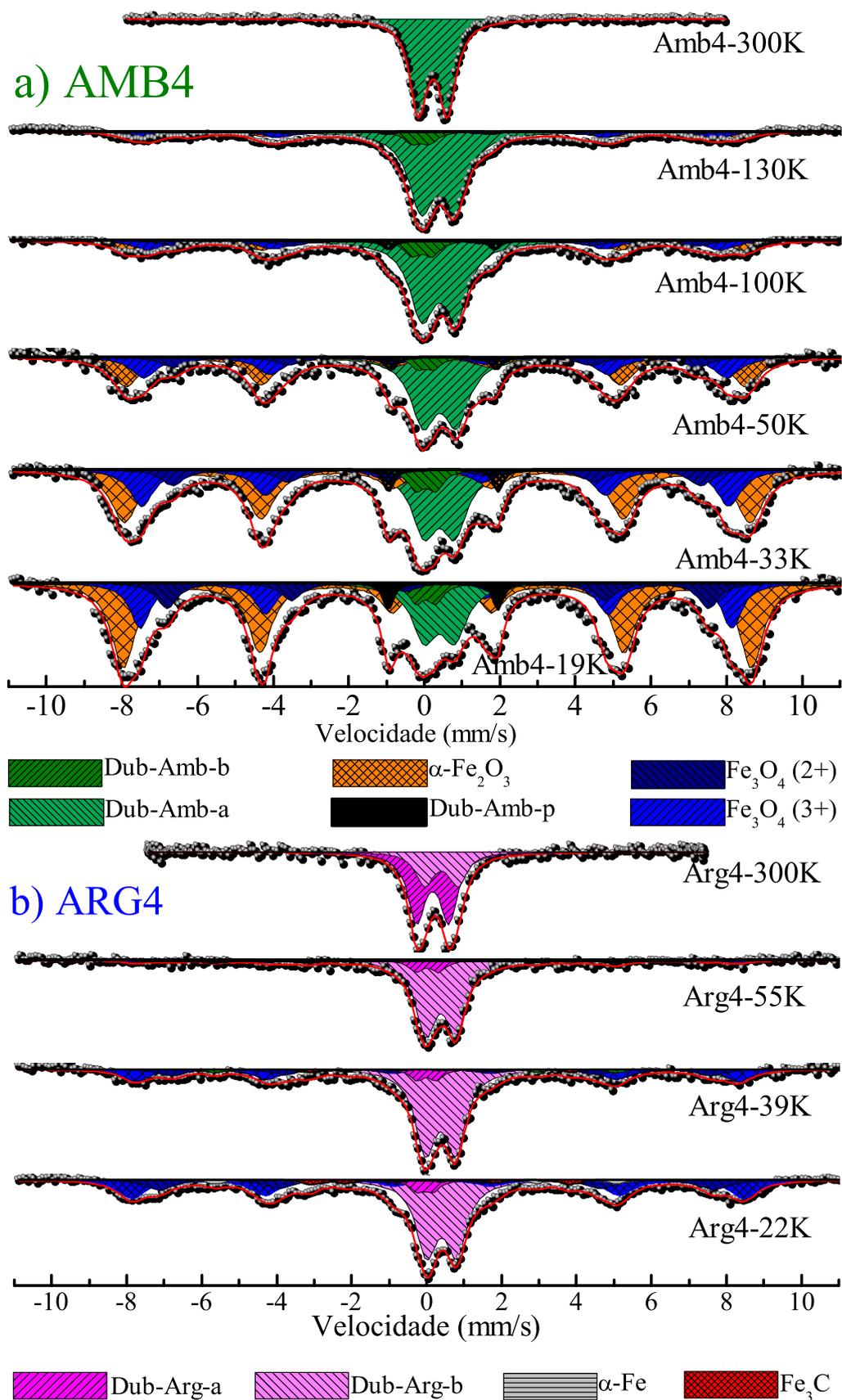


Figura 3.13: Espectros de absorção Mössbauer registrados em baixas temperaturas das amostras a) AMB4 e b) ARG4.

tons de magenta), com  $DQ \approx 0,42$  e  $0,80$  mm/s e  $\delta \approx 0,13$  e  $0,51$  mm/s, são associados, respectivamente, ao sítios de  $Fe^{3+}$  e  $Fe^{2+}$  no estado superparamagnético.

A temperatura média de bloqueio,  $T_{Bm}$ , é definida como a temperatura na qual 50% da AR Mössbauer é representada por sextetos [97, 103, 104, 167]. As Figuras 3.14a e b apresentam o comportamento da AR associadas às fases superparamagnéticas e bloqueadas das amostras AMB e ARG. A partir de Figuras semelhantes a estas seria possível estimar, para o tempo experimental Mössbauer, a temperatura de bloqueio das amostras. No entanto, a análise da  $T_{Bm}$  ficou comprometida pela não uniformidade entre as temperaturas medidas e por conta das poucas medidas em função da temperatura, e novas medidas em função da temperatura e com intervalos regulares devem ser realizados no futuro.

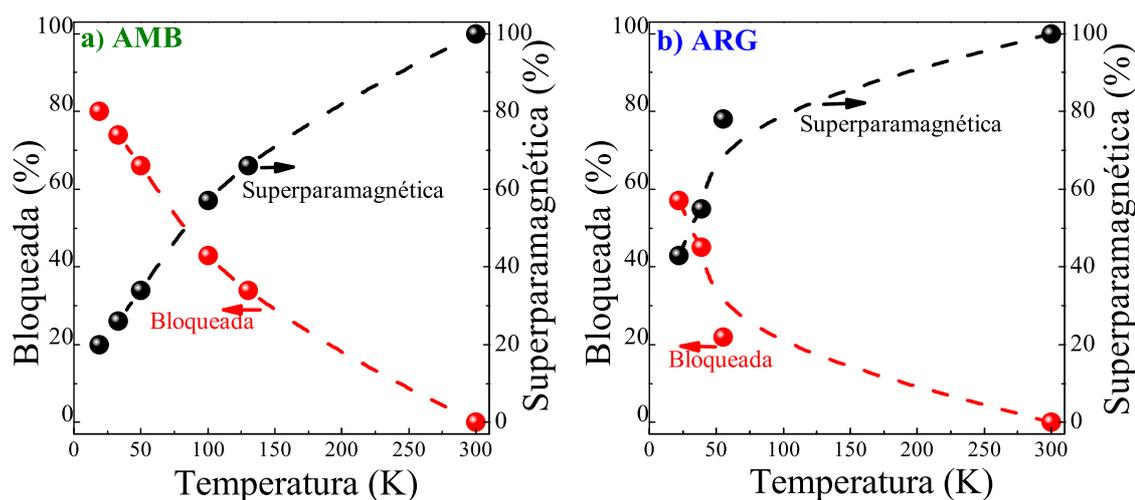


Figura 3.14: Fração das áreas relativas associadas as fases superparamagnética e magneticamente bloqueada para cada temperatura das amostras a) AMB4 e b) ARG4.

As fases contendo ferro sugeridas pela análise a partir da DRX e confirmadas pela espectroscopia Mössbauer em baixas temperaturas estão em conformidade com o processo de preparação e com outros trabalhos [98, 120, 122, 150, 168–171].

### 3.5 Espectroscopia de fotoelétrons excitados por XPS

A técnica XPS é utilizada para a caracterização das espécies de óxidos de Fe presentes na superfície das amostras preparadas em atmosfera ambiente, especificamente a amostra

AMB4 (preparada com 4 mL de  $\text{Fe}(\text{CO})_5$  em atmosfera ambiente). As Figuras 3.15a e b apresentam os espectros XPS completos do CA e da amostra AMB4 com todos os sinais rotulados. A posição do pico identifica o estado químico do átomo emissor, enquanto as intensidades quantificam a composição da superfície da amostra. Cada pico de energia de ligação é decomposto em um número de componentes apropriadas às possíveis ligações presentes na amostra até alcançar o melhor ajuste. A Tabela 3.6 apresenta os valores dos máximos de cada componente do pico de energia de ligação analisado e as concentrações dos elementos C, O e Fe em % atômica; juntamente são apresentadas as razões atômicas O/C, Fe/C e Fe/O.

Na análise elemental utilizando o CHNO, Seção 3.2, foram apresentadas as razões atômicas O/C, Fe/C e Fe/O, cujos valores dão conta de uma média sobre todo o volume da amostra. Por outro lado, a análise utilizando a técnica XPS fornece informação sobre a superfície da amostra. O valor da razão atômica O/C do CA (0,14) é maior quando observado pela análise elemental (CHNO), Tabela 3.1, que pelo XPS (0,07), mostrando que o oxigênio está disperso por todo o volume da matriz do CA e não apenas na superfície. Na amostra AMB4 a situação é oposta, a maior razão O/C (1,83) foi obtida a partir da análise do XPS, se comparada com os resultados da análise elemental (0,50), mostrando que na superfície da amostra encontra-se grande parte do oxigênio total, o que indica que parte dos compostos formados estão na superfície.

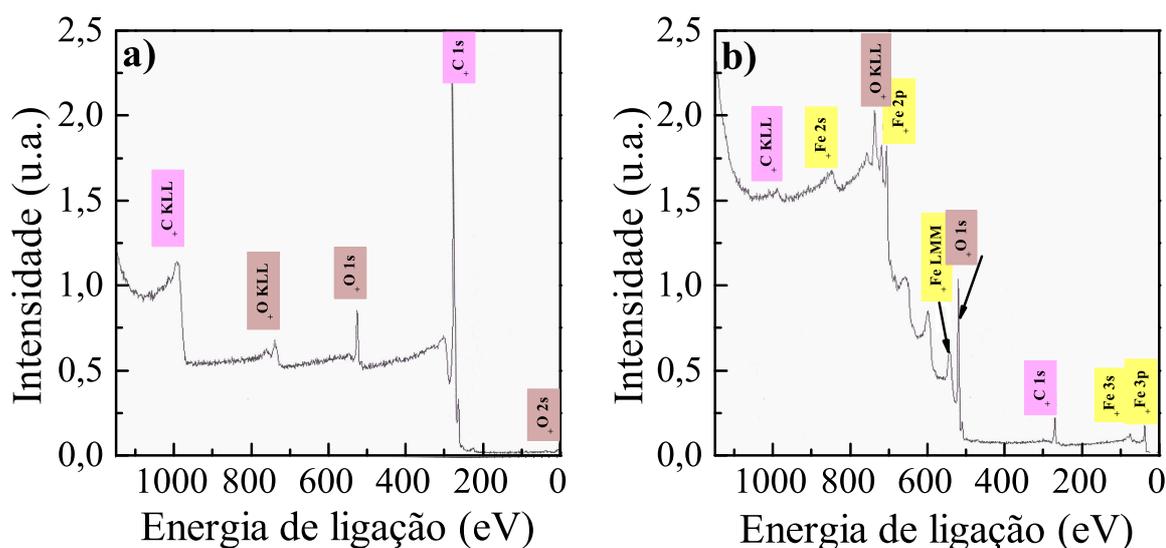


Figura 3.15: Espectros completo de XPS do a) CA e da amostra b) AMB4.

O fato dos valores da razão atômica Fe/O serem similares nas duas técnicas, por XPS

(0,30) e pela análise elementar (0,33), indica que os compostos de ferro formados estão distribuídos na superfície e em todo o volume da amostra.

Tabela 3.6: Parâmetros adquiridos da espectroscopia XPS para o CA e amostra AMB4. Energias de ligação (em eV), percentual atômico de cada elemento e as razões atômicas O/C, Fe/C e Fe/O, obtidas pelo XPS para o CA e as amostras AMB4.

Amostras	Energia de ligação (eV)			C (%)	O (%)	Fe (%)	O/C	Fe/C	Fe/O
	C 1s	O 1s	Fe 2p						
CA	284,6								
	286,0	531,3							
	287,6	533,2	—	93,5	6,5	—	0,07	—	—
	289,3	536,6							
AMB4	284,6	529,5							
	286,6	531,1	710,0	29,6	54,2	16,2	1,83	0,55	0,30
	288,5	532,6							

A Figura 3.16a apresenta o pico C(1s), decomposto em cinco componentes, do espectro XPS do CA. A principal energia de ligação, com máximo em 284,6 eV, que compõe 93% da superfície do CA, está associada às ligações C—C [172, 173]. As componentes com máximos em 286,0 e 287,6 eV estão associadas às ligações do tipo C—O e C=O [154, 174], respectivamente, e o grupo ácido carboxílico aparece com energia de ligação em 289,3 eV [173, 175]. A Figura 3.16b apresenta o pico O(1s), decomposto em três componentes, do CA. AS componentes com máximos em 531,3 e 533,2 eV correspondem as ligações C=O e C—O [155, 172, 175], respectivamente. A componente com maior energia, 536,6 eV, está relacionada a presença de umidade na superfície [154, 155, 175, 176].

Na Figura 3.17a é apresentado o pico C(1s), decomposto em 3 componentes, do espectro de XPS da amostra AMB4. Os máximos em 284,6, 286,6 e 288,5 eV são associadas as energias de ligação C—C, C—O e C=O, respectivamente. Na Figura 3.17b é apresentado o pico O(1s), também decomposto em 3 componentes, do espectro XPS da amostras AMB4. Os máximos das energias em 531,1 e 531,6 eV correspondem, respectivamente, as ligações C=O e C—O, e podem também serem associadas à hidroxila (OH<sup>-</sup>) [158]. A energia de ligação com máximo em 529,5 eV é relacionada à presença de óxidos de ferro [177]. Alexandrescu *et. al.* [158] atribuem essa componente às ligações oxigênio-metal [178, 179].

A grande diferença observada no pico C(1s) dos espectros de XPS do CA e da amostra

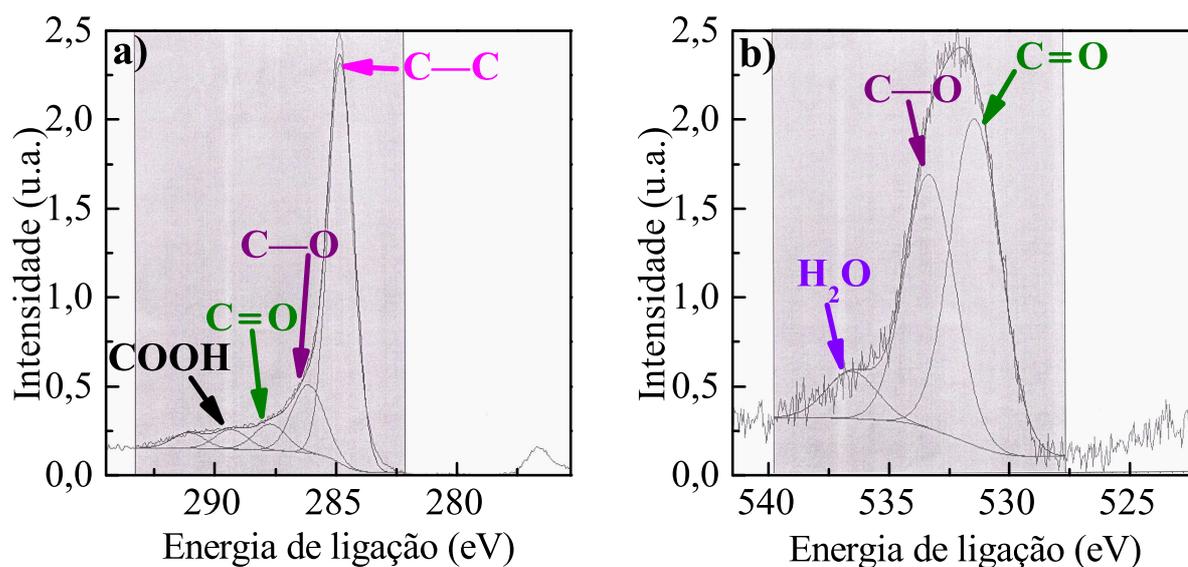


Figura 3.16: Espectros XPS do pico a) C(1s) e b) O(1s) do CA.

AMB4 é o número de componentes para o ajuste, 5 e 3, respectivamente. A redução de componentes está relacionada a maior largura de linha das componentes do espectro da amostra AMB4. No trabalho de Belin *et al.* [180], os autores relatam que a maior largura de linha da energia de ligação em 284,6 eV está associada a defeitos superficiais nas ligações C—C. Já os alargamentos de linha observados nas componentes com máximos em 286,5 e 289,5 eV podem ser atribuídos ao crescimento de grupos superficiais de oxigênio com ligações simples e múltiplas com carbono. Esse resultado corrobora o aumento do elemento oxigênio observado para essa amostra (Tabela 3.1) e sugere que o desenvolvimento de sítios reativos [154,155] seja o responsável pela queda da temperatura de oxidação mostrada na Figura 3.4.

É possível notar também diferenças entre o pico O(1s) dos espectros de XPS do CA e da amostra AMB4. Apesar de serem ajustados com o mesmo número de componentes, com menor largura de linha, ocorre um ligeiro deslocamento dos máximos para energias menores. E mais, não foi detectada a componente centrada em torno de 536,6 eV associada a presença de umidade na superfície da amostra, indicando que as reações levaram à decomposição ou evaporação da água adsorvida.

Na Figura 3.18 é apresentado o pico Fe(2p) do espectro de XPS da amostra AMB4 decomposto em seis componentes.

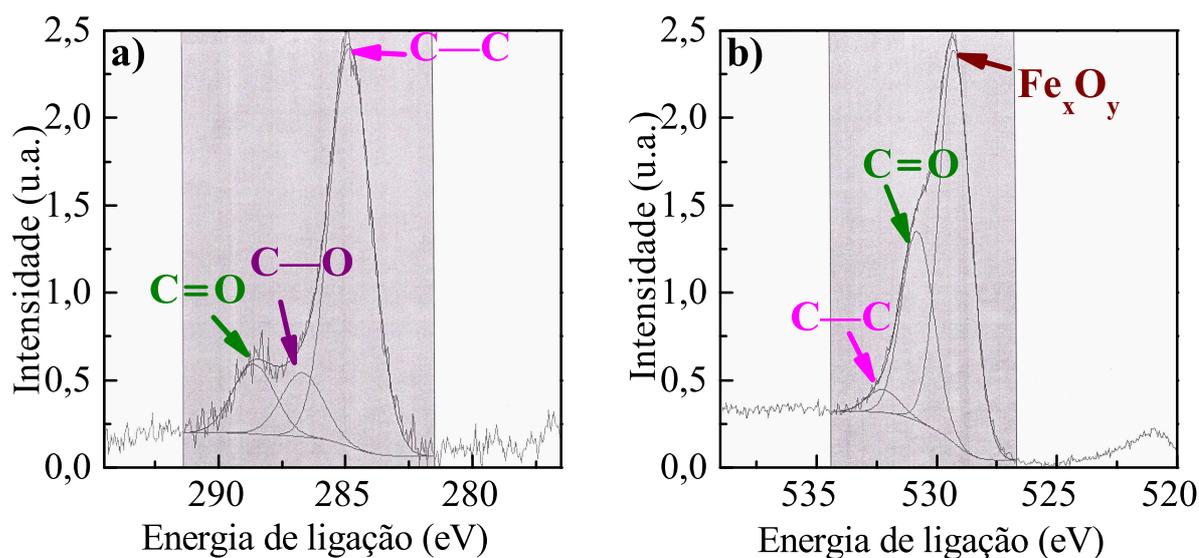


Figura 3.17: Espectros XPS do pico a) C(1s) e b) O(1s) da amostra AMB4.

A componente com energia de ligação centrada em 710 eV é característica da presença de óxidos [156, 181]. Alexandrescu *et. al.* [158] associam a componente com máximo em torno de 710 eV com as fases Fe<sub>x</sub>O (709,7 eV ao FeO e 711,2 eV ao Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>). As estruturas satélites que aparecem ao lado da componente principal, entre 714 e 720 eV, foram associadas a cátions de Fe<sup>2+</sup>, os quais apresentam energias de ligação em torno de 715 eV, e as energias de ligação em torno de 719 eV são relacionadas ao Fe<sup>3+</sup> [179]. A energia de ligação associada ao Fe<sup>0</sup> apresenta um máximo em 707,0 eV e, como pode ser observado, a ausência dessa componente indica que essa fase não está presente na superfície do CA [156, 157, 177].

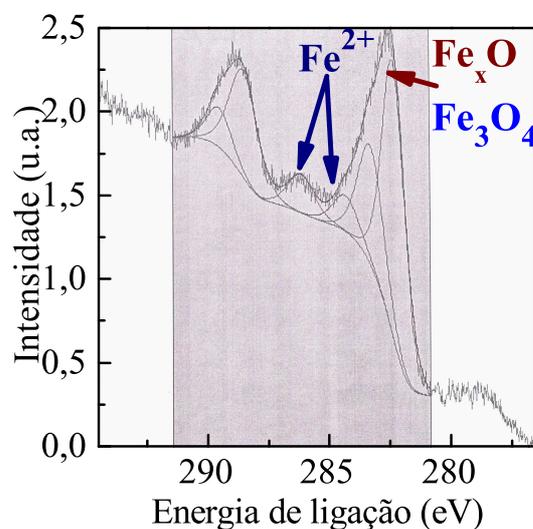


Figura 3.18: Espectros XPS do pico Fe(2p) da amostra AMB4.

### 3.5.1 Imagens de MEV

Nas Figuras 3.19a, b e c são apresentadas as imagens de MEV do CA e das amostras AMB4 e ARG4 — cada uma representativa das demais amostras preparadas sob a mesma atmosfera. O espectro de EDS, realizado sobre toda a área visual da figura, é apresentado no detalhe.

A imagem do CA apresenta uma estrutura celular típica do vegetal, formada por canais e paredes perfeitamente lisas [182]. O espectro EDS indica, qualitativamente, que a constituição superficial do CA é formada basicamente pelos elementos carbono (com pico muito intenso) e oxigênio. A predominância desses elementos químicos no espectro EDS está em conformidade com a análise elementar (Tabela 3.1) que os aponta como responsáveis por 95 % da massa do CA.

As imagens das amostras AMB4 e ARG4 mostram que a morfologia do CA permanece inalterada. Pode ser observado também a preservação dos canais da célula vegetal assim como as paredes perfeitamente lisas nas imagem das amostras AMB4 e ARG4. No entanto, os espectros de EDS indicam claramente a presença de ferro na superfície das amostras através dos picos de energias em 0,5, 6,3 e 7,0 keV. É possível notar igualmente um pico mais perceptível do oxigênio, e que parece bastante razoável, já que ocorreu o aumento do teor desse elemento (Tabela 3.1). Usando o EDS para uma análise local em variadas posições das amostras não foi possível identificar nenhum padrão de distribuição dos óxidos de ferro a fim de estabelecer regiões mais favoráveis para sua deposição. Isso indica que esses óxidos estão homogeneamente dispersos pela matriz de CA.

## 3.6 Propriedades magnéticas

As Figuras 3.20a e b apresentam as curvas de magnetização em função da temperatura  $M(T)$ , registradas segundo os métodos ZFC (curvas em vermelho) e FC (curvas em azul), para as amostras AMB4 e ARG4, respectivamente. As medidas foram realizadas com campo magnético constante de intensidade de  $H = 500$  Oe. A magnetização  $M$  foi normalizada pela massa de cada amostra.

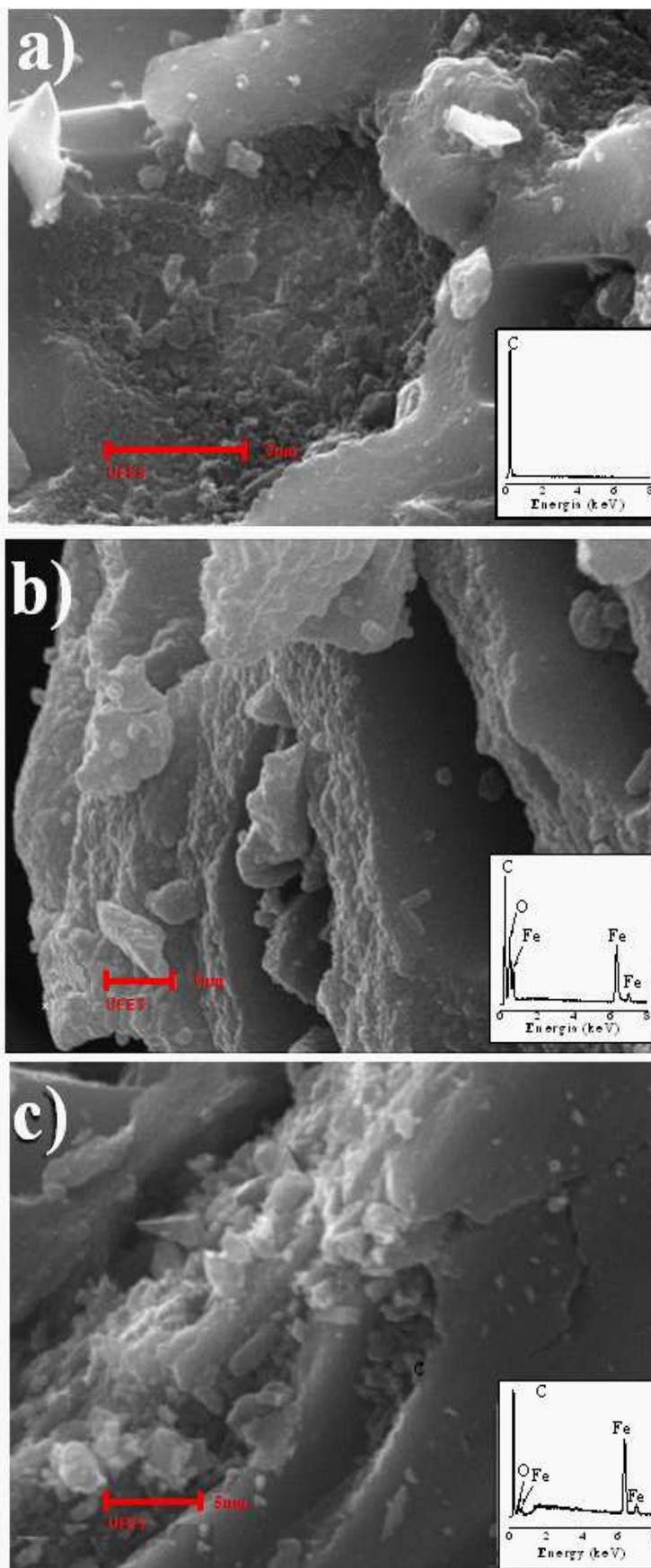


Figura 3.19: Imagens de MEV do a) CA e das amostras b) AMB4 e c) ARG4. No detalhe está presente o espectro de EDS de toda a região da imagem.

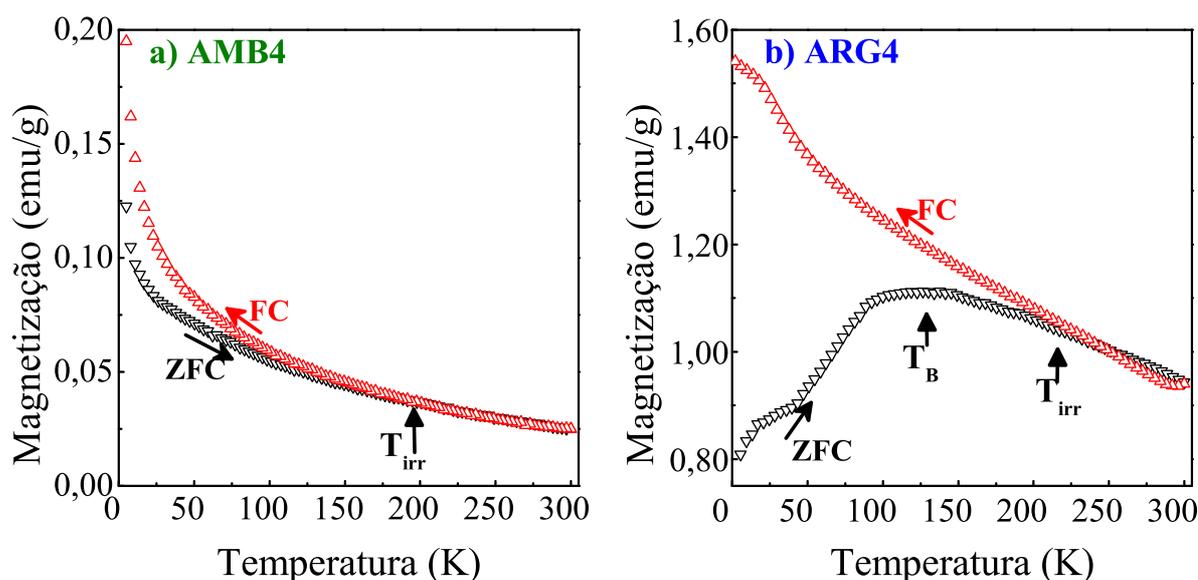


Figura 3.20: Curvas de magnetização em função da temperatura para campo magnético constante de intensidade de 500 Oe. As curvas ZFC e FC estão representadas pelas cores azul e vermelha, respectivamente. As setas indicam as temperaturas  $T_{irr}$  e  $T_B$ .

Na curva ZFC (azul) a amostra foi resfriada até  $\approx 5$  K na ausência do campo magnético  $H$  e os momentos magnéticos congelados em orientações aproximadamente aleatórias, levando a um reduzido valor da magnetização após a aplicação de um campo com baixa intensidade (500 Oe). Quando o campo  $H$  é aplicado e a temperatura começa a subir, a energia térmica fornecida ao sistema permite que os momentos magnéticos gradativamente se alinhem ao campo magnético  $H$  e  $M$  cresce até um valor máximo  $M_{max}$ . Para temperaturas mais altas, as flutuações térmicas nas direções dos momentos magnéticos das diversas partículas levam a uma redução contínua da magnetização [42, 81, 84].

A condição de  $M_{max}$  delimita aproximadamente a transição entre os regimes bloqueado e superparamagnético, e a temperatura em que a magnetização é máxima é definida como a temperatura de bloqueio,  $T_B$  [82]. A expressão 1.14 mostra que a  $T_B$  é proporcional ao volume crítico  $V_0$  das partículas. Na presença de uma distribuição estreita de volumes das partículas a curva ZFC apresenta uma largura em torno da  $T_B$  também estreita. Isso sugere que a amostra ARG4, com  $T_B \approx 125$  K, apresenta uma distribuição larga de tamanhos de partículas, já que sua curva ZFC é bastante alargada. No caso da amostra AMB4, Figura 3.20a, a  $T_B$  não é observada; nesse experimento a temperatura mínima foi de 5 K, e, como será discutido mais adiante, medidas de suscetibilidade magnética AC com um campo DC aplicado de 500 Oe indicaram que a  $T_B$  dessa amostra está em

torno de 3,5 K.

Na sequência do experimento, o resfriamento da amostra (a partir de 300 K) sob o campo magnético  $H$ , curva FC (azul) na Figura 3.20, permite que gradativamente as partículas adquiram uma orientação preferencial, na direção de  $H$ . Por isso a  $M$  aumenta continuamente com a redução na temperatura, inclusive no regime bloqueado ( $T < T_B$ ). É interessante observar que os valores de magnetização observados no regime FC foram substancialmente maiores para a amostra ARG4 quando comparados com os valores correspondentes à amostra AMB4 em temperaturas similares. Por outro lado, o teor de ferro na amostra AMB4 é maior do que na amostra ARG4, como discutido na Seção 3.2. A razão para essa diferença na magnitude da magnetização está na composição de cada amostra, como será discutido mais adiante.

O caráter da irreversibilidade das curvas magnetização em função da temperatura é observado quando as curvas ZFC e FC diferem a partir de determinada temperatura. Essa temperatura é definida como temperatura de irreversibilidade magnética  $T_{irr}$ . A temperatura de irreversibilidade é usualmente associada ao bloqueio das maiores partículas no sistema (considerando a existência de uma distribuição de tamanhos de partículas), de modo que elevadas diferenças entre  $T_{irr}$  e  $T_B$  são indicativas de distribuições alargadas de tamanhos de partículas [81, 82]. Os valores de  $T_{irr}$  para as amostras AMB4 e ARG4 são  $T_{irr} \approx 200$  e 230 K, respectivamente.

As Figuras 3.21a e b apresentam as curvas de suscetibilidade magnética AC (parte real, ou seja, componente obtida em fase com o campo aplicado) em função da temperatura ( $\chi_{AC}(T)$ ) obtidas com campo magnético oscilante de intensidade  $H_{AC} = 10$  Oe e com frequências de 0,1, 1, 5 e 10 kHz. Na primeira medida de  $\chi_{AC}$  da amostra AMB4 não foi observada a  $T_B$ . Então foi adicionado um campo magnético, de intensidade  $H_{DC} = 500$  Oe, constante e paralelo ao campo  $H_{AC}$ , o que provocou um aumento na temperatura de bloqueio da amostra. Para efeito de comparação foi adicionado o mesmo campo às medidas envolvendo a amostra ARG4.

É importante ressaltar que a variação na temperatura de bloqueio com a aplicação de um campo magnético DC pode ser tanto positiva quanto negativa, dependendo da magnitude do campo aplicado, da existência de interações entre as partículas magnéticas e

de outras características dos sistemas em questão [183]. Embora nos modelos mais simples de descrição do comportamento superparamagnético seja prevista uma diminuição de  $T_B$  em função de  $H_{DC}$  [25], há vários exemplos na literatura de sistemas em que  $T_B$  aumenta com o aumento de  $H_{DC}$  [42, 184]. Dentre esses, merece destaque o trabalho de Linderoth *et al.* [42], que observaram um significativo aumento em  $T_B$  com aumento de  $H_{DC}$  (em medidas de magnetização DC) em um sistema similar ao estudado no presente trabalho (nanopartículas contendo ferro obtidas pela decomposição do  $\text{Fe}(\text{CO})_5$ ), sendo tal comportamento atribuído à ocorrência de desordem magnética nas partículas. O mecanismo detalhado que governa a dependência de  $T_B$  com  $H_{DC}$  para os nanocompósitos aqui estudados está fora do escopo deste trabalho, mas constitui sem dúvida um tópico que merece ser investigado com mais cuidado em trabalhos futuros.

Assim como nas curvas  $M(T)$  a temperatura em que ocorre o máximo da suscetibilidade magnética AC corresponde à transição entre o regime bloqueado e o superparamagnético do sistema. Quando as partículas estão em temperaturas abaixo da  $T_B$ , ou seja, no estado bloqueado, a energia térmica não é suficiente para permitir que as partículas ultrapassem a barreira de energia de anisotropia magnetostática, de modo que, na escala de tempo da medida (aproximadamente igual ao inverso da frequência do campo  $H_{AC}$ ), os momentos magnéticos comportam-se como bloqueados e a suscetibilidade magnética AC é pequena [25, 81]. Para temperaturas suficientemente altas, o conjunto de partículas tem comportamento superparamagnético: a suscetibilidade magnética AC deve então ser independente da frequência e diminuir segundo um comportamento típico da lei de Curie-Weiss [84]. A amostra AMB4 apresenta  $T_B$  entre 3 e 4 K (ver *inset* na Figura 3.21a), enquanto para amostra ARG4 a  $T_B$  pode ser estimada entre 140 e 150 K, dependendo da frequência. Ainda na amostra ARG4 pode-se observar que as curvas de suscetibilidade magnética AC versus temperatura são dependentes da frequência mesmo em temperaturas próximas da temperatura ambiente, indicando uma larga distribuição de tamanhos de partículas.

A presença de um máximo na curva de suscetibilidade magnética AC correspondente a cada frequência do campo  $H_{AC}$  é típica do comportamento de sistemas superparamagnéticos, embora outros sistemas magneticamente desordenados apresentem comportamento similar, tais como vidros de spin, vidros de *clusters*, e outros [81, 185]. A dependência

da temperatura de máximo com relação à frequência segue o comportamento esperado para partículas passando do regime bloqueado para o regime de relaxação térmica com o aumento da temperatura: quanto menor o período do campo  $H_{AC}$ , menor a janela de tempo de medida; portanto, de acordo com a expressão 1.12, a igualdade aproximada entre o tempo de medida e o tempo de relaxação médio das partículas no sistema irá ocorrer em uma temperatura mais alta [25]. Assim, o comportamento esperado é um aumento de  $T_B$  com o aumento da frequência, em concordância com o observado na Figura 3.21b para a amostra ARG4. No caso da amostra AMB4 a variação de  $T_B$  com a frequência é bem mais sutil e uma inversão com relação ao comportamento esperado foi observada para algumas frequências (Figura 3.21a). Entretanto, as variações de  $T_B$  são muito pequenas e medidas mais detalhadas nessa faixa de temperatura e com mais valores de frequência são necessárias para confirmar e esclarecer os resultados encontrados para tal amostra.

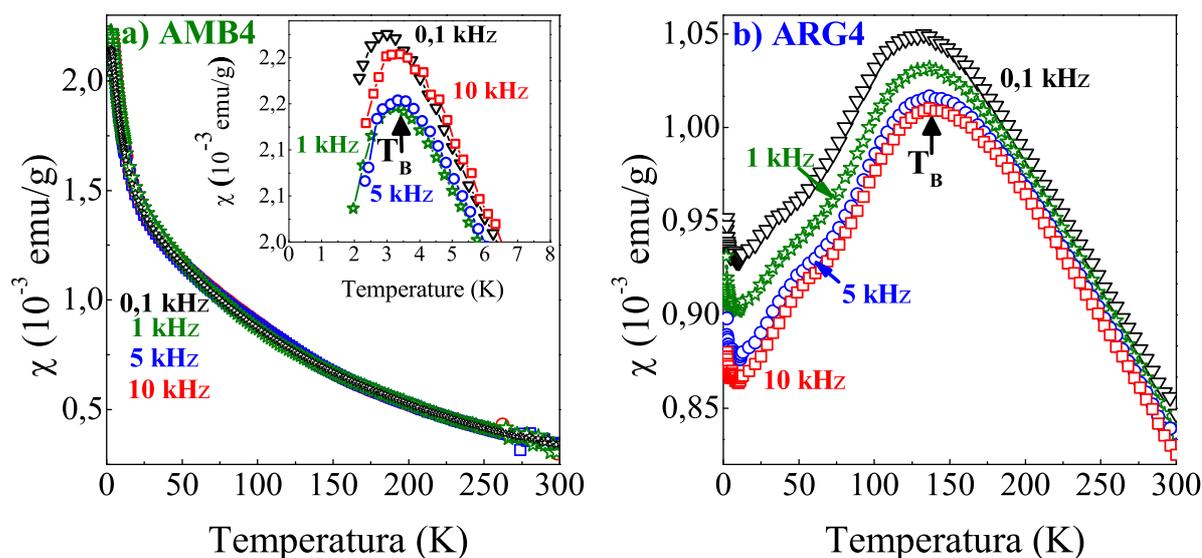


Figura 3.21: Curvas de suscetibilidade magnética em função da temperatura adquiridas com campo magnético oscilante de intensidade 10 Oe, nas frequências de 1, 5 e 10 kHz e campo magnético constante de intensidade de 500 Oe.

As Figuras 3.22a e b mostram as curvas de magnetização em função do campo magnético externo  $M(H)$  das amostras AMB4 e ARG4, respectivamente. Pode-se observar que ambas amostras respondem ao campo aplicado originando uma magnetização apreciável, que cresce com a redução da temperatura e não atinge saturação até o campo máximo aplicado (30 kOe). A maior magnitude da magnetização da amostra ARG4, comparada com a amostra AMB4 em temperaturas e campos similares, a despeito do

teor de ferro ser maior nesta última, pode ser justificada pela presença apenas de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , na amostra ARG4, que é um composto ferrimagnético, como evidenciado pelos resultados de difração de raios-X e espectroscopia Mössbauer. Por outro lado, na amostra AMB4 a formação predominantemente é de  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ , que até a temperatura de 260 K é ferromagnético fraco e abaixo dessa temperatura é antiferromagnético [54]. O mesmo comportamento foi observado nas medidas de magnetização em função da temperatura (Figura 3.21). No entanto outras razões podem contribuir para essa diferença de magnitude da magnetização, como o tamanho médio das partículas e as possíveis interações entre as partículas.

No detalhe das Figuras 3.22a e b são apresentadas as regiões centrais dos ciclos de histerese, onde se observa a ocorrência dos efeitos de remanência e coercividade especialmente em baixas temperaturas. As variações do campo coercivo e da magnetização remanente em função da temperatura são mostradas nas as Figuras 3.23a e b para as amostras AMB4 e ARG4, respectivamente. As amostras AMB4 e ARG apresentam semelhantes valores de coercividade na região de mais baixa temperatura, mas com o aumento da temperatura esses valores caem mais rapidamente para a amostra AMB4 (que apresenta uma temperatura média de bloqueio inferior). Em ambos os casos a coercividade diminui com o aumento da temperatura, como esperado para partículas passando do regime bloqueado para o regime superparamagnético [25, 42, 165].

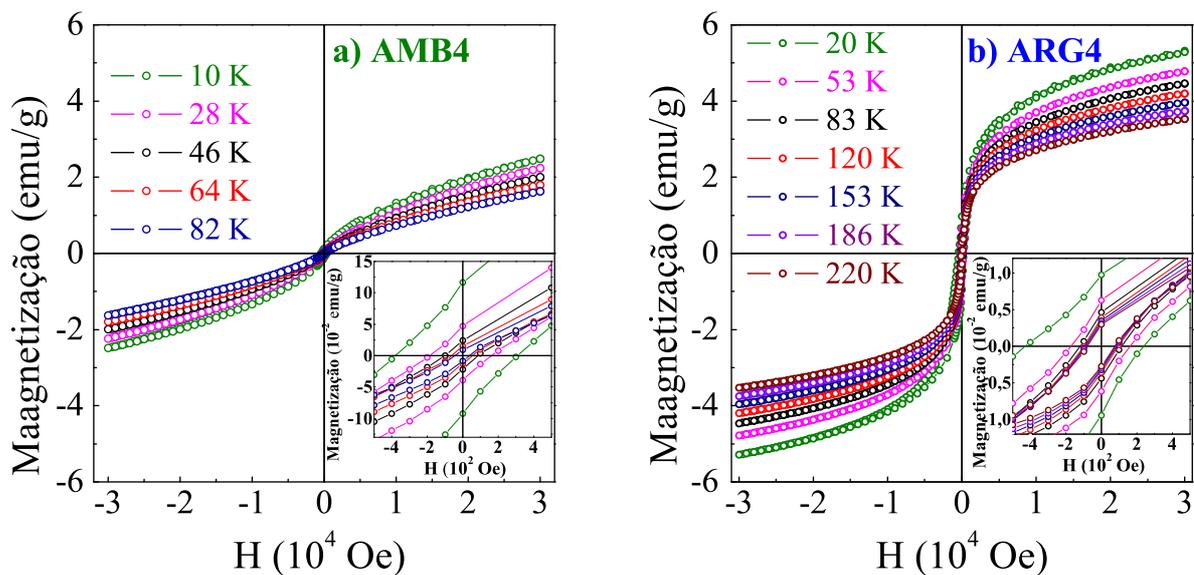


Figura 3.22: Curvas de magnetização em função do campo magnético até  $3 \times 10^4$  Oe em variadas temperaturas.

O fato de valores pequenos mas não nulos de campo coercivo serem observados mesmo em temperaturas acima da temperatura de bloqueio obtida nas curvas de magnetização versus temperatura (ZFC) constitui mais uma indicação de que os sistemas estudados são magneticamente heterogêneos. No caso da amostra ARG4, constituída essencialmente por magnetita, que na sua forma *bulk* é ferrimagnética na faixa de temperaturas investigadas, o campo coercivo não nulo em temperaturas altas deve-se à existência de partículas razoavelmente grandes na larga distribuição de tamanhos de partículas, as quais mesmo em temperaturas próximas da temperatura ambiente ainda estão bloqueadas. Isso é consistente com a não coincidência das curvas de suscetibilidade magnética AC obtidas para essa amostra em altas temperaturas para diferentes frequências (Figura 3.21). Por outro lado, no caso da amostra AMB4, os resultados anteriores de difração de raios-X e de espectroscopia Mössbauer (inclusive em baixas temperaturas) mostraram que essa amostra é constituída por uma mistura de diferentes fases contendo ferro (incluindo magnetita e hematita), o que pode explicar a existência de coercividade e remanência mesmo em temperaturas bem acima do valor encontrado para a temperatura média de bloqueio nessa amostra.

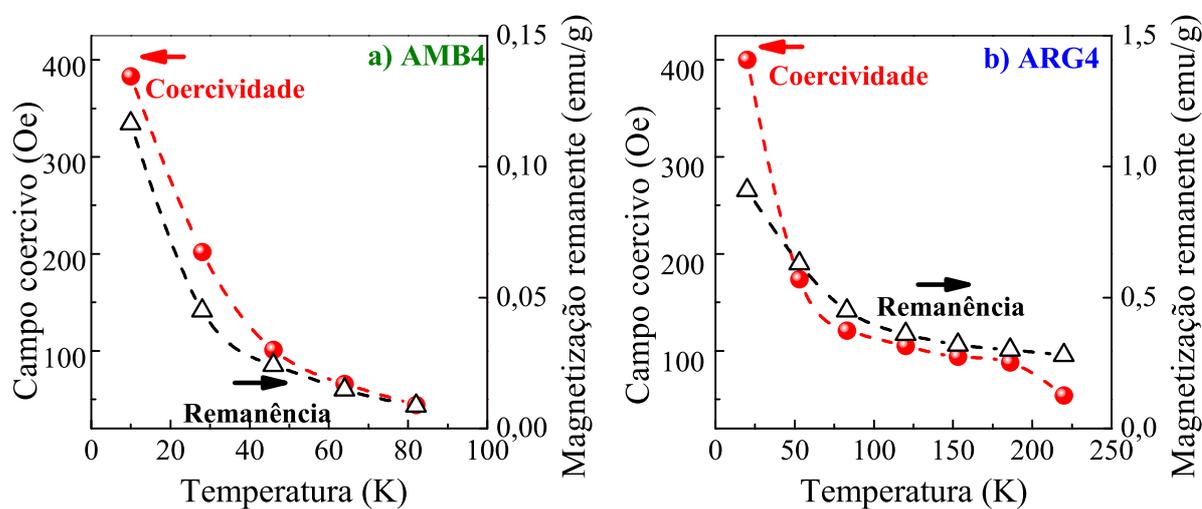


Figura 3.23: Comportamento do campo coercivo e da magnetização remanente em função da temperatura para as amostras a) AMB4 e b) ARG4.

Em resumo, os resultados apresentados indicam que nenhuma das amostras constitui de fato um sistema puramente de partículas superparamagnéticas. Alguns fatos suportam essa observação para ambas as amostras: as amostras apresentam histereses nas curvas de  $M(H)$ , até a máxima temperatura medida; as curvas de magnetização em função da temperatura (ZFC e FC) apresentam irreversibilidade acima da temperatura de bloqueio;

as curvas de  $\chi(T)$  e  $M(T)$  apresentam elevado alargamento em torno da  $T_B$ , particularmente para a amostra ARG4; as curvas de  $\chi_{ac}(T)$  não são independentes da frequência mesmo em temperaturas relativamente altas para a amostra ARG4; as curvas de magnetização não se sobrepõem quando colocadas em função do parâmetro  $H/T$ , como seria de se esperar para sistemas com comportamento puramente superparamagnético acima da temperatura de bloqueio e com momento magnético por partícula independente da temperatura [25, 81].

Ainda assim, pode-se afirmar que pelo menos uma fração considerável das amostras apresenta comportamento superparamagnético em temperatura ambiente. Isso foi verificado pelos espectros Mössbauer registrados para ambas amostras em temperatura ambiente, os quais são constituídos por dubletos similares. A contribuição de partículas com tamanhos maiores (bloqueadas) mas representando uma pequena fração do número total de partículas no sistema pode influenciar significativamente nas medidas de propriedades magnéticas; nos espectros Mössbauer, por outro lado, a contribuição dessas partículas acaba por se misturar ao ruído de fundo observado próximo da linha de base e de fato o espectro detectado deve representar a maior proporção de partículas no sistema (desde que os fatores de Debye-Waller sejam similares para todas as fases contendo ferro presentes [84]). A forma final das curvas  $M(T)$ ,  $M(H)$  e  $\chi(T)$  é assim diferente do que seria esperado para um sistema puramente superparamagnético. De qualquer forma, foi verificado que para as curvas  $M(H)$  registradas em altas temperaturas um ajuste utilizando uma função de Langevin (1.15) forneceu resultados razoáveis (ignorando a parte inicial das curvas que é afetada pela existência de baixas coercividade e remanência), o que confirma a atribuição de comportamento superparamagnético a uma significativa parte dos materiais investigados.

## Capítulo 4

# Modificações introduzidas nas nanopartículas de óxidos de ferro por meio de tratamentos térmicos

Os resultados apresentados no Capítulo 3, dedicado as amostras como preparadas, mostraram que as espécies de óxidos de ferro formadas pela decomposição do  $\text{Fe}(\text{CO})_5$  na matriz de CA dependem da atmosfera de preparação. Nas amostras preparadas em atmosfera ambiente, até a razão  $\text{Fe}(\text{CO})_5:\text{CA} = 2,5 \text{ mL/g}$ , a espectroscopia Mössbauer à temperatura em torno de 20 K mostra a presença de  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  e do  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , já nas amostras preparadas em atmosfera argônio a fase  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  predomina somente até a razão  $\text{Fe}(\text{CO})_5:\text{CA} = 2,0 \text{ mL/g}$ . Acima dessa razão o espectro Mössbauer apresenta uma distribuição de campo magnético hiperfino — com máximos indicam a formação de carbetos,  $\alpha\text{-Fe}$  e óxidos de ferro.

Os difratogramas de raios-X mostram que todas as amostras apresentam nanopartículas com tamanho médio inferior a 5 nm, e a presença de apenas dubletos nos espectros Mössbauer indica que todas as amostras estão no estado superparamagnético à temperatura ambiente — com exceção da amostra ARG5.

Neste Capítulo serão apresentados os resultados dos procedimentos de tratamentos térmicos sob atmosfera controlada, realizados no LMC e LNLS (Seções 2.3 e 2.4.3), e

analisadas as transformações decorrente desses tratamentos.

Para os tratamentos térmicos foi escolhida, de cada atmosfera de preparação, aquela amostra com o maior teor de ferro e que fosse representativa das demais amostras (com características de DRX e espectroscopia Mössbauer parecidas). Ainda, as duas amostras escolhidas, uma de cada atmosfera de preparação, deviam ter sido preparadas com a mesma razão  $\text{Fe}(\text{CO})_5:\text{CA}$ . Assim, apesar de conter o maior teor de ferro a amostra ARG5 foi descartada, uma vez que precisa de uma distribuição de  $B_{\text{Hf}}$  para o ajuste de seu espectro Mössbauer. As amostras escolhidas foram aquelas preparadas com 4,0 mL de  $\text{Fe}(\text{CO})_5$ , AMB4 e ARG4 ( $\text{Fe}(\text{CO})_5:\text{CA} = 2,0 \text{ mL/g}$ ).

Daqui por diante essas amostras serão rotuladas como AMB4 ou ARG4 acrescidas de “-N00”, que indicará a temperatura de tratamento térmico.

## 4.1 Tratamentos térmicos das amostras AMB4 e ARG4

Os ensaios termogravimétricos das amostras, em atmosfera inerte, registraram uma abrupta redução de massa em torno da temperatura de 700 °C. Isso motivou o estudo da relação dessa queda de massa com a presença de nanopartículas de óxidos de ferro no CA. Essa seção será dedicada à apresentação dos resultados dos tratamentos térmicos realizados no LMC.

### 4.1.1 Resultados de análise elementar de TG e DTP

As Figuras 4.1a, b e c apresentam as curvas de evolução de CO (monóxido de carbono), CO<sub>2</sub> (dióxido de carbono) e do O<sub>2</sub> (oxigênio), adquiridas do DTP, junto às curvas termogravimétricas, adquiridas da TG, das amostras AMB4, ARG4 e CA, respectivamente. Deve ser lembrado que as curvas do DTP e da TG foram adquiridas com a mesma taxa de aquecimento (5,0 °C/min) até a temperatura de 900 °C, mas constituem experimentos

distintos, realizados em fornos diferentes e com atmosferas diferentes,  $N_2$  na TG e He no DTC. A Tabela 4.1 apresenta os resultados da análise elementar (C, H, N, O, Fe), o teor de cinzas e a razão atômica Fe/C, Fe/O e O/C das amostras termicamente tratadas nas temperaturas de 200, 400, 600 e 900 °C.

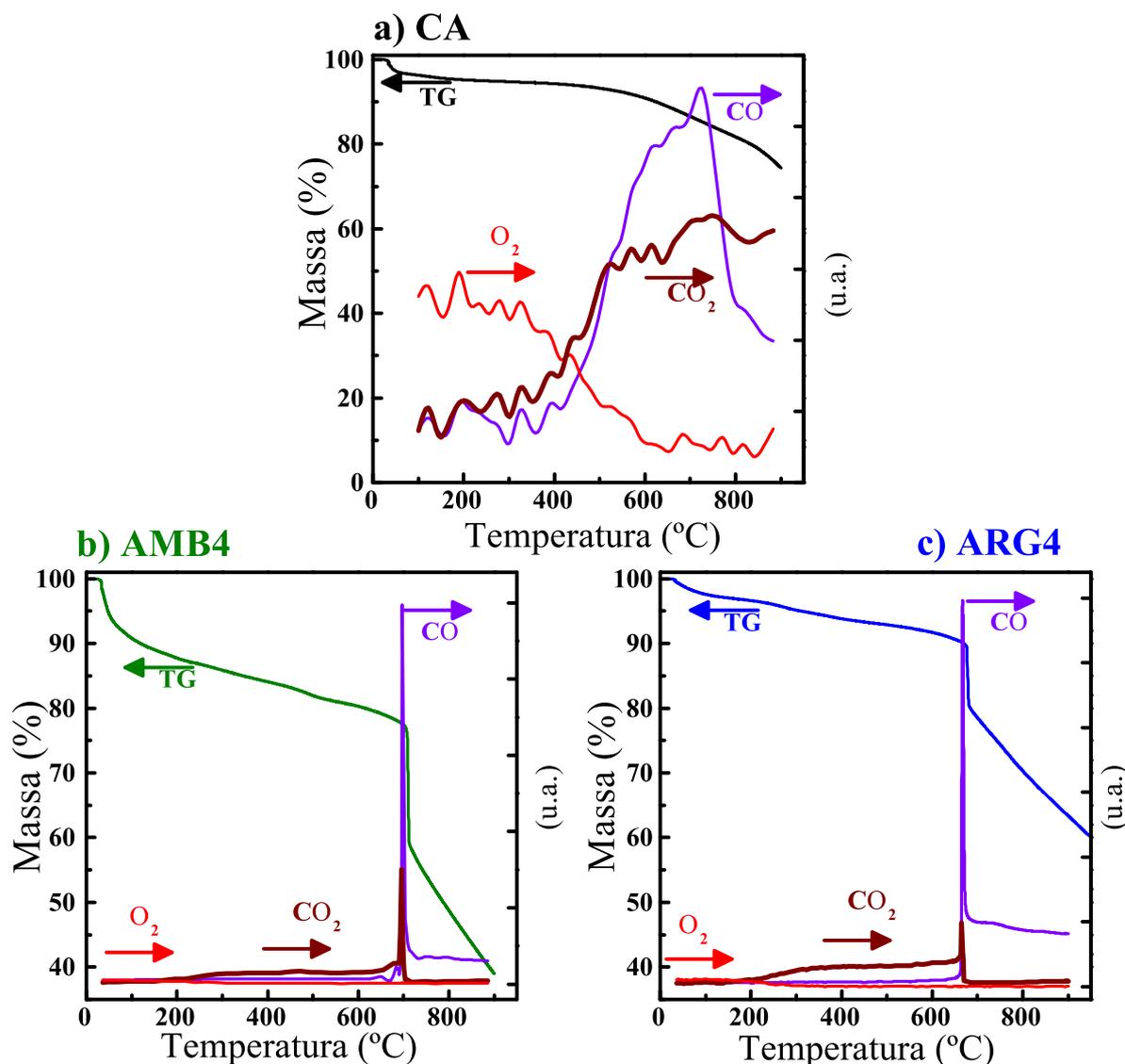


Figura 4.1: Curvas de TG e DTP ( $CO$ ,  $CO_2$ , e  $O_2$ ) do a) CA e das amostras b) AMB4 e c) ARG4.

A curva termogravimétrica do CA, Figura 4.1a, apresenta uma queda contínua e suave de massa até a temperatura de 900 °C. Welham *et al.* [108] mostraram que o tratamento térmico do carvão ativado (com 90 % C, 5 % misturas, 5 % cinzas) em atmosfera de argônio apresentava queda de massa de 30 % e acontecia em duas etapas. Abaixo da temperatura de 200 °C são decorrentes da dessorção física e acima são os gases que estavam quimicamente adsorvidos. Observando a mesma Figura, a liberação de  $O_2$  é

Tabela 4.1: Resultados da análise elementar, do teor de cinzas (valores percentuais em massa) e das razões atômicas (Fe/C, Fe/O e O/C) das amostras Amb4 e ARG4 após os tratamentos térmicos em atmosfera inerte.

Amostra	C (%)	N (%)	H (%)	O (%)	Fe (%)	Total (%)	Cinzas (%)	Fe/C	Fe/O	O/C
Amb4	40,5 (1)	0,2 (1)	1,7 (1)	27,0 (1)	31,5 (7)	101 (1)	45,0 (7)	0,17 (1)	0,33 (1)	0,50 (1)
Amb4-200	42 (1)	0,1 (1)	1,6 (1)	26,0 (1)	31,8 (2)	102 (1)	45,4 (2)	0,16 (1)	0,35 (1)	0,46 (1)
Amb4-400	43,7 (2)	0,2 (1)	1,2 (1)	24,0 (1)	33,0 (2)	102 (2)	47,6 (2)	0,16 (1)	0,40 (1)	0,41 (2)
Amb4-600	43,7 (6)	0,2 (1)	1,1 (2)	22,0 (1)	34,2 (2)	101 (1)	48,9 (2)	0,17 (1)	0,44 (1)	0,38 (1)
Amb4-900	41,6 (4)	0,1 (1)	0,2 (1)	2,7 (1)	56,3 (2)	100 (1)	80,4 (2)	0,29 (1)	6,0 (2)	0,05 (1)
ARG4	63,3 (6)	0,2 (1)	2,0 (1)	18,4 (4)	19,4 (3)	103 (1)	27,7 (3)	0,07 (1)	0,30 (5)	0,22 (1)
ARG4-200	64,9 (2)	0,2 (1)	1,7 (1)	18,3 (2)	19,0 (4)	104 (1)	27,2 (4)	0,06 (1)	0,30 (1)	0,21 (1)
ARG4-400	64,2 (3)	0,2 (1)	1,8 (1)	18,2 (1)	18,4 (3)	103 (1)	26,3 (3)	0,06 (1)	0,29 (1)	0,21 (1)
ARG4-600	65,1 (6)	0,2 (1)	1,7 (1)	16,7 (1)	19,9 (3)	104 (1)	28,4 (3)	0,07 (1)	0,34 (1)	0,19 (1)
ARG4-900	76,4 (3)	0,1 (1)	0,3 (1)	2,4 (1)	27,5 (4)	107 (1)	39,3 (4)	0,08 (1)	3,3 (2)	0,02 (1)

maior que a do CO<sub>2</sub> e CO até próximo a temperatura de 300 °C, a partir da qual a detecção do O<sub>2</sub> liberado reduz e aumenta a liberação de CO<sub>2</sub> e CO. Isso pode indicar as duas etapas de perda de massa proposta por Welham *et al.*; porém, essa comparação deve ser cautelosa já que o carvão ativado da citada referência apresenta teor do elemento O menor que 5 %, enquanto que no CA desse trabalho apresenta teor do elemento O em torno de 14 %. Uma investigação futura poderá esclarecer se a origem do CO e CO<sub>2</sub> é da quimissorção ou da oxidação da matriz de carbono.

As Figuras 4.1b e c mostraram que apesar das curvas, termogravimétrica e de evolução dos gases, de cada amostra não terem sido adquiridas em um único experimento, a queda de massa e o pico de evolução de CO e CO<sub>2</sub> são muito próximos, mostrando qualidade do experimento e reprodutibilidade do comportamento da amostra. Essas Figuras mostraram igualmente um aumento da evolução de CO e CO<sub>2</sub> e ao decréscimo do O<sub>2</sub> a partir da temperatura em torno de 300 °C. Isso torna razoável o aumento

crescente da razão Fe/O e o decréscimo da razão O/C observado até a temperatura de 600 °C, Tabela 4.1. A intensa liberação de CO próximo à temperatura em que ocorre a abrupta perda de massa, em torno de 700 °C está diretamente relacionada com o aumento da razão Fe/O e da redução da razão O/C observados à temperatura de 900 °C. Esses dados indicam que o processo de transformação térmica por redução dos compostos de ferro está ocorrendo [109, 157, 186, 187].

A Tabela 4.1 mostra que até na temperatura de 600 °C a amostra AMB4 apresenta um aparente aumento do teor dos elementos C e Fe e uma redução do teor do elemento O, enquanto que na amostra ARG4 o decréscimo do teor do elemento O é menor. Como os tratamentos térmicos não alteram o teor do elemento Fe, então a variação do teor do elemento C é relativa ao decréscimo real do elemento O. Isso fica claro observando que os valores da razão atômica Fe/C nas duas amostras não varia, por isso a razão atômica Fe/O cresce e a razão O/C decresce. A princípio a variação das razões O/C e Fe/O indica que as reações envolvendo o oxigênio estão ocorrendo durante os tratamentos térmicos, e que são mais expressivas nas amostras preparadas em atmosfera ambiente. No entanto, os resultados de outras técnicas sugerem que a essa liberação do elemento O é decorrente da dessorção e não de reações químicas.

Na temperatura de tratamento térmico de 900 °C a amostra Amb4-900 apresenta uma redução real do teor do elemento C, já que ocorreu aumento do razão Fe/C. A redução do teor de C somado à forte redução do teor do elemento O, justifica as quedas da razão O/C e o aumento da razão Fe/O. Na mesma temperatura a amostra ARG4-900 apresenta apenas variação da razão Fe/O e O/C, indicando que não ocorreu mudança apreciável do teor do elemento C. Na verdade, variações elementares descrita para a temperatura de 900 °C ocorreram de fato em torno da temperatura de 700 °C; na qual observa-se a intensa liberação de CO e CO<sub>2</sub> e a abrupta queda de massa.

Uma das formas de promover a redução de óxidos de ferro é o emprego de um gás redutor, como o CO [186, 188] por exemplo. Se a redução dos óxidos de ferro estivessem ocorrendo devido ao CO liberado da matriz de carbono então deveria haver um decréscimo na evolução do CO e o aumento na evolução de CO<sub>2</sub>. Todavia, o que os experimentos mostram é o súbito aumento da evolução do CO e uma sutil evolução de CO<sub>2</sub>, o que

está de acordo com os dados da Tabela 4.1, que mostram como o teor de oxigênio caiu consideravelmente após o tratamento à temperatura de 900 °C. Wang *et al.* [189] relataram que o  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, que é usado como catalisador, quando disperso no piche sofre redução à temperatura de 350 °C para a fase Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>. Depois o Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> evolui para a fase Fe<sub>3</sub>C e ferro metálico na temperatura de 1000 °C. Portanto, podemos deduzir que o pico de evolução do CO é proveniente da oxidação da matriz de carvão ativado o que implica na redução dos óxidos de ferro. Todo esse processo ficará mais claro quando forem apresentados os difratogramas de raios-x registrados entre as temperaturas de 200 até 900 °C e que mostram as citadas transformações.

A Figura 4.2 mostra que ocorrem mudanças de fases nos mesmos intervalos de temperaturas em que acontecem as principais diminuições dos teores de oxigênio, indicando que as reações envolvendo esse elemento são transformações por redução. Entre as temperaturas de 400 e 600 °C os difratogramas de raios-X da amostra Amb4 mostram que os principais picos de difração da fase  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> são substituídos pelos picos do Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> e na temperatura de 900 °C esses dão lugar aos picos do  $\alpha$ -Fe. Enquanto que os difratogramas da amostra ARG4, para esse mesmo intervalo de temperatura, entre 400 a 900 °C, apresenta apenas a transformação do Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> para o  $\alpha$ -Fe. Motivo pelo qual as diminuições dos teores do elemento O na amostra Amb4 são mais expressivos.

### 4.1.2 Difração de raios-X convencional das amostras termicamente tratadas

As Figuras 4.2a e b apresentam os difratogramas de raios-X das amostras AMB4 e ARG4 como preparadas e após os tratamentos térmicos. Também estão indicadas as posições angulares associadas aos picos de difração característicos de cada composto de ferro identificado. A altura dos símbolos informa intensidade relativa entre os picos de difração.

Quando as amostras são submetidas aos tratamentos térmicos os cristalitos começam a ficar maiores, e o conseqüente estreitamento dos picos de difração torna mais confiável a distinção dos óxidos de ferro. Esse efeito já é observado à temperatura de 200 °C e fica

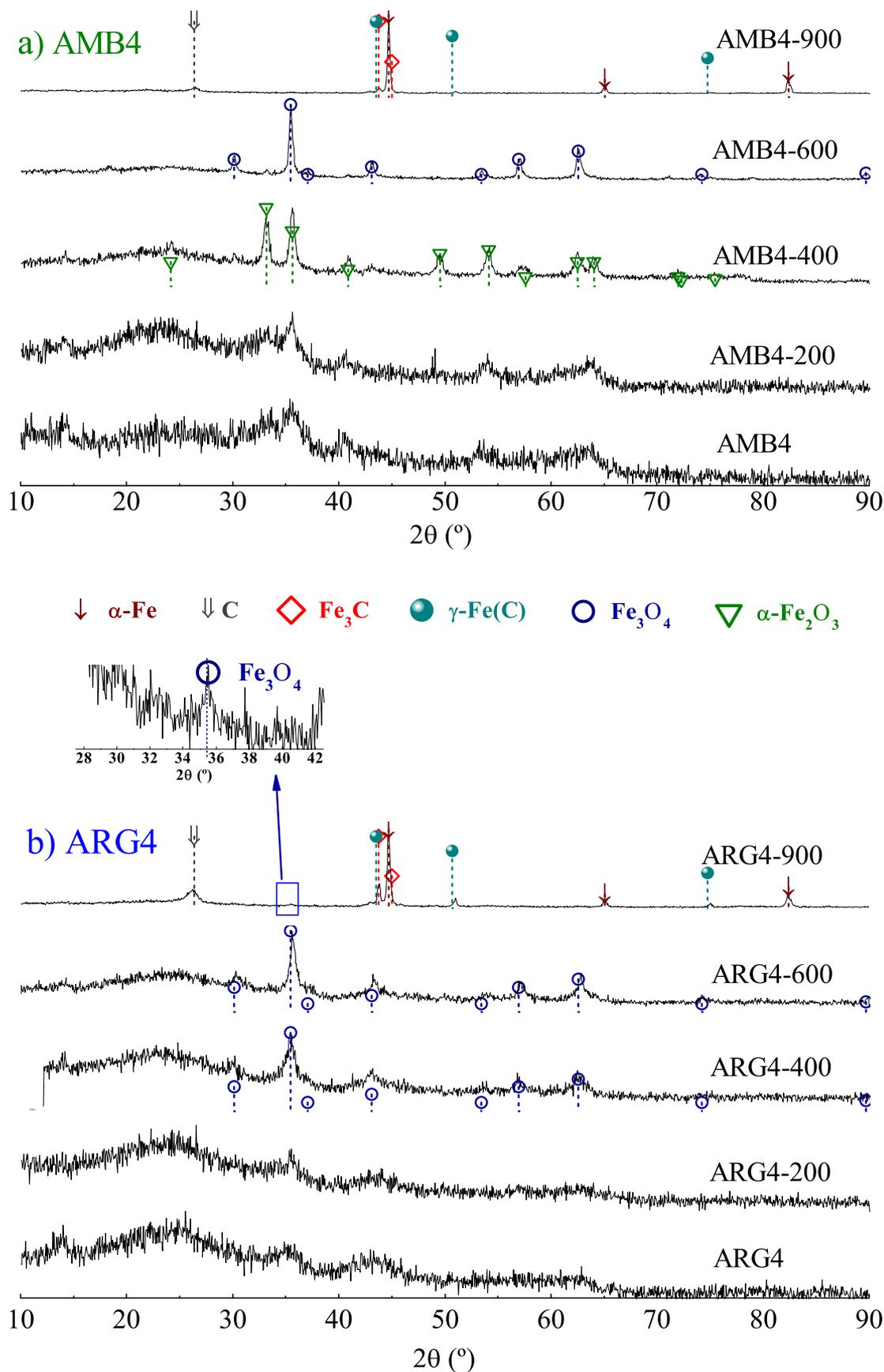


Figura 4.2: Difratogramas de raios-X após os tratamentos térmicos das amostras (a) AMB4 e (b) ARG4.

acentuado quando a temperatura de tratamento térmico é 400 °C; nessa temperatura a amostra AMB4-400 aponta a predominância da fase  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e a amostra ARG4-400 não deixa dúvida quanto a presença única da fase Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>.

Os óxidos Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> e  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> apresentam estrutura espinel, razão pela qual os principais picos de difração desses óxidos são próximos entre si, o que dificulta a distinção entre eles a partir da técnica de DRX. O difratograma de raios-X da amostra AMB4-600 foi dividido em três intervalos angulares que são apresentados nas Figuras 4.3a, b e c junto com as posições angulares dos padrões de difração do Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> (JCPDS-190629), do  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (JCPDS-391346) [144]. Nota-se que todas as posições angulares associadas ao padrão do Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> encontram seus correspondentes picos de difração experimentais e estão bem centrados em relação a esses picos. Dessa forma podemos definir que o Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> é a fase presente na amostra AMB4-600. Por fim, é possível afirmar que o tratamento térmico da amostra AMB4, à temperatura de 600 °C, produz a completa transformação por redução da fase  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> para a Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> — confirmado pelo difratograma de raios-X da amostra AMB4-600 que apresenta apenas os picos de difração da fase Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>. Por outro lado o difratograma de raios-X da amostra ARG4-600, mostra apenas que os picos de difração da fase Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> estão mais definidos, indicando maior ordem cristalina, e não é observada nenhuma transformação por redução. A redução dos óxidos de ferro, principalmente o  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, o Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> e o FeO, normalmente considerados não estequiométricos, é complexo e as divergências em torno do mecanismos que conduzem o processo são comuns [186,190].

Os difratogramas de raios-X das amostras AMB4-900 e ARG4-900, referentes ao tratamento térmico à temperatura de 900 °C, mostram que as duas amostras passaram por uma transformação estrutural e química, apresentando picos de difração bem definidos e associados às fases  $\alpha$ -Fe (JCPDS-060696), Fe<sub>3</sub>C (JCPDS-340001) e  $\gamma$ -Fe(C) (JCPDS-310619) [144]. No detalhe do difratograma da amostra ARG4-900 da Figura 4.2b pode ser notado a presença do pico mais intenso da fase Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> — que é confirmado pelo espectro Mössbauer ARG4-900 na Seção 4.1.3. A presença dessa fase após o tratamento térmico à temperatura de 900 °C pode indicar a incompleta transformação por redução ou a oxidação do  $\alpha$ -Fe em contato com a atmosfera, já que as amostras não têm nenhum acondicionamento especial.

Será utilizada daqui em diante a formulação  $\gamma\text{-Fe(C)}$  para designar a estrutura cristalina do Fe austenítico,  $\gamma\text{-Fe}$ , estabilizado pelo carbono à temperatura ambiente. Como é conhecido [191] tal estrutura é estável acima de  $723\text{ }^\circ\text{C}$  com teor de C de até 0,8 %. Durante um resfriamento rápido — taxa de resfriamento acima de  $2,5\text{ }^\circ/\text{min}$  — a mobilidade do elemento carbono na rede cristalina do ferro é insuficiente para que seja expulso e proceda a transformação da fase  $\gamma\text{-Fe} \rightarrow \alpha\text{-Fe}$ ; permanecendo a estrutura cristalina  $\gamma\text{-Fe}$  com o elemento C nos interstícios. Como se trata de um composto não estequiométrico, o teor de carbono é desconhecido. Vários autores usam então a denominação  $\gamma\text{-Fe(C)}$  para definir que a estrutura cristalina de cubo de face centrada do elemento Fe é estabilizado pela presença do teor desconhecido do elemento C [156, 192].

Nota-se também um pico de difração largo na posição angular  $2\theta \approx 26^\circ$  que pode ser associado ao crescimento dos cristalitos da estrutura do carbono turbostrática, a qual será chamado de **C**. A formação desse tipo de estrutura durante o processo de redução de óxidos de ferro é bem conhecida e reportada por diversos trabalhos [193–195]. Muitos pesquisadores procuram induzir a formação de estruturas de grafite de forma a cobrir as partículas de ferro. Esse empacotamento protege as partículas de ferro contra a oxidação [196]; minimiza a interação dipolar entre as partículas [197] e é inclusive reportado que os efeitos magnéticos da partícula metálica são acentuados [49]. Também são conhecidos os processos em que são adicionados óxidos de ferro ao material carbonoso para reduzir a temperatura de de grafitização [48].

No trabalho de Enz *et al.* [198], sobre propriedades estruturais e magnéticas de nanopartículas de ferro estabilizadas em carbono, os autores mostraram que as posições das reflexões de Bragg da austenita podem ser significante deslocadas para ângulos maiores, dependendo do teor de carbono intersticial. Portanto, os picos de difração com máximo em torno das posições angulares  $2\theta \approx 43, 51$  e  $75^\circ$  podem estar associados à fase  $\gamma\text{-Fe(C)}$  [192, 199]. Nos difratograma de raios-X das amostras AMB4-900 e ARG4-900 são indicadas as posições angulares dos padrões de difração do  $\gamma\text{-Fe(C)}$  (JCPDS-310619) [144].

A formação de carbetos de ferro nas misturas ferro-carbono é comum e podem ocorrer por intermédio de diversos mecanismos descritos na literatura [48, 51, 192]. David

*et al.* [101] descreveram a crescente busca por novos materiais formados por Fe e C; principalmente os carbetos que permitem variadas combinações percentuais entre esses elementos. As propriedades magnéticas de materiais *bulk* formados por Fe e C podem ser mais expressivas se fossem obtidas partículas de tamanhos nanométricos [200]. Esses resultados, além de estarem em acordo com os de outros trabalhos, mostram a possibilidade de produção materiais de interesse tecnológico e científico em quantidades mais significativas.

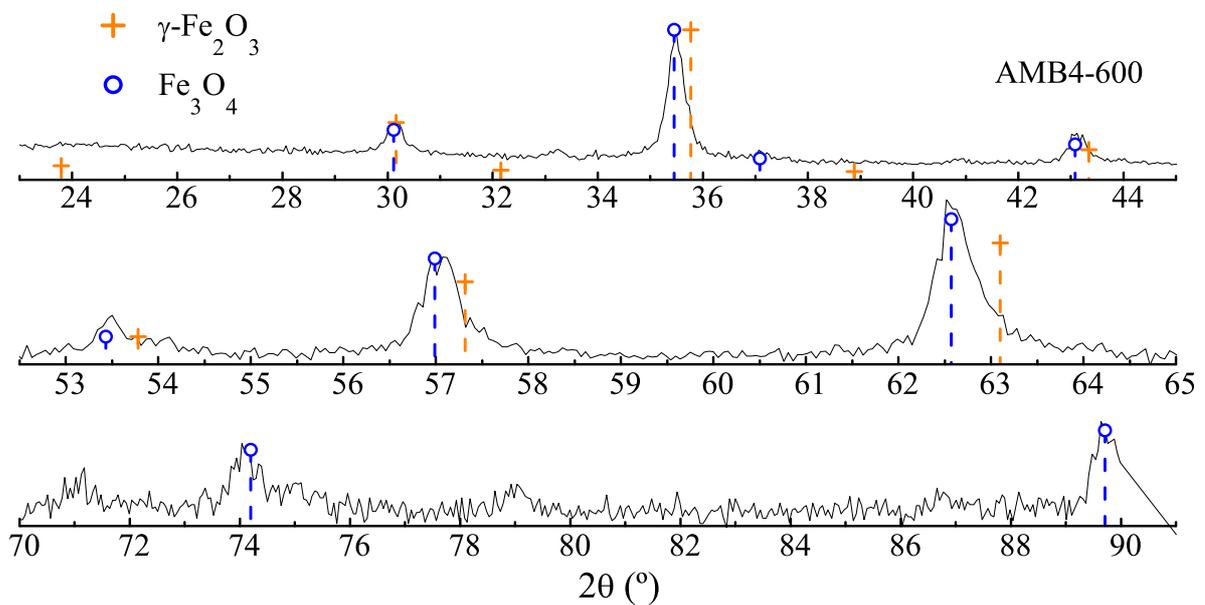


Figura 4.3: Difratoograma de raios-X da amostra AMB4-600 dividido em três intervalos angulares e as posições esperadas dos picos de difração das fases  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  e  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ .

O tamanho médio de cristalito das fases  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  e  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , estimado pela equação de Sherrer [80], são mostrados na Tabela 4.2 e o comportamento do tamanho médio de cristalito é apresentado na Figura 4.4. Apesar da amostra AMB4 apresentar a fase  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , a sobreposição de seu principal pico de difração com o segundo pico mais intenso do  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ , mostrado na Seção 3.1, torna indistinguível cada fase, veja Figura 3.2, e qualquer outro pico de difração do  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  não apresenta resolução suficiente para que seu tamanho médio de cristalino seja estimado. Mesmo assim na temperatura de 600 °C foi estimado o tamanho de cristalito das duas fases  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  e  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ . Para isso foi considerado que o pico de difração da  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  poderia ser desprezível perto da intensidade do  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ .

A Figura 4.4 mostra que o  $\alpha\text{-Fe}$ , o carbono turbostrático **C** e o  $\gamma\text{-Fe(C)}$  são produtos finais comuns nas amostras AMB4-900 e ARG4-900. Deve ser destacado a presença de

Tabela 4.2: Valores do parâmetro  $t$  (tamanho médio de cristalito) estimado a partir da DRX convencional.

Temperatura (°C)	Fase	AMB4	ARG4
		$t$ (nm)	$t$ (nm)
25	$\alpha$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2,6(1)	—
	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	nd	4,0(6)
200	$\alpha$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	4,4(1)	—
	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	nd	4,6(6)
400	$\alpha$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	17,5(3)	—
	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	nd	9,0(4)
600	$\alpha$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	51(1)	—
	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	31,6(6)	15,7(7)
900	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	—	23,6(7)
	$\alpha$ -Fe	45,0(8)	44(1)
	Fe <sub>3</sub> C	64(1)	46(4)
	C	12,9(2)	8,2(4)

nd – não determinado

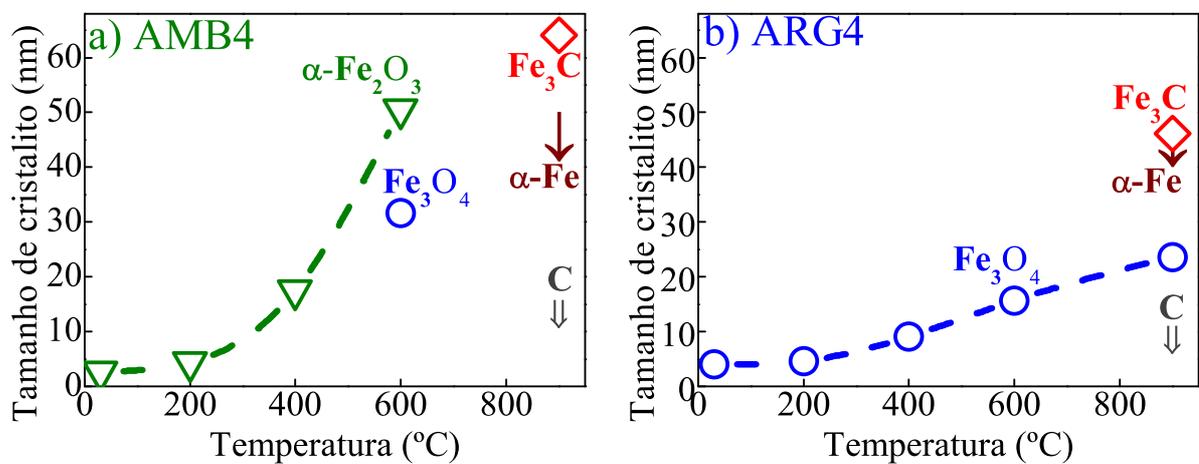


Figura 4.4: Tamanho médio de cristalitos das amostras a) AMB4 e b) ARG4 após as temperaturas de tratamentos térmicos no LMC — DRX convencional.

$\alpha$ -Fe cristalino com tamanho médio de cristalito de  $\approx 50$  nm. Karlsson *et al.* [47] utilizaram um sofisticado procedimento experimental e conseguiram produzir nanopartículas de  $\alpha$ -Fe ( $\approx 30$  nm) a partir da decomposição térmica do  $\text{Fe}(\text{CO})_5$ ; porém, foram rapidamente oxidadas para a fase  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  quando expostas ao ambiente. A fase  $\gamma$ -Fe(C) formado na amostra AMB4-900 apresenta maior crescimento do tamanho médio de cristalito. Finalmente, o crescimento mais acentuado do  $\alpha$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$  que o  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  pode estar associado ao processo de nucleação descrito por Cornell *et al.* [54]. Os autores relatam que partículas ultrafinas de  $\alpha$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (diâmetro médio de 15 nm), uma faixa de temperatura de 370-600 °C, transformam-se por mecanismo que envolve a recristalização por agregação em cadeia de até 100 partículas, para então rapidamente alcançar flocos de  $\alpha$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$  com tamanhos entre 40-70 nm.

### 4.1.3 Espectroscopia Mössbauer das amostras termicamente tratadas

Nesta seção será explorada a técnica de espectroscopia Mössbauer do  $^{57}\text{Fe}$  para compreensão das transformações químicas e estruturais decorrentes dos tratamentos térmicos que foram observadas na DRX convencional, Seção 4.1.2.

A Figura 4.5a e b mostram os espectros Mössbauer das amostras após os tratamentos térmicos. Na Tabela 4.3 são apresentados os parâmetros Mössbauer obtidos a partir dos ajustes dos espectros. As componentes Mössbauer foram ajustadas com largura de linha entre 0,5—0,8 mm/s, refletindo a desordem do ambiente químico e/ou estrutural do ferro e a contribuição dos átomos de Fe localizados na superfície das nanopartículas [87].

Na temperatura de tratamento térmico de 200 °C o espectro Mössbauer AMB4-200 (Figura 4.5a) mostra que  $\approx 31\%$  de sua AR apresenta desdobramento Zeeman, razão pela qual esse espectro foi ajustado com uma componente magnética associada ao  $\alpha$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$  [92, 93, 201] ( $B_{\text{hf}} \approx 50,7$  T;  $\delta \approx 0,38$  mm/s; AR  $\approx 12\%$ ), duas componentes associadas ao  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  [54, 86, 91] ( $B_{\text{hf}} \approx 49,5$  e 44,5 T;  $\delta \approx 0,32$  e 0,51 mm/s; AR  $\approx 13$  e 6 %) e uma componente superparamagnética, o dubleto Dub-AMB-a ( $\delta \approx 0,35$  mm/s; DQ  $\approx 0,72$  mm/s; AR  $\approx 69\%$ ). As componentes  $B_{\text{hf}}$  utilizadas nos ajustes das fases  $\alpha$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$  e  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  são menores que

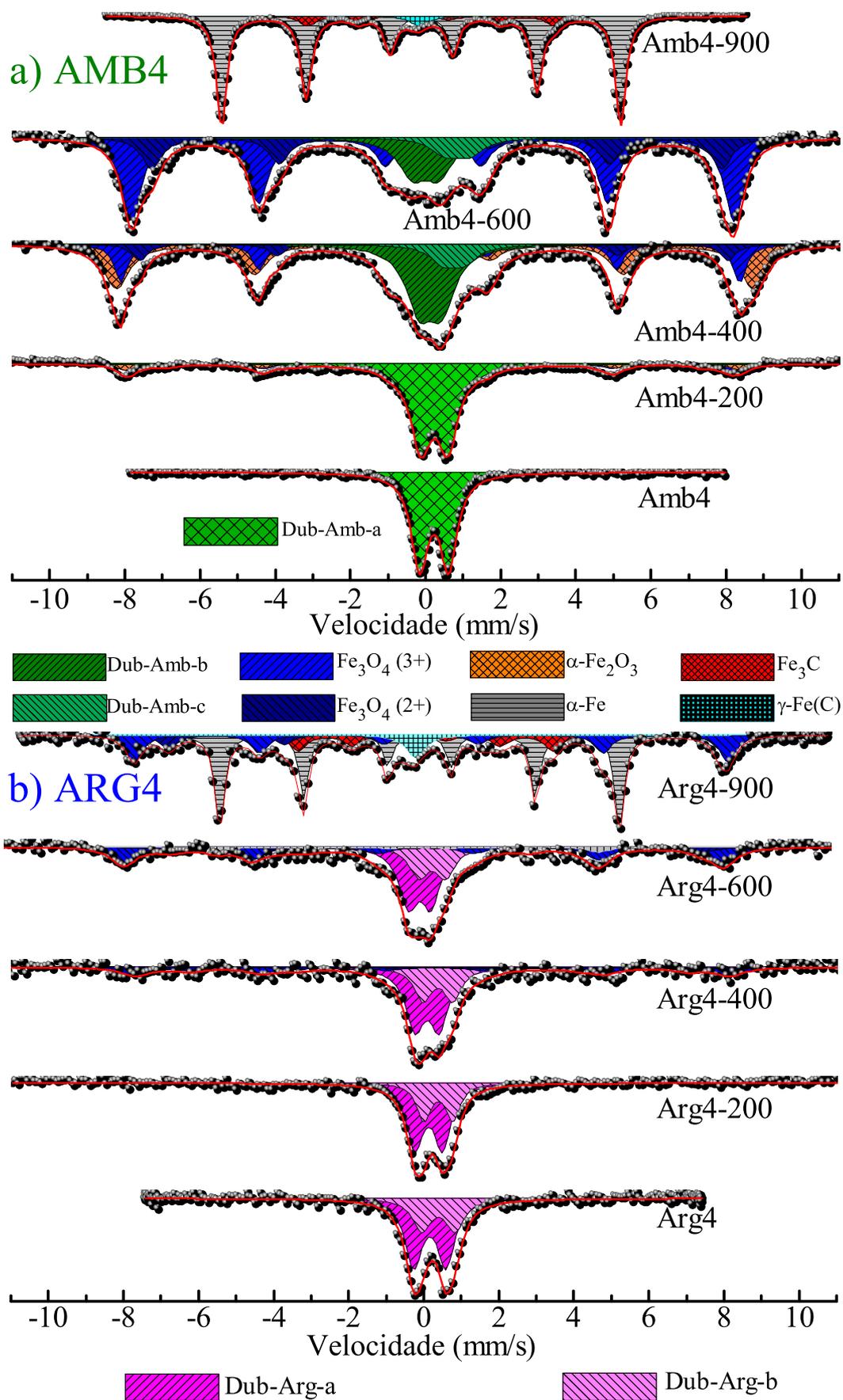


Figura 4.5: Espectros Mössbauer obtidos após os tratamentos térmicos das amostras (a)AMB4 e (b)ARG4.

Tabela 4.3: Parâmetros obtidos dos ajustes dos espectros Mössbauer, T=300 K, das amostras AMB4 e ARG4 após os tratamentos térmicos. Os valores de deslocamento isomérico foram corrigidos com relação ao  $\alpha$ -Fe.  $\delta$ — deslocamento isomérico, DQ — desdobramento quadrupolar,  $B_{hf}$  — campo magnético hiperfino e da AR — área relativa de absorção Mössbauer.

Amostra	Componente	$B_{hf}^{\otimes}$ (T)	$\delta^{\odot}$ (mm/s)	DQ $^{\oplus}$ (mm/s)	AR $^{\nabla}$ (%)	Fase
AMB4	Dub-AMB-a	—	0,34	0,77	100	—
AMB4-200	Dub-AMB-a	—	0,35	0,72	69	—
	Sexteto (Fe $^{3+}$ )	51	0,38	-0,15	12	$\alpha$ -Fe $_2$ O $_3$
	Sexteto (Fe $^{3+}$ )	50	0,32	-0,22	13	Fe $_3$ O $_4$
AMB4-400	Sexteto (Fe $^{2+}$ )	45	0,51	-0,34	06	Fe $_3$ O $_4$
	Dub-AMB-b	—	0,24	0,60	23	Fe $_3$ O $_4$
	Dub-AMB-c	—	0,86	0,55	11	Fe $_3$ O $_4$
	Sexteto (Fe $^{3+}$ )	53	0,41	-0,10	40	$\alpha$ -Fe $_2$ O $_3$
	Sexteto (Fe $^{3+}$ )	51	0,34	-0,20	18	Fe $_3$ O $_4$
	Sexteto (Fe $^{2+}$ )	49	0,51	-0,35	09	Fe $_3$ O $_4$
AMB4-600	Dub-AMB-b	—	0,11	0,70	15	Fe $_3$ O $_4$
	Dub-AMB-c	—	0,96	0,65	08	Fe $_3$ O $_4$
	Sexteto (Fe $^{3+}$ )	50	0,31	-0,05	54	Fe $_3$ O $_4$
AMB4-900	Sextero (Fe $^{2+}$ )	47	0,51	0,20	23	Fe $_3$ O $_4$
	Sexteto	33	0,00	0,01	86	$\alpha$ -Fe
	Sexteto	20	0,23	0,04	11	Fe $_3$ C
ARG4	Singleto	—	0,05	—	03	$\gamma$ -Fe(C)
	Dub-ARG-a	—	0,27	0,85	66	Fe $_3$ O $_4$
ARG4-200	Dub-ARG-b	—	0,50	0,89	34	Fe $_3$ O $_4$
	Dub-ARG-a	—	0,24	0,73	67	Fe $_3$ O $_4$
ARG4-400	Dub-ARG-b	—	0,50	0,78	33	Fe $_3$ O $_4$
	Dub-ARG-a	—	0,20	0,64	45	Fe $_3$ O $_4$
	Dub-ARG-b	—	0,49	0,79	25	Fe $_3$ O $_4$
	Sexteto (Fe $^{3+}$ )	49	0,36	-0,02	20	Fe $_3$ O $_4$
ARG4-600	Sextero (Fe $^{2+}$ )	41	0,51	0,03	09	Fe $_3$ O $_4$
	Dub-ARG-a	—	0,18	0,60	34	Fe $_3$ O $_4$
	Dub-ARG-b	—	0,51	0,60	18	Fe $_3$ O $_4$
	Sexteto (Fe $^{3+}$ )	50	0,31	-0,05	31	Fe $_3$ O $_4$
	Sextero (Fe $^{2+}$ )	44	0,61	0,06	09	Fe $_3$ O $_4$
	Sextero	32	0,01	-0,28	07	$\alpha$ -Fe
ARG4-900	Sexteto (Fe $^{3+}$ )	49	0,31	0,00	23	Fe $_3$ O $_4$
	Sexteto (Fe $^{2+}$ )	46	0,66	0,00	12	Fe $_3$ O $_4$
	Sexteto	33	0,00	0,01	47	$\alpha$ -Fe
ARG4-900	Sextero	21	0,16	0,00	13	Fe $_3$ C
	Singleto	—	-0,10	—	06	$\gamma$ -Fe(C)

Incertezas:  $\otimes \pm 1$  T;  $\odot \pm 0,07$  mm/s;  $\oplus \pm 0,08$  mm/s;  $\nabla \pm 1$  %.

as referências da Tabela 1.4. Esse efeito pode estar associado à excitação magnética coletiva — como resultado do reduzido tamanho de partícula — ou devido as interações entre as partículas [124,127–129]. De qualquer forma o início do desdobramento Zeeman está relacionado ao crescimento do tamanho médio dos cristalitos de 2,4 para 4,6 nm, Tabela 4.2. Esses resultados são corroborados pela espectroscopia Mössbauer à baixa temperatura (Seção 3.4.1) e pelo difratograma de raios-X da amostra AMB4-200 (Figura 4.2a).

No espectro Mössbauer ARG4-200 (Figura 4.5b) não foi observado indícios de desdobramentos Zeeman após o tratamento térmico à temperatura de 200 °C, razão pela qual foi ajustado com apenas duas componentes superparamagnéticas; DubARGg-a e Dub-ARG-b ( $\delta \approx 0,24$  e  $0,50$  mm/s;  $DQ \approx 0,85$  e  $0,89$  mm/s;  $AR \approx 66$  e  $34$  %, respectivamente). A Tabela 4.2 mostra que a variação do tamanho médio de cristalito da amostra AMB4-200 foi de  $1,8(2)$  nm e para a amostra ARG4-200 essa variação ficou dentro do desvio experimental. Confirmando que o desdobramento Zeeman à temperatura de 200 °C está relacionado com essa variação do tamanho médio de cristalito.

Após o tratamento térmico à temperatura de 400 °C o espectro Mössbauer AMB4-400 (Figura 4.5a) foi ajustado com as mesmas componentes magnéticas associadas às fases  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ( $B_{hf} \approx 52,5$  T;  $\delta \approx 0,41$  mm/s;  $AR \approx 40$  %) e duas componentes magnéticas associadas ao Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> ( $B_{hf} \approx 51,0$  e  $48,5$  T;  $\delta \approx 0,34$  e  $0,51$  mm/s;  $AR \approx 18$  e  $9$  %, respectivamente). Deve ser destacado a necessidade de ajustar a fase superparamagnética com dois dubletos, Dub-AMB-b ( $\delta \approx 0,24$  mm/s;  $DQ \approx 0,60$  mm/s;  $AR \approx 24\%$ ) e o Dub-AMB-c ( $\delta \approx 0,86$  mm/s;  $DQ \approx 0,55$  mm/s;  $AR \approx 11\%$ ). Além disso, esses dubletos apresentam deslocamento isoméricos típicos do Fe<sup>3+</sup> e Fe<sup>2+</sup> (Seção 1.5.3) e a razão  $AR_B:AR_A \approx 2:1$ , indicando que podem ser associados com a fase Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> no estado superparamagnético. O surgimento desses dubletos, associados ao Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, sugere que o tamanho médio de cristalito dessa fase está crescendo o suficiente apenas para que os sítios de Fe<sup>2+</sup> e Fe<sup>3+</sup> sejam distinguíveis. É pouco provável que se trate do processo de redução do  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, uma vez que a fase Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> já foi identificada como presente nas amostras preparadas em atmosfera ambiente. O aumento dos valores dos campo magnéticos hiperfinos das fases  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> torna-os próximos aos valores da literatura (Tabela 1.4) e ocorre junto com o aumento do tamanho médio de cristalito da fase  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Na temperatura de tratamento térmico de 400 °C, a amostra ARG4 apresenta início de desdobramento Zeeman e foi ajustada com duas componentes magnéticas associadas ao  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  [59,202] ( $B_{\text{hf}} \approx 49,0$  e  $41,3$  T;  $\delta \approx 0,36$  e  $0,51$  mm/s;  $\text{AR} \approx 20$  e  $9$  %, respectivamente). As fases superparamagnéticas foram ajustadas com os mesmos dubletos; Dub-ARG-a ( $\delta \approx 0,20$ ;  $\text{DQ} \approx 0,64$  mm/s;  $\text{AR} \approx 45$  %) e o Dub-ARG-b ( $\delta \approx 0,49$ ;  $\text{DQ} \approx 0,79$  mm/s;  $\text{AR} \approx 25$  %). O desdobramento Zeeman na amostra ARG4-400 ocorre junto com o aumento do tamanho médio de cristalito do  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , Tabela 4.2. Esse resultado reforça o sugerido no parágrafo anterior; que os dois dubletos necessários para o ajuste do espectro Mössbauer da amostra AMB4-400 pode estar associado ao  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  no estado superparamagnético.

O espectro Mössbauer da amostra termicamente tratada à temperatura de 600 °C é apresentado na Figura 4.5a, AMB4-600. Esse espectro foi ajustado com apenas duas componentes magnéticas associadas ao  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  ( $B_{\text{hf}} \approx 49,7$  e  $47,0$  T;  $\delta \approx 0,31$  e  $0,51$  mm/s;  $\text{AR} \approx 54$  e  $23$  %, respectivamente) e dois dubletos; Dub-AMB-b ( $\delta \approx 0,11$  e  $0,96$  mm/s;  $\text{DQ} \approx 0,70$  e  $0,65$  mm/s;  $\text{AR} \approx 15$  e  $8$  %, respectivamente associados ao  $\text{Fe}^{3+}$  e  $\text{Fe}^{2+}$ ). Esses resultados confirmam a transformação por redução da fase  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  para a  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  e concordam com os difratogramas de raios-X, Seção 4.2. Jozwiak *et al.* [186], estudando sobre os mecanismos de redução do  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ , mostraram que o  $\alpha\text{-Fe}$  se forma a 400 °C apenas na completa ausência da fase  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ . Portanto, é possível supor que a não identificação do  $\alpha\text{-Fe}$ , após o tratamento térmico à temperatura de 600 °C, é devida à presença da fase  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ . Analisando a componente magnética associada ao  $\text{Fe}^{3+}$ , nota-se que sua  $\text{AR}$  é 7 % maior do que deveria para garantir a razão  $\text{AR}_B:\text{AR}_A \approx 2:1$ , característica do  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ . Assim, combinando esses valores com o trabalho de Jozwiak *et al.*, é possível que uma fração de partículas de  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ , com campo magnético hiperfino reduzido, esteja contribuindo para o aumento da fase magnética do  $\text{Fe}^{3+}$  do  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ .

O espectro Mössbauer da amostra termicamente tratada à temperatura de 600 °C, ARG4-600, é apresentado na Figura 4.5b. Esse espectro foi ajustado com duas componentes magnéticas associadas ao  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  ( $B_{\text{hf}} \approx 49,5$  e  $43,5$  T;  $\delta \approx 0,31$  e  $0,61$  mm/s;  $\text{AR} \approx 31$  e  $9$  %, respectivamente associados ao  $\text{Fe}^{3+}$  e  $\text{Fe}^{2+}$ ) e uma componente magnética associada ao  $\alpha\text{-Fe}$  ( $B_{\text{hf}} \approx 31,5$  T;  $\delta \approx 0,01$ ;  $\text{AR} \approx 7$  %). A fase superparamagnética foi ajustada com os dubletos Dub-ARG-a e Dub-ARG-b ( $\delta \approx 0,18$  e  $0,51$  mm/s;  $\text{DQ} \approx 0,60$  e  $0,60$  mm/s;  $\text{AR} \approx 34$  e  $18$  %, respectivamente associados ao  $\text{Fe}^{3+}$  e  $\text{Fe}^{2+}$ ). Comparando

a AR das componentes do espectro ARG4-400 com a AR das componentes do espectro ARG4-600 (Tabela 4.3), nota-se que a AR do dubleto Dub-ARG-a, associado ao  $\text{Fe}^{3+}$ , decresce 11% e a componente magnética associada ao  $\text{Fe}^{3+}$ , cresce 11%. Mas, outro lado, a AR do dubleto Dub-ARG-b, associado ao  $\text{Fe}^{2+}$ , reduz 7% mas a componente magnética associada ao  $\text{Fe}^{2+}$  permanece inalterada, com os mesmos 9%. Note ainda que a componente magnética associada ao  $\alpha$ -Fe apresenta AR de 7 %, indicando claramente a rota do estado de oxidação do Fe no processo de transformação por redução:  $\text{Fe}^{3+} \longrightarrow \text{Fe}^{2+} \longrightarrow \alpha\text{-Fe}$ . Wang *et al.* [190] relataram que o processo transformação por redução do  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  superparamagnético procede em três etapas: na primeira etapa o  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  superparamagnético é reduzido rapidamente para  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  superparamagnético; em seguida o  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  superparamagnético é reduzido para FeO superparamagnético; e por último o FeO superparamagnético é convertido para  $\alpha\text{-Fe}$ . Sendo assim, parece que o  $\alpha\text{-Fe}$  identificado no espectro ARG4-600 teve como origem a fase superparamagnética do Dub-ARG-b, que está associado ao  $\text{Fe}^{2+}$ . Como já dito, Jozwiak *et al.* [186] mostraram que a formação do  $\alpha\text{-Fe}$  ocorre apenas na completa ausência da fase  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ , e como no difratograma de raios-X da amostra ARG4-600 não é identificada a presença do  $\alpha\text{-Fe}$ , sugerindo que essa fase está altamente dispersa na matriz de CA [187].

O espectro Mössbauer da amostra termicamente tratada à temperatura de 900 °C é apresentado na Figura 4.5a, AMB4-900. Esse espectro foi ajustado com três componentes: uma associada ao  $\alpha\text{-Fe}$  ( $B_{\text{hf}} \approx 33,0$  T;  $\delta \approx 0,0$  mm/s; Ar  $\approx 86$  %), outra associada ao  $\text{Fe}_3\text{C}$  ( $B_{\text{hf}} \approx 20,3$  T;  $\delta \approx 0,23$  mm/s; Ar  $\approx 11$  %), e um singleto associada ao  $\gamma\text{-Fe(C)}$  ( $\delta \approx 0,05$  mm/s; Ar  $\approx 3$  %). Esses resultados mostram que o óxido  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  foi completamente reduzido e a identificação das fase  $\alpha\text{-Fe}$ , do  $\text{Fe}_3\text{C}$  e do  $\gamma\text{-Fe(C)}$  estão em pleno acordo com os resultados obtidos nos difratogramas de raios-X e são reportados em vários trabalhos [48, 189, 194, 198, 203].

O espectro ARG4-900 foi ajustado com duas componentes magnéticas associados ao  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  ( $B_{\text{hf}} \approx 49,0$  e  $45,5$  T;  $\delta \approx 0,31$  e  $0,66$ ; AR  $\approx 23$  e  $12$  %, respectivamente associados ao  $\text{Fe}^{3+}$  e  $\text{Fe}^{2+}$ ), uma componente associada ao  $\alpha\text{-Fe}$  ( $B_{\text{hf}} \approx 33,0$  T;  $\delta \approx 0,00$  mm/s; AR  $\approx 47$  %), uma componente associada ao  $\text{Fe}_3\text{C}$  ( $B_{\text{hf}} \approx 21,0$  T;  $\delta \approx 0,16$  m/s; AR  $\approx 13$  %) e finalmente um singleto associado ao  $\gamma\text{-Fe(C)}$  ( $\delta \approx -0,10$  mm/s; AR  $\approx 6$  %). A identificação dessas fases está em pleno acordo como os resultados obtidos na DRX e são corrobo-

rados por outros trabalhos presentes na literatura [120, 169, 204]. Como já observado no difratograma de raios-X a presença do  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  indica que o processo de redução por transformação da fase  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  para a fase  $\alpha\text{-Fe}$  não foi completa ou  $\alpha\text{-Fe}$  oxidou quando exposto à atmosfera ambiente.

#### 4.1.4 MEV das amostras termicamente tratadas

As Figuras 4.6a, b mostram as imagens de MEV das amostras preparadas em atmosfera ambiente e de argônio após termicamente tratadas à temperatura de 900 °C, AMB4-900 e ARG4-900. Juntamente são apresentados os espectros de EDX registrados sobre toda a área visual da amostra, exceto o detalhe da Figura 4.6a.

A amostra AMB4-900 apresenta um estado de degradação maior que a amostra ARG4-900. Foram localizadas estruturas bem diferenciadas na amostra AMB4-900, veja detalhe na Figura 4.6a, sem aresta, superfície lisa e aparentemente segregada. O espectro de EDX realizado apenas sobre essa estrutura mostra o intenso pico do ferro com uma pequena contribuição do pico do carbono, indicando tratar-se de uma fase formada essencialmente pelo elemento ferro. Imagens e estruturas morfológicas semelhantes foram associadas ao  $\text{Fe}^0$  [187]. Na amostra ARG4-900 não foram localizadas estruturas semelhantes, sugerindo que os compostos de ferro identificados pela DRX e espectroscopia Mössbauer estão homogeneamente distribuídos na matriz do carbono, não sendo possível distingui-los localmente.

Os espectros de EDX das amostras, em geral, são formados essencialmente por picos intensos do ferro e do carbono. Apesar dos espectros de EDX registrarem a presença do oxigênio e a análise elementar apontar seu teor como  $\approx 2\%$  nas amostras AMB4-900 e ARG4-900 a análise dos espectros Mössbauer e DRX garantem a presença de óxido,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , apenas na amostra ARG4-900. Portanto, os picos registrados pelo EDX e o teor de oxigênio registrado pela análise podem ser associados a oxigênio proveniente do ambiente e adsorvido na superfície da amostra.

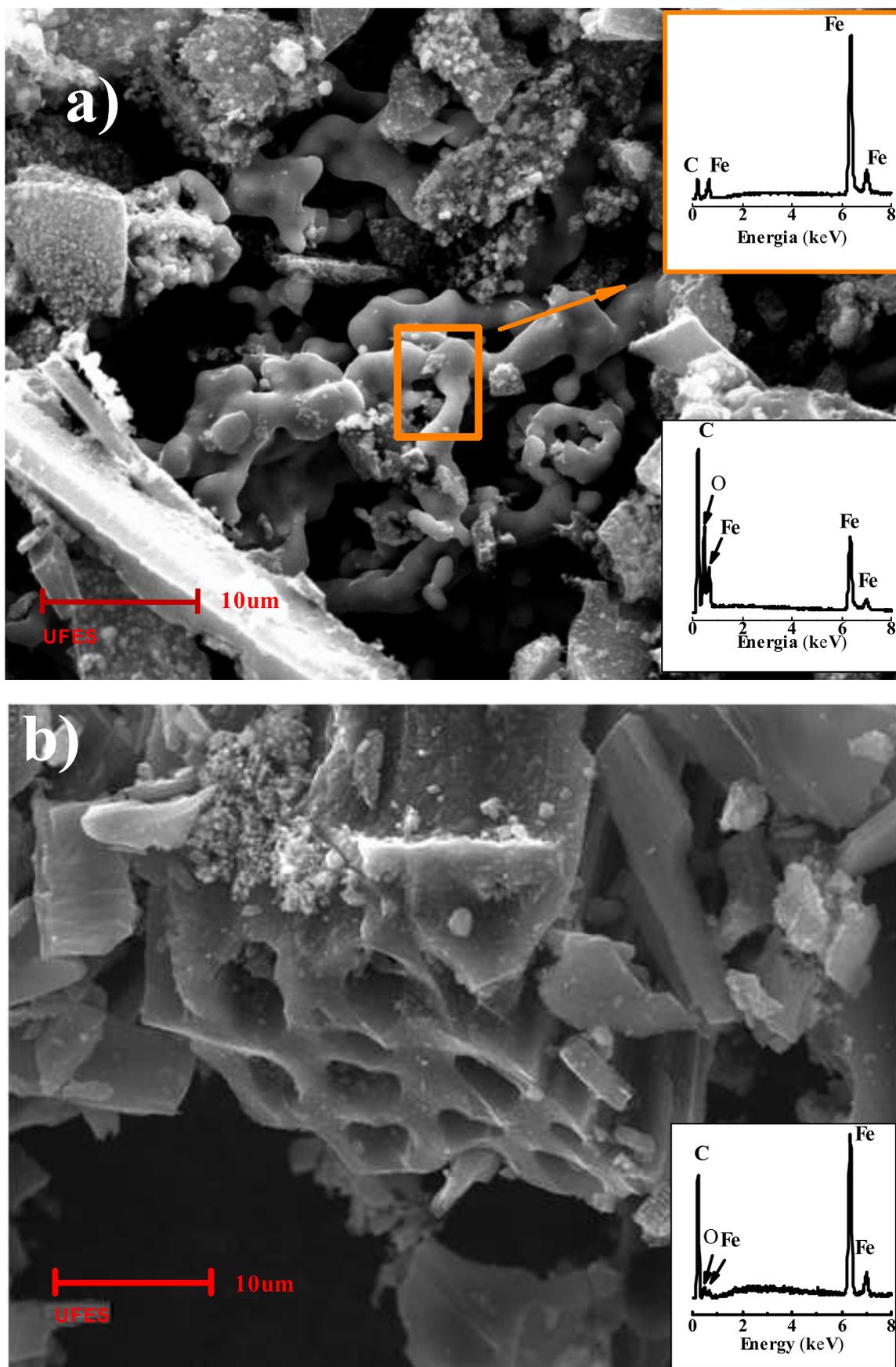


Figura 4.6: Imagens de MEV das amostras a) AMB4-900 e b) ARG4-900.

## 4.2 DRX síncrotron *in situ* durante o aquecimento das amostras.

O objetivo dos experimentos de DRX-S é a análise *in situ* das transformações estruturais e químicas decorrentes dos tratamentos térmicos. Além disso, a alta intensidade da radiação disponibilizada nas linhas de luz do LNLS pode ajudar na confirmação das fases identificadas pela DRX convencional, principalmente nas amostras AMB4 e ARG4 como preparadas. Os resultados apresentados a seguir, mostram a formação uma fase intermediária durante o processo de transformação por redução e uma nova fase do ferro na temperatura mais elevada de tratamento térmico.

São indicadas nas figuras as posições angulares associadas aos picos de difração característicos de cada composto identificado nas amostras. A altura dos símbolos informa intensidade relativa entre os picos de difração. Como os difratogramas são registrados em diferentes temperaturas as posições angulares dos picos de difração estão corrigidas pelo coeficiente de expansão térmica de cada fase *bulk*. Já que os compostos presentes nas amostras são nanopartículas, é esperado que os picos de difração estejam deslocados para ângulos menores.

### 4.2.1 Experimentos de DRX-S: Método-I

As Figuras 4.7a e b apresentam os difratogramas de raio-X das amostras AMB4 e ARG4 registrados *in situ* durante o aquecimento das amostras.

Nas Seções 3.1 e 4.1.2, foi sugerido que a amostra AMB4 não apresentava como única fase o óxido  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ , pelo fato de que o pico mais intenso do difratograma estar na posição angular do segundo pico mais intenso do  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ . O difratograma de raios-X da amostra AMB4, registrada à temperatura ambiente, e mostrado na Figura 4.7a, reforça essa observação. As largas bandas de difração nas posições angulares características ratificam a presença de nanoestruturas desses óxidos. O tamanho médio dos cristalitos em cada temperatura de tratamento térmico são apresentados na Figura 4.8 e na Tabela 4.4. Com

o aumento da temperatura até 200 °C a fase  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> não apresentou desenvolvimento do tamanho médio de cristalito, porém a altura do seu pico mais intenso, em torno de  $2\theta \approx 37^\circ$  aumenta sistematicamente com a temperatura. Esse comportamento sugere que um as partículas passaram por numa etapa de agregação, como descrito na Seção 4.1.3 [54] e observado em outros trabalhos [59]. Na temperatura de 400 °C o tamanho médio de cristalitos do  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> aumenta rapidamente, no entanto o pico associado ao Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> é muito maior, indicando que entre a temperatura de 200 e 400 °C teve início o processo de redução do  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Wang *et al.* [190], descreveu vários modelos cinético que mostraram o rápido crescimento e transformação de  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> para Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>. O difratograma de raios-X registrado à temperatura de 600 °C mostra que o processo de transformação por redução até a fase do  $\alpha$ -Fe está completo, e não é observado nenhuma característica da presença dos óxidos, sendo registrado apenas os picos de difração do  $\alpha$ -Fe. Já na temperatura de 900 °C a fase que domina o difratograma é o  $\gamma$ -Fe(C), seguida, com intensidade bem menor, dos picos de difração do  $\alpha$ -Fe e os picos de difração associados aos desenvolvidos cristalitos turbostráticos, C.

A comparação desses resultados com os adquiridos a partir dos tratamentos térmicos realizados no LMC, mostra que o crescimento dos cristalitos da fase  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nos dois experimentos apresentam uma grande semelhança. Os valores do tamanho inicial dos cristalitos são próximos nas duas medidas, indicando que se trata realmente de nanopartículas com tamanho médio inferior a 5 nm. E os valores do tamanho médio dos cristalitos à temperatura de 400 °C,  $\approx 18$  nm em média, indica que as amostras são homogêneas e estáveis.

O fato das medidas realizadas no LNLS apresentarem transformação por redução para a fase Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> em temperaturas inferiores a temperatura de 600 °C pode ser decorrente do maior tempo de aquecimento. Alcançada a temperatura desejada, e depois de transcorrido o tempo de residência de 1,0h, e que as medidas eram então realizadas. Além disso, foi realizado um tratamento à temperatura de 100 °C, alongando ainda mais o tempo de tratamento.

Apesar de não estar presente na Figura 4.8 e nem na Tabela 4.4, a fase Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> pode ser observada na Figura 4.7, e seu tamanho médio de cristalito não foi estimado por conta da

sobreposição da fase da  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ , que ainda era muito representativa no difratograma.

O tempo maior de tratamento térmico permitiu o desenvolvimento do tamanho do cristalito de  $\alpha\text{-Fe}$ , e seu surgimento à temperaturas sistematicamente menores para as duas amostras: 600 °C para a amostra AMB4 e 400 °C para a amostra ARG4.

São igualmente reproduzíveis, comparados à DRX convencional, os resultados da DRX-S referentes a amostra preparada em atmosfera de argônio, Figura 4.7b. A partir da temperatura de tratamento térmico de 25 até 400 °C os difratogramas mostram tão somente a fase  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ . Na temperatura de 400 °C surgem evidências do início do processo de redução — uma vez que já está presente o principal pico do  $\alpha\text{-Fe}$  na posição angular  $\approx 2\theta \approx 50^\circ$  —, e que está plenamente consolidado na temperatura de 600 °C, quando o difratograma de raios-X apresenta somente os picos de difração do  $\alpha\text{-Fe}$ .

Na temperatura de tratamento térmico de 900 °C, a exemplo da amostra preparada em atmosfera ambiente, surgem as fases  $\gamma\text{-Fe(C)}$ ,  $\alpha\text{-Fe}$  e os cristalitos turbostráticos **C**.

O  $\gamma\text{-Fe(C)}$  identificado na temperatura de tratamento térmico de 900 °C reverte parcialmente para  $\alpha\text{-Fe}$  durante o resfriamento, indicando que a incorporação de átomos de carbono contribui para a estabilização dessa fase na temperatura ambiente. As Figuras 4.9a e b ilustram o comentário ao exibir os difratogramas das amostras AMB4 e ARG4 registrados às temperaturas de 900 e 25 °C. A referida estabilidade da fase  $\gamma\text{-Fe(C)}$  é maior na amostra preparada em atmosfera de argônio, note que as intensidades dos picos de difração do  $\gamma\text{-Fe(C)}$  na temperatura ambiente é idêntica a do  $\alpha\text{-Fe}$ .

Como descrito acima, a fase  $\gamma\text{-Fe(C)}$  pura não é estável à temperatura e pressão ambiente: necessitando de um agente estabilizador. Esse agente pode ser um metal, mas neste caso é o carbono. A presença da fase  $\gamma\text{-Fe(C)}$  é um bom indicativo de procedimento para produção dessa fase, que segundo alguns autores possui uma combinação atraente de propriedades físicas e mecânicas e amplas aplicações [192].

As fases formadas nesses experimentos, LMC e LNLS, podem ser consequência de um mecanismo próximo ao descrito pelos autores, uma vez que atendem às condições: pequenas partículas e ambiente rico em carbono. A formação do  $\text{Fe}_3\text{C}$ , nos tratamentos

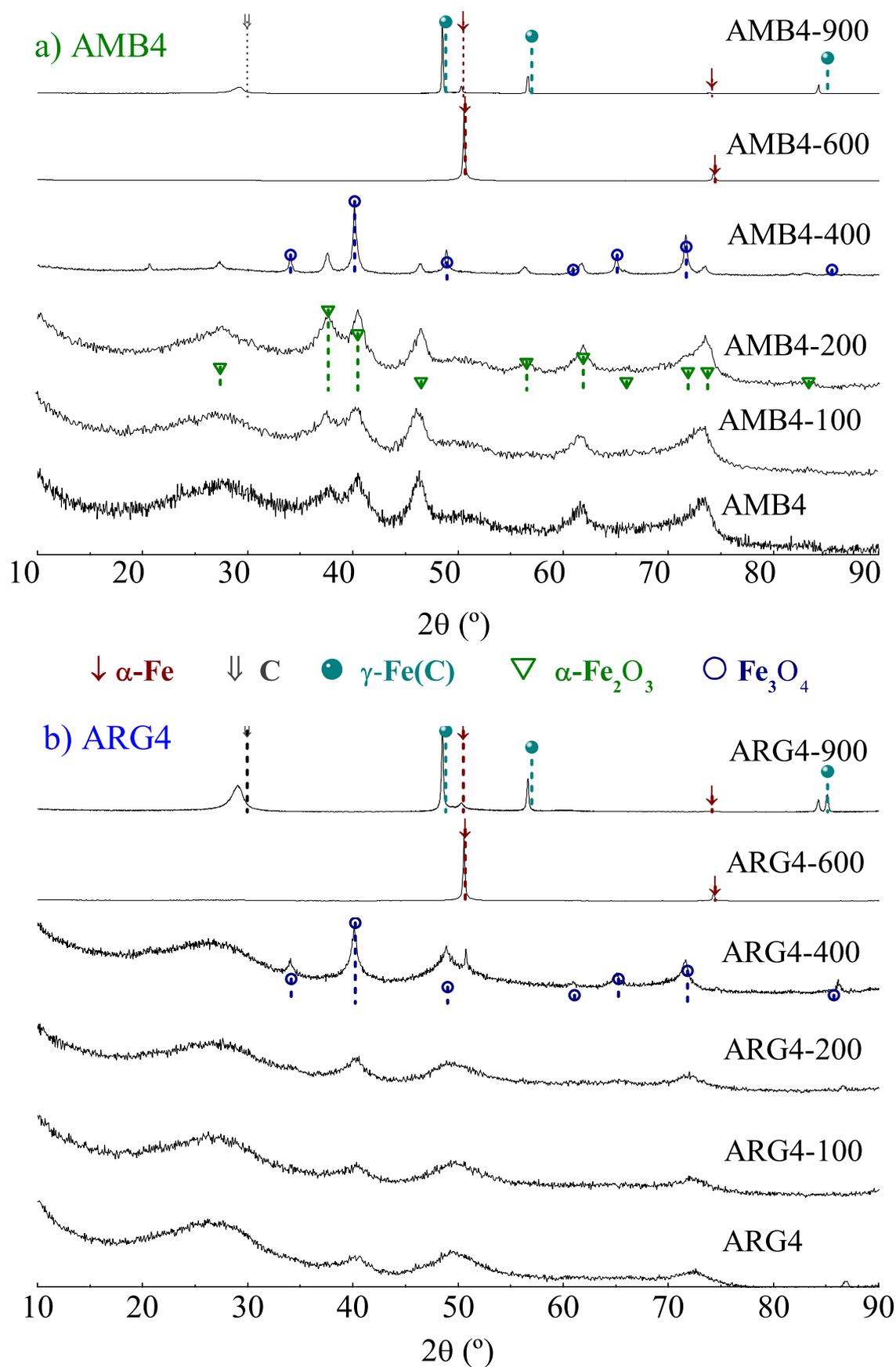


Figura 4.7: Difratogramas de raios-X síncrotron *in situ* durante os tratamentos térmicos das amostras a) AMB4 e b) ARG4 adquiridos pelo Método-I.

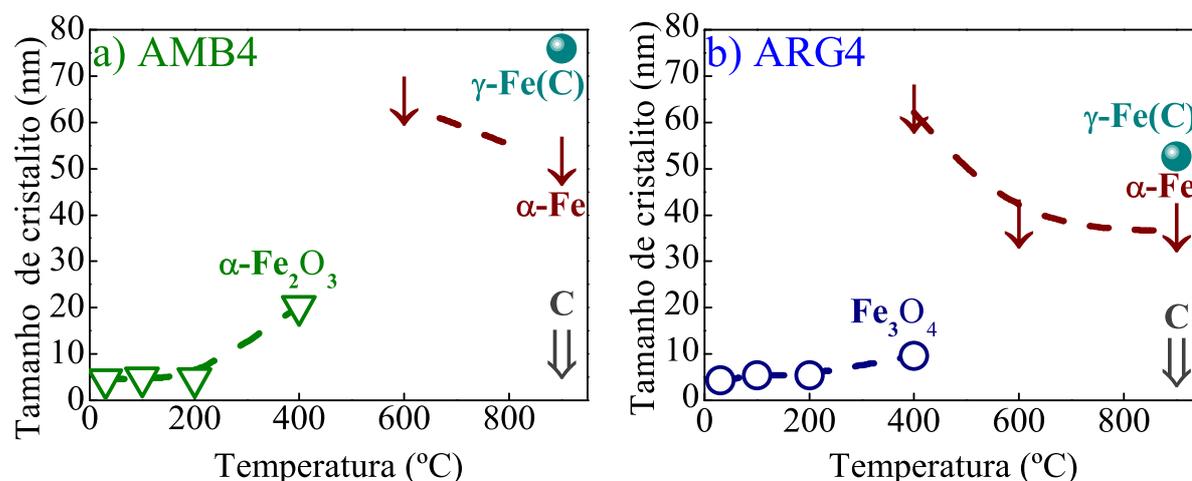


Figura 4.8: Tamanho médio de cristalitos a partir da DRX síncrotron adquiridos pelo Método-I.

térmicos realizados no LMC, e o  $\gamma\text{-Fe(C)}$ , nos tratamentos térmicos realizados no LNLS, apresentam picos mais intensos para a amostra preparada em argônio, que possui 63 % de carbono, Tabela 4.1.

As fases identificadas e o tamanho médio dos cristalitos em cada temperatura, estimados pela equação de Scherrer [80] através dos difratogramas de raios-X adquiridos pelo Método-I (Tabela 4.4) revelam que é possível ter razoável domínio sobre a natureza e tamanho das fases com tratamentos térmicos controlados.

#### 4.2.2 Experimentos de DRX-S: Método-II

Os difratogramas de raios-X com luz síncrotron adquiridos pelo Método-II permitem um acompanhamento cinético das transformações por redução em função do tempo e revelam algumas interessantes características. Nesse método a amostra foi aquecida a 20 °C/min até 400 °C, a partir de então as reações foram monitoradas através dos difratogramas, não havendo um intervalo periódico entre uma medida e a seguinte. Na mesma temperatura foram realizadas várias medidas, por isso são apresentados à direita da figura o tempo acumulado de tratamento térmico quando aquele difratograma estava sendo registrado.

Enquanto para a amostra preparada em atmosfera ambiente (Figura 4.10a) a formação do  $\alpha\text{-Fe}$  ocorre somente na temperatura de 600 °C e a partir de 175min, a amostra

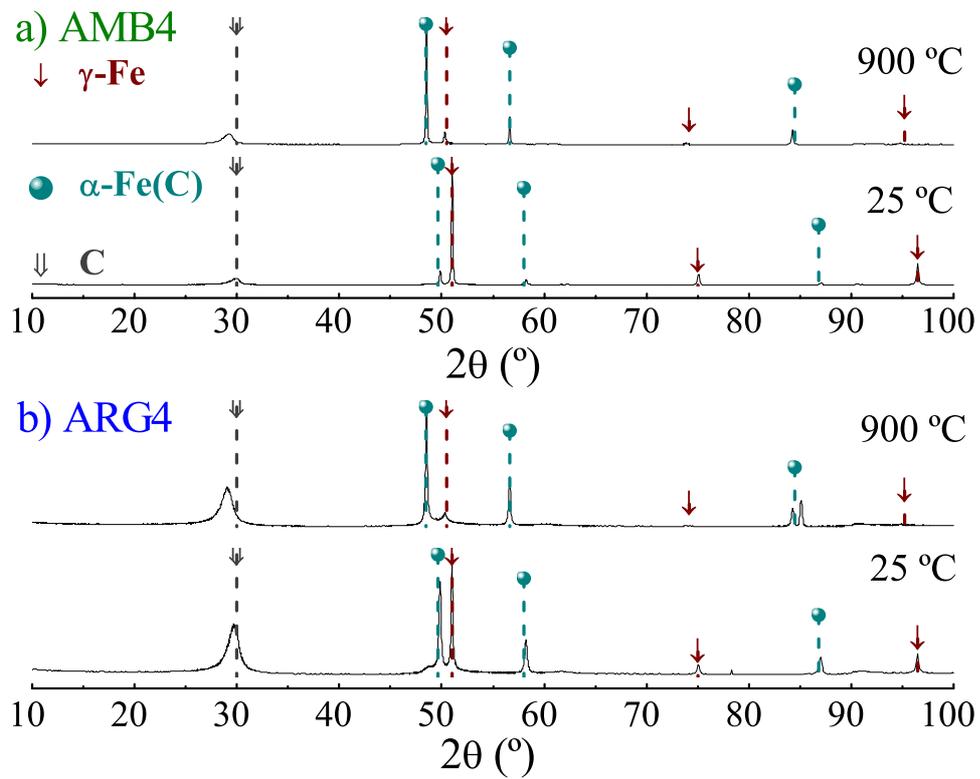


Figura 4.9: Difratoogramas de raios-X síncrotron das amostras AMB4-900 e ARG4-900 registrados à temperatura de 900 e 25 °C das amostras: a) AMB4 e b) ARG4.

Tabela 4.4: Valores do parâmetro  $t$  (tamanho médio de cristalito) estimado a partir da DRX síncrotron: Método I

Temperatura (°C)	Fase	AMB4	ARG4
		$t$ (nm)	$t$ (nm)
25	$\alpha$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	4,4(5)	—
	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	nd	4,4(1)
100	$\alpha$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	4,8(1)	—
	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	nd	5,4 (1)
200	$\alpha$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	4,7(1)	—
	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	nd	5,5(1)
400	$\alpha$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	20(1)	—
	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	nd	10,1(4)
	$\alpha$ -Fe	—	62(9)
600	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	—	37(3)
	$\alpha$ -Fe	64(2)	62(9)
900	$\alpha$ -Fe	51(2)	37(6)
	$\gamma$ -Fe(C)	75,9(5)	52,7(7)
	C	9(1)	7,4(1)

nd – não determinado

preparada em atmosfera de argônio (Figura 4.10b) exibe o aparecimento do pico mais intenso associado ao  $\alpha$ -Fe ( $\approx 50,7^\circ$ ) à temperatura de 400 °C e a partir de 35min de aquecimento.

No início dessa seção foi anunciada uma fase intermediária durante o processo de transformação por redução. Essa fase é a wustita (FeO) (JCPDS-060615), assinalada nas posições angulares  $2\theta \approx 40,8$  e  $47,5^\circ$  pelo símbolo **W**, é formada entre o desaparecimento da fase Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> e a completa formação do  $\alpha$ -Fe. O aparecimento do FeO entre as temperaturas de 500 e 600 °C é parte integrante das três etapas de redução do  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>,  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>  $\longrightarrow$  Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>  $\longrightarrow$  FeO  $\longrightarrow$   $\alpha$ -Fe [186]. Na maioria dos casos a redução do Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> ocorre acima da temperatura de 350 °C e de forma muito rápida, o que justifica a não observação do desenvolvimento da fase FeO na temperatura de 400 °C (Figura 4.7). Como o FeO é termodinamicamente instável acima da temperatura de 570 °C a reação ocorre apenas como intermediária no curso de transformação por redução do Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>. Então, parece justificável que não tenha sido registrado na DRX convencional e na DRX-S, pelo Método I, a fase FeO. Na temperatura de 600 °C. Jozwiak *et al.* [186] mostraram que as reações mais eficientes ocorrem quando a taxa de aquecimento é maior; possivelmente a formação do  $\alpha$ -Fe à temperatura de  $\approx 400$  °C, apenas nos difratogramas da amostra ARG4 registrado no Método II (DRX-S), pode ser devido à taxa de aquecimento nesse experimento ser de 20 °C/min, contra 5°C/min na DRX convencional.

### 4.2.3 Expansão térmica

A dilatação que a maioria dos materiais sofre por ação do calor é uma consequência do aumento de sua energia interna, que implica em uma maior amplitude das vibrações moleculares e, portanto, um maior distanciamento entre seus constituintes estruturais. Este aumento dimensional é característico de cada material e expresso por um fator que depende da temperatura, denominado coeficiente de expansão térmica. Esse coeficiente pode referir-se ao volume, à área, ou a uma só dimensão.

Quando a temperatura de um corpo sólido eleva-se de um valor T a um outro T +  $\Delta T$ , seu comprimento L sofre um aumento  $\Delta L$ . O coeficiente de dilatação médio entre as

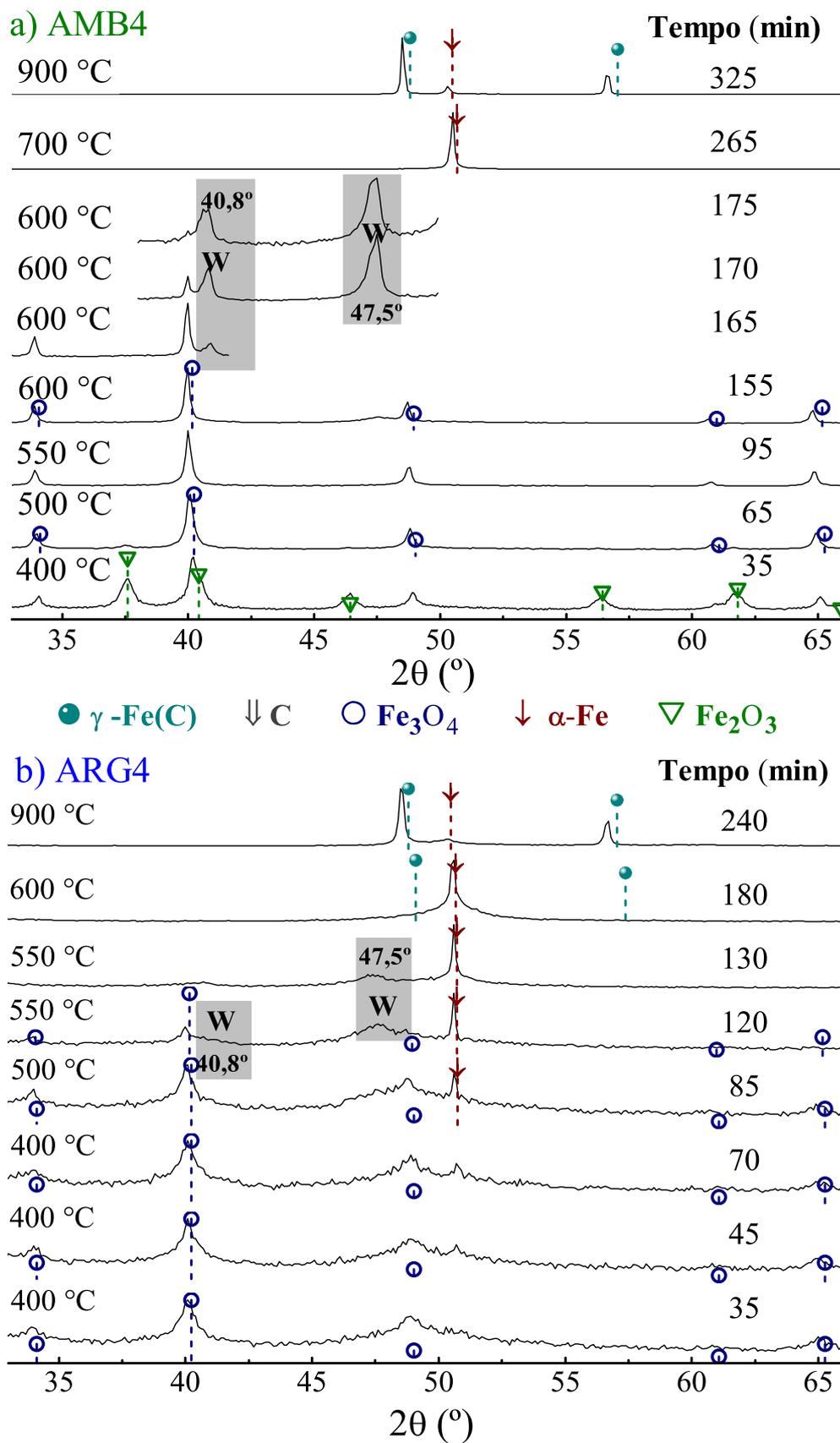


Figura 4.10: Difratogramas de raios-X síncrotron *in situ* durante os tratamentos térmicos das amostras a) AMB4 e b) ARG4 adquiridos pelo Método-II.

temperaturas T e  $\Delta T$  é dado pela relação:

$$\alpha = \frac{1}{L} \frac{\Delta L}{\Delta T} \quad (4.1)$$

e pode ser definido como o aumento sofrido pelo corpo por unidade de comprimento, ao elevar sua temperatura de um grau, e as unidades podem ser  $^{\circ}\text{C}^{-1}$  ou  $\text{K}^{-1}$ .

A expansão térmica das nanopartículas de óxidos de ferro foram observadas a partir da variação dos espaçamentos interplanares associados ao pico mais intenso de cada fase de óxidos de ferro identificado nos padrões de difração de raios-X. A redução do tamanho da partícula interfere nas propriedades físicas, neste caso o coeficiente de expansão térmica do  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  e do  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ,  $\alpha_{Hem}$  e  $\alpha_{Mag}$ , respectivamente.

Na Figura 4.11a são mostrados o ajuste e o comportamento esperado para o coeficiente de expansão térmica em função da temperatura da fase  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ . O valor do  $\alpha_{Hem} = 13,1 \times 10^{-6} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$  encontrado é maior que o valor esperado para a fase *bulk*  $\alpha_{Hem} = 9,0 \times 10^{-6} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$ .

Comportamento parecido foi encontrado para a fase  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , 4.11b, cujo valor de  $\alpha_{Mag} = 21,1 \times 10^{-6} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$  encontrado também é superior ao valor esperado para o  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  *bulk*,  $\alpha_{Mag} = 6,1 \times 10^{-6} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$  [205].

Este comportamento está de acordo com muitos materiais nanoestruturados, como consequência da elevada relação superfície/volume das nanopartículas, implicando em uma grande fração de átomos na superfície dessas nanopartículas [205, 206].

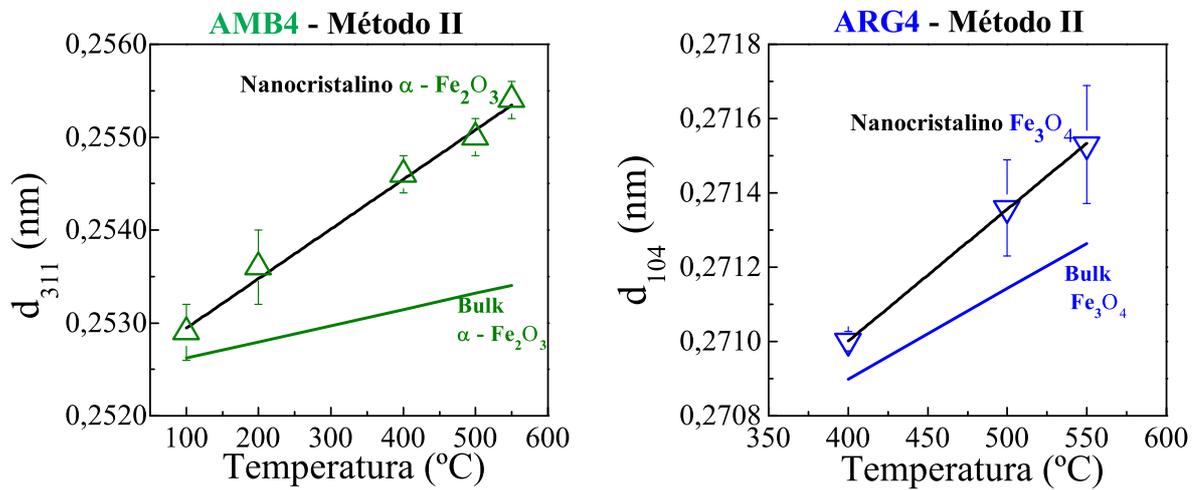


Figura 4.11: Distância interplanar ( $d_{hkl}$ ) do  $\alpha$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$  e do  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  em variadas temperaturas. As curvas verde e azul mostram o comportamento esperado para a expansão térmica *bulk* enquanto os triângulos,  $\triangle$  e  $\nabla$ , indicam as distâncias interplanares experimentais das nanopartículas das fases  $\alpha$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$  e  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , respectivamente, para cada temperatura. As curvas pretas são os ajustes lineares dos pontos experimentais.

## Capítulo 5

### Conclusão

Os resultados adquiridos a partir das técnicas de caracterização empregadas mostram que os dois procedimentos de síntese, que são simples e de baixo custo, alcançaram com sucesso a preparação de nanopartículas magnéticas inseridas em materiais carbonosos porosos por meio da decomposição do  $\text{Fe}(\text{CO})_5$ .

A DRX associada à análise elementar e à termogravimetria possibilitaram a determinação dos teores de Fe depositados nas amostras de CA, os quais atingiram valores variando aproximadamente de 15 a 32%, dependendo da atmosfera de síntese e da quantidade de  $\text{Fe}(\text{CO})_5$  utilizada. Apesar desse apreciável conteúdo de Fe, os difratogramas de raios-X das amostras como preparadas não indicaram a presença de fases cristalinas com ordem de longo alcance. Tais difratogramas, especialmente aqueles registrados com radiação síncrotron, evidenciaram a existência de nanocristais de óxidos de ferro ( $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  e  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  nas amostras preparadas sob atmosfera ambiente e  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  nas amostras preparadas sob atmosfera de argônio) com tamanho médio na faixa 4-6 nm.

Os espectros Mössbauer das amostras como preparadas, constituídos por dubletos bem definidos à temperatura ambiente, apontam claras evidências de que as nanopartículas formadas na matriz carbonosa (ou pelo menos uma expressiva parte dessas partículas) apresentam características superparamagnéticas nessa temperatura. As medidas de espectroscopia Mössbauer à temperatura de  $\approx 20$  K possibilitaram identificar, nas amostras preparadas em atmosfera ambiente, a formação dos óxidos  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  e  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , e uma

fase minoritária desconhecida, possivelmente envolvendo ligações entre átomos de ferro e grupos carbonila. Esses resultados são corroborados pela espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios-X. Por outro lado as amostras preparadas em atmosfera de argônio revelaram, nos espectros Mössbauer registrados em baixas temperaturas, a presença apenas do óxido  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  como fase predominante, junto a uma fração de  $\alpha\text{-Fe}$  e  $\text{Fe}_3\text{C}$

As imagens de MEV e as análises de EDX mostraram que as nanopartículas de óxidos de ferro estão homogeneamente dispersas na matriz do carvão ativado. Nessas imagens não foram observadas grandes diferenças no aspecto do carvão ativado antes e após a síntese, o que indica que o processo não é agressivo à textura dos poros do carvão ativado. Essa conclusão é sustentada pelos ainda elevados valores de ASE ( $800 \text{ m}^2/\text{g}$ ) e volume total de poros ( $0,7 \text{ cm}^3/\text{g}$ ) medidos nas amostras após a síntese, mesmo com as elevadas quantidades de ferro presentes no carvão ativado. As curvas de distribuição de tamanho de poros mostraram que a ocupação dos poros ocorreu de forma gradual com o aumento do teor de ferro, preservando assim todas as classes de poros presentes no CA puro.

As medidas de propriedades magnéticas (magnetização sob campo DC e suscetibilidade magnética AC) em função da temperatura evidenciaram algumas características típicas de sistemas superparamagnéticos, como ocorrência de temperatura de bloqueio nas curvas de magnetização ZFC, divergência entre as curvas ZFC e FC em temperaturas acima de  $T_B$  e dependência de  $T_B$  com a frequência do campo magnético AC nas medidas de suscetibilidade magnética. Foi encontrada uma temperatura de bloqueio consideravelmente maior para as nanopartículas em uma amostra típica preparada em atmosfera de argônio em comparação com uma amostra preparada com a mesma concentração de  $\text{Fe}(\text{CO})_5$  em atmosfera ambiente. Além disso, os valores de magnetização registrados para os mesmos valores de campo aplicado e de temperatura foram significativamente maiores para a amostra preparada em atmosfera de argônio, o que foi associado à predominância de magnetita nessa amostra, em contraste com as amostras preparadas em atmosfera ambiente (contendo grandes quantidades de  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ).

Esses resultados indicam a possibilidade do controle sobre a fase de óxido de ferro a ser formada no carvão ativado. Ou seja, com uma manipulação do procedimento experimental de síntese (uso de atmosfera oxidante ou inerte, variação das proporções relativas de

reagentes, etc.) é possível formar um material contendo  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ou Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> ou misturas de ambas as fases, na forma de nanopartículas dispersas na matriz porosa. Em princípio é possível ainda, com uma otimização apropriada do procedimento de síntese, combinar percentuais predeterminados entre as duas fases para uma específica característica. A presença de  $\alpha$ -Fe e Fe<sub>3</sub>C nas amostras preparadas em atmosfera de argônio, ainda que em quantidade pequena, indicam também um caminho promissor que pode ser usado para a produção de nanopartículas dessas espécies, envolvendo, por exemplo, o uso de outras matrizes de materiais carbonosos porosos contendo menor quantidade de grupos oxigenados do que o carvão ativado utilizado neste trabalho. Os tratamentos térmicos, conduzidos no LMC e/ou LNLS, se mostraram-se também eficazes para o controle sobre características das nanopartículas presentes nos materiais carbonosos. É importante realçar que os tratamentos térmicos no LMC foram bem distintos daqueles realizados no LNLS, inclusive quanto aos objetivos. Mesmo assim, os resultados desses experimentos apresentaram de forma consistente a seqüência de modificações estruturais e transformações químicas sofridas pelos óxidos nanocristalinos. Os tratamentos térmicos podem assim ser utilizados para controlar o tamanho médio de cristalito e a composição química das fases formadas, por meio do controle da taxa de aquecimento, da temperatura e do tempo de tratamento térmico empregados.

O material após a total redução dos óxidos de ferro, acima de 700 °C, não é o mesmo. Por exemplo, a área superficial específica foi consideravelmente reduzida, e foram observados indícios de ordenamento estrutural (ainda que restrito) da matriz carbonosa. Mas como mostrado, esse novo material apresentou como constituinte principal o ferro metálico, com picos de difração de Bragg bem definidos e com tamanho médio de cristalito atingindo a faixa de 50-75 nm, dependendo das condições de tratamento. Além disso, o tratamento térmico em elevadas temperaturas e por longos tempos permitiu a estabilização da fase austenítica de ferro, provavelmente contendo carbono, à temperatura ambiente,  $\gamma$ -Fe(C).

Apesar dos resultados obtidos satisfazerem plenamente as expectativas iniciais, muito ainda deve ser pesquisado para a melhoria do processo de síntese e para a compreensão mais aprofundada sobre o processo de formação das nanopartículas magnéticas e suas características físicas e químicas. Dentre as ações a serem seguidas em etapas futuras de

prosseguimentos deste trabalho, podemos citar:

- Promover um tratamento de degasagem do carvão ativado antes da síntese. Assim, possivelmente uma classe mais estreita de poros ficaria disponível para a formação de partículas ainda menores. Além disso, esse processo pode levar à redução no teor de oxigênio e à remoção de grupos funcionais superficiais presentes na matriz do carvão ativado, o que certamente influencia na formação das nanopartículas contendo.
- Utilizar os mesmos métodos de síntese com outras matrizes de materiais carbonosos, como por exemplo, grafite, negro de fumo, carvões sintéticos, materiais carbonosos mesoporosos (com distribuição de poros bem definida), etc. Estudos assim poderão ajudar a compreender, por exemplo, qual foi a origem do aumento do teor de oxigênio nas amostras preparadas em argônio descritas no presente trabalho. Se forem utilizados precursores com reduzido teor de oxigênio em atmosfera inerte, por exemplo, é de se esperar que sejam formadas partículas também com reduzido teor de oxigênio, favorecendo possivelmente a formação de ferro metálico e/ou carbetos. Por outro lado, a possível decomposição do CO proveniente do  $\text{Fe}(\text{CO})_5$  também pode levar à incorporação de oxigênio às nanopartículas, acrescentando um aspecto importante a ser investigado na continuação dessa pesquisa.
- Utilizar outros precursores de ferro (como por exemplo o  $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$ , que é sólido à temperatura ambiente) e mesmo de outros metais (como níquel e cobalto), levando à produção de novos tipos de nanopartículas magnéticas, cujas características necessitarão ser investigadas em detalhe, assim como as condições de síntese apropriadas para a produção de materiais com características específicas.

## Referências

- [1] Ramsden, Jeremy J. **Applied nanotechnology**. Oxford: Elsevier, 2009.
- [2] Guo, A.; Li, D; Zhang, L.; Li, J; Wang, E. Monodisperse mesoporous superparamagnetic single-crystal magnetite nanoparticles for drug delivery. **Biomaterials**, v. 30, p. 1881 - 1889, 2009.
- [3] Davis, M. E. Ordered porous materials for emerging applications. **Nature**, v. 417, p. 813 - 818, 2002.
- [4] Steyn, W. J. Potential Applications of Nanotechnology in Pavement Engineering. **J. Transp. Eng.**, v. 135, p. 592 - 600, 2009.
- [5] Galembeck, F; dos Santos, A. C. M; Schumacher, H. C; Rippel, M. M; Rosseto, R. Chemical industry: Recent developments, problems and opportunities. **Quimica Nova**, v. 30, p. 1413 - 1419, 2007.
- [6] Rippel, M.M; Braganca, F. D. Natural rubber and nanocomposites with clay. **Quimica Nova**, v. 32, p. 818 - 826, 2009.
- [7] Drbohlavova, J.; Hrdy, R.; Adam, V.; Kizek, R.; Schneeweiss, O.; Hubalek, J. Preparation and properties of various magnetic nanoparticles. **Sensors**, v. 9, p. 2352 - 2362, 2009.
- [8] Sun, X. C.; Nava, N. Microstructure and magnetic properties of Fe(C) and Fe(O) nanoparticles. **Nano Lett.**, v. 2, p. 765 - 769, 2002.
- [9] Diandra, L.; Leslie-Pelecky.; Rieke, R. D. Magnetic properties of nanostructured materials. **Chem. Mater.**, v. 8, p. 1770 - 1783, 1996.
- [10] Booker N. A.; Keir, D; Priestley A.; Rithchie, C. D.; Sudarmana, D. L.; Woods, M. A. Sewage clarification with magnetite particles. **Water Sci. Technol.**, v. 23, p. 1703 - 1712, 1991.
- [11] Sing, K. S. Technology profile. **Ground Water Monitor**, v. 21, p. 60 - 76, 1994.
- [12] Safarik, I.; Safarikova, M.; Buricova, V. Sorption of water soluble organic dyes on magnetic poly(oxy-2,6-dimethyl-1,4-phenylene). **Collect Czech. Chem. Commun.**, v. 60, p. 1448 - 1456, 1995.

- [13] Orbell, J. D.; Godhino, L.; Bigger, S. W.; Nguyen, T.M.; Ngeh, L. N. Oil spill remediation using magnetic particles. **J Chem. Educ.**, v. 74, p. 1446 - 1448, 1997.
- [14] Pignon H.; Brasquet, C.; La Cloirec P. Coupling ultrafiltration and adsorption onto activated carbon cloth: application to the treatment of highly coloured wastewaters. **Water Sci. Technol.**, v. 42, p. 355 - 362, 2000.
- [15] Lua, A. C.; Guo, J. Adsorption of sulfur dioxide on activated carbon from oil-palm waste. **J Environ Eng ASCE**, v. 127, p. 889 - 894, 2001.
- [16] Haimour, N. M; Emeish, S. Utilization of date stones for production of activated carbon using phosphoric acid. **Waste Management**, v. 26, p. 651 - 660, 2006.
- [17] Culp, G. L.; Culp, R. L. **New concepts in water purification**. New York: Reinhold, 1974.
- [18] Matson, P.; Mark, H. B.; **Activated carbon: surface chemistry and adsorption from solution**. New York: Dekker, 1971.
- [19] Ruthven, D. M. **Principles of adsorption and adsorption processes**. New York: Wiley, 1984.
- [20] Martin-Gullon, I.; Font, R. Dynamic pesticide removal with activated carbon fibers. **Water Res.**, v. 35, p. 516 - 520, 2001.
- [21] Baup, S.; Jaffre, C.; Wolbert, D. Adsorption of pesticides onto granular activated carbon: determination of surface diffusivities using simple batch experiments. **Adsorption**, v. 6, p. 219 - 228, 2000.
- [22] Daifullah, A. A. M.; Girgis, B. S. Removal of some substituted phenols by activated carbon obtained from agricultural waste. **Water Res.**, v. 32, p. 1169 - 1677, 1998.
- [23] Shim, J. W.; Park, S. J.; Ryu, S. K. Effect of modification with HNO<sub>3</sub> and NaOH on metals adsorption by pitch-based activated carbon fiber. **Carbon**, v. 39, p. 1635 - 1642, 2001.
- [24] Fenton, H. J. H.; Oxidation of tartaric acid in presence of iron. **J. Chem. Soc.**, v. 65, p. 899 - 910, 1894.
- [25] Willard, M. A.; Kurihara, L. K.; Carpenter, E. E; Calvin, S.; Harris, V. G. Chemically prepared magnetic nanoparticles. **Inter. Mater. Reviews**, v. 49, p. 125 - 170 , 2004.
- [26] Siegel, R. W. In: Nastasi, M. et. al. (editors). **Mechanical properties and deformation behavior of materials having ultra-fine microstructures**. Netherlands: Kluwer Academic Publishers.
- [27] Andres, R. P.; Averback, R. S.; Brown, W. L.; Brus, L. E.; Goddard III, W. A.; Kaldor, A.; Louie, S. G.; Moskovits, M.; Paercy, P. S.; Riley, S. J.; Siegel, R. W.; Spaepen F.; Wang, Y. Mechanical properties and deformation behavior of materials having ultra-fine microstructures. **J. Mater. Res.**, v. 4, p. 704, 1989.

- [28] Hyeon, T. Chemical synthesis of magnetic nanoparticles. **Chem. Commun.**, v. 8, p. 927 - 934, 2003.
- [29] Bunker, C. E.; Novak, K. C.; Guliants, E. A.; Harruff, B. A.; Meziari, M. J.; Lin, Yi.; Sun, Ya-Ping. Formation of protein-metal oxide nanostructures by the sonochemical method: observation of nanofibers and nanoneedles. **Langmuir**, v. 23, p. 10342-10347, 2007.
- [30] Suslick, K. S.; Fang, M.; Hyeon, T. Applications of ultrasound to materials chemistry. **MRS Bull.**, v. 4, p. 29 - 34, 1995.
- [31] Shafi, K. V. P. M.; Gedanken, A. R. B.; Goldfarb, R. B.; Felner, I. Sonochemical preparation of nanosized amorphous Fe-Ni alloys. **J. Appl. Phys.**, v. 81, p. 6901 - 6905, 1997.
- [32] Ramesh, S.; Cohen, Y.; Aurbach, D.; Gedanken, A.; Atomic force microscopy investigation of the surface topography and adhesion of nickel nanoparticles to submicrospherical silica. **Chem. Phys. Lett.**, v. 287, p. 461 - 467, 1998.
- [33] Kolytyn, Y.; Katabi, G.; Cao, X.; Prozorov, R.; Gedanken, A. Sonochemical preparation of amorphous nickel. **J. Non-Cryst. Solids**, v. 201, p. 159 - 162, 1996.
- [34] Suslick, K. S.; Fang, M.; Hyeon, T. Sonochemical synthesis of iron colloids. **J. Am. Chem. Soc.**, v. 118, p. 11960 - 11961, 1996.
- [35] Suslick, K. S.; Choe, S. B.; Cichowlas, A. A.; Grinstaff, M. W. Sonochemical synthesis of amorphous iron. **Nature**, v. 353, p. 414 - 416, 1991.
- [36] Suslick, K. S.; Hyeon, T.; Fang, M.; Cichowlas, A. A. Sonochemical synthesis of nanostructured catalysts. **Mater. Sci. Eng. A**, v. A204, p. 186 - 192, 1995.
- [37] Sun, L.; Searson P. C.; Chien, C. L. **Phys. Rev. B: Condens. Matter.**, v. 61, p. 6463 - 6466, 2000.
- [38] Oliveira, L. C. A.; Rios, R. V. R. A.; Fabris, J. D.; Garg, V.; Sapag, K.; Lago, R. M. Activated carbon/ iron oxide magnetic composites for the adsorption of contaminants in water. **Carbon**, v. 40, p. 21775 - 2183, 2002.
- [39] Dyakonov, A. J.; McCormick B. J.; KaholP. K.; Hamdeh H. H. Magnetic materials based on iron dispersed in graphitic matrices II. High temperatures and mesophase pitch. **J. Magn. Magn. Mater.**, v.127 , p. 115 - 122, 1997.
- [40] Rozman, M.; Drogenik, M. **J. Am. Ceram. Soc.**, v. 78, p. 2449 - 3455, 1995.
- [41] Teja, A. S; Koh, P. Y. Synthesis, properties, and applications of magnetic iron oxide nanoparticles. **Prog. Cryst. Growth Charact. Mater.**, v. 55, p. 22 - 45, 2009.
- [42] Linderoth, S.; Balcells, L.; Labarta A.; Tejada, J.; Hendriksen, P. V.; Sethi, S. A. Magnetization and Mössbauer studies of ultrafine Fe-C particles. **J. Magn. Magn. Mater.**, v.124, p. 269 - 276, 1993.

- [43] Hyeon T.; Seong S. L.; Park J.; Chung Y.; Hyon Bin Na. Synthesis of highly crystalline and monodisperse maghemite nanocrystallites without a size-selection process. **J. Am. Chem. Soc.**, v. 123, p. 12798 - 12801, 2001.
- [44] Kernizan, C. F.; Klabunde, K. J.; Sorensen, C. M.; Hadjipanayis, G. C. Magnetic properties of nanometer-scale iron particles generated by iron atom clustering in cold pentane. **Chem. Mater.**, v. 2, p. 70, 1990.
- [45] Glavee, G. N.; Kernizan, C. F.; Klabunde, K. J.; Sorensen, C. M.; Hadjipanayis, G. C. Clusters of immiscible metals. iron-lithium nanoscale bimetallic particle synthesis and behavior under thermal and oxidative treatments. **Chem. Mater.**, v. 3, p. 967 - 976, 1991.
- [46] Glavee, G. N.; Eason, K.; Klabunde, K. J.; Sorensen, C. M.; Hadjipanayis, G. C. Clusters of immiscible metals. 2. Magnetic properties of iron-lithium bimetallic particles. **Chem. Mater.**, v. 4, p. 1360 - 1363, 1992.
- [47] Karlsson, M. N. A.; Deppert, K.; Wacaser, B. A.; Karlsson, I. S.; Malm J. O. Size-controlled nanoparticles by thermal cracking of iron pentacarbonyl. **Appl. Phys. A**, v. 80, p. 1579-1583, 2005.
- [48] Bokhonov, B.; Korchagin M. The formation of graphite encapsulated metal nanoparticles during mechanical activation and annealing of soot with iron and nickel. **J. Alloys Compd.**, v. 333, p. 308-320, 2002.
- [49] Yu, F.; Wang, J. N.; Sheng, Z. M.; Su, L. F. Synthesis of carbon-encapsulated magnetic nanoparticles by spray pyrolysis of iron carbonyl and ethanol. **Carbon**, v. 43, p. 3002 - 3039, 2005.
- [50] Yahachi Saito. Nanoparticles and filled nanocapsules. **Carbon**, v.33 , p. 979 - 988, 1995.
- [51] Kouprine, A.; Gitzhofer, F.; Boulosa, M.; Veres T. Synthesis of ferromagnetic nanopowders from iron pentacarbonyl in capacitively coupled RF plasma. **Carbon**, v. 44 , p. 2593-2601, 2006.
- [52] Haggerty, J. S. In: J. I. Steinfeld (editors). **Laser-induced chemical Processes**. New York: Plenum Press, 1981.
- [53] Xiang-Xi Bi; Ganguly, B.; Huffman, G. P.; Huggins, F.E.; Endo, M.; Eklund, P. C. Nanocrystalline  $\alpha$ -Fe,  $\text{Fe}_3\text{C}$ , and  $\text{Fe}_7\text{C}_3$  produced by  $\text{CO}_2$ -laser pyrolysis. **J. Mater. Res.**, v. 8, p. 1666-1674, 1993.
- [54] Cornell, R. M.; Schwertmann, U. **The iron oxides: Structure, properties, reactions, occurrences and uses**. Weinheim: John Wiley, 2003.
- [55] Zboril, R.; Mashlan, M.; Petridis, D. Iron (III) oxides from thermal processes—synthesis, structural and magnetic properties, Mössbauer spectroscopy characterization, and applications. **Chem. Mater.**, v. 14, p. 969 - 982, 2002.
- [56] Machala L.; Zboril R.; Gedanken A. Amorphous iron(III) oxides — A review. **J. Phys. Chem. B**, v. 111, p. 4003-4018, 2007.

- [57] Cao, X.; Kolytyn, YU.; Prozorov, R.; Katabya, G.; Gedanken, A. Preparation of amorphous  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  powder with different particle sizes. **J. Mater. Chem.**, v. 7, p. 2447-2451, 1997.
- [58] Prozorov, R.; Yeshurum, Y.; Prozorov, T.; Gedanken, A. **Phys. Rev. B: Condens. Matter.**, v. 59, p. 6959, 1999.
- [59] Cheng, C.; Lin, C.; Chiang, R.; Lin, C.; Lyubutin, I. S.; Alkaev, E. A.; Lai, H. Synthesis of monodisperse magnetic iron oxide nanoparticles from submicrometer hematite powders. **Cryst. Growth Des.**, v. 8, p. 877 - 883, 2008.
- [60] Castilho, C. M. C.; Nascimento, V. B.; Soares, E. A.; Esperidião, A. S. C.; Mota, F. B.; Carvalho, V. E. Difração de elétrons de baixa energia (LEED) e a determinação da estrutura atômica de superfícies ordenadas. **Rev. Bra. Ens. Fís.**, v. 27, p. 527 - 543, 2005.
- [61] Zysler, R. D.; Fiorani, D; Testa, A. M. Investigation of magnetic properties of interacting  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  nanoparticles. **J. Mag. Mag. Mater.**, v. 224, p. 5 -11, 2001.
- [62] Morin, F. J. Magnetic susceptibility of  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  and  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  with added titanium. **Phys. Rev. B: Condens. Matter.**, v. 78, p. 819 - 820, 1950.
- [63] Besser, P. J.; Morrish, A. H.; Searle, C. W. Magnetocrystalline anisotropy of pure and doped hematite. **Phys. Rev. B: Cond. Matter.**, v. 153, p. 632 - 640, 1967.
- [64] Kandori, K.; Fukuoka, M.; Ishikawa, T. Effects of citrate ions on the formation of ferric oxide hydroxide particles. **J. Mater. Chem.**, v. 26, p. 3313 - 3319, 1991.
- [65] Schudel, M.; Behrens, S. H.; Holthoff, H.; Kretschmar, R.; Borkove, M. Absolute aggregation rate constants of hematite particles in aqueous suspensions: A comparison of two different surface morphologies. **J. Colloid Interface Sci.**, v. 196, p. 241 - 253, 1997.
- [66] Hanzlik, M.; Heummann, C.; Holtkamp-Rötzler, E.; Winklhofer, M.; Petersen, N.; Fleissner, G. Superparamagnetic magnetite in the upper-beak tissue of homing pigeon. **Biomaterials**, v. 13, p. 325 - 331, 2000.
- [67] Bragg, W. H. The structure of magnetite and the spinels. **Nature**, v. 95, p. 561, 561, 1915.
- [68] Hentschel, B. Stoichiometric FeO as metastable intermediate of the decomposition of Wüstite at 225 °C. **C. Z. Naturforsch.**, v. 25, p. 1996 - 1997, 1970.
- [69] Hegenberger, E.; Wu, N. L.; Phillips, J. Evidence of strong interaction between iron particles and an activated carbon support. **J. Phys. Chem.**, v. 91, p. 5067 - 5071, 1987.

- [70] Patrick, John W. **Porosity and applications**. New York: John Wiley & Sons, 1995.
- [71] Manocha, S. Porous carbon. **Sadhana**, v.28, p. 335 - 348, 2003,.
- [72] Rodriguez-Reinoso, F.; Linarez-Solano, A. **Chem. Phys. Carbon**, v.21. New York: Marcel Decker, 1989.
- [73] Martinez, J. M. M. **Adsorción física de gases y vapores por carbones**. Alicante: Univesidade de Alicante, 1988.
- [74] Jankowsda, H.; Swiatkowski, A.; Choma, J. **Active carbon**. New York: Ellis Horwwod Limited, 1991.
- [75] Fitzer, E.; Köchling K. H.; Boehm, H. P.; Marsh, H. Recommended terminology for the description of carbon as a solid. **Pure Appl. Chem.**, v. 67, p. 473-506, 1995.
- [76] Dubinin, M. M. **Chem. Phys. Carbon**, v.21. New York: Marcel Decker, 1966.
- [77] Israelachvili, J. **Intermolecular surface forces**. San Diego: Academic Press Limited, 1991.
- [78] Brunauer, S.; Emmett, P. H.; Teller, E. Adsorption of Gases in Multimolecular Layers. **J. Am. Chem. Soc.**, v. 60, p. 309 - 319, 1938.
- [79] Klug, H. P.; Alexander, L. E. **X-ray diffraction procedures — For polycrystalline ande amorphous materials**. New York: Jhon Wiley, 1974.
- [80] Cullity, B. D. **Elements of X-ray diffraction**. Massachusetts: Addison-Wesley, 1978.
- [81] Guimarães, A. P. **Introduction to magnetism and magnetic resonance in solids**. Rio de Janeiro: John Wiley , 1996.
- [82] Bozorth, R. M. **Materials for permanent magnets. In: Ferromagnetism**. New York: D. Van Nostrand Company Inc., 1951.
- [83] Ribeiro, G. A. P. As propriedades magnéticas da matéria: um primeiro contato. **Rev. Bra. Ens. Fís.**, v. 33, p. 299 - 305, 2000.
- [84] Cullity, B. D. **Introducion to magnetic materials**. Londn: Addson-Wesley, 1972.
- [85] Néel, L. Propriétés Magnétique des Ferrites; Ferrimagnétisme et Antiferromagnétisme. **Ann. Phys.**, v. 3, p. 137 - 198, 1948.
- [86] N. N. Greenwood; T. C. Gibb. **Mössbauer spectroscopy**. London: Chapman and Hall Ltda, 1971.
- [87] Campbell, S. J.; Gleiter, H. In: Long J.; Grandjean, F. (editors). **Mössbauer effect studies of nanostructured materials. In: Mössbauer spectroscopy applied to magnetism and materials science**. New York: Plenum Press, 1993.

- [88] Eldridge, J. I.; O'Gray; W. **Mössbauer Spectroscopy**. New York:John Wiley & Sons, 1994.
- [89] Rajendran, M.; Pullar, R. C; Bhattacharya, A. K.; Das, D.; Chintalapudi, S. N.; Majumbar, C. K. **J. Magn. Magn. Mat.**, v. 232, p. 71 - 83, 2001.
- [90] Jamborn, J. L.; Dutrizac, J. E. **Chem. Rev.**, v. 98, p. 2549 - 2585, 1999.
- [91] Karr, Jr. Clarence [ed.]. **Analytical methods for coal and coal products**. London: Academic Press, 1978.
- [92] Kündig, W.; Bömmel, H.; Constabaris, G; Lindquist R. H. Some properties of supported small  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> particles determined with the Mössbauer effect. **Phys. Rev. B: Condens. Matter.**, v. 142, p. 327-333, 1966.
- [93] Jiao, f.; Harrison, A.; Jumas, J. C.; Chadwick, A. V.; Kockelmann, W.; Bruce, P. G. Ordered mesoporous Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> with crystalline walls. **J. Am. Chem. Soc.**, v. 128, p. 5468 - 5474, 2006.
- [94] Zhang, L.; Papaefthymiou, G.C. ; Ying J. Y. Synthesis and properties os gamma-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanoclusters within mesoporous aluminosilicate Matrices. **J. Phys. Chem. B.**, v. 105, p. 7414-7423, 2001.
- [95] Woo, K.; Hong, J.; Choi, S.; Le, H.; Ahn, J.; Kim, C. S.; Lee, S. W. Easy synthesis and magnetic properties of iron oxide nanoparticles. **Chem. Mater.**, v. 16, p. 2814 - 2818, 2004.
- [96] Casas, L.; Roig, A.; Molins, E.; Grenèche, J. M.; Asenjo, J.; Tejada, J. Iron oxide nanoparticles hosted in silica aerogels. **Appl. Phys. A**, v. 74, p. 591 - 597, 2002.
- [97] Zboril, R.; Machala, L.; Mashlan, M.; Sharma, V. Iron(III) Oxide Nanoparticles in the Thermally Induced Oxidative Decomposition of Prussian Blue, Fe<sub>4</sub>[Fe(CN)<sub>6</sub>]<sub>3</sub>. **Cryst. Growth Des.**, v. 4, p. 1317-1325, 2004.
- [98] Jäger, C.; Mutschke, H. Huisken, F.; Alexandrescu, R.; Morjan, I.; Dumitrache, F.; Barjega, R.; Soare, I.; David, B.; Schneeweiss, O. Iron-carbon nanoparticles prepared by CO<sub>2</sub> laser pyrolysis of toluene and iron pentacarbonyl. **Appl. Phys. A**, v. 85, p. 53 - 62, 2006.
- [99] Pérez-Cabero, M.; Taboada, J. B.; Guerrero-Ruiz, A.; Overweg, A. R.; Rodríguez-Ramos, I. The role of  $\alpha$ -Fe and cementite phases in the growing mechanism of carbon nanotubes: a <sup>57</sup>Fe Mössbauerspectroscopy study. **Phys. Chem. Chem. Phys.**, v. 8, p. 1230 - 1235, 2006.
- [100] Keune, W.; Halbauer, R.; Gonser, U.; Lauer, J.; Williamson D. L. Antiferromagnetism of fcc Fe thin films. **J. Appl. Phys.**, v. 48, p. 2976 - 2979, 1977.
- [101] David, B.; Pizúrová, N.; Schneeweiss, O.; Bezdicka, P.; Morjan, I.; Alexandrescu, R. Preparation of iron/graphite core-shell structured nanoparticles. **J. Alloys Compd.**, v. 378, p. 112 - 116, 2004.

- [102] Palchik, O.; Felner, I.; Kataby, G.; Gedanken, A. Amorphous iron oxide prepared by microwave heating. **J. Mater. Res.**, v. 15, p. 2176 - 2181, 2000.
- [103] Zboril, R.; Mashlan, M.; Barcova, K.; Vujtek, K. Thermally induced solid-state syntheses of  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanoparticles and their transformation to  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> via  $\epsilon$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. **Hyperfine Interact.**, v. 139, p. 597 - 606, 2002.
- [104] Khasanov, A.; Jian He; Gaillard, J.; Yang, K.; Rao, A. M.; Cameron, C. M.; Schmeltzer, J. M.; Stevens, J. G.; Nath, A. The role of  $\gamma$ -iron nanoparticulates in the growth of carbon nanotubes. **Appl. Phys. Lett.**, v. 93, p. 013103-1 - 013103-3, 2008.
- [105] Mulay, L. N.; Prasad, R. A. V.; Walker, P. L.; Yoon, K. J. Doped carbon black catalyst supports: II. Magnetic, Mössbauer, and catalytic studies of iron/carbon systems. **Carbon**, v. 23, p. 501 - 511, 1985.
- [106] Sajitha, E.P.; Prasad, V.; Subramanyam, S.V.; Eto, S.; Takai, K.; Enoki, T. Synthesis and characteristics of iron nanoparticles in a carbon matrix along with the catalytic graphitization of amorphous carbon. **Carbon**, v.42, p. 2815-2820, 2004.
- [107] Sano, N.; Akazawa, H.; Kikuchi, T.; Kanki, T. Separated synthesis of iron-included carbon nanocapsules and nanotubes by pyrolysis of ferrocene in pure hydrogen. **Carbon**, v. 41, p. 2159 - 2179, 2003.
- [108] Welham, N.J.; Berbenni, V.; Chapman, P.G. Effect of extended ball milling on graphite. **J. Alloys Compd.**, v. 349, p. 255-263, 2003.
- [109] Minchev, C.; Huwe, H.; Tsoncheva, T.; Paneva, D.; Dimitrov, M.; Mitov, I.; Fröba, M. Iron oxide modified mesoporous carbons: Physicochemical and catalytic study. **Micropor. Mesopor. Mater.**, v. 81, p. 333-341, 2005.
- [110] Bystrzejewski, M.; Huczko, A.; Lang, H.; Cudzilo, S.; Kicinski, W. Combustion synthesis route to carbon-encapsulated iron nanoparticles. **Diamond Relat. Mater.**, v. 16, p. 225 - 228, 2007.
- [111] Chen, X.; Song, H. Structural features and magnetic property of nano-sized transition metal dispersed carbons from naphthalene by pressure. **J. Mater. Sci.**, v. 42, p. 8738 - 8744, 2007.
- [112] J. Phillips; B. Clausen; J. A. Dumesic. Iron pentacarbonyl decomposition over Grafoil. Production of small metallic iron Particles. **J. Phys. Chem.**, v. 84, p. 1814 - 1822, 1980.
- [113] Lewis, K. E.; Golden, D. M.; Smith, G. P. Organometallic bond dissociation energies: laser pyrolysis of iron pentacarbonyl, chromium hexacarbonyl, molybdenum hexacarbonyl, and tungsten hexacarbonyl. **J. Am. Chem. Soc.**, v. 106, p. 3905 - 3912, 1984.
- [114] Huisken, F.; Kohn,; Alexandrescu, R.; Morjan, I. Mass spectrometric characterization of iron clusters produced by laser pyrolysis and photolysis of Fe(CO)<sub>5</sub> in a flow reactor. **Eur. Phys. J. D**, v. 9, p. 141 - 144, 1990.

- [115] Buhl, M. B.; Long, G. J. A comparison of the bonding in organoiron clusters. **Hyperfine Interact.**, v. 90, p. 477 - 483, 1994.
- [116] Venter, J. J.; Chen, A.; Vannice, M. A. The genesis of carbon-supported Fe-Mn and K-Fe-Mn catalysts from stoichiometric metal carbonyl clusters: I. Characterization by Diffuse Reflectance Infrared Fourier Transform Spectroscopy (DRIFTS). **J. Catal.**, v. 117, p. 170 - 187, 1989.
- [117] Chen, A. A.; Phillips, J.; Venter, J. J.; Vannice, M. A. The genesis of carbon-supported Fe-Mn and K-Fe-Mn catalysts from stoichiometric mixed-metal carbonyl clusters: II. Characterization by Mössbauer Spectroscopy and TEM/EDS. **J. Catal.**, v. 118, p. 443 - 458, 1989.
- [118] Venter, J. J.; Chen, A. A.; Phillips, J.; Vannice, M. A. The Genesis of carbon-supported Fe-Mn and K-Fe-Mn catalysts from stoichiometric metal carbonyl clusters III. Characterization by Chemisorption, Calorimetry, and Kinetic Analysis. **J. Catal.**, v. 119, p. 451 - 466, 1989.
- [119] Zhu, Y.; Zhang, L.; Schappacher, F. M; Pöttgen, R.; Shi, J.; Kaskel, S. Synthesis of magnetically separable porous carbon microspheres and their adsorption properties of phenol and nitrobenzene from aqueous solution. **J. Phys. Chem. C**, v. 112, p. 8623-8628, 2008.
- [120] Rudge, S. R.; Kurtz, T. L.; Vessely, C. R.; Catterall, L. G.; Williamson, D. L. Preparation, characterization, and performance of magnetic iron-carbon composite microparticles for chemotherapy. **Biomater.**, v. 21, p. 1411-1420, 2000.
- [121] Fuertes, A. B.; Tartaj, P. A Facile route for the preparation of superparamagnetic porous carbons. **Chem. Mater.**, v. 18, p. 1675 - 1679, 2006.
- [122] Sajitha, E. P.; Prasad, V.; Subramanyam, S. V.; Mishra, A. K.; Sarkar, S.; Bansal, C. Size-dependent magnetic properties of iron carbide nanoparticles embedded in a carbon matrix. **J. Phys.: Condens. Matter.**, v. 19, p. 046214-1 - 046214-13, 2007.
- [123] MacNab, T. K.; Fox, R. A.; Boyle, A. J. F. Some magnetic properties of magnetite ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) microcrystal. **J. Appl. Phys.**, v. 39, p. 5703 - 5711, 1968.
- [124] Frandsen, C.; Morup, S. Spin rotation in  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  nanoparticles by interparticle interactions. **Phys. Rev. Lett.**, v. 94, p. 027202-1 - 027202-4, 2005.
- [125] Frandsen, C.; Bahl, C. R. H.; Lebech, B.; Lefmann, K.; Kuhn, T.; Keller, L.; Andersen, N. H.; Zimmermann, M. V.; Johnson, E.; Klausen, S. N.; Mørup, S. Oriented attachment and exchange coupling of  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  nanoparticles. **Phys. Rev. B: Condens. Matter.**, v. 72, p. 214406-1 - 214406-7, 2005.
- [126] Bødker, F.; Hansen, M. F.; Koch, C. B.; Lefmann, K.; Mørup S. Magnetic properties of hematite nanoparticles. **Phys. Rev. B: Condens. Matter.**, v. 61, p. 6826 - 6838, 2000.

- [127] Hansen, M. F.; Koch, C. B.; Mørup, S. The magnetic dynamics of weakly and strongly interactions hematite nanoparticles. **Phys. Rev. B: Condens. Matter.**, v. 62, p. 1124 - 1135, 2000.
- [128] Jung, C. W.; Jacobs, P. Physical and chemical properties of superparamagnetic iron oxide mr contrast agents: ferumoxides, ferumoxtran, ferumoxsil. **Magn. Reson. Imaging**, v. 13, p. 661 - 674, 1995.
- [129] Häggström, L.; Kamali, S.; Ericsson, T.; Nordblad, P.; Ahniyaz, A.; Bergström, L. Mössbauer and magnetization studies of iron oxide nanocrystals. **Hyperfine Interact.**, v. 183, p. 49 - 53, 2008.
- [130] Kelly BT. **Physics of graphite**. London: Applied Science Publishers, 1981.
- [131] Taylor, R. Carbon blacks: production, properties and applications. In: Marsh, H.; Heintz, E. A.; Rodriguez-Reinoso, F. **Introduction to carbon technologies**. Spain: Universidad de Alicante, 1997.
- [132] Biscoe, J.; Warren, B. E. An x-ray study of carbon black. **J. Appl. Phys.**, v. 13, p. 364-371, 1942.
- [133] Warren, B. E. X-ray diffraction in random layer lattices. **Phys. Rev. B: Condens. Matter.**, v. 59, p. 693-698, 1941.
- [134] Franklin, R. E. The Structure of Graphitic Carbons. **Acta Cryst.**, v. 4, p. 253-261, 1951.
- [135] Donnet, J. B.; Bansal, R. C.; Wang, M. J. **Carbon black**. New York: Marcek Dekker, 1993.
- [136] Franklin, R. E. Crystallite growth in graphitizing and non-graphitizing carbons. **Proc. Roy. Soc.**, v. 209A, p. 196- 218, 1951.
- [137] Herrick, D. E.; Tierney, J. W.; Wender, I.; Huffman, G. P.; Huggins, F. E. Activity and characterization of coprocessing catalysts produced from an iron pentacarbonyl precursor. **Energy Fuels**, v. 4, p. 231 - 236, 1990.
- [138] Lima, I. V. Ecotoxicologia do ferro e seus compostos. **Série Cadernos de Referência Ambiental**, v. 4, p. 70 - 90, 2001.
- [139] Elschenbroich, C.; Salzer A. **Organometallics : A concise introduction**. Weinheim: Wilet-VCH, 1992.
- [140] Hofmeister, H.; Huisken, F.; Kohn, B., Alexandrescu, R.; Cojocaru, S.; Crunteanu A.; Morjan, I.; Diamandescu, L. Filamentary iron nanostructures from laser-induced pyrolysis of iron pentacarbonyl and ethylene mixtures. **Appl. Phys. A**, v. 72, p. 7-11, 2001.
- [141] Wonterghem, J. V.; Morup S.; Charles, S. W.; Wells, S.; Villadsen, J. Formation of a metallic glass by thermal decomposition  $\text{Fe}(\text{CO})_5$ . **Hyperfine Interact.**, v. 55 (4), p. 410-413, 1985.

- [142] Parrish, M. E.; Plunkett, S. E.; Harward, C. N. Iron pentacarbonyl detection limits in the cigarette smoke matrix using FT-IR spectroscopy. **Spectrochimica Acta Part A**, v. 62, p. 226 - 232, 2005.
- [143] Brand, R. A. **Normos Programs; Laboratorium für Angewendte Physik**. Universität Duisburg: s.n., 1992.
- [144] PCPDFWIN. **International Center For Diffraction Data**. Version 1.20: JCPDS-ICCD, 1996.
- [145] Gurvich, L. **J. Phys. Chem. Soc. Russ.**, v. 47, p. 805, 1915.
- [146] Quantachrome Corporation. **Quantasorb, manual de operações**,. P/N 05061, 10/2007.
- [147] Lowell, S.; Schields, J. E.; Thomas M. A.; Thommes, M. **Characterization of porous solids and powders: Surface area, pore size and density**. Dordrecht: Kluwer Academic Publishers, 2004.
- [148] Olivier, J. P.; Conklin, W. B.; Szombathely, M. In: Rodriguez-Reinoso, F.; Rouquerol, J.; Sing, K. S. W.; Unger, K. K. (editors.). **Characterization of Porous Solids III**. Amsterdam: Elsevier, 1994.
- [149] Ki-Chul Kim; Eung-Kwon Kim; Jae-Won Lee; Sung-Lyul Maeng; Young-Sung Kim. Synthesis and characterization of magnetite nanopowders. **C. Appl. Phys.**, v. 8, p.758 -760, 2008.
- [150] Leconte, Y.; Veintemillas-Verdaguer. S.; Morales, M. P.; Costo, R.; Rodríguez, I.; Bonville, P.; Bouchet-Fabre, B.; Herlin-Boime, N. Continuous production of water dispersible carbon-iron nanocomposites by laser pyrolysis: Application as MRI contrasts. **J. Colloid Interface Sci.**, v. 313, p. 511 - 518, 2007.
- [151] Papaefthymiou, G. C.; Redl, F. X.; Black, C. T.; Sandstrom, R. L.; Yin, M.; Murray, C. B.; O'Brien, S. P. Hybrid magnetic nanoparticles derived from wüstite disproportionation reactions at the nanoscale. **Hyperfine Interact.**, v. 165, p. 239-245, 2005.
- [152] Orolínová, Z.; Mockovciaková, A. Structural study of bentonite/iron oxide composites. **Mater. Chem. Phys.**, v. 114, p. 956 - 961, 2009.
- [153] Chen, A. A.; Vannice, M. A.; Phillips J. Effect of support pretreatments on carbon-supported Fe particles. **J. Phys. Chem.**, v. 91, p. 6257 -6269, 1987.
- [154] Boehm, H. P. Surface oxides on carbon and their analysis: a critical assessment. **Carbon**, v. 40, p. 145 - 149, 2002.
- [155] Figueiredo, J. L.; Pereira, M. F. R.; Freitas, M. M. A.; Orfão, J. J. M. Modification of the surface chemistry of activated carbons. **Carbon**, v. 37, p. 1379 - 1389, 1999.
- [156] Dong, X. L.; Zhang, Z. D.; Xiao, Q. F.; Zhao, X. G., Chuang, Y. C.; Jin, S. R.; Sun, W. M.; Li, Z. J.; Zheng, Z. X.; Yang, H. Characterization of ultrafine  $\gamma$ -Fe(C),  $\alpha$ -Fe(C) and Fe<sub>3</sub>C particles synthesized by arc-discharge in methane. **J. Mater. Sci.**, v. 33, p. 1915 - 1919, 1998.

- [157] Magalhães, F.; Pereira, M. C.; Fabris, J. D.; Bottrel, S. E. C.; Sansiviero, M. T. C.; Amaya, A.; Tancredi, N.; Lago, R. M. Novel highly reactive and regenerable carbon/iron composites prepared from tar and hematite for the reduction of Cr(VI) contaminant. **J. Hazard. Mater.**, v. 165, p. 1016 - 1022, 2009.
- [158] Alexandrescu, R.; Morjan, I.; Crunteanu, A.; Cojocaru, S.; Petcu, S.; Teodorescu, V.; Huisken, F.; Kohn, B.; Ehbrecht, M. Iron-oxide-based nanoparticles produced by pulsed infrared laser pyrolysis of Fe(CO)<sub>5</sub>. **Mater. Chem. Phys.**, v. 55, p. 115-121, 1998.
- [159] Broden, G.; Gafner, G.; Boncz, H. P. UPS and Leed-Augur study of adsorbates on Fe(110). **Appl. Phys.**, v. 13, p. 333 - 342, 1977.
- [160] Addoun, A.; Dentzer, J.; Ehrburger, P. Porosity of carbons obtained by chemical activation: effect of the nature of the alkaline carbonates. **Carbon**, v. 40, p. 1131-1150, 2002.
- [161] Capelle, A.; Vooy, F. **Activated carbon ... a fascinating material**. Amersfoort: Norit N. V., 1983.
- [162] Tronc, E.; Jolivet, J. P.; Livage, J. Mössbauer investigation of the  $\gamma \rightarrow \alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> transformation in small particles. **Hyperfine Interact.**, v. 54, p. 737 - 740, 1990.
- [163] Hermanek, M.; Zboril, R.; Mashlan, M.; Machala, L.; Schneeweiss, O. Thermal behaviour of iron(II) oxalate dihydrate in the atmosphere of its conversion gases. **J. Mater. Chem.**, v. 16, p. 1273 - 1280, 2006.
- [164] Murin, I. V.; Smirnov, V. M.; Voronkov, G. P.; Semenov, V. G.; Povarov, V. G.; Sinel'nikov, B. M. Structural-chemical transformations of  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> upon transport reduction. **Solid State Ionics**, v. 133, p. 203 - 210, 2000.
- [165] Trudel, S.; Jones, C. H. W.; Hill, R. H. Magnetic properties of nanocrystalline iron oxide/amorphous manganese oxide nanocomposite thin films prepared via photochemical metal-organic deposition. **J. Mater. Chem.**, v. 17, p. 2206 - 2218, 2007.
- [166] Pattek-Janczyk, A.; Grenier, J. C.; Miczko, B. Wustite phase transformations in iron catalysts for ammonia synthesis. **Solid State Ionics**, v. 117, p. 95 - 103, 1999.
- [167] Prados, C.; Crespo, P.; González, J. M.; Hernando, H.; Marco, J. F.; Gancedo, R.; Grobert, N.; Terrones, M.; Walton, R. M.; Kroto, H. W. Hysteresis shift in Fe-filled carbon nanotubes due to  $\gamma$ -Fe. **Phys. Rev. B: Condens. Matter.**, v. 65, p. 113405-1 - 11340-4, 2002.
- [168] Davida, B.; Schneeweiss, O.; Mashlan, M.; Santavá, E.; Morjan, I. Low-temperature magnetic properties of Fe<sub>3</sub>C/iron oxide nanocomposite. **J. Magn. Mater.**, v. 316, p. 422 - 425, 2007.

- [169] Dyakonov, J. A.; McCormick, B. J.; Kahol, P. K.; Hamdeh, H. H. Magnetic materials based on iron dispersed in graphitic matrices II. High temperatures and mesophase pitch. **J. Magn. Magn. Mater.**, v. 167, p. 115 - 122, 1997.
- [170] Howard, G. D.; Nussbaum, R. H. An amorphous magnetically ordered ultra-thin film of Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> on graphite: Mössbauerspectroscopy. **Surface Science**, v. 93, p. L105 - L110, 1980.
- [171] Phillips, J.; Dumesic, J. A. Iron pentacarbonyl decomposition over grafoil: II. Effect of sample outgassing on decomposition kinetics. **Applications of surface Science.**, v. 7, p. 215 - 230, 1981.
- [172] Babel, K.; Jurewicz, K. KOH activated lignin based nanostructured carbon exhibiting high hydrogen electrosorption. **Carbon**, v. 46, p. 1948 - 1956, 2008.
- [173] Braun, J. L.; Holtman, K. M.; Kadla, J. F. Lignin-based carbon fibers: Oxidative thermostabilization of kraft lignin. **Carbon**, v. 43, p. 385 - 394, 2005.
- [174] Salver-Disma, F.; Tarascon, J. M.; Clinard, C.; Rouzaud J. N. Transmission electron microscopy studies on carbon materials prepared by mechanical milling. **Carbon**, v. 37, p. 1941-1959, 1999.
- [175] Zhou, Jing-Hong; Sui, Zhi-Jun; Zhu, Jun; Li, Ping; Chen, De; Dai, Ying-Chun; Yuan, Wei-Kang. Characterization of surface oxygen complexes on carbon nanofibers by TPD, XPS and FT-IR. **Carbon**, v. 45, p. 785 - 796, 2007.
- [176] Muller, J. O.; Su, D. S.; Wild, U.; Schlogl, R. Bulk and surface structural investigations of diesel engine soot and carbon black. **Phys. Chem. Chem. Phys.**, v. 9, p. 4018 - 4025, 2007.
- [177] Dong, X. L.; Zhang, Z. D.; Kim, B. K. Carbon-coated Fe-Co(C) nanocapsules prepared by arc discharge in methane. **J. Appl. Phys.**, v. 86, p. 6701 - 6706, 1999.
- [178] Graat, P. C. J.; Somers, M. A. J. Simultaneous determination of composition and thickness of thin iron-oxide films from XPS Fe 2p spectra. **Appl. Surf. Sci.**, v. 36, p. 100 - 101, 1996.
- [179] Choudhury, T.; Saied, S. O.; Sullivan, J. J.; Abbot, A. M. Reduction of oxides of iron, cobalt, titanium and niobium by low-energy ion bombardment. **J. Phys. D:Appl. Phys.**, v. 22, p. 1185 - 1195, 1989.
- [180] Belin, T.; Epron, F. Characterization methods of carbon nanotubes: a review. **Mater. Sci. Eng. B**, v. 119, p. 105 - 118, 2005.
- [181] Yamashita, T.; Hayes, P. Analysis of XPS spectra of Fe<sup>2+</sup> and Fe<sup>3+</sup> ions in oxide materials. **Appl. Surf. Sci.**, v. 254, p. 2441 - 2449, 2008.
- [182] George Tsoumis. **Science and technology of wood: structure, properties, utilization**. New York: Chapman & Hall, 1991.

- [183] Azeggagh, M.; Kachkachi, H. Effect of dipolar interaction on the zero-field-cooled magnetization of a nanoparticle assembly. **Phys. Rev. B: Condens. Matter.**, v. 75, p. 174410 - 174419, 2007.
- [184] Papusoi Jr, C. The particles interaction effects in the field-cooled and zero-field-cooled magnetization. **J. Magn. Magn. Mater.**, v. 195, p. 708 - 732, 1999.
- [185] Larica, C.; Nunes, E.; Freitas, J. C. C. Low field magnetic studies of some  $Gd_{1-x}La_x$  alloys. **J Phys. Cond. Matt.**, v. 11, p. 821 - 831, 1999.
- [186] Jozwiak, W. K.; Kaczmarek, E.; Maniecki, T. P.; Ignaczak, W.; Maniukiewicz, W. Reduction behavior of iron oxides in hydrogen and carbon monoxide atmospheres. **Appl. Catal. A: General**, v. 326, p. 17-27, 2007.
- [187] Moura F. C. C.; Oliveira G. C.; Araujo M E.; Ardisson J. D.; Macedo W. A. A.; Lago R. M. Highly reactive species formed by interface reaction between  $Fe^0$ -iron oxides particles: An efficient electron transfer system for environmental applications. **Appl. Catal. A**, v. 307, p. 195-204, 2006.
- [188] Jin, Y.; Datye, A. K. Phase Transformations in iron Fischer-Tropsch catalysts during Temperature-Programmed Reduction. **J. Catal.**, v. 196, p. 8 - 17, 2000.
- [189] Wang, Y. G.; Korai, Y.; Mochida, I.; Nagayama, K.; Hatano, H.; Fukuda, . Modification of synthetic mesophase pitch with iron oxide,  $\alpha-Fe_2O_3$ . **Carbon**, v. 39, p. 1627 - 1634, 2001.
- [190] Wang, H.; Yang, Y.; Wua, B. S.; Xu, J.; Ding, M. Y.; Wang, H. L.; Fan, W. H.; Xiang, H. W.; Li, Y. W. Hydrogen reduction kinetics modeling of a precipitated iron Fischer-Tropsch catalyst. **J. Mol. Catal. A: Chemical**, v. 308, p. 96 - 107, 2009.
- [191] Sheer, L. **O que é aço**. São Paulo: E.P.U.-EDUSP, 1977.
- [192] David. B.; Pizúrová, N.; Schneeweiss, O.; Bezdicka, P.; Morjan, I.; Alexandrescu, R. Preparation of iron/graphite core-shell structured nanoparticles. **J. Alloys Compd.**, v. 378, p. 112 - 116, 2004.
- [193] Huo, Junping; Song, Huaihe; Chen, Xiaohong. Preparation of carbon-encapsulated iron nanoparticles by co-carbonization of aromatic heavy oil and ferrocene. **Carbon**, v. 42, p. 3177-3182, 2004.
- [194] Concheso, A.; Santamaría, R.; Menéndez, R.; Jiménez-Mateos, J. M.; Alcántara, R.; Lavela, P.; Tirado, J. L. Iron-carbon composites as electrode materials in lithium batteries. **Carbon**, v. 44, p. 1762-1772, 2006.
- [195] Inagaki, M.; Okada, Y.; Miura, H.; Konno, H. Preparation of carbon - coated transition metal particles from mixtures of metal oxide and polyvinylchloride. **Carbon**, v. 37, p. 329-334, 1999.
- [196] Ma, Y.; Hu, Z.; Huo, H.; Lu, Y.; Hu, Y.; Liu, Y.; Hu, J.; Chen, Y. A practical route to the production of carbon nanocages. **Carbon**, v. 43, p. 1667 - 1672, 2005.

- [197] Lu, Y.; Zhu, Z.; Liu, Z. Carbon-encapsulated Fe nanoparticles from detonation-induced pyrolysis of ferrocene. **Carbon**, v. 43, p. 369 - 374, 2005.
- [198] Enz, T.; Winterer, M.; Stahl, B.; Bhattacharya, B.; Miehe, G.; Foster, K.; Fasel, C.; Hahn, H. Structure and magnetic properties of iron nanoparticles stabilized in carbon. **J. Appl. Phys.**, v. 9, p. 1 - 8, 2006.
- [199] Zhang, H. The Mössbauerspectra of graphite-encapsulated iron and iron compound nanocrystals prepared in carbon arc method. **J. Phys. Chem. Solid**, v. 60, p. 1845 - 1847, 1999.
- [200] Haggerty, J. S.; Cannon, W. R.; in: Haggerty, J. S.; Steinfeld, J.I. (Editor.). **Laser-Induced Chemical Processes, Chapter 3**. New York: Plenum Press, 1981.
- [201] Joshi, S. S.; Patil, P. R.; Nimase, M. S.; Bakare, P. P. Role of ligands in the formation, phase stabilization, structural and magnetic properties of  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanoparticles. **J. Nanoparticle Research**, v. 8, p. 635 - 643, 2006.
- [202] Panda, R. N.; Gajbhiye, N. S.; Balaji, G. Magnetic properties of interacting single domain Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> particles. **J. Alloys Compd.**, v. 326, p. 50 - 53, 2001.
- [203] Song, H.; Chen, X.; Chen, X.; Zhang, S.; Li, H. Influence of ferrocene addition on the morphology and structure of carbon from petroleum residue. **Carbon**, v. 41, p. 3037 - 3046, 2003.
- [204] Herranz, T.; Rojas, S.; Pérez-Alonso, F. J.; Ojeda, M.; Terreros, P.; Fierro, J L. G. Genesis of iron carbides and their role in the synthesis of hydrocarbons from synthesis gas. **J. Catal.**, v. 243, p. 199 - 211,.
- [205] Fei, Y. Thermal expansion. **Am. Geoph. Union**, p. 29 - 44, 1995.
- [206] Freitas, J. C. C.; Nunes, E.; Passamani, E. C.; Larica, C.; Kellermann, G.; Craievich, A. F. Structure and melting of Pb nanocrystals produced by mechanical alloying of Fe/Pb powder mixtures. **Acta Materialia**, v. 54, p. 5095-5102, 2006.