

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE MARINGÁ

PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA

Daniel Araújo Silveira

ESTUDO DE NANOPLACAS DE Fe-Co PREPARADAS POR MOAGEM E LIOFILIZAÇÃO

Orientador: Prof. Dr. Andrea Paesano Júnior

Maringá, Dezembro/2011



UNIVERSIDADE ESTADUAL DE MARINGÁ

PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA

Daniel Araújo Silveira

ESTUDO DE NANOPLACAS DE Fe-Co PREPARADAS POR MOAGEM E LIOFILIZAÇÃO

Orientador: Prof. Dr. Andrea Paesano Júnior

Dissertação de Mestrado apresentada à Universidade Estadual de Maringá, para a obtenção do título de Mestre em Física.

Maringá, Dezembro/2011

Dados Internacionais de Catalogação-na-Publicação (CIP) (Biblioteca Central - UEM, Maringá – PR., Brasil)

3	
S587e	Silveira, Daniel Araújo Estudo de nanoplacas de Fe-Co preparadas por moagem e liofilização / Daniel Araújo Silveira Maringá, 2011. 71 f. : il. color.
	Orientador: Prof. Dr. Andrea Paesano Júnior. Dissertação (mestrado) - Universidade Estadual de Maringá, Programa de Pós-Graduação em Física, 2011.
	1. Nanoplacas. 2. Nanofolhas. 3. Moagem úmida de alta-energia. 4. Espectroscopia Mössbauer. I. Paesano Júnior, Andrea, orient. II. Universidade Estadual de Maringá. Programa de Pós-Graduação em Física. III. Título.
	CDD 22. ed. 530.413
L	masa-000296

Dedicatória

DEDICO ESTE TRABALHO À MARIA, POIS SEM SUA DEVOÇÃO EU NÃO TERIA CHEGADO ATÉ AQUI; AO MEU ESTIMADO FILHO LUCAS E À MINHA QUERIDA ESPOSA MARCELE, POR TODO APOIO E ABNEGAÇÃO, O MEU ETERNO AGRADECIMENTO.

Agradecimentos

Ao professor Andrea, pela orientação segura e por todo apoio que me foi dado nos momentos difíceis;

Ao Valdecir Biondo, por todo o suporte técnico oferecido, auxiliando-me do início ao fim desta da dissertação;

Ao Flávio Ivashita, Carla Fabiana e Graciele Berndt, pelo apoio na parte experimental;

Ao Paulo Willian C. Sarverzuk, pela sua dedicação e ajuda na conclusão deste trabalho;

Ao Antônio Oliveira de Souza, pelo companheirismo demonstrado nesta jornada;

A Leda Ávila Marquetotti e a Genivaldo Marquetotti, por todo apoio que me foi dado.

E a todo o pessoal do posto de saúde da UEM.

Resumo

Nanoplacas de Fe-Co foram preparadas por moagem úmida de alta-energia, a partir do pó de ferro elementar (i.e., α -Fe puro) ou de pós de ferro e cobalto, misturados em diferentes proporções (i.e., $Fe_{100-x}Co_x$, com x = 10 e 50). De forma a incorporar cobalto, o ferro moído isoladamente foi, imediatamente após a moagem, misturado em uma solução aguosa de acetato de cobalto e liofilizado. Ambos os grupos de amostras foram tratados termicamente em atmosfera de hidrogênio, por diferentes períodos de tempo (1 h e 12 h) e em diferentes temperaturas (300°C e 500°C). As amostras preparadas foram caracterizadas por microscopia eletrônica de varredura, difração de raios X e espectroscopia Mössbauer. As imagens de microscopia eletrônica revelaram que todas as amostras como-moídas resultaram com morfologia de folhas (ou chapas), de espessura nanométrica. Esta morfologia manteve-se com o tratamento térmico, seja para as amostras que foram previamente liofilizadas, seja para aquelas onde a liga foi preparada por mecanosíntese. Os difratogramas e espectros Mössbauer obtidos revelaram, ainda, que, na maioria dos casos, as amostras tratadas formaram soluções sólidas do tipo α-Fe(Co), sem a presença de fases secundárias ou contaminantes. Além disso, foi mostrado que para ambos os grupos de amostras a magnetização repousa no plano das nanoplacas.

Abstract

Fe-Co nanoplates were prepared by high-energy wet milling, starting from elemental iron powder (i.e., pure α -Fe) or from iron and cobalt powders, previously mixed at different concentrations (i.e., $Fe_{100-x}Co_x$, with x = 10 and 50). In order to incorporate cobalt, the milled pure iron was, immediately after the milling, added to an aqueous solution of cobalt acetate and lyophilized. Both groups of samples were further heat-treated under hydrogen atmosphere, for different periods of time (1 h e 12 h) and at different temperatures (300°C e 500°C). The samples prepared were characterized by scanning electronic microscopy, X-ray diffraction and Mössbauer spectroscopy. The electron microscopy images revealed that all as-milled samples resulted in plate-like (or foil) morphology, with nanometric thickness. This morphology remained after the heat treatment either for the samples previously lyophilized or for those mechanosynthesized. The diffractograms and Mössbauer spectra obtained also revealed that, for most of the cases, the annealed samples formed solid solutions of the α -Fe(Co) type, without the presence of contaminants or secondary phases. In addition, it was shown for both groups of samples that the magnetization lies in the nanoplates plane.

Sumário

1	Introdução	09
2	Revisão Bibliográfica	12
	2.1 Nanotecnologia – Considerações Gerais	12
	2.2 Aplicações da Nanotecnologia	14
	2.3 Moagem de Alta Energia	
	2.4 Nanochapas – Rotas para a Síntese	
3	Descrição Experimental	37
	3.1 Preparação das Amostras	
	3.2 Técnicas de Caracterização	42
4	Resultados e Discussão	45
	4.1 Caracterização dos Precursores	45
	4.2 Sistemas com Moagem Elementar do Ferro	45
	4.2.1 Amostra Como-moída	45
	4.2.2 Amostras Moídas e Liofilizadas	
	4.2.3 Amostras Moídas, Liofilizadas e Tratadas Termicamente	49
	4.3 Sistemas com Moagem do Fe-Co	52
	4.3.1 Amostras Como-moídas	52
	4.3.2 Amostras Moídas e Tratadas Termicamente	55
	4.4 Espectroscopia Mössbauer	61
	4.4.1 Amostras Liofilizadas e Tratadas Termicamente	61
	4.4.2 Amostras de Fe-Co Moídas e Tratadas Termicamente	62
5	o Conclusões	68
A	pêndice	69
0	Sistema Binário Fe-Co	69
F	Referências	

Capítulo 1- Introdução

A Nanociência é o estudo de materiais – e de suas propriedades – com dimensão nanométrica (i.e., 10^{-9} m = 1 nm). São dois os aspectos fundamentais a serem considerados no mundo nanométrico: (1) a redução significativa da escala de dimensão, que acaba refletindo diretamente no comportamento dos materiais, e (2) os efeitos quânticos, fenômenos que surgem nas dimensões atômicas e moleculares. De fato, no mundo nanométrico torna-se mais desafiador trabalhar sobre as questões de espaço e tempo, energia e matéria. Próximo da escala atômica vamos encontrar fenômenos que contrariam o bom senso: elétrons movimentando-se em torno do núcleo sem perder energia; partículas capazes de estar em vários pontos ao mesmo tempo e de atravessar "barreiras", sem ter energia suficiente para isso, etc. No mundo macroscópico, este último fenômeno, denominado tunelamento quântico, equivaleria a uma pessoa atravessar uma parede e aparecer incólume do outro lado. Em resumo: no mundo nanoestruturado, a Física clássica cede lugar para a mecânica quântica. Por isso, muito da lógica e das observações convencionais não se aplicam [1].

Em se tratando de estruturas em escala nano, é importante o conceito de dimensionalidade de estruturas. Inicialmente, deve-se conhecer a diferença entre a dimensionalidade de uma estrutura química ou física. Uma estrutura distribuída em três dimensões é conhecida como estrutura 3D e possui todas as dimensões em escala macroscópica. É muito conhecida em nosso dia-a-dia e constituem exemplos as estruturas metálicas de ferro, peças de ouro, prata, madeira, etc. Já uma estrutura bidimensional, ou estrutura 2D, tem duas dimensões em escala macroscópica e uma dimensão em escala nanoscópica (a estrutura do grafeno, por exemplo). Também podemos partir de uma estrutura tridimensional e alcançar uma

estrutura linear (1D), como aquelas conhecidas como nanotubos e nanofios. Neste caso, o comprimento é muito maior que a largura ou diâmetro, apresentando duas dimensões na escala nanoscópica. Finalmente, a estrutura mais interessante do ponto de vista da Nanociência é a estrutura denominada 0D, a qual pode ser resumida a alguns átomos e/ou moléculas. A estrutura 0D apresenta todas dimensões na escala nanométrica [2].

Independentemente da estrutura nano, este ramo da ciência, com suas aplicações (i.e., a Nanotecnologia), desenvolve-se num ritmo vertiginoso [3], frequentemente reunindo diferentes áreas de investigação (p.ex., física e medicina, química e engenharia, etc.). A interdisciplinaridade é, portanto, uma "marca registrada" desta frente da ciência moderna.

Alinhando-se com esse esforço, há anos o Grupo de Materiais Especiais do DFI/UEM vem desenvolvendo estudos sobre as propriedades estruturais e magnéticas de nanopartículas, produzidas por moagem de alta energia em moinho de bolas. Mais recentemente, passou-se a aplicar a chamada moagem "úmida", conduzida adicionando-se "lubrificantes" ao pó sob moagem [4]. A presença do lubrificante, também denominado de "agente controlador de processo", previne a (re)soldagem das partículas cominuídas. Esse método pode ser empregado, especificamente, na produção de nano estruturas bidimensionais, isto é, partículas de forma achatada, quando o pó é metálico.

De acordo com a literatura, estas estruturas são designadas de nanoplacas, nanochapas ou nanofolhas, dependendo do grau de regularidade das mesmas. Usualmente, nanoplacas são as estruturas 2D que apresentam uma perfeita estrutura laminar, enquanto que nanofolhas são as estruturas 2D mais distorcidas. Em qualquer dos casos, com esta geometria o material moído apresenta anisotropia de forma e grande razão de aspecto e, conseqüentemente, tem largo potencial de

aplicação como catalisador, como recobrimento e quanto a propriedades magnéticas.

Dentro desta linha, neste trabalho foram preparadas e caracterizadas nanofolhas de Fe-Co por moagem de alta energia em meio úmido, utilizando um agente controlador de processo. Para efeitos comparativos, duas rotas de preparação foram investigadas: (i) o processo de recobrimento com cobalto – por liofilização - de nanofolhas de ferro previamente preparadas por moagem; (ii) a moagem simultaneamente de ferro e cobalto, produzindo uma liga binária por mecanosíntese. Em ambos os casos, as amostras foram posteriormente tratadas termicamente em atmosfera de H₂. Ferro e cobalto foram escolhidos para este trabalho por constituírem um sistema binário de interesse do ponto de vista do magnetismo, i.e., formam uma solução sólida de alta magnetização de saturação.

Com a finalidade de dar subsídios ao leitor desta dissertação, uma breve revisão dos principais trabalhos reportados na literatura e relacionados com esta investigação é feita no capítulo 2. Abordam-se, resumidamente, aspectos sobre nanotecnologia e suas aplicações. Apresenta-se, ainda, uma série de métodos de obtenção de nanochapas, tanto por rotas químicas, como por moagem de alta energia, tal como reportado previamente na literatura.

A descrição das técnicas de preparação de amostras, as especificações nominais dos precursores adquiridos, assim como detalhes das caracterizações e dos equipamentos empregados neste trabalho, são apresentados no capítulo 3.

. Os resultados experimentais obtidos e a discussão relativa aos mesmos, estão dispostos no Capítulo 4.

Finalmente, as conclusões referentes à pesquisa sobre os sistemas aqui estudados estão postas no capítulo 5.

Capítulo 2 - Revisão Bibliográfica

2.1 Nanotecnologia – Considerações Gerais

A palavra "nanotecnologia" está associada com tecnologias que possibilitam a construção de materiais ou estruturas em uma escala extremamente reduzida para nossos sentidos: o nanômetro (nm), que é uma subunidade do metro, correspondendo à bilionésima parte do metro (i.e., 10⁻⁹). Um referencial comparativo dessa dimensão é tomar uma escala de 1000 km. Nela, o nanômetro corresponderia a 1 mm de extensão.

As primeiras idéias acerca do tema miniaturização foram apresentadas no final de 1959, por Richard Feynman (Fig. 2.1). No entanto, a criação e utilização da palavra "nanotecnologia" foi feita em 1974, por Norio Taniguchi, (também mostrado na Fig. 2.1) da Universidade de Tókio.

Um significativo desenvolvimento da nanociência ocorreu nos anos 80, com a invenção do microscópio de tunelamento e, posteriormente, o microscópio de força atômica. Estes equipamentos possibilitaram observar a estrutura composta em escala nanométrica e colaboraram efetivamente para o desenvolvimento, por exemplo, dos nanotubos de carbono e de nanocristais semicondutores. Nesses microscópios, uma ponta de dimensões ínfimas (construída a partir de poucos átomos) pode ser aproximada e "varrer" superfícies de modo a sentir imperfeições de até 0,1 Angström (Á), possibilitando virtualmente "ver" os átomos. Além disso, quando aplicados os valores apropriados de tensão nessas pontas, um único átomo pode ser arrancado de um ponto e depositado em outro. Trata-se, assim, de uma ferramenta que permite manipular e mover átomos e construir protótipos de nanoobjetos, como se os átomos fossem tijolos usados para a construção de uma casa.



Figura 2.1. Richard Feynman (esq.) e Norio Taniguchi (dir.).

Assim, a nanotecnologia se fundamenta no desenvolvimento de técnicas e de ferramentas adequadas para posicionar átomos e moléculas em locais previamente estabelecidos, de maneira a obterem-se estruturas e materiais de interesse. Para tanto, instrumentos adequados estão constantemente sendo desenvolvidos para operar nessa escala microscópica [5].

Partículas nanoestruturadas, embora sendo de um mesmo elemento químico ou fase química, se comportam de forma distinta - em relação às partículas maiores – em termos de cores, propriedades termodinâmicas, condutividade elétrica, etc. Portanto, o tamanho da partícula é de suma importância porque muda a natureza das interações entre moléculas de um material. Em adição, mudam também os impactos que estes processos ou produtos nanotecnológicos têm, junto ao meio ambiente, à saúde humana e, mesmo, à sociedade como um todo.

A Tabela 2.1 mostra alguns dos principais acontecimentos no mundo da nanotecnologia, ao longo dos anos.

Tabela 2.1- Fatos marcantes na evolução da nanotecnologia, cronologicamente arrolados.

Ano	Evento
1905	Albert Einstein pública um artigo onde estima que o diâmetro da molécula de açúcar mede cerca de um nanômetro.
1959	Richard Feynman profere a famosa palestra "There's Plenty of Room at the Bottom".
1968	Alfred Y. Cho e John Arthur, dos Laboratórios Bell, desenvolvem uma técnica que permite depositar camadas atômicas em uma superfície.
1974	Norio Taniguchi cria a palavra "nanotecnologia".
1981	G. Binnig e H. Rohrer criam o microscópio de tunelamento.
1986	K. Eric Drexler publica "Engines of Creation".
1989	Donald M. Eigler escreve IBM utilizando átomos de xenônio.
1991	Sumio lijima, da Nec, em Tsukuba (Japão), descobre os nanotubos de carbono.
2005	A equipe do professor James Tour, da Rice University, desenvolveu o nanocarro.

2.2 Aplicações da Nanotecnologia

Na medicina: atualmente, existem dois tipos de nanorobôs sendo pesquisados e desenvolvidos: os orgânicos, também denominados bio-nanorobôs, e os inorgânicos. Prevê-se que os bio-nanorobôs serão fabricados a partir da estrutura do DNA e de materiais orgânicos inspirados em bactérias e vírus programados. Sua função será identificar bactérias e vírus dentro do corpo e destruí-los. Os inorgânicos, por outro lado, serão revestidos com uma estrutura de diamantes mecanicamente manipulados e terão aplicações mais amplas e complexas, como realizar cirurgias não-invasivas e enviar medicamentos a células e órgãos específicos, como mostra a Figura 2.2 [5].



Figura 2.2. Nano-robôs "entregando" drogas através da corrente sanguínea [5].

Na eletrônica molecular [6]: A Eletrônica Molecular (EM) faz parte da nova visão científica de Nanociência e Nanotecnologia e está se configurando como uma das áreas estratégicas para o desenvolvimento tecnológico de muitos países, representando um mercado internacional de muitos bilhões de dólares. A contínua busca para a miniaturização dos dispositivos eletrônicos obrigou os cientistas a procurar novas formas de eletrônica, onde determinadas moléculas com funções específicas substituem componentes de silício dos atuais circuitos. O comportamento da EM é estabelecido numa escala molecular, e mesmo que as estruturas e os dispositivos sejam macroscópicos, os comportamentos fundamentais advêm preponderantemente das características individuais das moléculas. Nos últimos anos, a pesquisa para a realização de fontes de radiação luminosa integradas, baseadas em materiais orgânicos, desenvolveu-se consideravelmente. O interesse nestes materiais ocorre principalmente pelo fato de exibirem propriedades ópticas e elétricas passíveis de modificação do ponto de vista molecular e/ou atômico (materiais nanoestruturados e funcionalização de superfícies). O transistor molecular e os LED's orgânicos são dois exemplos de como a EM pode chegar a fabricar objetos macroscópicos a partir da manipulação de átomos e moléculas (*bottom-up*). Uma nova redução de escala e uma redução no consumo da energia elétrica são algumas das vantagens da EM. Em particular, os OLEDs (Diodo Orgânico Emissor de Luz / Figura 2.3), possuem inúmeras vantagens em relação aos concorrentes inorgânicos e aos cristais líquidos (LCD), entre as quais o baixo custo da síntese dos materiais de partida, a facilidade de fabricação dos dispositivos, possibilidade de fabricação de dispositivos mecanicamente flexíveis e de grande área ativa. Os OLEDs possuem, por exemplo, maior ângulo de campo de visão, tempo de resposta mais rápido, contraste maior e não precisam de fonte de iluminação auxiliar para funcionar, consumindo, assim, menos energia elétrica.



Figura 2.3. Imagem de OLEDs [7].

Nanotecnologias em Embalagens de Alimentos [8]: Atualmente vem sendo desenvolvido embalagens inteligentes para estender a vida dos produtos nas prateleiras, o que seria de grande interesse para muitas empresas comerciais. Esses sistemas de embalagens seriam capazes de reparar buracos ou rasgos, responder às alterações ambientais como temperatura, umidade, etc., alertando o consumidor se a comida estiver contaminada. As nanotecnologias podem apresentar soluções para, por exemplo, modificar o desempenho de permeação de membranas, aumentar as propriedades de barreira (mecânica, térmica, química e microbiana), melhorar as propriedades de resistência ao calor e desenvolver superfícies ativas anti-fúngicida e antimicrobianas.

As perspectivas financeiras para as embalagens nanotecnológicas são muito boas, pois atualmente este negócio gira em torno de 1,1 bilhões de dólares e espera-se que chegue a 3,7 bilhões por volta de 2010. Essa indústria está crescendo mais rapidamente do que o previsto e já dá sinais de ter atingido a maturidade. Uma pesquisa da empresa financeira Frost and Sullivan verificou que os consumidores atualmente demandam muito mais das embalagens em termos de proteção à qualidade, frescor e segurança dos alimentos. Concluíram, assim, que esta é uma das principais razões pelas quais cresceu o interesse em métodos inovadores de embalagens [8].

Sistemas de embalagens inteligentes, com uma "língua" eletrônica que consiste num conjunto de nanosensores, extremamente sensíveis a gases liberados pelos alimentos, no caso de deterioração, fazendo com que os sensores alterem uma faixa de cor, estão em desenvolvimento pela Kraft, em conjunto com pesquisadores da Universidade de Rutgers, nos Estados Unidos.

A Bayer Polímeros desenvolveu o filme para embalagens "Diuretano KU2-2601", que é mais transparente e resistente do que os existentes no mercado. Esse produto é conhecido como "sistema híbrido", pois é enriquecido com um enorme número de nanopartículas de silicatos, o que reduz enormemente a entrada de oxigênio e de outros gases, assim como a saída da umidade, prevenindo a deterioração do alimento. Também a Kodak está desenvolvendo um filme especial antimicrobiano, que tem a capacidade de absorver oxigênio do alimento impedindo que o alimento se deteriore.

Duas empresas desenvolveram um nanocompósito contendo nanopartículas de argila chamada IMPERM, para fabricar garrafas mais leves e fortes do que as de

vidro. A estrutura do nanocompósito (ver Figura 2.4) minimiza a perda de dióxido de carbono da cerveja e o ingresso de oxigênio na garrafa, mantendo a bebida mais fresca e possibilitando uma validade de seis meses na prateleira. Esta tecnologia já foi adotada por muitas empresas.



Figura 2.4. Nanocompósito IMPERM. [9]

2.3 Moagem de Alta Energia

Um dos mais simples e baratos métodos de obtenção de nanopartículas é a moagem de alta-energia. A moagem de alta-energia é uma técnica de processamento de pós – metálicos ou cerâmicos - que permite a produção de materiais homogêneos, partindo da mistura de pós elementares. Desenvolvida na década de 1960, é utilizada para obter materiais nanoestruturados e reações de estado sólido, de materiais amorfos, ligas metaestáveis e soluções sólidas supersaturadas [10, 11, 12].

No início do processo de moagem, as partículas frágeis são fragmentadas e as partículas dúcteis, como os metais, tornam-se achatadas por um processo de micro forjamento. De modo geral, as partículas sofrem fratura e, também, solda e ressolda, num processo repetitivo e intenso, que tende a refiná-las cada vez mais. Com o decorrer da moagem, ambos os fenômenos, soldagem e fratura, entram em equilíbrio e o tamanho da partícula segue praticamente constante, após algumas horas de moagem, como mostra a Figura 2.5, para uma liga Ta-Ni. No limite, pode ocorrer a amorfização completa do material.



Figura 2.5. Variação do tamanho de partícula em função do tempo de moagem, para uma liga de Ta-Ni [10].

Existem diferentes tipos de moinhos utilizados na moagem de alta energia. O **moinho vibratório** (*shaker*) é uma variedade muito comum entre os moinhos comerciais (Fig. 2.6), sendo capaz de moer aproximadamente de 10 a 20 g de pó, por vez. Estes moinhos são fabricados pela SPEX. A variedade mais comum do moinho possui um vaso de moagem (o qual contém a amostra e a(s) bola(s) de moagem) que, preso por uma trava, é feito vibrar energicamente para frente e para trás (movimento de vai e vem), milhares de vezes por minuto. O movimento de sacudir para frente e para trás é combinado com movimentos laterais das extremidades do vaso de moagem. Por causa da amplitude (aproximadamente, 5 cm) e da velocidade do movimento do vaso de moagem (aproximadamente 1200 rpm), as velocidades das bolas são altas (da ordem de 5 m/s) e, conseqüentemente, a força de impacto das

bolas também é grande. Portanto, este moinho pode ser considerado de alta energia [10].



Figura 2.6 - (a) Moinho vibratório da SPEX e (b) vaso com acessórios de moagem. [10]

O moinho planetário é outro moinho bastante "popular" na realização de experiências de mecanosíntese. A Figura 2.7 mostra o moinho planetário fabricado pela Fritsch. O moinho de bolas planetário deve seu nome ao movimento que realiza, que é similar ao dos planetas.



Figura 2.7 - (a) Moinho planetário da FRITSCH (modelo Pulverisette) e sua (b) dinâmica de

moagem. [10]

Outro moinho muito utilizado é o *attritor.* Como podemos ver na Figura 2.8, um *attritor* consiste em um cilindro vertical com uma série de impulsores internos, dispostos em ângulos retos entre si e incumbidos de "energizar" a carga, promovendo os impactos entre as esferas, e entre as esferas e a parede do recipiente.



Figura 2.8- (a) aparelho de moagem *attritor*, modelo 1-S; (b) Montagem do frasco de moagem preenchido por esferas de aço [10].

Existem muitos parâmetros a se considerar num procedimento de moagem. Eis os mais relevantes:

Vaso de moagem e esferas de impacto: o material utilizado para trituração é bastante importante, pois, devido ao impacto das bolas nas paredes internas do recipiente, algum material pode ser retirado do vaso e esferas de moagem e incorporado ao pó, contaminando a amostra. Algumas precauções podem ser tomadas para evitar e/ou minimizar o montante adicional de elemento incorporado ao pó, como o uso de vasos de moagem e esferas de material resistente.

Velocidade da moagem: é fácil perceber que, quanto mais rápido o moinho gira, maior é a entrega de energia para o pó. Deste modo, pode-se adequar a

energia requerida para a obtenção do tipo de amostra desejada, simplesmente alterando-se a velocidade a ser empregada.

Tempo de moagem: O tempo de moagem é um parâmetro também muito importante. Normalmente, o tempo é escolhido para alcançar um estado de equilíbrio entre fratura e soldagem a frio das partículas de pó ou até que ocorra a mecanosíntese do material. O tempo necessário varia - para se alcançar os mesmos resultados - conforme o tipo de moinho utilizado.

Temperatura de moagem: a temperatura de moagem é um item a ser levado em conta neste processo de síntese. Comumente, controla-se este fator inserindo pausas na moagem; por exemplo: 10 minutos de pausa a cada hora de moagem.

Relação massa das esferas e massa de pó: a relação entre o peso das esferas e o peso do pó - por vezes referido como *Ball to Powder Weight Ratio* (BPR) - é uma variável relevante no processo de moagem. Isto foi avaliado por diferentes investigadores, utilizando um valor tão baixo quanto 1:1 ou tão alto como 220:1. De modo geral, uma relação 10:1 é utilizada para a moagem em um moinho de pequena capacidade, como o SPEX. Por outro lado, quando a moagem é realizada em um moinho de grande capacidade como o *attritor*, uma BPR de até 50:1, ou mesmo 100:1, é mais frequentemente utilizada [10].

Agente controlador de processo (ACP): As partículas de pó tendem a soldar a frio entre si durante a moagem, especialmente se forem dúcteis. Um agente de controle de processo (ACP) - podendo ser um lubrificante ou surfactante - pode ser adicionado à mistura de pó durante a moagem, para reduzir a solda a frio, se isto for efetivamente desejável [10].

A chamada moagem úmida é realizada desde a década de 60, mas apesar do longo tempo transcorrido desde o inicio deste estudo, as pesquisas sobre o assunto

são bastante escassas. Podem se classificar as sínteses em meios líquidos em duas categorias, de acordo com o papel de cada líquido:

- (a) Lubrificante o/ou meio de dispersão, que permite evitar aglomeração e leva à produção de pós finamente divididos;
- (b) Reação com o meio líquido, por exemplo, na mecanosíntese da maghemita (α-Fe₂O₃), através da moagem de ferro com água.

O uso de grande quantidade de ACP, em geral, implica em maior redução da partícula [4].

2.4 Nanochapas – Rotas para a Síntese

Em um trabalho de Y. X. Gong *et al.* [13], inicialmente, partículas de CoFe₂O₄ foram preparadas através de um método hidrotérmico. Em seguida, estes pós foram submetidos a um tratamento térmico (400°C, por 60 minutos) em atmosfera redutora de hidrogênio. Segundo os autores, foram obtidos nanoestruturas de Co₃Fe₇, na forma de nanoflocos, apresentando 100 nm de diâmetro e 10 nm de espessura, e nanoesferas possuindo aproximadamente 100 nm de diâmetro, mostradas nas micrografias da figura 2.9.



Figura 2.9 - Nanoflocos (a) e nanoesferas (b) de Co-Fe. [13]

Já em um trabalho de Y. Yang *et al.* [14], nanoplacas de Fe-Co foram preparadas por redução de uma solução aquosa contendo Fe²⁺ e Co²⁺. As nanoestruturas de Fe-Co obtidas, constituídas de 56.69 at.% Fe e 43.31 at.% Co, apresentaram, aproximadamente, 100 nm de diâmetro e 24 nm de espessura, como mostra a micrografia da figura 2.10. Neste caso, a razão de aspecto é, portanto, de aproximadamente 4,2.



Figura 2.10 - Nanoplacas de FeCo. [14]

L. J. Deng *et al.* [15] prepararam nanoflocos de Fe₈₀(Co_xNi_{1-x})₂₀, através da moagem de alta energia em um moinho planetário, de pós de ferro, níquel e cobalto. A mistura dos pós foi colocada em um vaso de moagem feito de aço endurecido, junto com esferas do mesmo material. Após uma pré-moagem de 60 h, álcool anidro foi acrescentado ao pó moído e tudo foi processado por mais 60 h. Como apontado no trabalho, o uso do álcool como ACP foi para diminuir o tamanho do grão, sem que houvesse (re)soldagem das partes metálicas. A razão massa das esferas:massa da amostra foi de 20:1 e a velocidade de rotação utilizada foi de 220 rpm.

Os autores obtiveram como resultado da moagem úmida a formação de nanoflocos com espessura menor que 0,1 µm (Figura 2.11).



Figura 2.11 - Nanoflocos de Fe₈₀(Co₂₀Ni₈₀)₂₀ preparados por moagem úmida de alta energia. [15]

X. Wang *et al.* [16] usaram pós de aço inoxidável (Fe-7Cr-1Si-1.6Al) com partículas de tamanho inferior a 100 μ m (Fig. 2.12), como matéria prima para processamento em um moinho planetário de alta energia. Os pós foram colocados em um vaso de aço, com uma relação massa das esferas:massa do pó de 10:1, adicionando etanol como ACP. A moagem úmida foi realizada a 450 rpm, por 5 h e 10 h. Os autores consideraram que a moagem de alta energia forneceu uma rota "fácil" para modificar tanto o tamanho da partícula, como a relação de aspecto. A relação de aspecto média observada para cada pó foi de, aproximadamente, 1 (como-recebido), 5-10 (5 h de moagem) e 15-25 (10 h de moagem).



Figura 2.12- Pós de aços como-recebido (a) e como-moídos, por diferentes tempos de moagem: 5 h (b) e 10 h (c) [16].

No trabalho de W. Y. Kang *et al.* [17], o material de partida para o estudo foi pó de ferro - "esférico", de diâmetro máximo de 7 μ m – usando-se ácido esteárico como ACP. A moagem – de ~5 g de pó de ferro em um vaso de moagem de 0,5 l - foi conduzida em um *attritor*, em temperatura ambiente, por até 60 minutos. A velocidade de rotação do moinho foi de 1000 rpm e a razão massa das esferas:massa do pó utilizada foi de 100:1. Com o processamento citado acima, os autores obtiveram nanoflocos com espessura micrométrica. Foi constatado, por exemplo, que com 60 minutos de moagem o tamanho do cristalito diminuiu para 55 nm. As alterações morfológicas e na espessura dos pós podem ser visualizadas na figura 2.13.



Figura 2.13 – (a) e (b) Ferro em pó, moído com ácido esteárico por 30 minutos; (c) , (d) e (e) Pós de ferro moídos, não totalmente deformados. [17]

Uma liga ternária, i.e., o composto intermetálico Nd₂Fe₁₄B, foi preparada e submetida à moagem (úmida) de alta energia por N. G. Akdogan *et al* [18]. As amostras foram fundidas em um forno a arco, com fluxo de argônio, e foram tratadas termicamente em 1000°C, durante 12h. Com uma razão massa das esferas/massa do pó de 10:1, a moagem produziu partículas com dimensão superficial de até 200 µm. O heptano foi utilizado como ACP e o ácido oléico como surfactante. A figura 2.14 mostra os flocos de Nd₂Fe₁₄B produzidos, que apresentaram espessura de 0,025 µm a 0,1 µm. Neste estudo, em particular, os autores indicam algumas aplicações em potencial para estes nanoflocos, as quais incluem imãs laminados com maior resistividade elétrica.



Figura 2.14 - Nanofolhas de Nd₂Fe₁₄B. [18]

S. T. Kao *et al.* [19] moeram pós de Sn, Ag e Cu por 10 h, 55 h e 90 h. Foi adicionado álcool no vaso de moagem de zircônia (i.e., como ACP). O moinho utilizado foi do tipo planetário, com velocidade de rotação de 150 rpm, e relação massa das bolas/massa do pó de 26:1. Os autores obtiveram flocos micrométricos de ligas Sn-Ag-Cu (Fig. 2.15).



Figura 2.15 - Sn-Ag-Cu moídos por 10 h (a), 55 h (b) e 90 h (c). [19]

Em um trabalho de R. Gong *et al.* [20], uma liga de Fe-Co-Zr foi processada em um moinho de alta energia, por 5 h, a 460 rpm, com uma razão massa das bolas/massa do pó de 10:1. Etanol foi utilizado como agente controlador de processo. Os pós moídos foram, então, recozidos nas temperaturas de 200°C. 300°C e 500°C, por duas horas. Por estes procedimentos, foram produzidos flocos da liga Fe-Co-Zr, com tamanho variando desde poucas unidades até dezenas de micrometros (Fig. 2.16). Os autores apontam para uma aplicação em potencial do material, como absorvedor de microondas.

Em outra pesquisa, A. M. Gabay *et al.* [21] sintetizaram ligas de SmCo₅ e PrCo₅, através de uma combinação de moagem seca e moagem úmida de alta energia. A razão massa das esferas/massa do pó foi de 8-10/1 e o moinho utilizado foi um Spex - 8000M. A moagem seca foi realizada sob atmosfera de argônio, por até 240 minutos, e a moagem úmida foi realizada por períodos de até 720 minutos, utilizando-se heptano como lubrificante e ácido oléico como surfactante. Como mostra a figura 2.17, os autores obtiveram um pó constituído de flocos uniformes, com espessura entre 100 nm e 500 nm, e diâmetro de até 50 mm. Aqui, também, é sugerida uma potencial aplicação em materiais magnéticos "duros", com alta resistividade elétrica.



Figura 2.16 - Liga de Fe-Co-Zr, moída por 5 h. [20]



Figura 2.17 - Nanoplacas de SmCo₅ preparadas através de moagem seca (240 minutos), seguida de moagem úmida (180 minutos). [21]

Y. Luo [22] sintetizou nanoplacas de ouro através do aquecimento de uma solução aquosa de ácido cloroaúrico (HAuCl₄), na presença de PDDA (*poly-diallymethylammonium chloride*). Deste processo, resultaram nanoprecipitados de ouro monocristalinos (2D), com aproximadamente 10 nm de espessura. A figura 2.18 mostra as micrografias das nanoplacas de ouro obtidas.



Figura 2.18 - Nanoplacas de ouro preparadas a partir do ácido cloroáurico. [22]

Em um trabalho de Z. Li *et al.* [23], foram preparadas nanofolhas de ouro, através do aquecimento num forno de microondas de HAuCl₄.3H₂O. O material assim processado foi resfriado à temperatura ambiente e, então, diluído com etanol. A seguir, os produtos foram recuperados por centrifugação e secagem sob vácuo, a 40°C. As nanofolhas resultantes, de aproximadamente 50 nm de espessura, são mostradas na figura 2.19. Neste trabalho, os autores ainda postulam que este procedimento simples pode ser aplicado na fabricação de nanofolhas de outros materiais.

Nanoplacas de prata foram preparadas por X. Tian *et al.* [24], através de um processo de redução de uma mistura de água deionizada, nitrato de prata, citrato de sódio e hidróxido de sódio, induzido por irradiação de luz visível (gerada por uma lâmpada de tungstênio de 40 W).



Figura 2.19 – Nanofolhas de ouro, produzidas por microondas. [23]

Deste modo, o processo não necessitou de nenhum agente redutor ou solvente orgânico para obter o material, sendo, por isto, considerado pelos autores como bastante "limpo". O material produzido consistiu de nanoplacas de prata com morfologia poligonal, com arestas de até 165 nm, como mostra a figura 2.20.

V. M. Chakka *et al.* [25] prepararam ligas de SmCo₅ em um forno de arco, as quais, em seguida, foram pulverizadas por moagem de alta energia em um moinho SPEX. Foi utilizado argônio como atmosfera de moagem e heptano como ACP. A relação massa da bola:massa do pó foi de 5:1 e tempo de moagem variou de 1 h a 50 h. As nanoestruturas formadas são mostradas na figura 2.21, apresentando a forma de bastões, com comprimento aproximado de 7-20 nm e largura de 3-6 nm, e razão de aspecto variando de 1,5 a 5.



Figura 2.20 - Nanoplacas de prata [25].



Figura 2.21 - Nanopartículas preparadas por moagem de SmCo₅: (a) 1 h; (b) 5 h; (c) 10 h e (d) 25 h. [25]

Em um estudo de C. Wang *et al.* [26], grafite esfoliado foi transformado em nanoflocos, através de moagem e tratamento em ácido. Em seguida, partículas da liga Fe-Co (Fe:Co = 2:1) foram uniformemente depositadas sobre a superfície dos nanoflocos de grafite, seguindo-se um recozimento em atmosfera redutora (Ar/H₂), por 1 h, à 300°C, 450°C e 600°C (Fig. 2.22).



Figura 2.22 – Nanoflocos de grafite, com Fe-Co depositado: (a) não-tratada, (b) tratada a 300°C, (c) tratada a 450°C e (d) tratada a 600°C. [26]

Os autores relatam que a amostra tratada a 600°C possui o maior tamanho de partícula (cerca de 200 nm) e que o tamanho médio do cristalito da liga Fe-Co tratada a 450°C é de 22,6 nm, enquanto que da tratada a 600°C é de 31,0 nm.

Nanochapas de bismuto com morfologia triangular foram preparadas através de tratamento térmico de uma solução aquosa contendo nitrato de bismuto - Bi(NO₃)₃ - por R. Fu *et al.* [27]. Os produtos foram purificados por centrifugação e, posteriormente, lavados em água destilada e etanol por 3 vezes, obtendo-se, assim, as nanoplacas mostradas na figura 2.23.



Figura 2.23 – Nanochapas triangulares de bismuto. [27]

Uma análise estatística da imagem mostrou que o comprimento da aresta dos triângulos varia entre 130 nm e 200 nm. Os autores concluíram que esse método pode ser aplicado a outros metais e semicondutores, objetivando vários tipos de aplicações tecnológicas.

E. T. Kubaski *et al.* [28] moeram pós de Ni₅₀Al₅₀ em moinhos planetário (SPEX) e *attritor*, por diversos tempos. As condições de processamento para o planetário foram de 62 min. de moagem, razão massa bola:massa do pó foi de 7:1, sem uso de agente controlador de processo; no *attritor* as condições foram as seguintes: 120 min. de moagem, com a razão massa das esferas:massa do pó de 20:1 e uso de ACP (ácido esteárico) em quantidade variável (Fig. 2.24). Segundo os autores, os dois tipos de moinhos produziram pós com tamanhos de partículas e morfologias diferenciadas: o planetário produziu um material com partículas maiores e o *attritor* produziu pós na forma denominada por *flakes*.

Num estudo de S. Chen *et al.* [29], foi utilizada uma técnica de redução de íons de prata em ácido ascórbico, a partir de "sementes" de prata em solução alcalina altamente concentrada.





peso) de ACP. [28]

A centrifugação foi aplicada para separar as partículas resultantes. Os autores concluem que, através deste método, pode-se produzir nanoplacas de vários formatos, como mostra a figura 2.25.



Figura 2.25- (a) Nanopartículas de prata; (b) Histograma mostrando a abundância de formas diferentes. [29]

P. H. Zhou *et al.* [30] processaram Fe-Si-B em um moinho planetário, partindo da moagem seca da mistura dos pós, seguido por uma moagem úmida com álcool anidro. O material obtido apresentou a forma de flocos com, aproximadamente, 300 nm de espessura (Fig. 2.26).

Em outro estudo, X. Fugang *et al.* [31] partiram de uma solução aquosa contendo HAuCl₄ e HCl, à qual foi adicionada dopamina. Deixada em repouso à temperatura ambiente (~25C°) durante 24h, resultou em um grande número de nanofolhas de ouro depositadas no fundo do recipiente utilizado.



Figura 2.26 - Nanoflocos de Fe-Si-B: (a) sem moagem e (b) moídos por 30 h [30].

Estes precipitados, com formas triangulares e hexagonais irregulares, foram coletados por centrifugação. Como se observa na figura 2.27, estas nanopartículas medem vários micrômetros lateralmente, mas menos de 100 nm de espessura.



Figura 2.27. Nanoplacas de ouro, com formatos triangulares e hexagonais. [31]
Capítulo 3 - Descrição Experimental

Neste capítulo serão apresentados os procedimentos e métodos que foram aplicados na preparação e caracterização das amostras estudadas. Os equipamentos e técnicas de análise serão descritos brevemente.

3.1 Preparação das Amostras

Como antecipado na Introdução, dois grupos de amostras foram preparados, através de diferentes métodos: (1) nanoplacas de ferro recobertas por liofilização com acetato de cobalto e (2) nanoplacas de ferro-cobalto. As nanoplacas, de ferro ou ferro-cobalto, foram obtidas por moagem de alta energia (descrita adiante) e ambos os grupos foram submetidos a tratamentos térmicos.

Os precursores e materiais utilizados na preparação das amostras estão indicados na Tabela 3.1.

Precursor / ACP / Gás	Fabricante	Pureza		
Ferro Metálico	Alfa Aasar	00 0%		
Cobalto Metálico	Alla-Aesai	33,970		
Acetato de cobalto	Synth	D A		
Etanol	Lalsuntb	Г. А .		
Hidrogênio	White-Martins	U		

• P.A. – pró-análise; U – Ultrapuro (99,999%);

a) A Moagem de Alta Energia

Inicialmente, o ferro em pó – isoladamente, e em quantidade de ~1 g (Grupo
1) - foi colocado junto com as esferas de impacto no vaso de moagem de um

moinho de bolas de alta energia. Na seqüência, colocou-se etanol até cobrir todo o material (i.e., as esferas e o pó). O moinho de bolas foi, então, acionado a uma rotação de 300 rpm, por 12 h ininterruptamente. Da mesma forma, foi feito com as amostras reunindo o cobalto e o ferro metálico (Grupo 2), estes previamente misturados em quantidades prescritas. Da etapa de moagem resultou, como veremos no capítulo de resultados, em um material já conformado em nanoplacas metálicas.

A Tabela 3.2 mostra as especificações gerais das moagens conduzidas na presente investigação.

Tipo do Moinho de Bolas		Planetário (Fritsch – Pulverisette 6)		
Tempo de Moagem		12 h		
Velocidade de Rotação		300 RPM		
BPR		30 : 1		
Pausa de Moagem		Sem pausa		
Material do vaso (parede interna)	\Rightarrow	Carbeto de Tungstênio		
Volume do Vaso de Moagem		80 ml		
Material das esferas		Aço Endurecido		
Atmosfera		Livre		
Agente Controlador de Processo (ACP)		Etanol		

Tabela 3.2 - Condições da moagem de alta energia.

Após a moagem, o material como-moído foi retirado do moinho (mostrado na Fig. 3.1), separando-se a parte líquida da parte sólida com um imã. A fração sólida

da amostra foi deixada secar em um recipiente por 12 h e, então, guardada em um dissecador. As amostras comomoídas serão designadas neste trabalho com o sufixo CM, aposto após a fórmula nominal (p.ex., Fe_{100-x}Co_x - CM).



Figura 3.1 - Moinho planetário da Fritsch.

Uma parte do material como-moído foi caracterizada e a parte restante foi utilizada para o recobrimento com (acetato de) cobalto - por liofilização (caso das nanoplacas de ferro "puro") - ou para tratamento térmico direto (caso das nanoplacas de Fe-Co).

b) A Liofilização

Primeiramente, foi diluído certo volume de acetato de cobalto $Co(C_2H_3O_2)_2$ em água destilada (~ 50 ml), em um béquer. Logo após, foram misturadas nessa solução aquosa as nanoplacas de ferro produzidas por moagem (Grupo 1), em quantidades molares de Co : Fe equivalentes a 1:9 e 1:1. Na seqüência, a mistura foi congelada em nitrogênio líquido e levada para o liofilizador (Liotop, modelo L101/ Fig 3.3.). As amostras que foram liofilizadas serão designadas neste trabalho com o sufixo L, aposto após a fórmula nominal (p.ex., Fe_{100-x}Co_x - L).



Figura 3.3 - Liofilizador Liotop.

c) O Tratamento Térmico

As nanoplacas de ferro recobertas com acetato de cobalto (Grupo 1) foram tratadas termicamente em atmosfera de hidrogênio (i.e., H₂ em fluxo), sob pressão de 1 atm, nas temperaturas de 300°C e 500°C, por 1 h e 12 h. Os mesmos tratamentos térmicos foram aplicados às nanoplacas de ferro-cobalto sem recobrimento (Grupo 2). Em ambos os casos, os materiais foram colocados em barquinhas de alumina, que foram inseridas, uma de cada vez, em um tubo de quartzo conectado a um sistema de válvula e flanges, o qual permite o controle da atmosfera de tratamento.

Os tratamentos térmicos foram conduzidos em um forno resistivo tubular (marca Sanchis / Fig. 3.2), com temperatura mantida por um controlador tipo PID.



Figura 3.2 – Sistema de tratamento térmico com controle de atmosfera. A seta indica a amostra no recipiente de alumina, inserida no tubo de quartzo. As amostras que foram termicamente tratadas serão designadas neste trabalho com o sufixo T, aposto após a fórmula nominal, juntamente com os sufixos L (p/ o Grupo 1) ou M (p/ o Grupo 2) (p.ex., $Fe_{100-x}Co_x - LT$).

Nas Tabelas 3.3.a e 3.3.b são listadas todas as amostras de Fe-Co preparadas (como-moídas, liofilizadas ou tratadas) e as respectivas condições de tratamento térmico, quando aplicável.

Amostra	Temperatura	Tempo	
Fe ₅₀ Co ₅₀ - L	-	-	
	300°C	12 h	
Fe ₅₀ Co ₅₀ - LT	500°C	1 h	
		12 h	
Fe ₉₀ Co ₁₀ - L	-	-	
	300°C	12 h	
Fe ₉₀ Co ₁₀ - LT	500°C	1 h	
		12 h	

Tabela 3.3.a – Condições de tratamento térmico das amostras do Grupo 1.

Tabela 3.3.b – Condições de tratamento térmico das a	mostras do Grupo 2.
--	---------------------

Amostra	Temperatura	Tempo
Fe ₅₀ Co ₅₀ - CM	-	-
Fe ₉₀ Co ₁₀ - CM	-	-
	300°C	1 h
Fe ₅₀ Co ₅₀ - MT		12 h
	500°C	1 h
		12 h
	300°C	1 h
Fe ₉₀ Co ₁₀ – MT		12 h
	500°C	1 h
		12 h

3.2 Técnicas de Caracterização

a) A Difração de Raios X

As medidas de difração foram realizadas em temperatura ambiente, em um difratômetro automático (Shimadzu, modelo XRD-6000/ Fig. 3.3), instalado no Laboratório de Difração de Raios X do Grupo de Materiais Especiais, operando na geometria θ-2θ, com radiação Kα do cobre (1,54056 Å). O passo foi de 0.02° e o tempo de acumulação de contagem de 0,2 s. Como elemento auxiliar na análise dos difratogramas obtidos foi utilizado o arquivo JCPDF. As fichas do JCPDF utilizadas neste trabalho, como referência para as fases (estruturas) identificadas foram:

α - Fe \Rightarrow 060696 Co - cúbico \Rightarrow 150806 Co - hexagonal \Rightarrow 050727

No capítulo dos resultados, os difratogramas de raios X serão apresentados com barras coloridas que marcam as posições angulares dos picos de reflexão, de acordo com os padrões constantes nas fichas JCPDF. As alturas das barras são proporcionais às intensidades dos respectivos picos, também como reportado nas fichas.



Figura 3.3 – O difratômetro Shimadzu – XRD6000.

b) A Espectroscopia Mössbauer

As medidas de Mössbauer foram feitas num espectrômetro convencional (Fig. 3.4), operando na geometria de transmissão, e fonte radioativa de ⁵⁷Co(Rh) movimentada com aceleração constante, i.e., com onda triangular de velocidade. A fonte foi adquirida da Rietverc (Rússia) e tinha atividade inicial de 50 mCi.

O espectrômetro, instalado no Laboratório de Espectroscopia Mössbauer (LEM) do DFI / UEM, é composto pelos seguintes módulos eletrônicos:

Fabricados pela Halder Eletronik GmbH).

- Transdutor de velocidade, modelo MA-250;
- Controlador do transdutor, modelo MR-350;
- Detector do tipo contador proporcional, modelo 454X;
- Pré Amplificador, modelo PEA6;
- Amplificador, modelo 575A.

Foram fabricados pela EG& G-ORTEC

- Analisador monocanal, modelo 550A.
- Analisador multicanal, modelo M Plus.



Figura 3.4 - Espectrômetro Mössbauer do LEM/UEM.

O ajuste numérico dos dados foi realizado com o programa NORMOS, que roda em ambiente DOS e aplica o critério dos mínimos quadrados. Neste aplicativo comercial, cada sítio é representado por um subespectro individual – onde as linhas têm forma de lorentziana - e a soma de todos os subespectros corresponde ao espectro teórico total.

c) Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).

As micrografias aqui apresentadas foram obtidas por microscopia eletrônica de varredura (MEV), em um microscópio Shimadzu SuperScan SS-550 (Fig. 3.5). Este equipamento é integrante da COMCAP/UEM. Previamente às análises, as amostras foram recobertas por um filme de ouro, seguindo metodologia tradicional da técnica, i.e., através de um processo de pulverização catódica (*sputtering*), para melhorar a condutividade elétrica das superfícies.



Figura 3.5 - Microscópio Eletrônico de Varredura da COMCAP/UEM.

Capítulo 4 - Resultados e Discussão

Neste capítulo serão apresentados, inicialmente, os resultados de difratometria e de MEV, reunidos por grupos de amostras. Na seqüência, serão apresentados os espectros Mössbauer, também agrupados por tipo de amostra.

4.1 Caracterização dos Precursores

A Figura 4.1(a) mostra o difratograma do acetato de cobalto (como-recebido) aqui utilizado. Este padrão de difração não tem correspondente no JCPDF e, por este motivo, não são indicadas as barras de referência (cf. Cap. 3).

A Figura 4.1(b) mostra o padrão para o pó de cobalto metálico. Os picos correspondem ao cobalto cúbico (fcc) e ao cobalto hexagonal, fases simultaneamente presentes neste precursor.

A Figura 4.1(c) mostra o difratograma respectivo ao pó de ferro metálico. Todos os picos correspondem à estrutura bcc - bem cristalizada - do α – Fe.

4.2. Sistemas com Moagem Elementar do Ferro

4.2.1 Amostra Como-Moída

A Figura 4.2 mostra o padrão de raios X do ferro como-moído. Neste difratograma, mais uma vez, identificou-se apenas a estrutura bcc do α -Fe. Os picos apresentam-se alargados, certamente como consequência da introdução de defeitos provocada pela moagem de alta energia.

Na Figura 4.3 as micrografias expõem imagens das nanofolhas de ferro obtidas, que são, basicamente, muito similares àquelas produzidas por V. Biondo [4]. A maioria tem diâmetro superficial contido no intervalo 5 – 20 μm.



Figura 4.1 - Difratogramas de raios X do acetato de cobalto (a), do cobalto metálico (b) e do ferro metálico (c), todos precursores como-recebidos.



Figura 4.2 - Difratograma de raios X do ferro como-moído.



Figura 4.3 - Imagens (MEV) de diferentes regiões da amostra de ferro como-moído (ad).

4.2.2 Amostras Moídas e Liofilizadas

A Figura 4.4 mostra os difratogramas das amostras como-liofilizadas. No padrão da Figura 4.4 (a) observa-se uma estrutura majoritária, i.e., a fase bcc respectiva ao α-Fe. Os picos do ferro continuam alargados, devido à moagem que acumulou defeitos e tensões residuais na amostra, e que não são removidos por liofilização. O restante dos picos (sem barras indicativas) é atribuído ao acetato de cobalto, embora sem repetir o padrão da Figura 4.1 (a), já que foi liofilizado. No difratograma da Figura 4.4 (b) identifica-se uma única estrutura, que é, também, a bcc. Novamente, os picos alargados revelam uma estrutura com defeitos na rede.



Figura 4.4 - Difratogramas das amostras como-liofilizadas: Fe₅₀Co₅₀(a) e Fe₉₀Co₁₀ (b).

4.2.3 Amostras Moídas, Liofilizadas e Tratadas Termicamente (Grupo 1)

A Figura 4.5 apresenta os difratogramas das amostras $Fe_{50}Co_{50}$ - LT e $Fe_{90}Co_{10}$ – LT, tratadas termicamente por 12 h a 300°C.



Figura 4.5 - Difratogramas das amostras Fe₅₀Co₅₀ (a) e Fe₉₀Co₁₀ (b), liofilizadas e tratadas termicamente a 300°C por 12 h.

Os difratogramas (a) e (b) revelam somente uma estrutura bcc (i.e., sem a fase cobalto metálico), indicando a formação da solução sólida α -Fe(Co). Verifica-se, ainda, por ambos os difratogramas, que o tratamento térmico por 12 h na

49

temperatura de 300°C foi suficiente para remover todo o acetato originalmente misturado às nanofolhas de ferro. Particularmente para a amostra Fe₅₀Co₅₀, é possível observar um deslocamento dos picos para a direita, relativamente às barras, indicando uma diminuição no parâmetro de rede, quando comparado com o do ferro metálico. Embora o raio atômico do cobalto seja maior que o do ferro, isto é consistente com o reportado para a liga Fe-Co [32].

Na Figura 4.6 vemos as micrografias obtidas para uma das amostras anteriores (i.e., a Fe₅₀Co₅₀ – LT). As nanofolhas aparecem com morfologia mais irregular do que aquelas como-moídas, embora sem alteração substancial de área superficial.



Figura 4.6 – Imagens de diferentes regiões da amostra Fe₅₀Co₅₀ – LT, tratada por 12 h na temperatura de 300°C.

As amostras parecem, ainda, estarem mais aglomeradas com relação àquelas da Figura 4.3. e um pouco mais espessas, possivelmente devido à incorporação de cobalto. De fato, a espessura média destas nanofolhas pode ser estimada em 300 nm (ver Fig. 4.6.d). Então, considerando que a área das nanofolhas não se altera significativamente de um processo (i.e., moagem + tratamento térmico) para outro (i.e., liofilização + tratamento térmico), conclui-se que a razão de aspecto das nanofolhas produzidas por moagem é, aproximadamente, o dobro daquelas liofilizadas.

Na Figura 4.7 estão os difratogramas das amostras Fe₅₀Co₅₀ - LT e Fe₉₀Co₁₀ – LT, tratadas termicamente por 1 h, a 500°C. O difratograma da Figura 4.7(a) mostra uma estrutura bcc e a presença minoritária da fase fcc do cobalto. Novamente, os picos mostram-se alargados e deslocados para direita. Embora tenhamos as duas fases presentes, é plausível considerar que uma fração dos átomos de cobalto tenha entrado na rede do ferro.

Na figura 4.7(b) o difratograma mostra só uma estrutura bcc, embora com os picos novamente um pouco deslocados para direita. A diminuição do parâmetro de rede é menor nas amostras 10-90, pois um número menor de átomos de cobalto entra na rede do ferro. Já na concentração de 50%, mais átomos de cobalto difunde para a rede do ferro, provocando um maior deslocamento dos picos para direita.

Na Figura 4.8 estão os difratogramas das amostras $Fe_{50}Co_{50} - LT e Fe_{90}Co_{10}$ - LT, tratadas termicamente por 12 h, a 500°C. O difratograma da Figura 4.8 (a) mostra as estruturas bcc – da solução sólida α -Fe(Co) – e fcc, do cobalto cúbico residual. No difratograma 4.8 (b) identificou-se só a estrutura bcc, com os picos, mais uma vez, um pouco deslocados para a direita.

51



Figura 4.7 - Difratogramas das amostras $Fe_{50}Co_{50}$ (a) e $Fe_{90}Co_{10}$ (b), tratadas termicamente por 1h a 500°C.

4.3 Sistemas com Moagem do Fe-Co

4.3.1 Amostras Como-Moídas

Os difratogramas de raios X dos produtos da moagem de Fe-Co são mostrados na Figura 4.9. Aquele da amostra $Fe_{50}Co_{50}$ – CM / Figura 4.9 (a) /

revelou duas fases: a bcc – atribuída a uma solução sólida α -Fe(Co) e o cobalto hexagonal, resíduo da mecanosíntese.



Figura 4.8 - Difratogramas das amostras de Fe-Co preparadas por liofilização e tratadas termicamente.

Os picos estão bem alargados, certamente devido à moagem de alta-energia, que introduz muitos defeitos. Na estrutura bcc os picos estão, mais uma vez, deslocados para direita, o que significa diminuição do parâmetro de rede da fase.



Figura 4.9 - Difratogramas das amostras de Fe-Co como-moídas.

No difratograma 4.9(b), diferentemente, foi apenas identificada a fase bcc, não aparecendo claramente a estrutura respectiva ao cobalto. Como esperado, os picos também se mostram alargados, mas menos deslocados para direita do que na concentração de 50%. Na Figura 4.10 as imagens de MEV revelam uma morfologia típica de nanofolhas, comparável a uma estrutura do tipo 2D. A largura destas nanofolhas (ver Fig. 4.10.d) varia entre 80 nm e 200nm.



Figura 4.10 - Imagens (MEV) de diferentes regiões da amostra Fe₅₀Co₅₀ como-moída.

4.3.2 Amostras Moídas e Tratadas Termicamente

O difratograma da Figura 4.11(a) mostra duas fases presentes, a bcc e o cobalto hexagonal. Verifica-se, assim, que 1 h de tratamento térmico a 300°C não foi suficiente para o cobalto se difundir completamente no ferro. No difratograma (b) pode-se ver uma única estrutura, que é respectiva à fase bcc. É interessante notar que para o mesmo tempo e à mesma temperatura de tratamento térmico, a menor

concentração de cobalto – relativamente à amostra anterior - resulta em uma única fase (bcc).



Figura 4.11 - Difratogramas das amostras de Fe-Co moídas e tratadas termicamente por 1h, a 300°C.

Na Figura 4.12 estão os difratogramas das amostras $Fe_{50}Co_{50}$ e $Fe_{90}Co_{10}$ moídas por 12 h, e tratadas termicamente a 300°C, por 12h.



Figura 4.12 - Difratogramas das amostras de Fe-Co moídas e tratadas termicamente por 12 h, a 300°C.

No difratograma da Figura 4.12 (a) identifica-se a presença das fases bcc e do cobalto hexagonal, enquanto que no difratograma 4.12 (b) foi identificada apenas a fase bcc. Assim, como verificado para outras amostras com concentração nominal de cobalto de 10%, a difusão deste último no ferro é mais efetiva.

As Figuras 4.13 e 4.14 mostram os difratogramas das misturas de ferrocobalto, moídas por 12 h e, posteriormente, tratadas termicamente a 500°C, por 1 h e 12 h, respectivamente.



Figura 4.13 - Difratogramas das amostras de Fe-Co moídas e tratadas termicamente por 1 h, a 500°C.



Figura 4.14 - Difratogramas das amostras de Fe-Co moídas e tratadas termicamente por 12 h, a 500°C.

Os difratogramas anteriores mostram, basicamente, a ocorrência, apenas, da fase bcc. Desta forma, verifica-se que a temperatura de a 500°C é muito mais efetiva para a interdifusão entre ferro e cobalto, i.e., na formação de uma solução sólida

(completa) do tipo α -Fe(Co). Ainda pode-se reconhecer que os picos estão – em todos os casos - deslocados para a direita, embora revelem também que as amostras tratadas por 12 h estão mais bem cristalizadas.

São apresentadas na Figura 4.15 imagens (MEV) da amostra $Fe_{50}Co_{50}$ tratada a 500°C por 12 h.



Figura 4.15 - Imagens de diferentes regiões da amostra Fe₅₀Co₅₀, tratada termicamente a 500°C por 12 h.

A espessura das nanofolhas, neste caso, ficaram em torno de150 nm (ver Fig. 4.15.d).

4.4 Espectroscopia Mössbauer

4.4.1 Amostras Liofilizadas e Tratadas Termicamente

A Figura 4.16 mostra os espectros Mössbauer das amostras $Fe_{50}Co_{50}$ liofilizadas e tratadas termicamente. Os respectivos parâmetros hiperfinos e áreas subespectrais ajustados são listados na Tabela 4.1. Em todos os espectros identifica-se a ocorrência de um sexteto que, de acordo com os parâmetros hiperfinos listados na Tabela 4.1, pode ser atribuído a uma liga (i.e., solução sólida) de Fe-Co. O campo magnético hiperfino (i.e., B_{hf} entre 330 a 339 kOe) é normalmente encontrado para a liga Fe-Co, demonstrando que, efetivamente, átomos de cobalto difundiram na rede do ferro. Nos sextetos, praticamente não houve deslocamento isomérico (i.e., IS = 0), o que é característico do Fe⁰; Este resultado é consistente com a difratometria de raios X, a qual, para todas as amostras, revela, apenas, a formação desta solução sólida. A exceção fica por conta da amostra tratada a 300°C / 12 h, em cujo espectro verifica-se a presença adicional de um dubleto. Isto é atribuído à oxidação da amostra, a qual, apesar dos cuidados de armazenamento tomados, reagiu ao contato com o oxigênio. Nos dubleto identificado, o deslocamento isomérico apresentou-se, tipicamente, como do Fe³⁺.

Os espectros Mössbauer das amostras Fe₉₀Co₁₀, liofilizada(s) e/ou tratadas termicamente são mostrados na Figura 4.17. Aqui também, todos os espectros evidenciaram a presença de sextetos discretos para todas as amostras, que podem, como antes, serem atribuídos à liga Fe-Co. Entretanto, um dubleto foi identificado no espectro (d), que pode ser explicado pelos mesmos motivos acima apontados para o espectro da Figura 4.16 (c).

61



Figura 4.16 – Espectros Mössbauer das amostras $Fe_{50}Co_{50}$: como-liofilizada (a), e liofilizadas e tratadas termicamente a 500°C / 1 h (b), 300°C / 12 h (c) e 500°C / 12 h (d).



Figura 4.17. Espectros Mössbauer de amostras Fe₉₀Co₁₀: como-liofilizada (a) e liofilizadas e tratadas termicamente a 300°C / 12 h (b), 500°C / 1 h (c) e 500°C / 12 h (d).

Amostras	Subespectros	B _{hf} (T)	IS (mm/s)	QS (mm/s)	Г (mm/s)	Area (%)
Fe ₅₀ Co ₅₀ - L	Sexteto	33,0	0,00	0,01	0,29	100
Fe ₅₀ Co ₅₀ - LT 300°C / 12 h	Sexteto	33,6	0,01	0,01	0,43	100
Fe ₅₀ Co ₅₀ – LT 500°C / 12 h	Sexteto	33,7	0,02	0,01	0,50	89,5
	Dubleto	-	0,47	0,95	0,39	10,5
Fe ₅₀ Co ₅₀ - LT 500°C / 1 h	Sexteto	33,9	0,02	0,00	0,50	100
Fe ₉₀ Co ₁₀ – L	Sexteto	32,9	0,02	-0,06	0,33	100
Fe ₉₀ Co ₁₀ - LT 300°C / 12 h	Sexteto	33,1	0,01	0,02	0,38	100
Fe ₉₀ Co ₁₀ – LT 500°C / 12 h	Sexteto	33,5	0,01	0,01	0,39	100
Fe ₉₀ Co ₁₀ – LT 500°C / 1 h	Sexteto	33,4	0,01	0,02	0,44	86,3
	Dubleto	_	0,43	0,84	0,48	13,7

Tabela 4.1 Parâmetros hiperfinos e áreas subespectrais das amostras Fe₅₀Co₅₀ e Fe₉₀Co₁₀ liofilizadas e tratadas termicamente.

4.4.2 Amostras de Fe-Co Moídas e Tratadas Termicamente

Os espectros Mössbauer referentes às amostras como-moídas e moídas e tratadas são apresentados nas Figuras 4.18 e 4.19. A Tabela 4.2 lista os parâmetros hiperfinos obtidos dos ajustes dos respectivos espectros Mössbauer.

Os padrões que aparecem em ambas as figuras apresentam, todos, apenas sextetos discretos. A inexistência de dubletos revela, ainda, que não houve oxidação ou contaminação significativa no material preparado via moagem úmida.

Mais uma vez, a julgar pelos campos magnético hiperfinos (i.e., 330 kOe < B_{hf} < 338 kOe), pode-se concluir que átomos de cobalto entraram na rede do ferro, seja devido à mecanosíntese, seja devido ao tratamento térmico. O valor do deslocamento isomérico ficou, praticamente, igual zero (i.e., característico do Fe⁰).



Figura 4.18 - Espectros Mössbauer das amostras Fe₅₀Co₅₀: como – moída (a), e moídas e tratadas a 300°C / 1 h (b), 300°C / 12 h (c), 500°C / 1h (d) e 500°C / 12 h (e).

Além disto, como se percebe para todos os espectros, as intensidades relativas das linhas 1 e 2 (ou 6 e 5) são muito próximas, evidenciando que a magnetização do ferro repousa no plano das nanoplacas. Para que tal efeito tenha aparecido, deve-se considerar a existência de alguma orientação das nanoplacas no porta-amostra utilizado na medida Mössbauer.



Figura 4.19 - Espectros Mössbauer das amostras Fe₉₀Co₁₀ como–moída (a), e moídas e tratadas a 300°C / 1 h (b), e 300°C / 12 h (c), 500°C / 1h (d) e 500C / 12 h (e).

Amostras	Subespectro	B _{hf} IS (T) (mm/s)		QS (mm/s)	Г (mm/s)
Fe ₅₀ Co ₅₀ - CM	Sexteto	33,8	0,01	0,04	0,46
Fe ₅₀ Co ₅₀ - MT 300°C / 1 h	Sexteto	32,9	0,01	0,01	0,34
Fe ₅₀ Co ₅₀ – MT 300°C / 12 h	Sexteto	33,3	0,00	0,01	0,35
Fe ₅₀ Co ₅₀ - MT 500°C / 1 h	Sexteto	33,2	-0,01	-0,02	0,38
Fe ₅₀ Co ₅₀ - MT 500°C / 12 h	Sexteto	32,9	0,01	0,01	0,36
Fe ₉₀ Co ₁₀ – CM	Sexteto	33,0	-0,02	-0,02	0,39
Fe ₉₀ Co ₁₀ - MT 300°C /1 h	Sexteto	33,0	0,01	-0,02	0,36
Fe ₉₀ Co ₁₀ - MT 300°C / 12 h	Sexteto	32,9	0,01	-0,06	0,33
Fe ₉₀ Co ₁₀ - MT 500°C / 1 h	Sexteto	33,7	0,02	0,01	0,41
Fe ₉₀ Co ₁₀ - MT 500°C / 12 h	Sexteto	32,9	0,00	0,01	0,36

Tabela 4.2 - Parâmetros hiperfinos e áreas subespectrais das amostras Fe₅₀Co₅₀ e Fe₉₀Co₁₀, como-moídas e moídas e tratadas.

Capítulo 5 - Conclusões

1. Foram preparadas nanoplacas metálicas de ferro e ferro-cobalto, por moagem úmida de alta energia, a partir do ferro e cobalto em pó, usando o etanol como agente controlador de processo;

 O processo de liofilização da mistura de nanoplacas de ferro com acetato de cobalto, seguido de tratamento térmico nas temperaturas de 300°C e 500°C, foi efetivo na incorporação de 10%at. e 50%at. de cobalto às nanoplacas de ferro;

3. A morfologia de nanoplacas manteve-se, mesmo após tratamento térmico nas temperaturas de 300°C e 500°C, seja para as amostras que foram previamente liofilizadas, seja para aquelas onde a liga foi preparada por mecanosíntese;

4. Comparativamente, as nanoplacas de Fe-Co moídas têm razão de aspecto de, aproximadamente, o dobro daquelas de Fe-Co liofilizadas.

68

APÊNDICE

O Sistema Binário Ferro-Cobalto

O diagrama de fases para o sistema **Ferro-Cobalto** é apresentado na Figura 2.5.



Figura 6.1 - Diagrama de equilíbrio de fases do sistema Fe-Co [33].

O sistema binário Fe-Co cristaliza em três estruturas (α , γ , δ), dependendo da composição e temperatura da liga. A fase δ , rica em ferro, é estável entre as temperaturas de 912°C e 1.394°C. Abaixo de 912°C, a liga assume uma estrutura cúbica de corpo centrado (bcc), denominada fase α , que existe até ~20%at. de ferro. Em temperaturas intermediárias, a liga estabiliza com estrutura cúbica de face centrada (cfc), denominada fase γ , numa solução sólida que vai de ferro puro a cobalto puro. As fases α e γ podem co-existir para concentrações de cobalto entre, aproximadamente, 80%at. e 90%at., para temperaturas abaixo de ~900°C.

Referências

[1] G. T. Henrique, K. Akari. *Nanotecnologia o gigantesco e promissor mundo muito pequeno*. Ciência Hoje **37**, 217,2001.

[2]http://www.sbf1.sbfisica.org.br/eventos/snef/xviii/sys/resumos/T0706-1.pdf

. Acesso em 24/11/11.

[3] B. G. Zanetti-Ramos e T. B. C. Pasa. *O desenvolvimento da nanotecnologia: cenário mundial e nacional de investimento.* Rev. Bras. Farm. **89**, 95, 2008.

[4] Valdedir Biondo, *Produção por moagem de alta energia e caracterização de nanoplacas metálicas*. Tese de doutorado - UEM – Maringá-PR (2010).

[5] <u>http://ufabcht.yolasite.com/mundohightech/nanotecnologia-na-medicina</u>. Acesso em 24/11/11.

[6] http://www.wfme.ufba.br/ivwfme/arquivos/Cremona.pdf. Acesso em 25/11/11.

[7] <u>http://ge.geglobalresearch.com/blog/oleds-on-display-at-ge-ecomagination-event-</u>

in-california/imagem. Acesso em 25/11/11.

[8]<u>http://www.pucsp.br/eitt/downloads/vi_ciclo_paulomartins_marisabarbosa</u>

<u>nano_puc.pdf</u> Acesso em 25/11/11.

[9]<u>http://www.gizmag.com/nanoscale-coating-kills-msra/16050/picture/119310/</u>. Acesso em 26/11/11.

[10] C. Suryanarayana. *Mechanical alloying and milling*. Prog. Mater. Sci. **46**, 184, 2001.

[11] C. Suryanarayana. *Recents development in mechanical alloying and milling.* Rev. Adv. Mater. Sci. **18**, 203, 2008.

[12] C. Suryanarayana, E. Ivanovb, V.V. Boldyrev, *The science and technology of mechanical alloying*. Mater. Sci. and Eng. A **304**,151, 2001.

[13] Y. X. Gong, L. Zhen, J. T. Jiang, C. Y. Xu, W. Z Shao. *Synthesis and microwave electromagnetic properties of CoFe alloy nanoflakes prepared with hydrogen-thermal reduction method.* J. Appl. Phys.**106**, 064302, 2009.

[14] Y. Yang, C. Xu. Y. Xia. T. Wang and F. Li. *Synthesis and microwave absorption properties of Fe Co nanoplates.* J. Alloys Compd. **493**, 549, 2010.

[15] L. J. Deng. P. H. Zhou. J. L. Xie L. Zhang. *Characterization and microwave resonance in nanocrystalline FeCoNi flake composite*. J. Appl. Phys.**101**, 103916, 2007.

[16] X. Wang, R. Gong, P. Li, L. Liu, W. Cheng. *Effects of aspect ratio and particle size on the microwave properties of Fe-Cr-SI-AI alloy flakes.* Mat. Sci. Eng. A **466**,178, 2007.

[17] W. Y. Kang. *Effect on the microstructure and microforging of Fe-based estearic nanoflakes.* J. Alloys Compd. **505**,722, 2010.

[18] N. G. Akdogan, G. Chadjipanayis and D. J. Sellmyer. Novel $Nd_2Fe_{14}B$ nanoflakes and development of high energy nanocomposite magnets. Nanotechnology **21**,295705, 2010.

[19] S. T. Kao and J. G. Duh. *Effect of Cu concentration morphology of Sn-Ag-Cu solders by mechanical alloying.* J. Electron. Mater. **33**,12, 2004.

[20] R. Gong, X. Wang, W. Cheng, X, Shen. *Annealing effect on the magnetic properties of Fe-Co-Zr alloy flakes.* Mater. Lett. **62**, 266, 2008.

[21] A. M. Gabay, N. G. Akdogan, M. Marinescu, J. F. Liu and G. C. Hadjipanayis, *Rare earth-cobalt hard magnetic nanoparticles and nanoflakes by high-energy milling.* J. Phys: Condens. Matter **22**,164213, 2010.

[22] Y. Luo. Large-scale preparation of single-crystalline gold nanoplates. Mater. Lett.61,1346, 2007.

71

[23] Z. Li, Z. Liu, J. Zhong, B. Han, J. Du, Y. Gao and T. Jiong. *Synthesis of single-cristal gold nanosheets of large size ionic liquids*. J. Phys. Chem. B **109**,14445,2005.

[24] X. Tian, K. Chen, G. Cao. Seedless, surfactantless photoreduction synthesis of silver nanoplates. Mater. Lett. **60**, 828, 2006.

[25] V. M. Chakka, B. Atuncevahir, Z. Q. Jin, Y.Li and J. P.Liu. *Magnetic nanoparticles produced by surfactant assisted ball milling.* J. Appl. Phys., 99, 08E912, 2000.

[26] C. Wang, L. V. Ruitão, Z. Huang, F. Kang, J. Gu. Synthesis and microwave absorbing properties of FeCo alloy particles graphite nanoflake composites. J. Alloys Compd. **509**, 494, 2011.

[27] R. Fu, S. Xu, Y. N. Lu and J. J. Zhu. *Synthesis and characterization of triangular bismuth nanoplates.* Cristal Growth e Design **5**, 1379, 2005.

[28] E. T. Kubaski, O. M. Cintho, J. D. T. Capochi. *Síntese do intermetálico NiAl por moagem de alta energia em moinho attritor.* Tecnol. Metal. Mater. **5**, 173, 2009.

[29] S. Chen. and D. L. Carroll. *Synthesis and characterization of truncated triangular silver nanoplates.* Nanoletters **2**, 10003, 2002.

[30] P. H. Zhou, J. L. Xie, Y. Q. Liu, L. J. Deng. *Composition dependence of microstructure magnetic and microwave properties in ball-milled FeSiB nanocristalline flakes.* J. Magn. Magn. Mater. **320**, 3390, 2008.

[31] X. Fugang, G. Cunian, S. Yujing, Z. Liu, Y. Zhang, L. Zhung. *Facile fabrication of single crystal gold nanoplates with micrometer lateral size.* Colloids and surfaces A: Physicochemical end Engineering Aspects, 303, 125, 2010.

[32] W. B. Pearson, *Handbook of Lattice Spacing and Structure of Metals*, Pergamon Press, London, 1964.

[33] <u>http://www.calphad.com/iron-cobalt.html</u>. Acesso em 25/11/11.

72