

GISELLE GIOVANNA DO COUTO

OBTENÇÃO DE MATERIAIS MAGNÉTICOS PARA O ESTUDO DA PROPRIEDADE
MAGNETOCALÓRICA

Tese apresentada ao Instituto de
Química, Universidade Estadual Paulista,
como parte dos requisitos para obtenção
do título de Doutor em Química.

Orientador: Miguel Jafelicci Junior

Araraquara

2010

GISELLE GIOVANNA DO COUTO

Tese apresentada ao Instituto de Química,
Universidade Estadual Paulista, como parte
dos requisitos para obtenção do título de
Doutor em Química.

Araraquara, 30 de julho de 2010.

BANCA EXAMINADORA

Prof. Dr. Miguel Jafelicci Junior (Orientador)
Instituto de Química – UNESP, Araraquara



Prof. Dr. Antonio Tallarico Vicente Adorno
Instituto de Química – UNESP, Araraquara



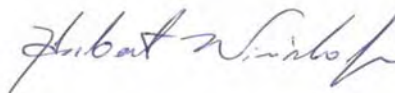
Prof. Dr. Humberto Osorio Stumpf
Instituto de Ciências Exatas – UFMG, Belo Horizonte



Dr. Adelino de Aguiar Coelho
Instituto de Física – UNICAMP, Campinas



Prof. Dr. Herbert Winnischofer
Centro Politécnico - UFPR, Curitiba



1. Identificação

Nome: Giselle Giovanna do Couto

Filiação: José Maria do Couto e Iria Wandscheer do Couto

Nascimento: 09/04/1981 – Umuarama/PR – Brasil

Carteira de Identidade: 5.839.051-8 SSP/PR – 21/08/1989

CPF: 033.765.4999-90

Endereço Profissional: Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”
Departamento de Físico-Química
Laboratório de Materiais Magnéticos e Coloides
Av. Professor Francisco Degni, s/n.
Quitandinha, Araraquara – SP.
CEP: 14800-900

Endereço eletrônico: coutogg@gmail.com

2 Formação

2.1 Graduação

2000 – 2003 Universidade Federal do Paraná, UFPR, em Curitiba/PR

2.2 Mestrado

2004 – 2006 Mestrado em Química (Conceito CAPES 5)

Universidade Federal do Paraná, UFPR, em Curitiba/PR.

Título da Dissertação: Nanopartículas de Níquel: síntese, caracterização, propriedades e estudo de sua utilização como catalisadores na obtenção de nanotubos de carbono.

Orientador: Aldo José Gorgatti Zarbin - DQ/UFPR

2.3 Doutorado

2006 – 2010 Doutorado em andamento em Química (Conceito CAPES 7)

Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho, UNESP, Brasil.

Título da Tese: Materiais magnéticos para o estudo do efeito magnetocalórico

Orientador: Miguel Jafellicci Junior

2009 – 2010 Estágio de doutorado em Química no exterior

McMaster University – Hamilton – Canadá

Título do Trabalho: Materiais magnetocalóricos a base de compostos de gadolínio

Orientador: Yuriy Mozharivskyj

3 Formação Complementar

2008 - 2008 Nanociência e nanotecnologia. (Carga horária: 40h).

Universidade de São Paulo.

2008 - 2008 Escola de Inverno de EXAFS e XANES. (Carga horária: 40h).

Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho, UNESP, Brasil.

2008 - 2008 Escuela de Superfícies. (Carga horária: 43h).

Universidad de Buenos Aires.

2007 - 2007 VI Escola Brasileira de Magnetismo. (Carga horária: 40h).

Universidade Federal Fluminense.

2004 - 2004 Uma introdução à nanotecnologia. (Carga horária: 6h).

Sociedade Brasileira de Química.

2003 - 2003 Métodos de raios-X para caracterização de materiais. (Carga horária: 6h).

Universidade Federal do Paraná, UFPR, Brasil.

2002 - 2002 Nanoquímica: síntese e caracterização de materiais. (Carga horária: 12h).

Universidade Federal do Paraná, UFPR, Brasil.

2001 - 2001 Poluição ambiental e técnicas de remediações. (Carga horária: 12h).

Universidade Federal do Paraná, UFPR, Brasil.

2001 - 2001 Organização e planejamento de laboratórios. (Carga horária: 6h).
Universidade Federal do Paraná, UFPR, Brasil.

4. Prêmios

4.1 Prêmio de terceiro melhor trabalho apresentado durante o 10º Evento de Iniciação Científica – EVINCI 2002, em 31 de outubro de 2002.

4.2 Prêmio de melhor trabalho apresentado durante o 11º Evento de Iniciação Científica - EVINCI 2003, em 12 de novembro de 2003.

4.3 Prêmio de melhor trabalho apresentado durante o 12º Evento de Iniciação Científica - EVINCI 2004, em 13 de outubro de 2004.

5. Idiomas

5.1 Inglês

Lê: Bem; Fala: Bem; Escreve: Bem; Compreende: Bem.

6. Produção Bibliográfica

6.1 Artigos Publicados

6.1.1 COUTO, G. G., KLEIN, J. J.; SCHREIDER, W. H., MOSCA, D. H., OLIVEIRA, A. J., ZARBIN, A. J. G. Nickel nanoparticles obtained by a modified polyol process: synthesis, characterization and magnetic properties. *Journal of Colloid and Interface Science.* , v.311, p.461 - 468, 2007.

6.1.2 ZARBIN, A. J. G. ; OLIVEIRA, M. M. ; SCHNITZLER, M. C.; CASTRO, E. G.; COUTO, G. G. ; MENEZES, W. G.; TIBONI, A.; NOSSOL, E.; ALMEIDA FILHO, C.. Nanochemistry: synthesis, characterization and applications of materials in nanometric size. *Metals Materials and Processes*, v. 17, n. 3-4, p. 249-260, 2005.

6.2 Artigos Submetidos

6.2.1 G. G. do Couto, V. Svitlyk, M. Jafelicci Junior and Y. Mozharivskyj, "Bulk and high-energy ball-milled Gd₅Si₂Ge₂: comparative study of magnetic and magnetocaloric properties", *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, submitted.

6.3. Artigos em fase de preparação

6.3.1 G. G. do Couto, M. Jafelicci Junior, "Magnetocaloric effect in gadolinium ferrites nanoparticles" *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, in preparation.

6.3.2 G. G. do Couto, M. Jafelicci Junior, "Verwey transition in gadolinium ferrites" *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, in preparation.

6.3.3 G. G. do Couto, M. Jafelicci Junior, L. C. Varanda, "FeAg alloys with different nanostructure", *Journal of Colloid and Interface Science*, in preparation.

6.4 Trabalhos apresentados em eventos científicos

6.4.1 COUTO G.G.; OLIVEIRA, M. M., ZARBIN, A. J. G.
Nanopartículas de prata passivadas por tióis: síntese, caracterização e separação por tamanho.
In. X Evento de Iniciação Científica, 2002, Curitiba/PR

6.4.2 COUTO, G. G., ANJOS, V. E., SIRTORI, C., TURRA, D., RAMOS, L. P.,
Análise qualitativa em cromatografia em papel e análise quantitativa por espectroscopia UV-Vis de corantes artificiais em refrigerantes.
In. X Semana de Química da UFPR, 2003, Curitiba/PR

6.4.3 COUTO, G.G.; OLIVEIRA, M. M., ZARBIN, A. J. G.
Síntese e caracterização de nanopartículas de prata passivadas por tolueno-3,4-ditiol
In. XI Evento de Iniciação Científica, 2003, Curitiba/PR

- 6.4.4 COUTO, G.G.; OLIVEIRA, M. M., ZARBIN, A. J. G.
Síntese e caracterização de nanopartículas de prata passivadas por tolueno-3,4-ditiol
In. XII Evento de Iniciação Científica, 2004, Curitiba/PR
- 6.4.5 COUTO G.G.; OLIVEIRA, M. M., ZARBIN, A. J. G.
Synthesis and characterization of toluene-3,4-dithiol silver nanoparticles
In. XII Brazilian Meeting on Inorganic Chemistry, 2004, São Carlos/SP
- 6.4.6 COUTO, G.G.; OLIVEIRA, M. M., ZARBIN, A. J. G.
Nanopartículas de prata passivadas por tolueno-3,4-ditiol: síntese e caracterização
In. XII Encontro de Química da Região Sul, 2004, Guarapuava/PR.
- 6.4.7 COUTO, G. G., ZARBIN, A. J. G.
Síntese e caracterização de nanopartículas de níquel obtidas pelo método poliol
In. XXVIII Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, 2005, Poços de Caldas/MG.
- 6.4.8 COUTO, G. G., ZARBIN, A. J. G.
Synthesis and characterization of Ni nanoparticles obtained by the polyol route and study of their catalytic activity on the carbon nanotubes synthesis.
In. Brazilian MRS Meeting 2005 – IV Encontro da SBPMat – Sociedade Brasileira de Pesquisa em Materiais, Recife/PE, 2005
- 6.4.9 COUTO, G. G., MOSCA, D. H., ZARBIN, A. J. G.
Nanopartículas de níquel: síntese, caracterização e estudo de propriedades magnéticas.
In. XXIX Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, 2006, Águas de Lindóia/SP.
- 6.4.10 COUTO, G. G., MOSCA, D. H., SCHREINER, W. H., ZARBIN, A. J. G.
Estudo por XPS de nanopartículas de níquel passivadas por etileno glicol e PVP.
In. XXIX Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, 2006, Águas de Lindóia/SP.
- 6.4.11 COUTO, G. G., VARANDA, L. C., JAFELICCI JR, M.
Síntese e caracterização de nanopartículas de FeGd obtidas via modificações no processo poliol
In. XXX Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, 2007, Águas de Lindóia/SP.
- 6.4.12 COUTO, G. G., VARANDA, L. C., JAFELICCI JR, M.
FeAg nanoparticles with different nanostructures
In. VI Encontro da SBPMat, 2007, Natal/RN.
- 6.4.13 COUTO, G. G. ; SANTOS, F.J. ; VARANDA, L. C. ; JAFELICCI JUNIOR, M.
Polyol process to obtain GdPt metal alloy nanoparticles.
In: XIV Brazilian Meeting on Inorganic Chemistry, 2008, Foz do Iguaçu.
- 6.4.14 GENTIL, R. ; VILLULLAS, H.M. ; COUTO, G. G. ; PEREZ, J.
Preparação e estudo de nanocatalisadores Pt/V para redução de oxigênio.
In: XX Congresso de iniciação científica UNESP, 2008, São José dos Campos.
- 6.4.15 GENTIL, R. ; COUTO, G. G. ; PEREZ, J. ; VILLULLAS, H.M.
Nanocatalisadores de PtV/C: Estudos de Redução de Oxigênio e Tolerância a Metanol. In: XVII Simpósio Brasileiro de Eletroquímica e Eletroanalítica, 2009, Fortaleza/CE.
- 6.4.16 COUTO, G. G., GENTIL, R., JAFELICCI JR, M.
Ferritas de gadolínio: síntese, caracterização e propriedades magnéticas.
In. XXXII Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, 2009, Fortaleza/CE.
- 6.4.17 ASSIS, D. R. ; JAFELICCI JUNIOR, M. ; VIALI, W. R. ; COUTO, G. G.
Síntese Fluidos Magnéticos a Base de Nanopartículas de Níquel.
In: 17 Encontro da SBQ - Regional Interior Paulista Waldemar Saffioti, 2009, Araraquara/SP
- 6.4.18 ASSIS, D. R. ; JAFELICCI JUNIOR, M. ; VIALI, W. R. ; COUTO, G. G.

Síntese de nanopartículas de Ni recobertas com PEG em via única para obtenção de fluidos magnéticos

In: XXXIII Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, 2010, Águas de Lindóia/SP

6.4.19 VIALLI, W. R., COUTO G. G., NUNES, E. S., JAFELICCI JUNIOR, M.

Síntese de nanopartículas caroço@casca de Co@Pd por decomposição térmica

In: XXXIII Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, 2010, Águas de Lindóia/SP

6.4.20 COUTO, G. G., JAFELICCI JR, M.

Transição de fase em ferritas de gadolínio nanoestruturadas

In: XXXIII Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, 2010, Águas de Lindóia/SP

7. Participação de Eventos Científicos

7.1 Workshops

7.1.1 A pesquisa em educação química no Brasil: abordagem teórica e metodológica, coordenada pelo professor Eduardo Fleury Mortimer, realizado no dia 26 de maio de 2003, durante a 26ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química.

7.1.2 International Workshop on Spintronics and Nanomagnetism, realizado pela Universidade Federal do Paraná, coordenado pelo Dr Dante Homero Mosca, nos dias 3 a 5 de novembro de 2004.

7.1.3 Pós-graduação em Química: formação de recursos humanos e transferência de tecnologia, realizado no Instituto de Química de Araraquara – UNESP, no dia 05 de outubro de 2006.

7.2 Palestras e seminários.

7.2.1 I Ciclo de seminário do grupo PET-Química, realizado no Departamento de Química da Universidade Federal do Paraná, nos dias 14, 20 e 27 de maio de 2000.

7.2.2 Palestra: O descompasso entre produção científica e o financiamento à pesquisa, proferida por Dr. Jorge Almeida Guimarães, no dia 20 de outubro de 2002, em Curitiba/PR, realizado junto às atividades do X EVINCI.

7.2.3 Palestra: Análise cristalina e molecular por difração de raios-X: princípios e aplicações, proferida por Dr. Manfredo Hörner, no dia 30 de outubro de 2002, em Curitiba/PR, realizado junto às atividades do X EVINCI.

7.2.4 Seminários dos grupos de Materiais Luminescentes e de Materiais Magnéticos e de Interfaces, realizados às quintas-feiras, no Instituto de Química da UNESP, durante o segundo semestre do ano de 2006.

7.3 Eventos

7.3.1 VIII Semana da Química, realizada na Universidade Federal do Paraná, Curitiba/PR, 2001.

7.3.2 IX Semana da Química, realizada na Universidade Federal do Paraná, Curitiba/PR, 2002.

7.3.3 XXV Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, Poços de Caldas/MG, 2002.

7.3.4 International Meeting Nanoscience and Nanotechnology – Material Physics and Organic Electronic Applications, Curitiba/PR, 2002.

7.3.5 X Semana da Química, realizada na Universidade Federal do Paraná, Curitiba/PR, 2003.

7.3.6 XII Encontro de Química da Região Sul, Universidade Estadual do Centro Oeste, Guarapuava/PR, 2004.

7.3.7 XXVI Congresso Latinoamericano de Química e XXVII Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, Salvador/BA, 2004.

7.3.8 XXVIII Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, Poços de Caldas/MG, 2005.

7.3.9 Brazilian MRS Meeting 2005 – IV Encontro da SBPMat – Sociedade Brasileira de Pesquisa em Materiais, Recife/PE, 2005.

7.3.10 XXIX Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, Águas de Lindóia/SP, 2006.

7.3.11 Mini Reunião de Terras-raras/RENAMI, Araraquara/SP, 2006.

7.3.12 XXX Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, Águas de Lindóia/SP, 2007.

7.3.13 VI Encontro da SBPMat – 6th Brazilian MRS Meeting, Natal/RN, 2007.

7.3.14 XIV Brazilian Meeting on Inorganic Chemistry, Foz do Iguaçu/PR, 2008.

7.3.15 XXXIII Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, Águas de Lindóia/SP, 2010.

Para duas almas
que se
conheceram no
céu,
Iria e Hercílio

Agradecimentos

Ninguém chega longe na vida sozinho, eu cheguei até aqui porque tive a ajuda de pessoas que acreditaram em mim e me fizeram acreditar em mim também, quero começar agradecendo ao meu orientador **Miguel Jafelicci Junior**. Passamos por muitas coisas nesses quatro anos de doutorado, ele foi meu orientador, meu amigo, meu conselheiro, meu professor. Foi ele quem me incentivou a ter atitudes próprias e a fazer o que eu achava certo para o meu trabalho, foi ele quem me incentivou a buscar o que eu queria para a minha vida. Ele me ajudou a ver que todos são capazes de realizar os sonhos se forem capazes de lutarem com unhas e dentes pelo que desejam, acima de tudo ele me ensinou a lutar honestamente, usando as minhas próprias armas, sem roubar as armas de ninguém.

Claro que o orientador teve fundamental importância no meu trabalho, mas foram os colegas de laboratório que muitas vezes me socorreram, me ajudaram com um procedimento novo, um equipamento diferente, a por a mão na massa. Desde o início do doutorado muitas pessoas passaram pelo laboratório, então quero agradecer aos antigos, são eles, **Laudemir, Rodrigo, Francisco, Marcelo, Flávio, Luciano, Watson e Taciane**, mas não posso esquecer os mais novos também, **Wesley, Maria Aparecida, Rafael, Douglas, Caio e Daniel**.

Além do grupo de materiais magnético, muito aprendi com os “Marianos” ou o pessoal da luninescência, por isso não posso deixar de relatar o meu profundo agradecimento à Professora **Marian** e aos colegas **Renata, Flávia, Marco, Jorge, Sheila, Higor, Alisson, Mariana, João**. Muito aprendi nos seminários que participamos juntos e inesquecíveis foram as festas de fim de ano.

Muitas pessoas ajudaram diretamente neste trabalho, que foram os técnicos dos equipamentos e os professores responsáveis, portanto gostaria de agradecer ao **Augusto** (DRX, USP, São Carlos), à **Irene** (FTIR, UNESP, Araraquara), ao **Dr. Yves** (MET, UNESP, Araraquara). Quero agradecer também ao professor **Sérgio Gama** e todo o grupo de pesquisa dele, quando da presença na UNICAMP, pelas medidas magnéticas das ferritas de gadolínio e das ligas de ferro/prata. Um obrigado muito especial ao professor **Hercílio e Renato**, da USP de São Paulo, pelas medidas de Mössbauer. Obrigada também à professora **Vera Regina** (USP/São Paulo) pelas análises térmicas.

Muito se ouve que “quem encontrou um amigo encontrou um anjo”, Araraquara foi muito boa para mim nessa parte, aqui fiz amigos para levar para a vida inteira, amigos que não imagino a minha vida sem eles. Fiz amigos que me suportaram quando nem mesmo eu me suportava, portanto tenho o maior carinho em agradecer à **Anahi, Marinalva, Vilma, Dirce, Mariana, Denis, Gentil, Felipe, Arthur, Jefferson, Silvinha, Rafael, Hilris, Luciano, Sônia, Odilo, Gustavo, Vilma**. Vocês foram a minha família aqui.

Uma parte do meu doutorado foi feito no Canadá, portanto muito tenho que agradecer às pessoas que lá me ajudaram, tanto com a língua quanto com a física e com o efeito magnetocalórico. Ao meu supervisor ucraniano, **Yurij Mozharivskyj**, e a todos os colegas estrangeiros de grupo **Volodia** (Ucrania), **Janice** (China), **Peng** (China) e **Scott** (o único canadense em nosso meio). Inesquecíveis as vezes que fomos comer “*chicken wings*” no meio da tarde, praticando o nosso inglês sem conseguir falar “*pomegranate*”. Também aos professores do departamento **Hannah, Antony, Greeddan** e aos colegas **Tomoko, Farshid e Lana**.

O Canadá me introduziu a uma cultura única, a do oriente médio. Agradeço aos colegas que lá fiz, **Sherri, Mostafa, Mustafa, Amir, Alia, Charu, Mercedes, Arvin, Nancy, Gonzalo**. *I had a great time with you guys*.

Todos os meus custos foram pagos porque recebi uma bolsa de estudos, portanto agradeço a **CAPES** e agradeço mais ainda por conceder a bolsa **CAPES/PDEE processo número 0653-09-8** com a qual pude fazer o estágio no exterior.

Um obrigada mais que especial para as meninas da pós-graduação, **Célia, Wennia, Sandra e Patrícia** que sempre estiveram prontas a ajudar.

A primeira avaliação do trabalho foi feita pelos professores **Sandra Pulcinelli e Sérgio Gama**, obrigada pelas contribuições que foram dadas.

Um agradecimento especial aos professores que disponibilizaram um tempo grande para avaliar o trabalho, a todos os membros da banca da defesa.

Quero também agradecer a todos que direta ou indiretamente ajudaram na realização desse trabalho, aos professores da pós-graduação, aos técnicos do instituto de química, à universidade (UNESP).

Segundo a música temos que “Percebe e entende que os melhores amigos são aqueles que estão em casa esperando por ti. Acreditam nos momentos mais difíceis da vida eles sempre estarão por perto, pois só sabem te amar”. Quero

carinhosamente agradecer a minha família por tudo o que fizeram por mim, por todos os momentos que compartilhamos, por todas as risadas dadas e as lágrimas secadas. A vocês o meu muito obrigado. **Emerson, Cristina, Renato, Luciane, André, João Pedro, Franciane, Cleber, Pâmela, Ana, José Maria, Terezinha e Pamelinha.**

De uma maneira especial quero agradecer a minha mãe **Iria** que foi a minha maior incentivadora desde o momento que eu resolvi que faria o doutorado, foi ela quem sempre esteve ao meu lado, me apoiando quando eu estava certa e me corrigindo quando eu estava errada. Sei que não está aqui hoje, sei que vai demorar um pouco para nos vermos de novo, mas espero que do céu possa me ver e que esteja orgulhosa por essa conquista que é nossa, saiba que o primeiro passo só foi dado porque a senhora estava cobrindo a minha retaguarda.

Quero encerrar esses agradecimentos com uma prece de agradecimento a **Deus**, que muito realizou por mim. Obrigada Senhor por estar ao meu lado mesmo no momento que eu me esqueci de Ti, obrigada por todo o trabalho feito, pelas oportunidades que surgiram e por todo aprendizado adquirido.

Nada na vida é para ser temido, é apenas para ser compreendido.

Marie Curie

A ciência sem religião é aleijada; a religião sem ciência é cega

Albert Einstein

Os Químicos constituem uma estranha classe de mortais, impelidos por um impulso doentio de procurar satisfação inconstante no meio de fumaças e vapores, fuligem e chamas, de venenos e misérias, mas no meio desse inferno, tenho vivido tão agradavelmente que prefiro morrer a trocar meu lugar com o Rei da Pérsia.

Johann Joachim Becher

Feliz o homem que acha a sabedoria, e o homem que adquire conhecimento; porque é o melhor lucro que ela dá do que o da prata, e melhor a sua renda do que o outro mais fino. Mais preciosa é do que pérolas, e tudo o que podes desejar não é comparável a ela.

Provérbios 3, 13-15

Resumo

A proposta deste estudo foi introduzir novos nanomateriais para avaliar o efeito magnetocalórico (EMC). O EMC foi obtido a partir de medidas de uma família de isotermas de magnetização em um intervalo de temperatura e a mudança de entropia do sistema (ΔS) foi calculado usando as relações de Maxwell. Três tipos de materiais foram obtidos neste trabalho. O primeiro material foi as ferritas de gadolínio sintetizadas pelo processo poliol usando acetilacetato de gadolínio e acetilacetato de ferro como precursores metálicos e tetraetilenoglicol como solvente. O valor de mudança de entropia alcançou o valor máximo de $0,16 \text{ J Kg}^{-1}\text{K}^{-1}$ para campo de $2T$, a baixa temperatura (30K). As propriedades magnéticas dos nanomateriais obtidos ($\text{Gd}_{50}\text{FeOx}$, Gd_5FeOx , Gd_3FeOx e Gd_1FeOx) foram obtidos em função da composição dos materiais. Moagem de alta energia foi empregada para produzir partículas pequenas de $\text{Gd}_5\text{Si}_2\text{Ge}_2$. As propriedades magnéticas e magnetocalóricas das amostras bulk e moídas de $\text{Gd}_5\text{Si}_2\text{Ge}_2$ foram investigadas a partir de medidas magnéticas. Quando comparado com o material bulk primitivo, diminuições significativas nos valores de magnetização de saturação e efeito magnetocalórico são observadas mesmo depois de pouco tempo de moagem, com 4h que produz partículas com distribuição de tamanho de $0,5\mu\text{m}$. As amostras moídas parecem perder a transição estrutural de primeira ordem que aparece no $\text{Gd}_5\text{Si}_2\text{Ge}_2$ bulk. Em baixas temperaturas as amostras moídas passam por uma transição de vidro de spin. Nanopartículas de FeAg foram sintetizadas através de modificações no processo poliol, usando acetilacetato de prata e acetilacetato de ferro como precursores e diferentes razões molares de Fe:Ag (1:1, 1:0,5 e 1:0,1, respectivamente). Os dados de difração de raios X mostram picos somente da prata na fase cúbico de face centrada. Os espectros de infravermelhos mostram bandas de absorção atribuídas a ácido oleico e oleilamina. As imagens de microscopia eletrônica de transmissão revelam que diferentes nanoestruturas podem ser moduladas por mudanças na razão molar Fe:Ag.

Palavras chave: efeito magnetocalórico, nanopartículas (NPs), ferritas de gadolínio, $\text{Gd}_5\text{Si}_2\text{Ge}_2$, FeAg.

Abstract

The purpose of this study was to introduce new nanomaterial to evaluate magnetocaloric effect. The MCE was obtained by measuring a family of magnetization isotherms curves at set temperature intervals and calculating the entropy change (ΔS) for this system using the Maxwell relation. Three kinds of materials were made in this work. First material was gadolinium ferrites synthesized by polyol process using gadolinium acetylacetonate and iron acetylacetonate as metal precursors and tetraethyleneglycol as solvent. The magnetic entropy change reaches the maximum values of $0.16 \text{ J Kg}^{-1}\text{K}^{-1}$ for the field of 2T, at low temperature (30K). The magnetic properties of the produced nanomaterials ($\text{Gd}_{50}\text{FeOx}$, Gd_5FeOx , Gd_3FeOx and Gd_1FeOx) were determined as a function of their composition. High-energy ball milling was employed to produce small particles of $\text{Gd}_5\text{Si}_2\text{Ge}_2$. Magnetic and magnetocaloric properties of the ball-milled and bulk $\text{Gd}_5\text{Si}_2\text{Ge}_2$ samples were investigated through the magnetization measurements. When compared to the pristine bulk material, a significant decrease in saturation magnetization and magnetocaloric effect is observed even after the relatively short ball milling time of 4 h which produced particles with an average size of ca. $0.5 \mu\text{m}$. The ball-milled samples appear to lose a first-order structural transition, present in bulk $\text{Gd}_5\text{Si}_2\text{Ge}_2$, and display a superparamagnetic behaviour below the corresponding Curie temperatures. At very low temperatures, the $\text{Gd}_5\text{Si}_2\text{Ge}_2$ ball-milled samples undergo a spin-glass transition. FeAg nanoparticles are synthesized by modified polyol process using silver acetylacetonate and iron (III) acetylacetonate precursors and different molar ratio of Fe:Ag (1:1, 1:0,5 and 1:0,1, respectively). The X ray powder diffraction pattern show peaks only FCC silver structure. Infrared spectra show absorption bands assigned to oleic acid and oleylamine. Transmission electron microscopy images revealed that the different nanostructure can be tunable by changing Fe:Ag molar ratio.

Keywords: magnetocaloric effect, nanoparticles, gadolinium ferrites, $\text{Gd}_5\text{Si}_2\text{Ge}_2$, FeAg.

Lista de Figuras

Figura 1: Representação dos dipolos magnéticos para as fases (a) diamagnética, (b) paramagnética, (c) ferromagnética, (d) antiferromagnética e (e) ferrimagnética....	29
Figura 2: Ciclo de histerese para um material magnético [1].....	31
Figura 3: (a) curvas FC/ZFC para nanopartículas de hematita em uma matriz de sílica. O máximo na curva ZFC é a temperatura de bloqueio das partículas; (b) curva FC para uma amostra de $\text{LaFe}_{11.4}\text{Si}_{1.6}$, a baixo valor de campo magnético (0,01T), detalhe na figura mostra a temperatura de Curie, que foi calculada a partir das medidas de MxT, e (c) curvas de MxT para filmes finos de magnetita, medidos em diferentes valores de campo magnético. A diminuição do valor de magnetização em temperatura de aproximadamente 127K é um perfil característico da transição de Verwey.	33
Figura 4: Gráfico de entropia vs temperatura de um material magnetocalórico sem aplicação de campo magnético externo (linha preta) e com a aplicação de campo magnético (linha vermelha) [19].	37
Figura 5: Esquema de um processo que ilustra um ciclo de refrigeração magnética contendo o material regenerador ativo (esquerda) e comparação com um ciclo de refrigeração convencional utilizando gases.	38
Figura 6: Estrutura cristalina de (a) estrutura espinélio, (b) sítios tetraédricos (sítio A: 64 unidades por cela unitária) e (c) sítios octaédricos (sítio B: 32 unidades por cela unitária) [35].	43
Figura 7: Estruturas cristalinas para a ferrita de gadolínio (a) GdFeO_3 perovisquita e (b) $\text{Gd}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ granada [40].	45
Figura 8: Esquema do aparato experimental usado na síntese das nanopátículas.	48
Figura 9: Difrátogramas de raios X para as amostras: (a) $\text{Gd}_{50}\text{FeOx}$; (b) Gd_5FeOx ; (c) Gd_3FeOx ; (d) Gd_1FeOx e (e) Fe_3O_4	50
Figura 10: Espectros Mössbauer obtidos a 298K para as amostras de ferritas de gadolínio dopadas com baixa quantidade de Gd.	52
Figura 11: Imagens de Microscopia eletrônica de transmissão: (a) e (b) para a amostra de $\text{Gd}_{50}\text{FeOx}$; (c) histograma de distribuição de tamanho e (d) espectro de EDX na região dos picos referentes ao ferro e ao gadolínio (d).	55
Figura 13: Curvas de magnetização em função de campo magnético da amostra $\text{Gd}_{50}\text{FeOx}$ obtidas à 10K e à temperatura ambiente. Em destaque a ampliação no intervalo de campo de -0,2 a 0,2 kOe indicando baixa coercividade da amostra nas duas temperaturas.	59
Figura 14: Curvas FC e ZFC para as amostras: (a) Fe_3O_4 , (b) Gd_1FeOx (c) Gd_3FeOx , (d) Gd_5FeOx e (e) $\text{Gd}_{50}\text{FeOx}$	61

Figura 15: Isotermas de magnetização para Gd ₅₀ FeOx, na faixa de 340 a 30K, com intervalo de variação de 10K.....	63
Figura 16: Dependência da variação da entropia com a temperatura para a amostra Gd ₅₀ FeOx. No detalhe a região próxima a temperatura ambiente.	64
Figura 17: (a) Estrutura básica das fases de Gd ₅ (Si _x Ge _{1-x}) ₄ e relações entre a estrutura cristalina, (b) 0,5<x≤1, (c) 0,24≤x≤0,5 e (d) 0≤x≤0,2. As lamelas estão mostradas em azul claro. De (b) a (d) as lamelas são rotacionadas em 90° ao redor do eixo a com relação a (a) Os cantos de todos os cubos e prismas traçados em (a) são ocupados por átomos de Gd. Os átomos de Gd que sobram estão mostrados em azul e os átomos de Si (ou Ge) localizados dentro da lamela estão mostrados em verde (a). Os círculos vermelhos em (a) e (d) representam os átomos de Si e/ou Ge exteriores (dependendo da composição) e são responsáveis pelas ligações entre as lamelas. A linha vermelha em (b) e (d) indica a distância entre as ligações Si(Ge) – Ge(Si) que conectam fortemente as lamelas. As faces ab das três celas unitárias estão traçadas em preto [68].	66
Figura 18: Fases magnéticas e cristalinas dos sistemas Gd ₅ (Si _x Ge _{1-x}) ₄ [63].	67
Figura 19: Estruturas cristalinas de (a) Gd ₅ Si ₂ Ge ₂ ortorrômbico e (b) Gd ₅ Si ₂ Ge ₂ monoclinico as setas mostram a formação/quebra das ligações durante a transformação de fases [63].	69
Figura 20: (a) forno de fusão de arco, mostrando a câmara interna; (b) ponta de tungstênio e (c) cadinho de cobre onde são postos os precursores metálicos.	71
Figura 21: Difratomia de raios X para o material Gd ₅ Si ₂ Ge ₂ e as amostras moídas da liga de Gd ₅ Si ₂ Ge ₂	73
Figura 22: Imagens de Microscopia eletrônica de Varedura para as amostras (a) BM-2h, (b) BM-4h, (c) BM-9h, (d) BM-12h, (e) BM-15h, (f) BM-18h, (g) BM-21h, (h) BM-24h.	75
Figura 23: Distribuição de tamanho para todas as amostras de Gd ₅ Si ₂ Ge ₂ moídas.	75
Figura 24: Difrátograma de raios X para as amostras de Gd ₅ Si ₂ Ge ₂ após o processo de moagem, mantidas ao ar para estudo da estabilidade quanto à oxidação. Na figura RP refere-se às amostras recém preparadas, 2M com dois meses e 6M seis meses de exposição ao ar.	77
Figura 25: Curvas FC para a amostra (a) Gd ₅ Si ₂ Ge ₂ , no detalhe a primeira derivada da curva; e curvas FC/ZFC para as amostras (b) BM-4h, (c) BM-12h e (d) BM-24h. Nos detalhes presentes nos gráficos estão mostradas as curvas de derivada primeira.	78
Figura 26: Curvas de magnetização versus temperatura durante o resfriamento e subsequente aquecimento para as amostras Gd ₅ Si ₂ Ge ₂ e moídas.	81
Figura 27: Isotermas de magnetização em função do campo magnético externo para as amostras bulk e moídas. O intervalo entre as isotermas é de 5K.	82

Figura 28: Comportamento da magnetização de saturação, em campo de 50kOe, para as amostras em função do aumento do tempo de moagem.....	83
Figura 29: (a) Dependência da entropia com a temperatura para todas as amostras juntas e (b) detalhe para as amostras moídas.	84
Figura 30: Difratomogramas de raios X para as amostras compostas de ferro e de prata.	91
Figura 31: Imagens de MET para as amostras compostas de ferro e prata: (a) FeAg, no detalhe tipo casca-carço Ag@óxido de ferro e liga metálica, (b) Fe ₂ Ag; (c) Fe ₁₀ Ag, no detalhe estão presentes padrões de difração eletrônica de (1) Ag e (2) material amorfo, e (d) Fe ₁₀ Ag partículas esféricas de óxido de ferro, no detalhe uma partícula de óxido preenchida de NPs de prata.	92
Figura 32: Espectros de EDX para as amostras: (a) FeAg, (b) Fe ₂ Ag, (c) Fe ₁₀ Ag.	93
Figura 33: Estrutura química dos surfactantes: (a) ácido oléico e (b) oleilamina.	94
Figura 34: Espectros Infravermelho para as amostras: (a) FeAg, (b) Fe ₂ Ag e (c) Fe ₁₀ Ag. ...	94
Figura 35: Representação esquemática de como ocorre a formação das diferentes nanoestruturas entre ferro e prata, mudando a proporção estequiométrica entre os metais.....	97
Figura 36: Curvas de magnetização em função do campo magnético aplicado para a amostra Fe ₁₀ Ag, medidas à temperatura de (a) 300 K e (b) 10K.	97
Figura 37: Curva de magnetização em função da temperatura (FC e ZFC) para a amostra Fe ₁₀ Ag medida com campo de 200 Oe.....	99
Figura 38: Difratomogramas de raios X das amostras: (a) GdPt-220-1:2, (b) GdPt-298-1:2, (c) GdPt-298-1:1 e (d) Pt pura usada para comparação.....	103
Figura 39: Imagens de microscopia eletrônica de transmissão para a amostra GdPt-298-1:1. No detalhe pode ser visto dois tipos de estruturas presentes na amostra. Partículas esféricas (vermelho) e alongadas (azul).	104
Figura 40: Possíveis reações orgânicas que podem causar desestabilização do ácido oléico (agente de superfície) impedindo uma estabilização correta da superfície das nanopartículas [103].....	105
Figura 41: Curva de magnetização vs temperatura para a amostra GdPt-298-1:1 com campo magnético de 200 Oe.	106
Figura 42: Difrátograma de raios X da liga formada por FeGd, utilizando Ag como catalisador para a redução dos cátions metálicos.	107
Figura 43: Imagens de microscopia eletrônica de transmissão para a amostra usando Ag como catalisador: (a), (b) e (c) campo claro e (d) campo escuro. (e) padrão de difração de elétrons.....	108
Figura 44: Difrátograma de raios X da amostra composta por Fe e Gd, obtida com boridreto de sódio como agente redutor.	109

Figura 45: Imagens de MET para a amostra composta de Fe e Gd, obtida com NaBH ₄ como agente redutor.	110
Figura 46: Difratoograma de raios X para as amostras de LaFe _{11.4} Si _{1.6-x} P _x , com x = 0,4; 0,6; 0,8; 1,0 e 1,2.....	111
Figura 47: Difratoogramas de raios X para as amostras sem moer e moída de composição nominal igual a LaFe _{11.4} Si _{1.6}	112
Figura 48: Imagens de microscopia eletrônica de varredura para a amostra de LaFe _{11.4} Si _{1.6} moída por 24h.	113
Figura 49: Curvas de magnetização <i>versus</i> temperatura para a amostra LaFe _{11.4} Si _{1.6} bulk e moída por 24 horas.	114

Lista de tabelas

Tabela 1: Quantidade de precursor de gadolínio usado nas sínteses das ferritas de gadolínio.....	48
Tabela 2: Atribuições dos picos observados nos difratogramas de raios X da Figura 9.....	51
Tabela 3: Parâmetros ajustados dos espectros de Mossbauer: B_{hf} = campo hiperfino, δ = deslocamento isomérico em relação ao Fe, ΔQ = desdobramento quadrupolar, Γ = largura de linha.....	53
Tabela 4: Atribuição dos eventos térmicos observados nos TG/DTA presentes na Figura 12.	57
Tabela 5: Valores máximos de $-\Delta S$ para as amostras obtidas.....	84
Tabela 6: Atribuição/tentativa dos picos obtido no difratograma de raios X das amostras formadas por FeAg.	91
Tabela 7: Atribuição das bandas presentes nos espectros infravermelho das amostras formadas por ferro e prata.	95
Tabela 8: Resumo das condições de síntese usada na tentativa de redução do gadolínio.	100
Tabela 9: Condições experimentais para a síntese das partículas formadas por Gd e Pt.	102

Lista de Abreviaturas e Siglas

A	Ampère
Å	Angstron
B _{hf}	Campo hiperfino
C _p	Capacidade calorífica
H	Campo magnético
H _c	Campo coercivo ou coercividade
δ	Deslocamento isomérico em relação ao ferro
DRX	Difratometria de raios X
ΔQ	Desdobramento quadrupolar
EMC	Efeito Magnetocalórico
EMCG	Efeito Magnetocalórico Gigante
EDX	Energia dispersiva de raios X
H	Entalpia
FC	Field cooling – medida de magnetização versus temperatura feita na presença de campo magnético
MS 18	Fragmento de massa obtido pela análise dos gases liberados durante o procedimento de análise térmica, atribuído a H ₂ O.
MS 44	Fragmento de massa obtido pela análise dos gases liberados durante o procedimento de análise térmica, atribuído a CO ₂ .
MS 46	Fragmento de massa obtido pela análise dos gases liberados durante o procedimento de análise térmica, atribuído a NO ₂ .
J	Joule
K	Kelvin – unidade de temperatura
Γ	Largura de linha
M	Magnetização
M _R	Magnetização remanente ou remanência
M _s	Magnetização de saturação
MT	Metais de transição
MTR	Metais terra rara
ΔS _M	Mudança na entropia magnética
ΔS _{est}	Mudança na entropia estrutural
ΔT _{ad}	Mudança na temperatura adiabática
μm	Micrometro
μ	Momento magnético

μ_{at}	Momento magnético atômico
NP	Nanopartícula
N	Número de átomos magnéticos na partículas
Oe	Oersted
k	Quilo
kg	Quilograma
χ	Susceptibilidade magnética
T	Temperatura
T _c	Temperatura de Curie
T	Tesla
ZFC	Zero Field cooling - medida de magnetização versus temperatura obtida a partir da amostra resfriada na ausência de campo magnético

Sumário

Introdução	24
Objetivos	26
1-Introdução ao Magnetismo e ao Efeito Magnetocalórico	27
1.1 Introdução ao Magnetismo.....	27
1.2 Fases magnéticas	28
1.4 Efeito Magnetocalórico.....	33
1.5 Efeito magnetocalórico gigante.....	35
1.6 Refrigeração Magnética	36
1.7 Materiais magnetocalóricos e nanomateriais.....	40
2-Ferritas de Gadolínio	43
2.1 Estrutura Cristalina.....	43
2.2 Métodos de preparação: processo poliol	46
2.3 Obtenção dos materiais	47
2.3.2 Técnicas de caracterização	48
2.4 Resultados e Discussão.....	50
2.5 Considerações Finais.....	64
3-Ligas de $Gd_5Si_2Ge_2$	65
3.1 Estrutura cristalina das fases de $Gd_5(Si_xGe_{1-x})_4$	65
3.2 Obtenção do Material	69
3.2.1 Obtenção da liga de $Gd_5Si_2Ge_2$ e tratamento térmico.....	69
3.2.2 Moagem das pastilhas obtidas.....	71
3.2.3 Técnicas de caracterização	72
3.3 Resultados e Discussão.....	72
3.3.1 Estrutura cristalina, tamanho, morfologia e estabilidade	72
3.3.2 Propriedades magnéticas, Histerese e Efeito Magnetocalórico	78
3.4 Considerações finais	85
4-Ligas de FeAg.....	87
4.1. Aspectos gerais sobre materiais compósitos.....	87
4.2 Experimental	89

4.2.1 Síntese do material	89
4.2.2 Caracterização física dos materiais	89
4.3 Resultados e discussão	90
4.3.5 Caracterização magnética	97
4.4 Considerações Finais.....	99
5-Outros Materiais Investigados.....	100
5.1 Ligas de GdPt.....	101
5.2 Ligas de FeGdAg	107
5.3 Ligas de FeGd e borohidreto de sódio (NaBH ₄)	109
5.6 Ligas de LaFeSiP	111
5.6 Efeito da Moagem de alta energia em ligas de LaFe _{11.4} Si _{1.6}	112
6-Considerações Finais	115
Referências	117

Introdução

Os fenômenos magnéticos foram, talvez, os primeiros a despertar a curiosidade da humanidade sobre o interior da matéria. Os mais antigos relatos de experiências com a “força misteriosa” do ímã natural (magnetita) são atribuídos aos gregos e datam de 800 a.C.. A primeira aplicação dos materiais magnéticos foi a bússola, inventada pelos chineses em torno de 2000 a.C.. Desde então, os estudos com materiais magnéticos cresceram muito e o século passado testemunhou um avanço impressionante no entendimento do fenômeno do magnetismo e conseqüentemente suas aplicações se multiplicaram e foram substancialmente aprimoradas [1].

Os materiais magnéticos estão presentes nos motores elétricos, discos rígidos de computador, televisores, carros, fitas de vídeo cassete e cartões de crédito. Mais recentemente uma aplicação específica tem sido muito procurada, a refrigeração magnética.

A refrigeração magnética é um processo que até recentemente só era usado em pesquisa científica em função do custo elevado, mas esse método começa a se tornar uma opção viável a partir do maior conhecimento dos fenômenos magnéticos [2].

O fenômeno magnético associado à refrigeração magnética é conhecido como efeito magnetocalórico (EMC). O EMC ou mudança na temperatura adiabática (ΔT_{ad}) foi descoberto por Warburg [3; 4; 5] em 1881, e pode ser expresso como a conversão de energia magnética em energia térmica. Este efeito é resultado do aquecimento ou resfriamento de materiais magnéticos decorrente da variação do campo magnético, e é intrínseco a todo material magnético, sendo que os materiais compostos por metais de terras raras, em especial o gadolínio, apresentam uma

intensificação nessa propriedade [3; 4; 5]. A intensidade do EMC depende do valor da variação do campo magnético e da temperatura em que ele é medido, e sua obtenção se dá de duas formas, direta e indireta, sendo que por esta última utilizam-se medidas de magnetização e/ou calor específico [3; 4; 5].

A contribuição dos químicos no campo do estudo de materiais magnetocalóricos reside na obtenção desses materiais com controle de composição, forma, cristalinidade. Vários desafios precisam ser vencidos nessa área que para os químicos está apenas começando.

Esta tese foi dividida em 6 partes por razões muito claras, a primeira parte apresenta uma breve revisão bibliográfica a respeito de materiais e propriedades magnéticas, com ênfase ao efeito magnetocalórico, uma vez que esse fenômeno foi buscado durante o trabalho. Nas partes subsequentes, dois e três, estão mostrados dois materiais estudados, as ferritas de gadolínio e as micro e nanopartículas de $\text{Gd}_5\text{Si}_2\text{Ge}_2$, respectivamente. Esses dois materiais foram obtidos e medidas as propriedades magnéticas, principalmente o EMC.

Na quarta parte desta tese está mostrada a obtenção de amostras formadas entre a prata e o ferro. O objetivo deste estudo foi usar a prata como catalisador na redução do ferro, para posteriormente usar na redução de gadolínio, entretanto o estudo foi concluído após as análises das amostras formadas por ferro e prata, sendo que nessa parte não foi feito o estudo sistemático das propriedades magnéticas das amostras obtidas.

Como mencionado anteriormente a obtenção de nanopartículas de gadolínio sempre foi o objetivo principal desse trabalho, no decorrer dos quatro anos de estudo uma série de tentativas foram investigadas a fim de reduzir o íon gadolínio usando o método de síntese conhecido como poliol e todos os resultados obtidos estão na última parte.

Objetivos

Os objetivos deste trabalho estão inseridos aos objetivos gerais do grupo de materiais magnéticos e de coloides, que consistem em obter nanomateriais e nanoestruturas para o estudo das propriedades magnéticas. Mais especificamente este trabalho objetiva:

- (i) O estudo do efeito magnetocalórico em nanopartículas;
- (ii) Obtenção de ferritas de gadolínio com controle na composição, tamanho, distribuição de tamanho usando para a síntese o processo poliol, bem como as propriedades magnéticas dos materiais obtidos;
- (iii) Sintetizar micro e nanopartículas de $\text{Gd}_5\text{Si}_2\text{Ge}_2$ a partir do composto estendido, através do processo de moagem de alta energia e estudar a influência do tamanho nas propriedades magnetocalóricas;
- (iv) Sintetizar materiais compostos de ferro e prata e estudar a possibilidade de usar a prata como catalisador na redução de metais de transição;
- (v) Estudar rotas de síntese para a obtenção de nanopartículas de gadolínio;
- (vi) Estudar a influência do processo de moagem na propriedade magnetocalórica de ligas de $\text{LaFe}_{11.4}\text{Si}_{1.6}$ e estudar a influência do EMC nessas ligas dopadas com fósforo.

1-Introdução ao Magnetismo e ao Efeito Magnetocalórico

1.1 Introdução ao Magnetismo

Os fenômenos magnéticos são largamente utilizados no desenvolvimento de novas tecnologias, desde sistemas de geração e distribuição de energia (hidrelétricas, entre outros) a sistemas de conversão eletromecânica (eletrodomésticos, automóveis), eletrônicos e de telecomunicações, transdutores, sensoriamento, prospecção geológica, informática, automação industrial até a medicina e a engenharia biomédica [6].

O magnetismo de uma substância está associado às propriedades magnéticas do elétron. Além da carga elétrica, o elétron possui um momento angular intrínseco (o spin) que gera seu momento magnético – o magnéton de Bohr (μ_B). Quando o elétron está ligado a um núcleo, o momento magnético no íon aparece quando uma camada eletrônica não está completamente preenchida e o spin total e o momento angular orbital não se cancelam exatamente [7]. O momento angular orbital e o spin do elétron dão origem ao dipolo magnético.

Para que um sólido seja magnético, o momento magnético do átomo deve persistir quando esse está ligado a outros átomos. A interação dos elétrons mais externos com seus vizinhos gera o aparecimento de bandas de energia com estados deslocalizados, principalmente em metais. Esses elétrons interagem de diferentes formas, produzindo diferentes comportamentos magnéticos [7], dando origem às fases magnéticas.

1.2 Fases magnéticas

A matéria submetida à ação de um campo magnético externo pode resultar no ordenamento dos momentos magnéticos caracterizando uma fase magnética. A resposta ao campo magnético e o ordenamento é definido como magnetização, sendo esta quantificada pela susceptibilidade magnética (χ). De acordo com os valores de susceptibilidade os materiais podem ser divididos em fases magnéticas e os principais tipos de fases magnéticas são [7]:

(i) *Diamagnetismo*: esta é a propriedade que todos os materiais que tem cargas em movimento apresentam quando sujeitas a um campo magnético externo ou a sua variação. É caracterizada por uma pequena susceptibilidade magnética negativa e independente da temperatura, ou seja, a magnetização induzida por um campo externo é contrária e proporcional ao campo [7];

(ii) *Paramagnetismo*: caracteriza-se por uma susceptibilidade magnética positiva e pequena, e dependendo de sua origem tem uma forte dependência com a temperatura. O paramagnetismo pressupõe a existência de momentos magnéticos nos materiais. Esses momentos podem ser de origem atômica, molecular ou nuclear [7];

(iii) *Ferromagnetismo*: caracterizam-se por ter uma magnetização espontânea abaixo de uma temperatura, conhecida como temperatura de Curie (T_c), abaixo dessa temperatura os materiais são ferromagnéticos e acima são paramagnéticos, ou seja, essa é uma temperatura de transição de fase magnética. Em um sólido magnético os dipolos individuais de grandes grupos de átomos se mantêm alinhados entre si devido a um forte acoplamento, mesmo na ausência de campo exterior, esses grupos são chamados de domínios e se formam para minimizar a energia magnética presente. Na ausência de campo magnético os domínios estão alinhados de forma aleatória de modo que a magnetização resultante seja pequena, entretanto quando o campo magnético é aplicado ao material os domínios todos se alinham em uma mesma direção resultando em um grande valor de magnetização [7];

(iv) *Antiferromagnetismo*: é originado pela interação entre os spins, mas essa interação tende a alinhar os momentos magnéticos em direções opostas. Os momentos magnéticos vizinhos se cancelam mutuamente. O comportamento da magnetização em função do campo é semelhante à de um paramagneto, mas as origens deste comportamento são diferentes, pois no caso de materiais antiferromagnéticos o ordenamento é de longo alcance [7];

(v) *Ferrimagnetismo*: os materiais ferrimagnéticos também se ordenam em subredes que apresentam cada uma delas magnetizações espontâneas em direções distintas. Entretanto, diferentemente dos materiais antiferromagnéticos, as magnetizações das subredes não são equivalentes e de direções contrárias. A resultante das interações das magnetizações é não nula. Os materiais ferrimagnéticos apresentam, portanto, magnetização espontânea [7].

A Figura 1 mostra a representação esquemática dos dipolos magnéticos para as diferentes fases magnéticas.

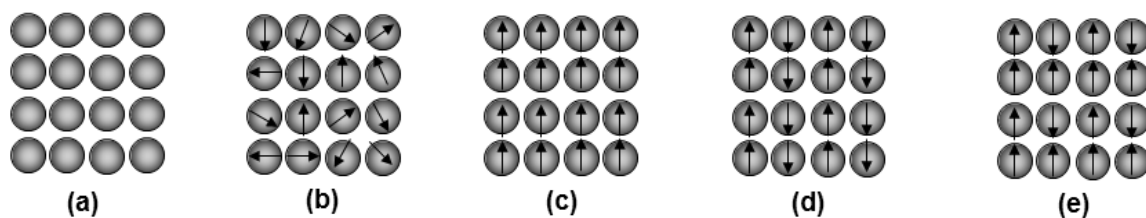


Figura 1: Representação dos dipolos magnéticos para as fases (a) diamagnética, (b) paramagnética, (c) ferromagnética, (d) antiferromagnética e (e) ferrimagnética.

As fases magnéticas mostradas até agora se aplicam aos sólidos estendidos (*bulk*), entretanto neste trabalho busca-se investigar a influência do tamanho do material na propriedade magnética, portanto é bastante pertinente tecer alguns comentários a respeito das mudanças nas propriedades magnéticas quando o material apresenta tamanho reduzido.

O comportamento magnético das partículas é em geral fortemente dependente do tamanho do material, muito se tem estudado para compreender os fenômenos físicos que aparecem em um sistema formado por partículas magnéticas

nanométricas [8]. Os novos fenômenos observados nos nanomateriais surgem a partir de uma relação sutil entre as propriedades intrínsecas, a distribuição de tamanho das nanopartículas, o efeito do tamanho reduzido e as interações interpartículas [8]. O efeito do tamanho reduzido domina as características magnéticas de cada nanopartícula, sendo que conforme o tamanho da nanopartícula diminui a contribuição da superfície no magnetismo fica mais evidente. A característica magnética da superfície da nanopartícula difere do correspondente no caroço por causa de algumas características que a superfície apresenta, tais como: coordenação distinta dos átomos, gradiente de composição do material, concentração e natureza dos defeitos presentes [8]. Desta maneira, uma vez que o caroço apresenta o mesmo arranjo magnético que o material estendido a maior contribuição da desordem magnética está na superfície. A competição entre o ordenamento magnético do caroço e da superfície determinam o estado magnético do nanomaterial e esse estado não pode ser simplesmente comparado com um monodomínio magnético com ordenamento perfeito e correspondente ao do sólido estendido. Alguns efeitos têm sido observados e atribuídos ao acoplamento que ocorre entre a superfície e o caroço, sendo eles, irreversibilidade a altos valores de campo magnético, contribuição extra de anisotropia, saturação a altos campos magnéticos [8].

Partículas menores que se ordenam magneticamente tendem a ser monodomínios, e as maiores (acima de certo diâmetro crítico) serão multidomínios [9]. O tamanho e a forma do monodomínio dependem da relação entre as energias de troca, magnetostática e anisotrópica do sistema [8].

Como o tamanho das partículas geralmente é menor que o domínio magnético de um ferromagneto comum, a partícula se comporta então como um único átomo em um monodomínio magnético para a partícula, onde

$$\mu = \mu_{\text{at}} N \quad (1)$$

sendo μ o momento magnético, μ_{at} o momento magnético atômico e N o número de átomos magnéticos na partícula [9].

Um experimento comum para o estudo das propriedades magnéticas de materiais ferro, ferri e superparamagnéticos é o ciclo de histerese. A Figura 2 mostra uma representação do ciclo de histerese para um material ferromagnético mostrando o que acontece com os dipolos magnéticos. Em campos inicialmente nulos (Figura 2-A), os domínios magnéticos estão distribuídos aleatoriamente no material e o valor de magnetização é zero. O campo é aumentado gradativamente (Figura 2, de A para B), a magnetização do material é aumentada e os domínios vão ficando alinhados, até o ponto onde o valor de magnetização não mais se altere (Figura 2-C). Este ponto corresponde à magnetização de saturação (M_s). Neste caso os domínios estão todos alinhados em uma única direção.

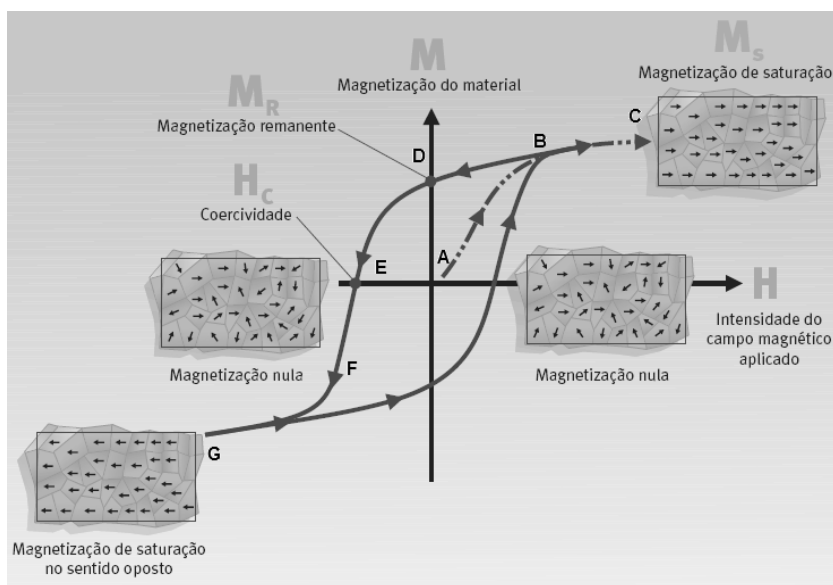


Figura 2: Ciclo de histerese para um material magnético [1].

Na direção oposta o valor de campo é reduzido até atingir novamente o valor nulo (Figura 2-D). Neste caso, a magnetização apresentada pelo material com valor de campo nulo é diferente de zero (Figura 2-D) e é denominada de magnetização remanente ou remanência (M_R). A remanência é o valor de magnetização provocada devido à presença de domínios que permanecem alinhados quando o valor do campo magnético é nulo. O sentido do campo é, então, invertido e vai sendo aumentado (em módulo) mais uma vez. O campo reverso necessário para que o

valor de magnetização seja nulo novamente é denominado de campo coercivo ou coercividade (H_c). A coercividade é o valor de campo necessário para desmagnetizar o material, ou seja, para fazer com que os domínios magnéticos fiquem de forma aleatória novamente (Figura 2-E). O campo continua sendo aumentado (Figura 2, de E para F) até novamente o material alcançar a magnetização no sentido inverso (Figura 2 G). O campo posteriormente é reduzido e invertido até fechar o ciclo [6; 1; 7].

O estudo de nanomateriais magnéticos geralmente baseia-se nas curvas de *Zero-Field Cooling* (ZFC) e *Field Cooling* (FC), nas quais a magnetização é medida em função da variação de temperatura, mantendo o campo magnético em um valor constante e baixo. Para a obtenção da curva ZFC a amostra é resfriada sem a aplicação de campo magnético, inicia-se então o aquecimento da amostra e o campo magnético é aplicado. Para a curva FC a amostra é resfriada sob ação de campo magnético. Através das curvas FC e ZFC obtem-se várias informações, tais como (i) temperatura de bloqueio de um nanomaterial, (ii) temperatura de transição de Verwey (no caso da magnetita) e (iii) temperatura de Curie dos materiais. A Figura 3 mostra um experimento típico de ZFC/FC para um nanomaterial [10], outro mostrando a temperatura de Verwey [11] e outro ainda mostrando a temperatura de Curie [12].

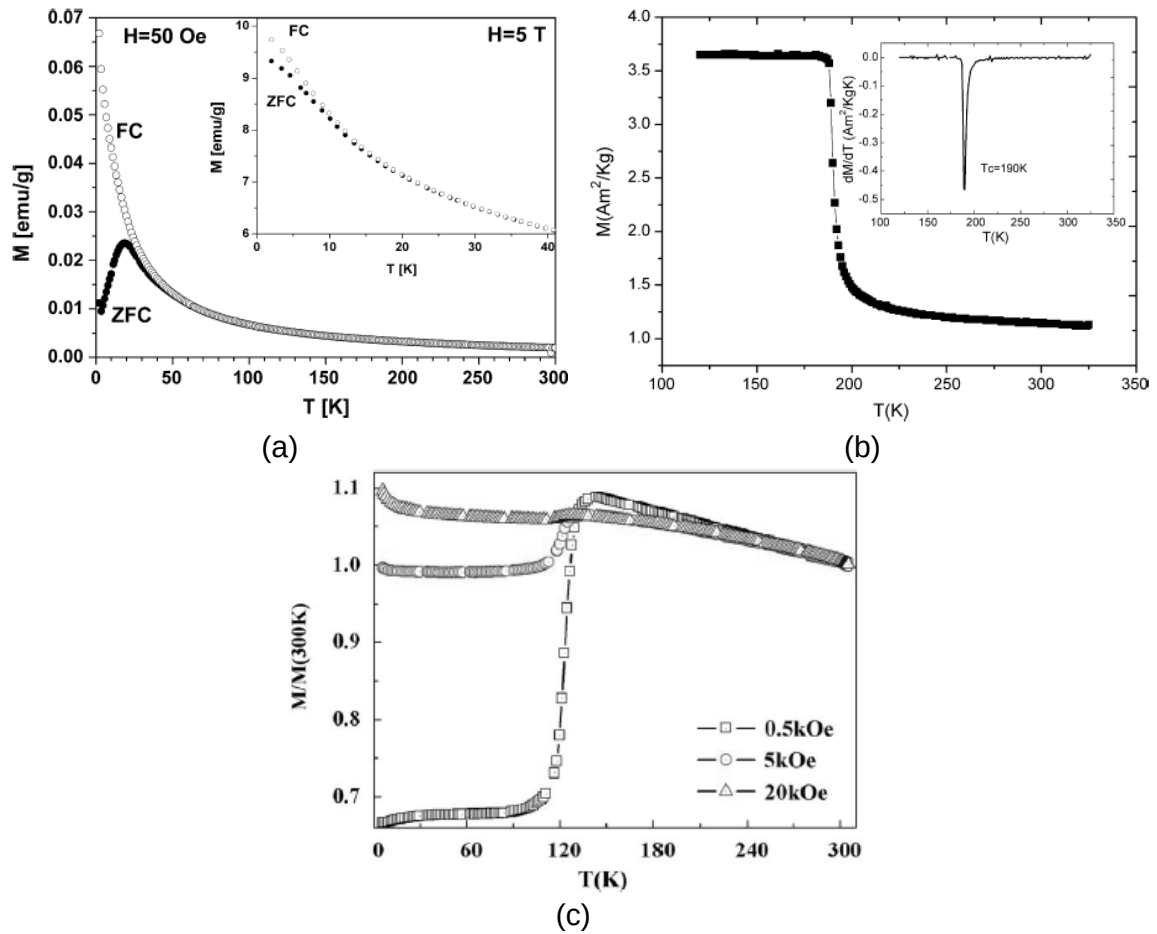


Figura 3: (a) curvas FC/ZFC para nanopartículas de hematita em uma matriz de sílica. O máximo na curva ZFC é a temperatura de bloqueio das partículas; (b) curva FC para uma amostra de $\text{LaFe}_{11.4}\text{Si}_{1.6}$, a baixo valor de campo magnético (0,01T), detalhe na figura mostra a temperatura de Curie, que foi calculada a partir das medidas de $M \times T$, e (c) curvas de $M \times T$ para filmes finos de magnetita, medidos em diferentes valores de campo magnético. A diminuição do valor de magnetização em temperatura de aproximadamente 127K é um perfil característico da transição de Verwey.

1.4 Efeito Magnetocalórico

As investigações dos fenômenos magnetotérmicos são de grande importância para encontrar a solução de problemas fundamentais de magnetismo e de química e física de estado sólido, bem como as aplicações tecnológicas. Esses fenômenos têm forte dependência da entropia do sistema, da capacidade calorífica e a condutividade térmica do material, e isso está muito relacionado com a distribuição dos dipolos eletrônicos na estrutura cristalina do material [13].

O efeito magnetocalórico ou mudança na temperatura adiabática (ΔT_{ad}) foi descoberto por Warburg em 1881, e pode ser expresso como a transformação de energia magnética em energia térmica. Este efeito é resultado do aquecimento ou resfriamento de materiais magnéticos decorrente da variação do campo magnético externo e é intrínseco a todo material magnético, porém com intensidade diferente [3; 4; 13; 14].

Em materiais ferromagnéticos, próximo à temperatura de ordenamento magnético (Temperatura de Curie, T_C), a aplicação adiabática de um campo magnético reduz a entropia magnética do sólido que, por sua vez, é aquecido devido ao aumento da entropia do cristal para manter a entropia total do sistema (mais a vizinhança) constante. Em um processo reversível, o material ferromagnético esfria enquanto ocorre um aumento na entropia magnética [3; 4; 13; 15].

Quando o material magnético é submetido a um campo magnético variável à pressão constante dois processos podem acontecer. O primeiro é o processo isotérmico, que ocorre quando o campo magnético é alterado, mas o material permanece conectado ao ambiente (dissipador/reservatório de calor). O segundo processo é o adiabático que ocorre quando o campo magnético é alterado, mas o material é isolado do ambiente (dissipador/reservatório de calor) e a entropia total do sólido permanece constante [4; 13; 15].

O efeito magnetocalórico de um material pode ser verificado medindo e/ou calculando a variação da entropia magnética (ΔS_M) e a variação adiabática da temperatura adiabática (ΔT_{ad}), de acordo com as duas equações mostradas abaixo [4; 13; 15]:

$$\Delta S_M(T)_{\Delta H} = \int_{H_i}^{H_f} \left(\frac{\partial M(T, H)}{\partial T} \right)_H dH \quad (2)$$

$$\Delta T_{ad}(T, \Delta H)_{\Delta H} = - \int_{H_i}^{H_f} \left(\frac{T}{C(T, H)} \times \frac{\partial M(T, H)}{\partial T} \right)_H dH \quad (3),$$

com H igual ao valor do campo magnético, T é a temperatura, C é a capacidade calorífica do material magnetocalórico e M é a magnetização.

Através das duas equações podem-se determinar os valores das variações da entropia magnética e da variação da temperatura adiabática, quando se sabe como varia a magnetização do material com o campo magnético (dM/dH), e se conhece o valor da capacidade calorífica (C) [4; 13; 15]. Embora o efeito magnetocalórico não seja novo, a combinação de algumas descobertas recentes sobre materiais e suas propriedades tem provocado um aumento nas pesquisas em busca de novas funções para materiais conhecidos ou convencionais. Uma descoberta muito importante é a intensificação no efeito magnetocalórico que alguns materiais apresentam em função de composição química e conformação, por exemplo. Esse fenômeno é denominado de efeito magnetocalórico gigante e será descrito a seguir.

1.5 Efeito magnetocalórico gigante

O efeito magnetocalórico gigante (EMCG) é observado em compostos que exibam transição de fase magnética e estrutural que ocorram simultaneamente e quando essas transições possam ser influenciadas por mudanças nas temperaturas, pressões aplicadas e campo magnético [15]. Um grande número de compostos apresenta transição de fase estrutural influenciada por pressão, temperatura e composição, entretanto para que o EMCG apareça no material é necessário que essas transições também sejam influenciadas pelo campo magnético, o que acontece em pouquíssimos casos, sendo, portanto o efeito observado em poucos materiais, tais como ligas de $Gd_5Ge_2Si_2$, compostos a base de MnAs e manganitas [16; 17; 18].

A transição estrutural é importante, pois no caso de uma transição magneto-estrutural a mudança de entropia ΔS (e também a resposta de temperatura ΔT) é muito aumentada devido à contribuição entálpica, ΔH , associada com uma transição estrutural:

$$\Delta S = \Delta S_M - \frac{\Delta H}{T} = \Delta S_M + \Delta S_{estr} \quad (4)$$

onde o primeiro termo, ΔS_M , representa a mudança na entropia magnética e o segundo a mudança de entropia estrutural, ΔS_{estr} . A mudança de entropia magnética, que pode ser usada para resfriamento da vizinhança, é produzida somente por um ordenamento ferromagnético. O gadolínio é o mais promissor a ser estudado, pois apresenta transição ferromagnética próxima à temperatura ambiente e pode causar uma grande mudança de entropia magnética, resultando em eficiência na refrigeração [19].

O termo de entropia estrutural, ΔS_{estr} representa a energia associada com o rearranjo atômico durante a transição estrutural de primeira ordem. Essas transições são causadas por instabilidades eletrônicas e/ou de simetria da matéria. Entre os materiais no estado sólido as instabilidades eletrônicas são fáceis de produzir em fases polares que contenham elementos de transição 3d ou 4f. Com um arranjo atômico próprio interações entre os orbitais podem resultar em um cruzamento (*crossing*) ou população dos orbitais antiligantes ou ao redor do nível de Fermi, isto é, uma instabilidade eletrônica [19].

A busca por materiais magnetocalóricos com a propriedade intensificada se dá, pois o uso da refrigeração magnética oferece numerosas vantagens quando comparada à refrigeração baseada na compressão/expansão de gás devido ao aumento da eficiência de refrigeração e os benefícios ambientais. Os principais aspectos sobre refrigeração magnética serão descritos no próximo item.

1.6 Refrigeração Magnética

A sociedade moderna se tornou muito dependente dos processos térmicos (aquecer/resfriar), sendo que a refrigeração é obtida através de ciclos de compressão/expansão de gás. Isto devido a algumas vantagens desse processo, tais como, alta eficiência, baixa toxicidade e baixo custo e simples arranjo mecânico. Aproximadamente 90% dos processos térmicos, isto é, refrigeração, ar

condicionado, vários processos industriais, dentre outros, são baseados no ciclo de compressão/expansão de gases. Sistemas alternativos para essa tecnologia são necessários devido aos interesses ambientais, tal como a diminuição da camada de ozônio, por exemplo. Uma máquina térmica ideal precisa ser compacta, silenciosa, altamente eficiente e não requerer muita manutenção, portanto a refrigeração magnética, baseada no efeito magnetocalórico, pode ser a solução alternativa à refrigeração convencional [20].

A refrigeração magnética apresenta três vantagens comparadas ao sistema de refrigeração convencional usando compressão/expansão gasosa: (i) livre de gases; (ii) é possível a construção de refrigeradores mais compactos e (iii) os refrigeradores magnéticos produzem muito menos barulho [20].

Uma maneira muito simples de entender o fundamento da refrigeração magnética é através do gráfico mostrado na Figura 4, que relaciona a entropia do material com a temperatura na presença e na ausência de campo magnético externo. O campo magnético externo pode ser provocado por um eletroímã [19].

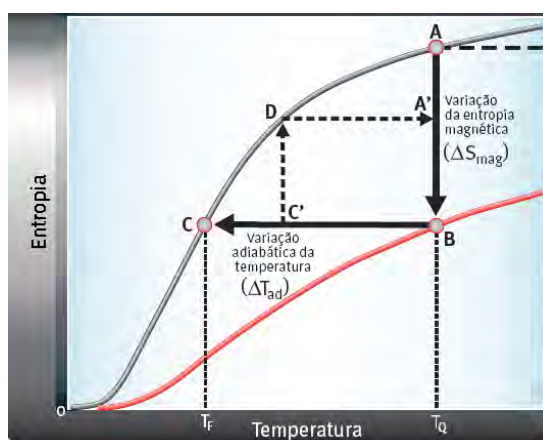


Figura 4: Gráfico de entropia vs temperatura de um material magnetocalórico sem aplicação de campo magnético externo (linha preta) e com a aplicação de campo magnético (linha vermelha) [19].

Pela análise do gráfico pode-se perceber que com o aumento da temperatura ocorre um aumento na entropia do sistema e que, com a aplicação de um campo magnético, a entropia do sistema diminui. O intervalo $A \rightarrow B$ indica um processo

isotérmico e ocorre com variação de entropia do sistema. O intervalo $B \rightarrow C$ representa o processo adiabático com variação na temperatura do material, e a sequência $A' \rightarrow B \rightarrow C' \rightarrow D \rightarrow A'$ fecha o ciclo de Carnot para um material magnético [14,17].

A principal aplicação de um material magnetocalórico é em refrigeração magnética. Têm-se vários tipos de regeneradores usados na refrigeração magnética, mas será falado apenas do regenerador magnético ativo (RMA). No ciclo de magnetização o material atua como trocador de calor. Um processo esquemático está presente na Figura 5.

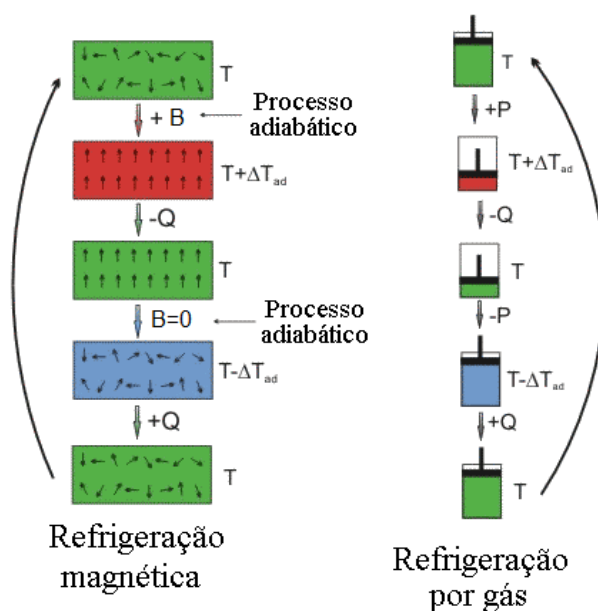


Figura 5: Esquema de um processo que ilustra um ciclo de refrigeração magnética contendo o material regenerador ativo (esquerda) e comparação com um ciclo de refrigeração convencional utilizando gases.

O ciclo de magnetização da Figura 5 utilizando um RMA passa por quatro estágios: (i) *magnetização adiabática*: a substância é colocada em um ambiente isolado. O aumento do campo magnético externo ($+H$) causa um alinhamento nos dipolos magnéticos dos átomos diminuindo drasticamente a entropia magnética do material e a capacidade calorífica. Desde que a energia total não seja perdida (ainda) consequentemente a entropia total do sistema não é reduzida (de acordo

com leis termodinâmicas), o resultado líquido é que o material se aquece ($T + \Delta T_{ad}$); (ii) *transferência de energia em campo magnético constante*: este calor adicionado pode então ser removido por um líquido como a água ou um gás como o hélio, para o exemplo (- Q). O campo magnético é mantido constante para impedir que os dipolos reabsorvam o calor. Uma vez o material resfriado, o material magnetocalórico e o refrigerador são separados ($H=0$); (iii) *desmagnetização adiabática*: a substância é retornada a outra condição adiabática assim que a entropia total fica constante. Entretanto, desta vez o campo magnético é diminuído, a energia térmica faz com que os domínios se desorganizem frente ao campo, e assim a amostra esfria (isto é uma mudança de temperatura adiabática); (iv) *transferência de energia a campo magnético constante*: o campo magnético é mantido constante para impedir que o material aqueça novamente. O material é colocado em contato térmico com o ambiente que inicia a refrigeração. Como o material magnetocalórico está com temperatura menor que o ambiente, ocorre uma transferência de energia do ambiente para o material magnético. Uma vez que o material magnetocalórico e o ambiente estão em equilíbrio térmico, o ciclo recomeça [14,15,17].

A refrigeração magnética é um tópico muito estudado e investigado, devido às grandes vantagens de uso quando comparado à refrigeração convencional. Essas vantagens incluem alta capacidade de resfriamento, dispositivos compactos e uso de materiais que não agredem o meio ambiente [21]. Muitos materiais estão sendo extensivamente estudados para o uso em refrigeração magnética [14], dentre eles podemos citar as ligas de $Gd_5(Si_{1-x}Ge_x)_4$ [22], uma série de materiais a base de manganês [23], ligas de MnAsSb [17], ligas de LaFeSi [24], pois esses materiais apresentam grande efeito magnetocalórico à temperatura próximo a 300K. Um aspecto muito importante no estudo de materiais magnetocalóricos está relacionado com a influência da microestrutura na propriedade. O profundo entendimento desse aspecto pode ajudar na otimização de sistemas refrigerantes futuros [25].

1.7 Materiais magnetocalóricos e nanomateriais

O estudo da influência da microestrutura tem sido pouco reportado na literatura e isso abre uma gama de oportunidades. A maioria dos estudos com relação a materiais magnetocalóricos está relacionada com o uso de materiais policristalinos, alguns materiais monocristalinos são estudados para compreender alguns aspectos como transição de fase, influência da composição e presença de impurezas [25; 26]. O estudo do EMC em nanomateriais é bastante interessante pois as características magnéticas de materiais finamente divididos são bem diferentes dos sólidos estendidos ou quando este material está organizado na forma de filmes. Quando o tamanho da partícula é reduzido abaixo de um diâmetro crítico (esse tamanho é característico para cada material) as características magnéticas mudam e o material passa a se apresentar na fase superparamagnética à temperatura ambiente [7].

Alguns trabalhos na literatura mostram alguns estudos iniciais sobre nanomateriais e efeito magnetocalórico. Provenzano e colaboradores [27] mostraram a importância da inclusão de nanopartículas de ferro na liga de $\text{Gd}_5(\text{Si}_x\text{Ge}_{1-x})_4$.

Gass e colaboradores [28] estudaram o efeito magnetocalórico de ferritas de zinco obtidas por processo de moagem de alta energia. Os autores notaram que dependendo da superfície do material e a morfologia das ferritas pode ocorrer um aumento no EMC.

A influência da anisotropia foi estudada por Franco e colaboradores [25] usando nanofios de Ni e NiFe crescidos em uma forma (*template*) de membranas de óxido de alumínio. Os autores concluíram que embora o controle das microestruturas seja um caminho efetivo para aumentar o desempenho dos materiais refrigerantes, em muitos casos, a forma com que o material responde quando a temperatura muda não é alterada e o EMC é qualitativamente similar ao material estendido.

O EMC de nanoestruturas de $\text{Gd}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ foi comparado ao do material estendido no trabalho publicado por Phan e colaboradores [21]. Os materiais foram obtidos usando reação em estado sólido, dando origem ao sólido estendido que posteriormente foi quebrado, usando o processo de moagem de alta energia, até alcançar dois tamanhos diferentes 50 e 35 nm de diâmetro. Quando os autores comparam o EMC no material quebrado a magnitude do EMC é muito menor para a amostra com 50 nm de diâmetro, mas aumenta com a diminuição do tamanho (quando o material está com 35 nm de diâmetro). Com a mudança de tamanho também ocorre o deslocamento do máximo na curva do EMC [21].

Liu e colaboradores [29] sintetizaram, via processo sol-gel, nanopartículas de $\beta\text{-Co}(\text{OH})_2$ que apresentaram efeito magnetocalórico gigante a baixa temperatura. Os valores de $-\Delta S$ para o material foram de $20,9 \text{ J Kg}^{-1} \text{ K}^{-1}$ a 15K com 7T de campo magnético, o material quase não apresentou histerese e se mostrou um grande candidato a refrigeração magnética à baixa temperatura.

Em ligas de CoMnSb com diferentes tamanhos de cristais também foi realizado o estudo do efeito magnetocalórico por Li [30]. Os tamanhos dos cristais foram de 120 nm e de 30 nm. Foi encontrado que a mudança no tamanho afeta drasticamente as propriedades magnéticas e o efeito magnetocalórico para o material, entretanto não só o tamanho, mas a desordem atômica provocam mudanças nas propriedades.

Mais recentemente Gonaplan e colaboradores [31] publicaram um trabalho mostrando que nanopartículas de ferritas de cobalto, com 14 nm de tamanho, obtidas pelo processo sol-gel apresentam EMC inverso. A magnitude de ΔS encontrado para as nanopartículas foi maior que os outros já publicados, mostrando que essas nanopartículas têm potencial para serem aplicadas como materiais refrigerantes.

Yang e colaboradores [32] sintetizaram manganitas de lantânio por processo sol-gel com diversos tamanhos, sendo esses de 30 a 6600 nm para estudar a influência do tamanho das partículas nas transições magnéticas, bem como no efeito magnetocalórico, em diferentes valores de campos magnéticos aplicados. Os

autores notaram uma variação muito grande nos valores de $-\Delta S$, sendo que os materiais com tamanho de partícula menor (30 nm) apresentaram valores quase 40 vezes menor que as partículas maiores (6600 nm) para mesmo valor de campo magnético, por exemplo, $2T$.

Além dos materiais particulados, filmes finos também foram estudados para entender o EMC em nanoestruturas. Miller e colaboradores [33] estudaram o efeito magnetocalórico em filmes finos de Gd/W depositados via *sputtering* em substratos de óxido de magnésio, os autores perceberam que as nanoestruturas tiveram uma redução muito grande no EMC quando comparados com o Gd estendido.

2-Ferritas de Gadolínio

2.1 Estrutura Cristalina

Os óxidos de ferro existem em várias formas na natureza, sendo as mais comuns a magnetita (Fe_3O_4), a maghemita ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) e hematita ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$), sendo também os mais importantes para a tecnologia [34]. Nesta parte será tratada a magnetita apenas por ser a estrutura estudada.

A magnetita tem estrutura de espinélio invertido com os íons Fe(III) distribuídos aleatoriamente entre os sítios octaédricos e tetraédrico, como mostrado na Figura 6.

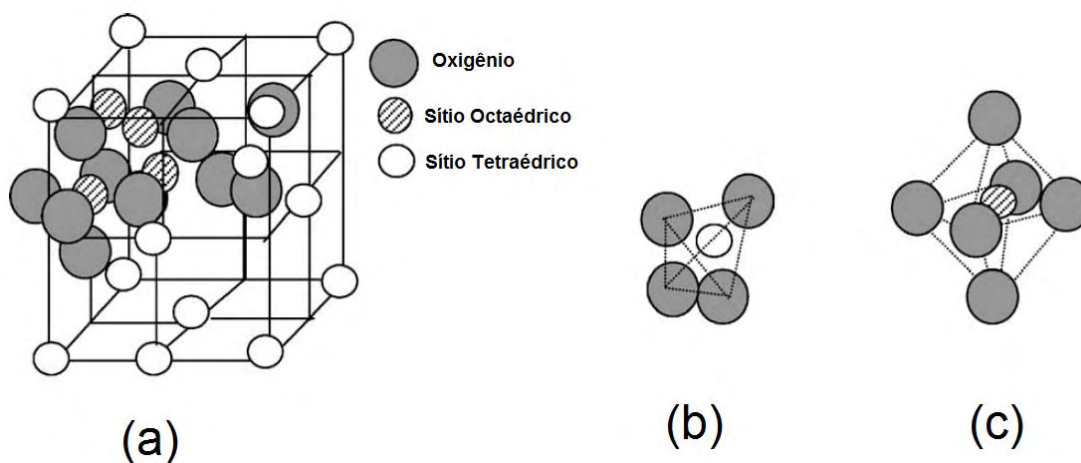


Figura 6: Estrutura cristalina de (a) estrutura espinélio, (b) sítios tetraédricos (sítio A: 64 unidades por cela unitária) e (c) sítios octaédricos (sítio B: 32 unidades por cela unitária) [35].

Esse arranjo é formado por um empacotamento cúbico compacto de 32 ânions de oxigênio, criando 64 interstícios de simetria tetraédrica, geralmente designada pela letra A e 32 interstícios de simetria octaédrica designada pela letra B. No caso da magnetita todos os sítios são ocupados por cátions Fe(II) e Fe(III), quando ocorre à substituição de um dos cátions na estrutura por qualquer outro cátion metálico os materiais formados são denominados de ferritas [35].

A magnetita é uma ferrita na qual todos os cátions são de Fe, entretanto, uma série de ferritas tem sido reportada na literatura todos os anos usando vários cátions, tais como íons zinco substituindo níquel em ferritas de níquel [36; 37], ferritas de zinco e magnésio, fazendo a substituição de dois cátions na mesma ferrita [38]. A mistura de óxidos formando estrutura espinélio apresenta propriedades estruturais, elétricas e magnéticas, sendo essas propriedades dependentes da natureza dos íons, a carga desses íons, e a distribuição nos sítios octaédricos e tetraédricos [39], neste trabalho o cátion utilizado foi o gadolínio, o que deu origem à ferrita de gadolínio.

A ferrita de gadolínio se apresenta com duas fórmulas diferentes, GdFeO_3 e $\text{Gd}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$. A estrutura da GdFeO_3 é derivada da estrutura cúbica da *perovisquita*, na qual seis átomos de ferro coordenados no sítio octaédrico estão levemente inclinados, perdendo a simetria para ortorrômbica. Esse tipo de ferrita tem sido estudada devido às propriedades magneto-ópticas, capacidade de sensoriar gases, e possível aplicações em dispositivos de memória [40]. Já a estrutura *granada* da ferrita $\text{Gd}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ é de corpo centrado, sendo que nesse caso, o gadolínio está posicionado em um sítio A, de coordenação 8, enquanto o ferro é encontrado em dois sítios octaédrico (B) e tetraédrico (X). A Figura 7 mostra as duas estruturas que a ferrita de gadolínio apresenta [40].

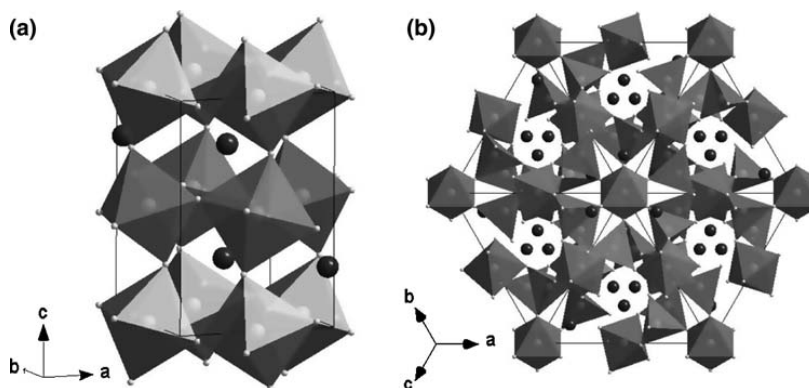


Figura 7: Estruturas cristalinas para a ferrita de gadolínio (a) GdFeO_3 perovisquita e (b) $\text{Gd}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ granada [40].

Diversas propriedades das ferritas podem ser derivadas da possibilidade de síntese de um material multicomponente pela substituição parcial dos cátions nas posições A e B da estrutura espinélio. Nesses compostos as propriedades são controladas pela natureza dos íons, as cargas e a distribuição ao longo dos sítios octaédricos (O_h) e tetraédricos (T_d). Em ferritas ternárias os íons férrico podem ser facilmente substituído entre os sítios O_h e T_d variando a concentração de outros íons [39].

O interesse nas ferritas aparece devido às propriedades dos materiais e o fato de serem óxidos metálicos, portanto muito estáveis na presença de atmosfera oxidante, preservando assim, as características do material. Alguns trabalhos na literatura mostram a importância da substituição de gadolínio em algumas ferritas já bem descritas [41; 39; 42] bem como das ferritas de gadolínio.

Söderlind e colaboradores [40] estudaram a síntese e caracterização de filmes finos de ferritas de gadolínio obtidas via processo sol-gel. Os autores sintetizaram as duas fases GdFeO_3 e $\text{Gd}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ usando um processo muito simples sendo que poucas contaminações de fase aconteceram.

O efeito magnetocalórico foi estudado em ferritas de gadolínio nanoestruturadas. Korolev e colaboradores [43] realizaram uma série de estudos do EMC envolvendo ferritas de Gd, Sm, bem como os polimorfos de óxido de ferro e os autores mostraram que com a adição dos lantanídeos houve uma intensificação no EMC. Já Phan e colaboradores [21] compararam o EMC entre nanopartículas de

ferritas de gadolínio e o material estendido, sendo que o EMC nas ferritas nanoestruturadas é mais pronunciado a baixas temperaturas, fazendo desses materiais excelentes candidatos para aplicação da refrigeração magnética a baixa temperatura.

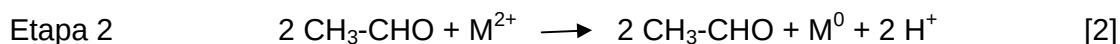
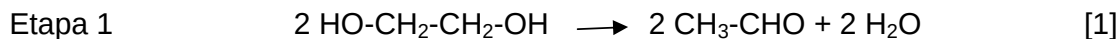
Zannata e colaboradores [44] obtiveram ferritas de gadolínio usando o processo de moagem de alta energia usando como precursores Gd_2O_3 e $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$. Os autores notaram um aumento na formação da fase *granada* que pode ser atribuído ao fato dos precursores usados estarem com tamanho reduzido. Essa síntese foi usada para obter grande quantidade de material.

Alguns procedimentos experimentais tem sido usado para a obtenção das ferritas de gadolínio. Neste trabalho a metodologia utilizada é conhecida como processo polioliol, que será melhor descrito a seguir.

2.2 Métodos de preparação: processo polioliol

O processo polioliol foi primeiramente descrito por Fièvet e colaboradores e neste processo o cátion metálico é reduzido a metal por um diol, no caso etileno glicol [45]. O diol atua no meio de reação como solvente, solubilizando os precursores metálicos; estabilizante das NPs protegendo a superfície do material e impedindo a aglomeração das partículas e assim, fazendo a manutenção do tamanho; e agente redutor, promovendo a redução do cátion para formar a partícula metálica [46]. O modelo geral para a reação pode ser estabelecido como uma reação em solução e possui as seguintes etapas: (i) dissolução do precursor metálico no poliálcool; (ii) redução do metal em solução e (iii) etapas de nucleação e crescimento, que levam a formação do material [47].

As reações envolvidas no processo ocorrem em duas etapas, a primeira delas é desidratação de duas moléculas do polioliol para originar o aldeído que por sua vez atua no meio como agente redutor provocando a redução do cátion metálico a metal, de acordo com as reações mostradas a seguir para o caso de usar etilenoglicol como polioliol [48]:



Uma série de metais e ligas metálicas tem sido produzida pelo processo poliol, tais como Ag, Ni, FePt, dentre outros [48; 49; 46]. Não só materiais metálicos foram obtidos como óxidos metálicos.

Feldman e colaboradores mostraram que uma maneira muito simples de obter óxidos pelo processo poliol se refere à adição de água ao meio de reação, pois a água pode provocar uma inibição da reação de redução levando à formação do óxido. A competição entre a reação de hidrólise e de redução é governada pela razão de hidrólise, definida como a razão entre o número de mol da água pelo número de mol do metal. A ausência de água favorece a reação de redução e a presença da água a desfavorece, se mostrando assim um excelente método de obtenção de partículas metálicas ou óxidos [50].

2.3 Obtenção dos materiais

2.3.1 Procedimento experimental

A síntese do material consistiu em adicionar a um balão de três bocas, 5 mmol de acetilacetato de ferro (III) (Aldrich, pureza 99%), acetilacetato de gadolínio (Aldrich, pureza 99,9%), 20 mL tetraetileno glicol (Fluka, pureza > 97%). Ao balão, sob intensa agitação, foi adaptado um sistema de refluxo e a temperatura foi aumentada até aproximadamente 110°C, com taxa de aquecimento de 3° C min⁻¹. Após atingir essa temperatura foram adicionado 5 mmol de ácido oleico (ácido cis-9-octadecenóico) (Merck, pureza 99,9%) e 5 mmol de oleilamina (cis-9-octadecenilamina) (Aldrich, pureza 70%), passados 10 minutos a temperatura foi novamente aumentada até aproximadamente 327°C, com taxa constante de aquecimento de 3°C min⁻¹. O sistema ficou sob agitação e aquecimento por 30

minutos após o qual o aquecimento e a agitação foram desligados. À dispersão coloidal formada foi adicionado etanol (Synth, pureza 99,5%) e centrifugada; e o procedimento foi repetido 3 vezes. A Figura 8 mostra a representação esquemática do aparato experimental usado para a obtenção das amostras de ferritas de gadolínio.

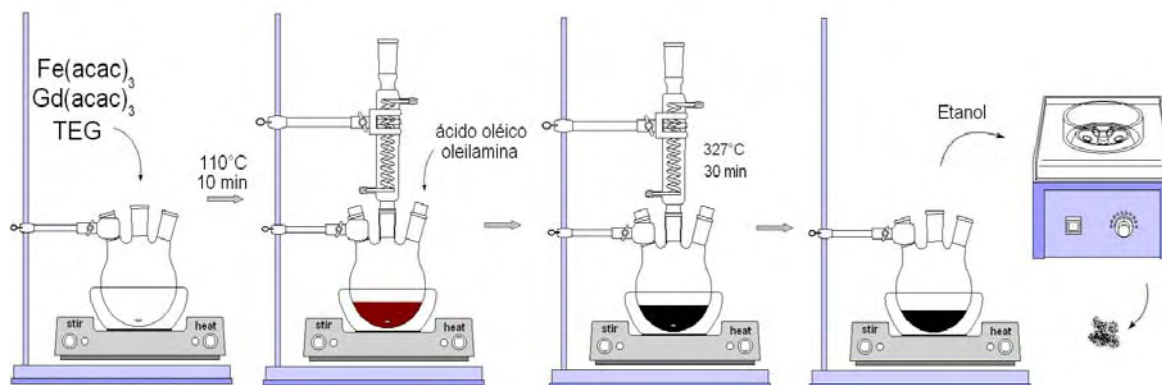


Figura 8: Esquema do aparato experimental usado na síntese das nanopartículas.

A porcentagem de gadolínio no material foi variada, sendo que esses dados estão presentes na Tabela 1. Cabe ressaltar que foi realizada uma síntese apenas com o precursor de ferro para efeito de comparação. A nomenclatura da amostra é dada da seguinte maneira, Gd y FeOx, onde y indica a porcentagem, em mol, de gadolínio usada na síntese, e FeOx indica a formação de óxido.

Tabela 1: Quantidade de precursor de gadolínio usado nas sínteses das ferritas de gadolínio.

Amostra	Gd50FeOx	Gd30FeOx	Gd10FeOx	Gd5FeOx	Gd3FeOx	Gd1FeOx
% de Gd	50	30	10	5	3	1

2.3.2 Técnicas de caracterização

2.3.2.1 Difração de raios X:

Os difratogramas de raios X foram obtidos em um equipamento Rigaku, modelo D Max2500 PC, no intervalo de 15 a 100 graus em 2 theta, com velocidade de varredura de 2° min⁻¹ e comprimento de onda da

radiação incidente de 1,5406 Å (Cu K α). Análise realizada no Instituto de Física da USP de São Carlos/SP.

2.3.2.3 Espectroscopia Mössbauer: A espectroscopia Mössbauer de ^{57}Fe foi obtida em um espectrômetro convencional com aceleração constante utilizando fonte de ^{57}Co contida em uma matriz de Rh. As amostras de pós foram empacotadas em um porta amostra cilíndrico de náilon com área de seção transversal de 2 cm² e altura de aproximadamente 2 mm. Análise realizada no Instituto de Física da USP de São Paulo/SP.

2.3.2.3 Microscopia eletrônica de transmissão: As imagens digitais de microscopia eletrônica de transmissão foram obtidas em um microscópio Phillips CM200, operando em 200KV. Em alguns casos a composição química das ligas formadas foi determinada semi-quantitativamente por espectroscopia de energia dispersiva de raios X (EDX) através de uma sonda acoplada ao microscópio. Análise realizada no Instituto de Química da UNESP em Araraquara/SP.

2.3.2.4 Caracterização magnética: As propriedades magnéticas foram medidas em um magnetometro SQUID Quantum Design modelo 1822. As curvas FC (*Field Cooled*) e ZFC (*Zero Field Cooled*) foram obtidas aquecendo/resfriando o material em campo de 100 Oe. Análise realizada no Instituto *Brockhouse* para pesquisa em materiais, Universidade McMaster, Hamilton, Canadá.

2.3.2.5 Análise térmica: equipamento de análise térmica TG/DSC modelo STA 409 PC Luxx, da Netzsch, acoplado a um espectrômetro de massas QMS 403C Aeolos e a um injetor de gases PulseTA, ambos também da Netzsch. As análises foram realizadas em cadinho de alumina em atmosfera de ar sintético com fluxo de gás de 50 ml min⁻¹ na faixa de temperatura de 25°C a 1000°C utilizando uma taxa de aquecimento de 10°C min⁻¹. Análise realizada no Instituto de Química da USP de São Paulo/SP.

2.4 Resultados e Discussão

2.4.1 Estrutura do material

Materiais magnéticos compostos por metais terras raras (MTR) e metais de transição (MT) têm sido investigados tanto do ponto de vista científico quanto tecnológico. Esses materiais podem ser sintetizados mudando a estequiometria da liga e investigando-se as propriedades físicas dos mesmos. Os momentos magnéticos e as interações magnéticas entre MTR e MT influenciam muito nas propriedades magnéticas. É conhecido que metais mais pesados que o Gd acoplam antiferromagneticamente com MT ferromagnéticos, como o Fe e o Co. Consequentemente, esse acoplamento causa uma estrutura ferrimagnética, a qual é interessante para várias aplicações, tais como meios de gravação e refrigeração magnética [51]. As amostras obtidas foram caracterizadas por difratometria de raios X e os difratogramas estão mostrados na Figura 9, os valores do ângulo de Bragg (2θ) e do espaçamento interplanar para um conjunto de planos hkl da estrutura cristalina (d) estão mostrados na Tabela 2.

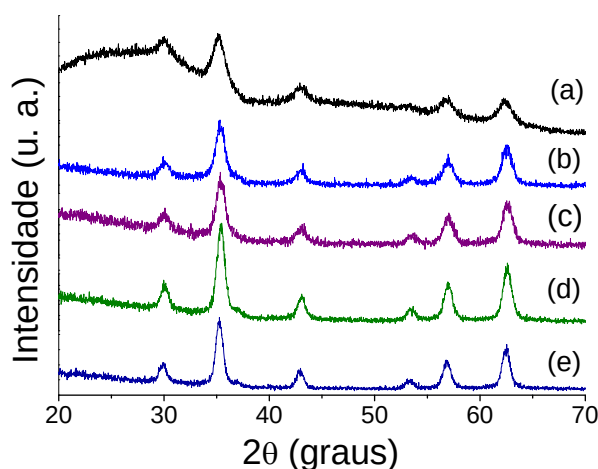


Figura 9: Difratogramas de raios X para as amostras: (a) Gd₅₀FeOx; (b) Gd₅FeOx; (c) Gd₃FeOx; (d) Gd₁FeOx e (e) Fe₃O₄.

Tabela 2: Atribuições dos picos observados nos difratogramas de raios X da Figura 9.

Gd50FeOx		Gd5FeOx		Gd3FeOx		Gd1FeOx		Fe ₃ O ₄		d (Å)	hkl*
2θ	d (Å)	2θ	d (Å)	2θ	d (Å)	2θ	d (Å)	2θ	d (Å)	Fe ₃ O ₄ *	
29,24	2,98	29,98	2,98	29,98	2,98	29,98	2,98	30,13	2,96	2,96	200
35,20	2,55	35,40	2,54	35,40	2,54	35,40	2,54	35,46	2,53	2,53	311
42,90	2,11	42,95	2,11	42,95	2,11	42,95	2,11	43,13	2,10	2,10	400
-	-	53,49	1,71	53,49	1,71	53,49	1,71	53,57	1,71	1,71	422
56,84	1,62	56,96	1,62	56,96	1,62	56,96	1,62	57,17	1,61	1,61	333
62,34	1,49	62,53	1,49	62,53	1,49	62,53	1,49	62,69	1,48	1,48	400

* valores retirados da ficha cristalográfica JCPDF número 79-417.

Para as amostras contendo gadolínio, o pico referente ao plano 311 apresenta-se descolado para menor valor de 2θ acompanhado de um aumento no valor de d, indicando uma expansão na estrutura cristalina da magnetita devido à introdução de um cátion metálico mais volumoso, levando a formação de uma solução sólida. No caso de soluções sólidas, ocorre com frequência que a cela unitária sofre uma contração ou uma expansão com a mudança de composição. A variação do tamanho da cela unitária com o teor do dopante, muitas vezes obedece a uma relação linear, conhecida como lei de Vegard [52]. A lei de Vegard é uma generalização que se aplica às soluções sólidas formadas pela distribuição aleatória de íons, admitindo que a variação nos parâmetros de rede da célula unitária com a composição é governada somente pelos tamanhos dos átomos ou íons ativos. De acordo com a lei de Vegard, ocorre expansão da rede cristalina se o material formar uma solução sólida com átomos de maior raio iônico [52]. Interpreta-se assim que esse deslocamento para valores menores de 2θ é causado pela incorporação do gadolínio na estrutura da magnetita evidenciando a formação de ferritas de gadolínio.

Apenas para a amostra Gd50FeOx nota-se ainda a presença do halo amorfo que pode ser atribuído a presença de óxido de gadolínio que permaneceu fora da estrutura da magnetita. Para uma melhor caracterização da estrutura dos materiais formados foram realizadas análises por espectroscopia Mössbauer.

Informações sobre o estado físico, químico e magnético de todas as formas de ferro presentes na amostra foram obtidas por espectroscopia Mössbauer e os espectros estão mostrados na Figura 10.

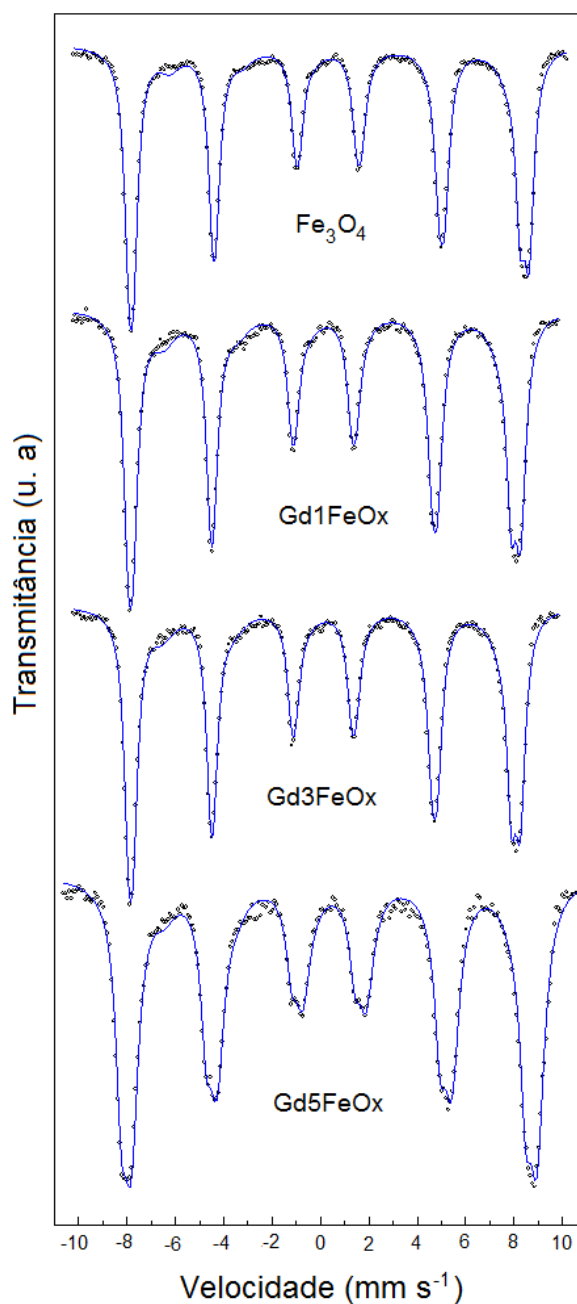


Figura 10: Espectros Mössbauer obtidos a 298K para as amostras de ferritas de gadolínio dopadas com baixa quantidade de Gd.

Essa caracterização foi realizada também para a amostra contendo 50% de Gd, entretanto a presença do Gd em grandes quantidades fez com que a radiação fosse absorvida pelo elemento pesado, não sendo possível registrar um espectro. Os parâmetros Mössbauer hiperfinos para os ajustes realizados sobre os espectros experimentais encontram-se na Tabela 3.

No espectro da amostra Fe_3O_4 , o menor valor de deslocamento isomérico ($0,34 \text{ mm s}^{-1}$) e o valor de campo hiperfino (45 T) são correspondentes ao sítio tetraédrico A e os valores de B_{hf} e ΔQ para o sexteto II se referem ao sítio octaédrico B, ambos da magnetita. Entretanto a baixa porcentagem de área para o sexteto II (12%) é muito pequena para representar todo o Fe^{2+} , sendo possível a formação de uma mistura de maghemita e magnetita, entretanto o fato da proporção do sexteto I ser muito próxima de 33% (valor para a magnetita pura) contrapõe a hipótese da maghemita [53]. Acredita-se que a amostra formada na síntese seja a magnetita, mas com o passar do tempo os íons Fe^{2+} estejam sofrendo oxidação pelo oxigênio presente no ar, causando assim as diferenças observadas no espectro de Mössbauer. Cabe ressaltar que o período entre a síntese do material e a análise Mössbauer foi de aproximadamente 8 meses.

Tabela 3: Parâmetros ajustados dos espectros de Mössbauer: B_{hf} = campo hiperfino, δ = deslocamento isomérico em relação ao Fe, ΔQ = desdobramento quadrupolar, Γ = largura de linha.

Amostra	Sex	B_{hf} (T)	δ (mm s^{-1})	ΔQ (mm s^{-1})	Γ (mm s^{-1})	Área (%)
Fe_3O_4	I	52.1	0.34	-0.05	0.48	38
	II	52.7	0.58	0.05	0.51	50
	III	45.0	0.95	-0.07	1.15	12
Gd1FeOx	I	51.9	0.34	-0.07	0.48	34
	II	52.4	0.58	0.05	0.56	49
	III	45.7	0.92	-0.10	1.13	16
Gd3FeOx	I	51.8	0.34	-0.06	0.47	36
	II	52.4	0.58	0.05	0.53	48
	III	45.7	0.80	0.01	1.34	16
Gd5FeOx	I	51.8	0.26	0.01	0.54	29
	II	51.9	0.70	0.01	0.75	62
	III	44.7	0.89	0.05	1.14	9

Para as amostras Gd1FeOx e Gd3FeOx não é possível observar muitas diferenças nos valores de campo hiperfino e deslocamento isomérico quando comparados aos valores obtidos para a amostra sem Gd, não sendo possível propor a distribuição de Gd nessas amostras. Já o espectro da amostra Gd5FeOx observa-se claramente que o espectro é diferente dos outros, aparentemente trata-se de perturbação induzida pela presença de Gd. Em particular, notam-se as mudanças no deslocamento isomérico, sendo que para o primeiro sexteto ocorre uma diminuição ($0,26 \text{ mm s}^{-1}$) com o concomitante aumento para o sexteto II ($0,70 \text{ mm s}^{-1}$). Isto pode ser associado a uma expansão de volume dos sítios octaédricos, sugerindo que o Gd tenha se alojado neles. Essa expansão já havia sido observada através das análises de difratometria de raios X.

As imagens MET, para a amostra Gd50FeOx, estão na Figura 11, juntamente com o histograma de distribuição de tamanho e o espectro de EDX. A caracterização por essa técnica para as outras amostras não foi realizada devido às dificuldades de tempo e disponibilidade.

Observam-se partículas irregulares e isoladas, com tamanho médio em torno de 6,5 – 7,0 nm e uma larga distribuição de tamanho. A ocorrência de partículas isoladas é um indício de que as NPs formadas estão com a superfície recoberta com ácido oleico e oleilamina, uma vez que esse material possui caráter magnético e as NPs podem se aglomerar. Cabe ressaltar a presença de partículas com diferente contraste, indica a presença de dois tipos de material, o que corrobora a presença de óxido de gadolínio formado como subproduto neste caso.

No espectro de EDX (Figura 11d) constata-se a presença de bandas nas energias 6063 e 6729 eV atribuídas ao ferro e 6406 e 7083 eV ao gadolínio, indicando a presença desses dois elementos nas NPs obtidas. Com os resultados de EDX pode-se estimar a composição do material em relação aos elementos metálicos, sendo esta de 45:55 Fe:Gd, isso indica que um pouco dos íons Fe^{3+} podem não ter reagido permanecendo na solução mãe usada na síntese.

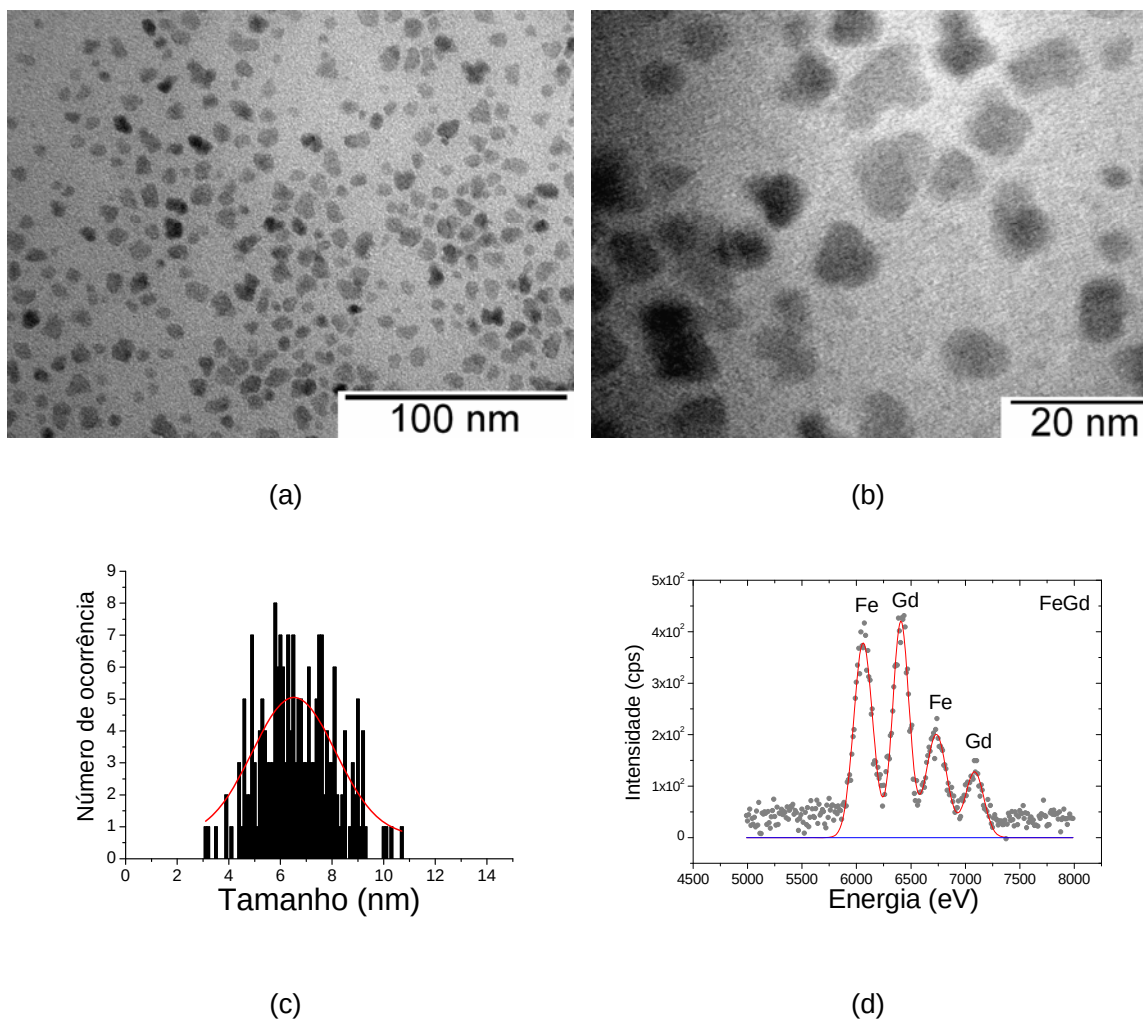


Figura 11: Imagens de Microscopia eletrônica de transmissão: (a) e (b) para a amostra de Gd₅₀FeO_x; (c) histograma de distribuição de tamanho e (d) espectro de EDX na região dos picos referentes ao ferro e ao gadolínio (d).

Para estudar o comportamento dos tensoativos usados, ácido oleico e oleilamina, foram realizadas medidas térmicas dos materiais. As curvas TG/DSC estão presentes na Figura 12, juntamente com os gráficos da variação *MS*₁₈, *MS*₄₄ e *MS*₄₆, em função da temperatura. Na Tabela 4 estão mostradas as atribuições dos eventos térmicos presentes nas amostras.

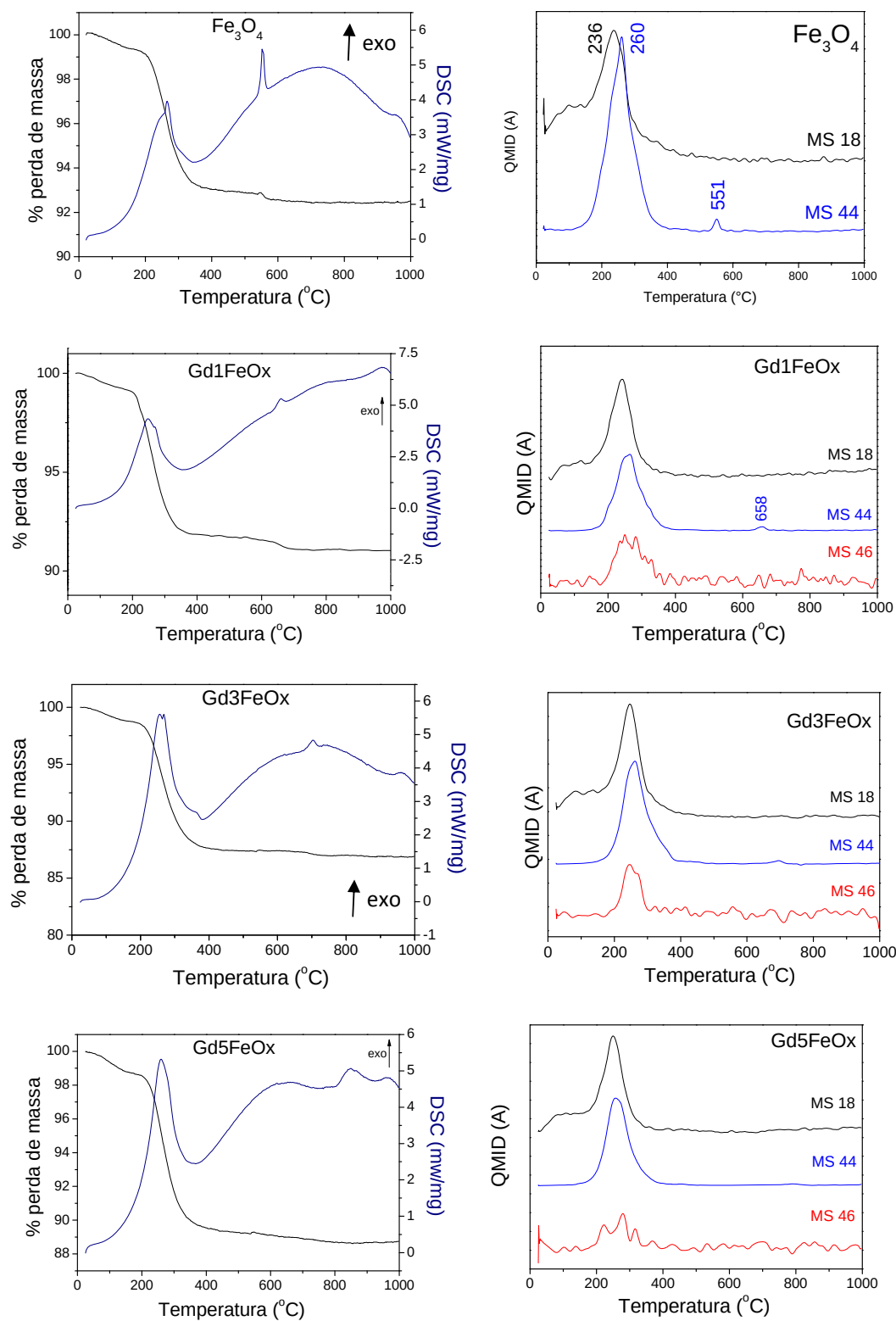
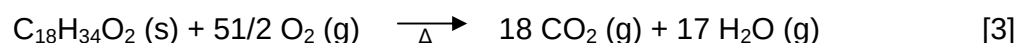


Figura 12: Análise térmica das amostras de ferrita de gadolínio e gráficos da variação MS18, MS44 e MS46, em função da temperatura.

Tabela 4: Atribuição dos eventos térmicos observados nos TG/DTA presentes na Figura 12.

Amostra	Evento	Variação da temperatura		Observações
		Ti (°C)	Tf(°C)	
Fe ₃ O ₄	I	180	370	Eventos exotérmicos associados à perda de massa
	II	530	590	
	III	938	1000	Evento exotérmico não associado à perda de massa
Gd1FeOx	I	201	375	Eventos exotérmicos associados à perda de massa
	II	640	688	
	III	935	1000	Evento exotérmico não associado à perda de massa
Gd3FeOx	I	180	385	Eventos exotérmicos associados à perda de massa
	II	680	730	
	III	933	1000	Evento exotérmico não associado à perda de massa
Gd5FeOx	I	185	400	Evento exotérmico associado à perda de massa
	II	805	924	Eventos exotérmicos não associados à perda de massa
	III	924	1000	

O primeiro evento térmico, para todas as amostras, pode ser associado à decomposição térmica dos agentes de superfície, pois os fragmentos de massa liberados durante a queima se referem à água (H₂O, MS18), gás carbônico (CO₂, MS44) e óxido de nitrogênio (NO₂, MS46), tendo uma perda de massa de aproximadamente 7,5% da massa total. A decomposição do ácido oleico e oleilamina pode ser descrita de acordo com as reações mostradas abaixo:



O segundo evento, para as amostras Fe_3O_4 e Gd1FeOx , pode ser associado à decomposição térmica de estruturas a base de carbono, que foram formadas a partir da decomposição incompleta dos agentes de superfície, pois ainda ocorre a liberação de CO_2 , como pode ser visto no gráfico mostrando a variação de MS em função da temperatura. Outro fenômeno que pode ocorrer nessa faixa de temperatura (evento II), é a oxidação de espécies Fe^{2+} presentes na estrutura da magnetita para Fe^{3+} , levando a formação de maghemita ($\delta\text{-Fe}_2\text{O}_3$) [54].

Para a amostra Gd3FeOx , o evento II está associado a uma perda de massa muito pequena e discreta, diferente das outras amostras. Esse evento pode ser associado à decomposição de estruturas a base de carbono, à oxidação de Fe^{2+} para Fe^{3+} ou ainda um rearranjo provocado pela presença do gadolínio no material.

No caso da amostra Gd5FeOx , ocorre a presença de dois eventos exotérmicos (evento II e III) não associados à perda ou ganho de massa. O evento II, que aparece na faixa de temperatura de 805° a 924°C aproximadamente, pode ser atribuído a um rearranjo estrutural provocado pela presença do gadolínio no sítio octaédrico da magnetita (como mostrado por espectroscopia Mössbauer).

O terceiro evento que aparece para todas as amostras em temperatura alta (próximo a 1000°C) pode ser associado a uma transição de fase estrutural de maghemita para hematita [54].

Os eventos térmicos mostrados para todas as amostras acontecem em faixas de temperatura diferentes, indicando que a variação na composição química do material está influenciando nas características térmicas dos materiais.

2.4.2 Propriedades Magnéticas e Efeito Magnetocalórico

As curvas de histerese magnética, para a amostra Gd50FeOx , feitas em temperatura ambiente e baixa temperatura estão apresentadas na Figura 13. Não foi possível essa caracterização para as demais amostras por dificuldades de disponibilidade de equipamento.

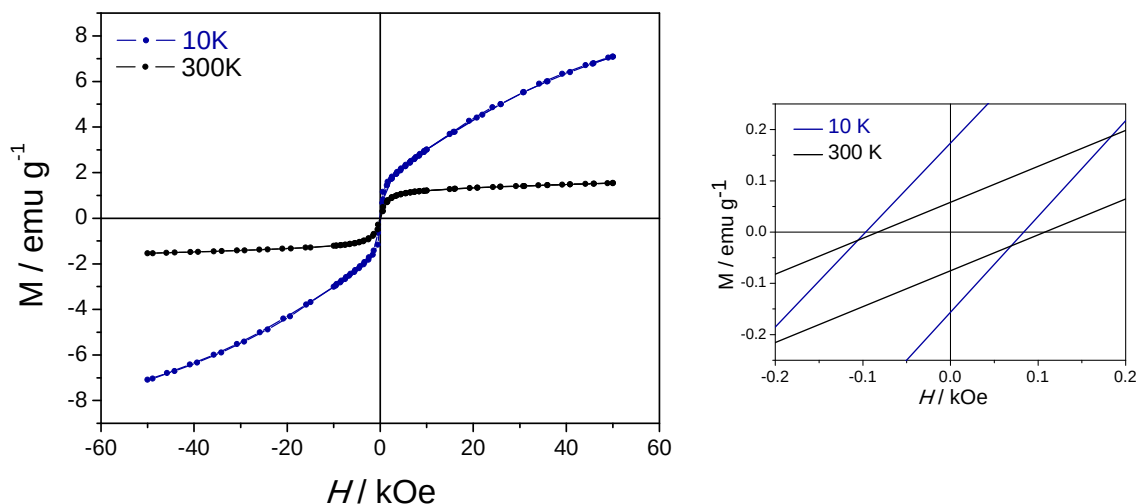


Figura 13: Curvas de magnetização em função de campo magnético da amostra Gd50FeOx obtidas à 10K e à temperatura ambiente. Em destaque a ampliação no intervalo de campo de -0,2 a 0,2 kOe indicando baixa coercividade da amostra nas duas temperaturas.

À primeira vista os dados inferem comportamento superparamagnético, entretanto percebe-se a presença de campo coercivo e remanência. A presença de coercividade e remanência diferente de zero indicam que existe um momento magnético residual nas amostras em comportamento que a princípio estaria em contradição para o esperado em amostras monodomínios. Este comportamento, entretanto, pode ser explicado levando-se em consideração a proximidade entre as nanopartículas monodomínios, fazendo com que ocorram acoplamentos dipolo-dipolo (magnético) entre partículas vizinhas [46].

A baixa temperatura ocorre o aumento significativo no valor da magnetização de saturação. Esse aumento deve-se à contribuição paramagnética, de óxido de gadolínio amorfo que está presente na amostra. A característica básica dos materiais paramagnéticos é o fato de seus dipolos magnéticos atômicos poderem mudar de direção livremente, sem influência dos dipolos vizinhos. Numa temperatura finita, em ausência de campo magnético, os momentos magnéticos ocupam direções aleatórias devido ao movimento causado pela agitação térmica. Com a aplicação de um campo externo, a orientação média dos dipolos com o campo aumenta (em módulo) em relação à energia térmica, aumentando o ordenamento dos dipolos magnéticos e aumentando os valores de magnetização, como observado na amostra

de Gd50FeOx a baixa temperatura [55]. Este resultado de magnetização confirma a presença de óxido de gadolínio já constatado pelos resultados de difratometria de raios X (presença do halo amorfo) e por microscopia eletrônica de transmissão (Figura 11). Não apenas a contribuição do óxido de gadolínio pode ser levada em conta para o aumento no valor da magnetização a baixa temperatura, mas também interações interpartículas que aparecem no sistema, sendo os tipos de interações magnéticas em partículas nanométricas mais comuns são: interações dipolares antiferromagnéticas, (ii) interações de troca provocadas pela proximidade de duas superfícies e (iii) interações de super troca. O alto caráter anisotrópico do material também influencia na magnetização do material[8].

Os resultados de magnetização *versus* temperatura estão na Figura 14 através das curvas FC (*field cooling*) e ZFC (*zero field cooling*). A curva FC descreve a resposta da magnetização da amostra, inicialmente desmagnetizada, sob a ação do campo magnético fraco. A curva de ZFC é obtida com o aquecimento da amostra a partir da temperatura mínima atingida, sob ação do mesmo valor de campo magnético, neste caso o campo utilizado foi de 100 Oe. Como visto anteriormente através das curvas FC e ZFC são possíveis obter a temperatura de bloqueio (T_B) de um nanomaterial e uma transição de fase, conhecida como transição de Verwey, característica para a magnetita [56].

Para as amostras Gd50FeOx e Gd5FeOx através das curvas FC e ZFC foi obtido o valor da temperatura de bloqueio, sendo esse de 32K e 95K, respectivamente. A temperatura de bloqueio é dependente de algumas características da amostra, tais como, tamanho e distribuição de tamanho das partículas, grau de dispersão com relação a tamanho, e interações magnéticas interpartículas. Para partículas com tamanho muito pequeno e monodispersas espera-se baixos valores de T_B e conforme o tamanho de partícula aumenta, os valores de temperatura de bloqueio também aumentam [57]. Em ligas formadas por FePt, por exemplo, com tamanho de partícula bastante reduzido e estreita distribuição de tamanho a T_B é em torno de 14K [58].

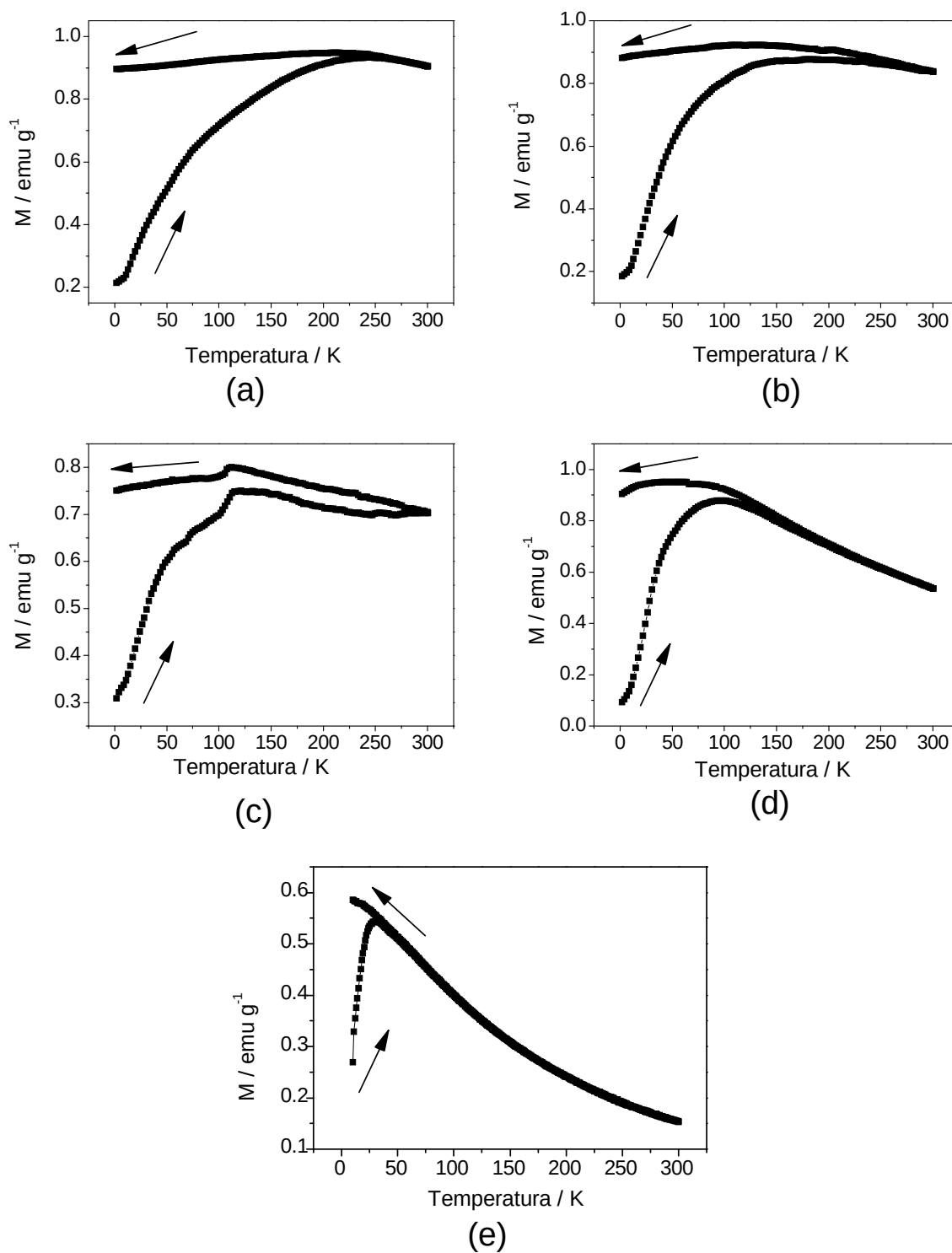


Figura 14: Curvas FC e ZFC para as amostras: (a) Fe_3O_4 , (b) Gd_1FeOx (c) Gd_3FeOx , (d) Gd_5FeOx e (e) $\text{Gd}_{50}\text{FeOx}$.

A amostra Gd_3FeOx apresenta um comportamento muito interessante e diferente de todas as outras amostras. Em 127K nota-se a diminuição brusca na

curva de magnetização. Este fenômeno pode ser atribuído à ocorrência da transição de Verwey. A transição de Verwey é definida como uma ocorrência espontânea, inter correlacionada com mudanças na estrutura cristalina do material em uma temperatura crítica, no caso da magnetita é em 125K, sendo essa mudança acompanhada de algumas anomalias nas propriedades magnéticas, termodinâmicas, elétricas e mecânica dos sólidos [59]. Verwey propôs que a baixas temperaturas a cela unitária da magnetita permanece cúbica com os íons Fe^{2+} e Fe^{3+} alternados na direção $\langle 110 \rangle$, acima da temperatura crítica a energia térmica produz uma transferência de elétrons do Fe^{2+} para o vizinho Fe^{3+} alterando as propriedades do material e fazendo com que as duas espécies de ferro na magnetita sejam indistinguíveis [56]. A transição de Verwey é fortemente dependente da razão oxigênio/metálico, sendo que a mudança nessa razão pode deslocar a temperatura e também com a razão $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ para amostras estequiométricas [56]. Para a amostra Gd_3FeO_x a presença de 3% de gadolínio foi o suficiente para fazer com que a razão $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ fosse estequiométrica de maneira que pode ser observada a transição.

As amostras Fe_3O_4 e Gd_1FeO_x apresentam comportamento do tipo vidro de spin (*spin glass*), sendo as temperaturas de ordenamento próximas a 200K [21]. Um vidro de spin é um sistema magnético no qual, no conjunto, os acoplamentos entre os momentos magnéticos dos distintos átomos é aleatório nas interações de troca de sinal variável, tanto ferromagnético como antiferromagnético e apresenta um forte grau de frustração aumentado por desordem estocástica. Esta desordem magnética é semelhante à ordenação posicional de um vidro químico convencional [7]. Esses resultados mostram que com poucas mudanças na estequiometria entre os metais de interesse podem-se modular as propriedades do material, pois variando em 2% a quantidade de gadolínio de uma amostra para outra foi possível produzir partículas com propriedades magnéticas bem distintas.

Para o cálculo do efeito magnetocalórico foram realizadas as isotermas de magnetização para a amostra $\text{Gd}_{50}\text{FeO}_x$ e estas estão mostrados na Figura 15. A análise foi realizada de 340 a 30K, com uma variação de temperatura de 10K. Para altas temperaturas o comportamento das isotermas é correspondente à material

ferro ou ferrimagnético, tendo a saturação magnética alcançada em baixos valores de campo magnético. Entretanto, quando são alcançadas temperaturas baixas, o comportamento da amostra começa a mudar, passando de ferro/ferrimagnético para superparamagnético, estado no qual a saturação magnética do material não é mais alcançada [60].

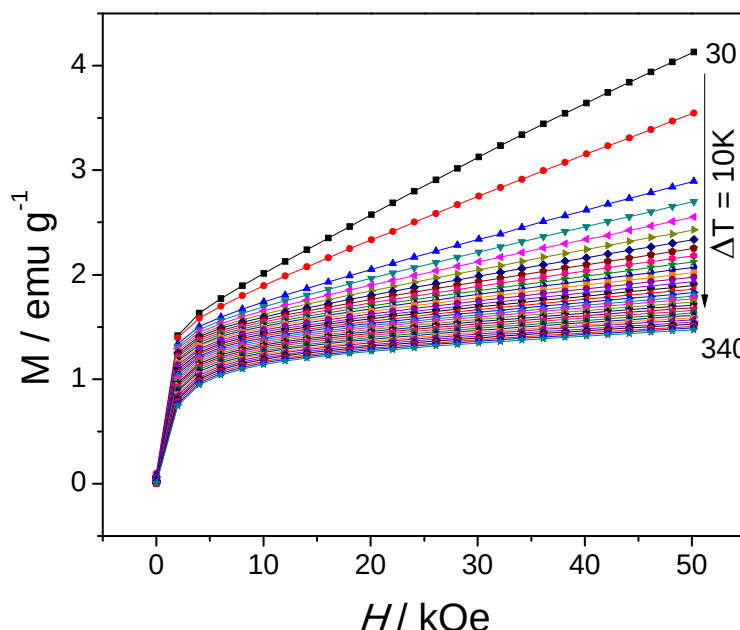


Figura 15: Isotermas de magnetização para Gd50FeOx, na faixa de 340 a 30K, com intervalo de variação de 10K.

A partir dos dados das isotermas de magnetização e usando as equações de Maxwell foi possível calcular o valor da mudança adiabática da entropia ($-\Delta S$). Esse parâmetro, $-\Delta S$, é calculado para caracterizar o efeito magnetocalórico dos materiais e os dados obtidos para a amostra Gd50FeOx estão mostrados na Figura 16, O detalhe destaca a região próxima à temperatura ambiente.

Usando altas temperaturas, os valores de $-\Delta S$ são praticamente constantes e apresentam valores pouco significativos quando comparados a outras ferritas nanométricas. Ferritas de cobalto nanométricas (8 nm de diâmetro) apresentaram valores de $-\Delta S$ da ordem de 30 vezes maior [61]. Abaixo de, aproximadamente, 125K os valores de mudança de entropia começam a aumentar. Mesmo com esse

aumento os valores são muito baixos quando comparados aos reportados na literatura [62; 21].

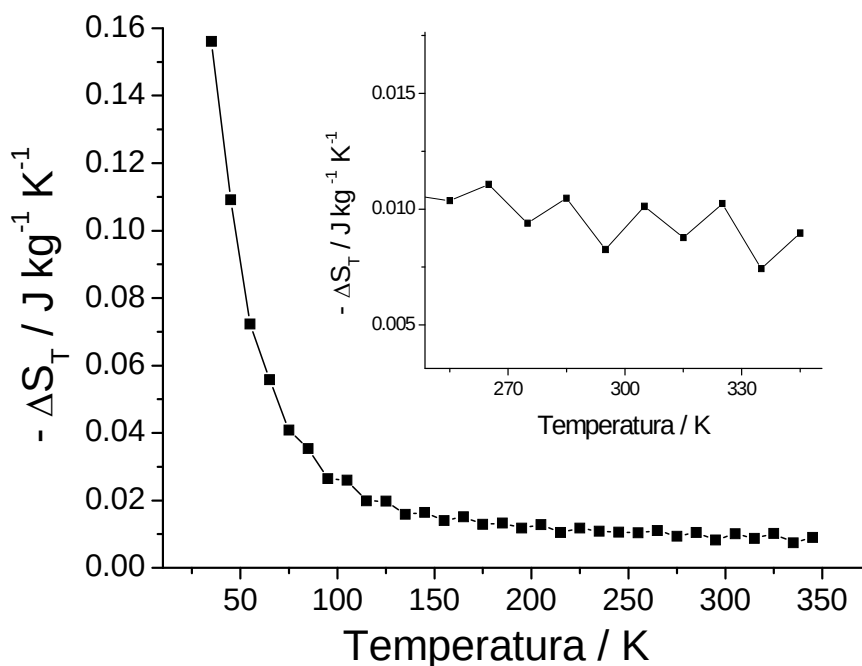


Figura 16: Dependência da variação da entropia com a temperatura para a amostra Gd50FeOx. No detalhe a região próxima à temperatura ambiente.

2.5 Considerações Finais

O processo poliol se mostrou eficiente para a obtenção de ferritas de gadolínio nanométricas e com diferentes quantidades de gadolínio dopando o material. Com mudanças apenas na estequiometria dos precursores foi possível incorporar diferentes quantidades de Gd na estrutura da magnetita. Os dados mostraram a possibilidade da incorporação do Gd no sítio octaédrico da magnetita, causando uma mudança na estrutura cristalina e na composição dos materiais induzindo, assim, mudanças nas propriedades magnéticas.

3-Ligas de $\text{Gd}_5\text{Si}_2\text{Ge}_2$

3.1 Estrutura cristalina das fases de $\text{Gd}_5(\text{Si}_x\text{Ge}_{1-x})_4$

A estrutura cristalina das fases $\text{Gd}_5(\text{Si}_x\text{Ge}_{1-x})_4$ consiste em 36 átomos por cela unitária distribuída ao longo de 6 a 9 sítios cristalográficos independentes [63]. A liga exibe um número de propriedades únicas associadas com: (i) a estrutura cristalina em camadas e (ii) a combinação das transformações magnéticas e cristalográficas dirigidas por quebra e formação de ligações covalentes específicas. A estrutura cristalina muda via uma transição martensítica através de um movimento coletivo das lamelas subnanométricas, de mais ou menos 0,11 nm, e essa mudança estrutural é afetada por campo magnético, temperatura e pressão [64]. As transições são acompanhadas por um efeito magnetocalórico gigante, efeito magnetoelástico colossal e uma magnetorresistência gigante, o que faz desse material um sério candidato a várias aplicações tecnológicas em dispositivos sensores e transformadores de energia através da manipulação inteligente das transformações de fase pela composição, campos aplicados, temperatura e pressão [64; 65; 66].

A estrutura cristalina dos intermetálicos binários Gd_5Si_4 e Gd_5Ge_4 é praticamente a mesma, ou seja, ortorrômbica do tipo Sm_5Ge_4 . De fato os silicatos e germanatos apresentam arranjos de ligações extremamente diferentes. Ambos são formados a partir de camadas equivalentes bidimensionais (a e c) como mostrado na Figura 17. Os átomos de Gd estão localizados nos cantos dos cubos e prismas trigonais (poliedro estão tracejados na Figura 17a, mas os átomos de Gd não estão mostrados com clareza) e dentro dos cubos (azul). A última estrutura é também coordenada ao octaedro formado por átomos de Si e Ge, que são verde e vermelho na Figura 17. Ambos Si e Ge dentro das lamelas (verde) formam ligações covalentes parciais. Os outros átomos de Si(Ge) (vermelho) estão localizados na superfície da

lamela e tem um papel crucial na ligação interlamelar que controla as estruturas cristalinas e propriedades das ligas [67; 66].

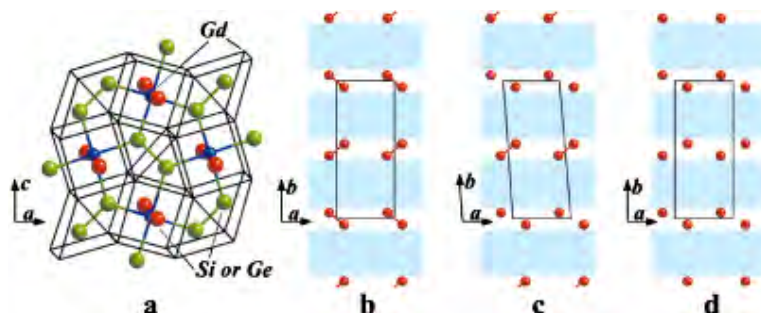


Figura 17: (a) Estrutura básica das fases de $Gd_5(Si_xGe_{1-x})_4$ e relações entre a estrutura cristalina, (b) $0,5 < x \leq 1$, (c) $0,24 \leq x \leq 0,5$ e (d) $0 \leq x \leq 0,2$. As lamelas estão mostradas em azul claro. De (b) a (d) as lamelas são rotacionadas em 90° ao redor do eixo a com relação à (a). Os cantos de todos os cubos e prismas traçados em (a) são ocupados por átomos de Gd. Os átomos de Gd que sobram estão mostrados em azul e os átomos de Si (ou Ge) localizados dentro da lamela estão mostrados em verde (a). Os círculos vermelhos em (a) e (d) representam os átomos de Si e/ou Ge exteriores (dependendo da composição) e são responsáveis pelas ligações entre as lamelas. A linha vermelha em (b) e (d) indica a distância entre as ligações Si(Ge) – Ge(Si) que conectam fortemente as lamelas. As faces ab das três celas unitárias estão traçadas em preto [68].

Nos silicatos (Gd_5Si_4) as lamelas são interconectadas via ligações covalentes Si – Si, enquanto que nos germanatos (Gd_5Ge_4) todas as ligações Ge – Ge são quebradas a temperatura ambiente como mostrado na Figura 17b e 17d, respectivamente. Três soluções sólidas existem no sistema, todos com a estequiometria $Gd_5(Si_xGe_{1-x})_4$: uma com estrutura do tipo Gd_5Si_4 ($0,5 < x \leq 1$), uma segunda com estrutura também do tipo Gd_5Si_4 ($0 \leq x \leq 2$) e a terceira é uma estrutura intermetálica intermediária ($0,24 \leq x \leq 0,5$). A estrutura da fase Gd_5Si_4 permanece a mesma que do silicato similar com as lamelas interconectadas via ligações Si – Si ou Ge – Ge (Figura 17b). Na fase intermetálica intermediária metade das ligações lamelares Si – Si ou Ge – Ge são quebradas a temperatura ambiente e a estrutura do material é monoclinica distorcida e é composta de interações fracas e fortes (Figura 17c). À temperatura ambiente a estrutura cristalina da fase Gd_5Si_4 passa a ser de simetria ortorrômbica (Figura 17d) onde as lamelas permanecem essencialmente as mesmas, mas sem conexão entre as lamelas, isto é, ligações Si – Si ou Ge – Ge [63].

A sequência de materiais intermetálicos descrita é formada por um arranjo periódico bem definido de lamelas com forte interação entre os orbitais 4f, 3p e 4p dos elementos, e as propriedades dos materiais $Gd_5(Si_xGe_{1-x})_4$ são determinadas pelos tipos de interações que as lamelas apresentam [63].

Além da transição de fase cristalina com a mudança na temperatura, as ligas de $Gd_5(Si_xGe_{1-x})_4$ apresentam uma transição de fase magnética de segunda ordem, na qual o material passa de ferromagnético para paramagnético, sendo que a temperatura de Curie desses materiais está abaixo do valor para o gadolínio puro (294K). A Figura 18 mostra as transições de fase que o material apresenta na ausência de campo magnético [63].

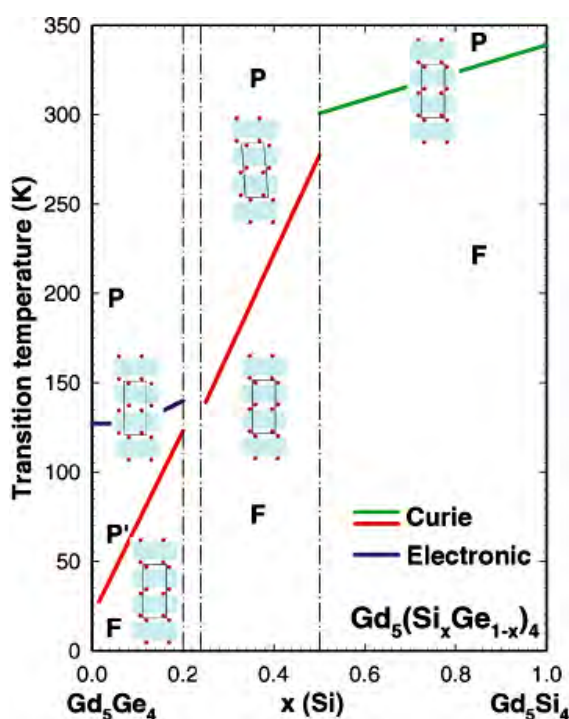


Figura 18: Fases magnéticas e cristalinas dos sistemas $Gd_5(Si_xGe_{1-x})_4$ [63].

Três regiões podem ser vistas no diagrama mostrado na Figura 18, (i) a região $0,575 \leq x \leq 1$, que é rica em silício, possui estrutura do tipo Gd_5Si_4 ortorrômbica, pertencendo ao grupo espacial $Pnma$. Aumentando a temperatura a partir da ambiente, as fases desta faixa de composições apresentam uma transição magnética de 2ª ordem da fase ordenada ferromagnética para a fase desordenada

paramagnética, sem mudança estrutural. As temperaturas de transição variam de 335 K, para $x = 1$, até quase 300 K, para $x = 0,575$ [63; 68; 69]; (ii) a fase intermediária $0,4 \leq x \leq 0,503$ possui estrutura monoclinica à temperatura ambiente, pertencendo ao grupo espacial P1121/a. Nessa região, a temperatura de Curie varia de aproximadamente 275 K a cerca de 230 K e a transição é magnética e estrutural de 1ª ordem, com os compostos passando da fase ferromagnética-ortorrômbica para a fase paramagnética-monoclinica [63; 69]; (iii) a região $0 < x \leq 0,3$ cristaliza em temperatura ambiente na estrutura do tipo Sm_5Ge_4 , também ortorrômbica e pertencendo ao grupo espacial Pnma. Os materiais deste intervalo de composições apresentam uma transição magneto-estrutural de 1ª ordem, passando de uma fase ferromagnética-ortorrômbica para uma fase antiferromagnética-ortorrômbica, com a temperatura de transição variando de aproximadamente 130 K a cerca de 20 K, para x próximo de zero. Aumentando ainda mais a temperatura, os compostos passam por uma transição puramente magnética, da fase ordenada antiferromagnética (AFM) para a fase desordenada paramagnética (PM)[63; 68; 69].

Essas três estruturas são compostas de camadas sub-nanométricas, praticamente bidimensionais, interconectadas por ligações X-X ($X = \text{Si}, \text{Ge}$). As transições de fase mostradas envolvem a quebra e formação de ligações covalentes entre os átomos de Ge e Si [69]. A partir de agora será considerada nesta tese apenas a composição $\text{Gd}_5\text{Si}_2\text{Ge}_2$, pois foi a fase estudada nesta tese. A Figura 19 mostra as ligações quebradas e formadas durante a transição de fase.

Na Figura 19 (a) podem-se notar os átomos X (Si ou Ge) interconectados formando dímeros e no caso de Figura 19 (b) as ligações foram quebradas. Essas diferenças nas ligações entre os dímeros causam diferenças nas unidades fórmulas o que gera mudanças no número de elétrons na banda de condução, certamente afetando a estrutura eletrônica e as propriedades magnéticas [63].

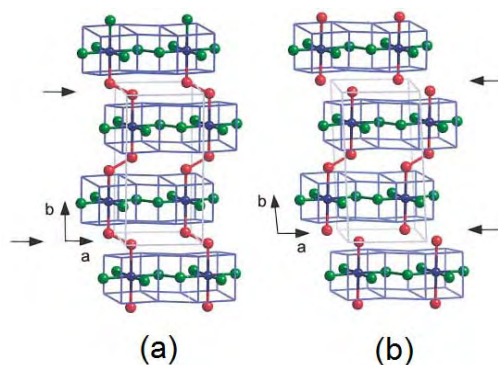


Figura 19: Estruturas cristalinas de (a) $Gd_5Si_2Ge_2$ ortorrômbico e (b) $Gd_5Si_2Ge_2$ monoclinico as setas mostram a formação/quebra das ligações durante a transformação de fases [63].

As mudanças estruturais e magnéticas ocorrendo em temperaturas próximas confere ao material ($Gd_5Si_2Ge_2$) uma intensificação na propriedade magnetocalórica, dando origem ao efeito magnetocalórico gigante, o que faz desse material excelente candidato ao uso em refrigeração magnética. O processamento do material é de fundamental importância para a manutenção da propriedade. Pecharsky e colaboradores estudaram as condições ótimas para preparar a liga $Gd_5Si_2Ge_2$ e os autores perceberam que a temperatura e o tempo de tratamento térmico influenciam muito nos valores de mudança de entropia do sistema, sendo que os valores variaram de $4,2 \text{ J Kg}^{-1} \text{ K}^{-1}$ a $36,4 \text{ J Kg}^{-1} \text{ K}^{-1}$ pela variação de temperatura e tempo de aquecimento [68].

3.2 Obtenção do Material

3.2.1 Obtenção da liga de $Gd_5Si_2Ge_2$ e tratamento térmico

Os materiais preparados por fusão em forno de arco foram de composição $Gd_5Si_2Ge_2$. O arco voltaico consiste em uma descarga elétrica de alta potência que se mantém devida à diferença de potencial elétrico entre uma ponta de tungstênio e o cadinho de cobre que suporta a amostra. Esse cadinho é refrigerado por água fria e suporta a fundição de materiais com pontos de fusão superiores a 3000° C . Os materiais de partida foram Gd(99,99% de pureza em massa, da marca Metal Terra

Rara Limitada), Si (99,999 % de pureza em massa, da marca Alfa Aesar) e Ge (99,999% de pureza em massa, da marca Alfa Aesar). Os materiais em proporções estequiométricas foram pesados, de forma a se obter uma amostra final de 5 g, e foram colocados no cadinho de cobre alojado no interior da câmara. O forno foi fechado hermeticamente e com o auxílio de uma bomba de vácuo retira-se o ar do interior da câmara. Em seguida ejetou-se um gás inerte, nesse caso argônio de alta pureza, para que a fusão acontecesse em atmosfera inerte para evitar a oxidação dos materiais. O cadinho de cobre foi resfriado com água, durante a realização do experimento. Durante a fusão o sistema pode atingir temperaturas de 3000°C. A amostra foi fundida por 5 vezes para homogeneização. Após o processo de fusão foi realizado o tratamento térmico da amostra para promover a homogeneidade. A amostra foi enrolada em uma folha de tântalo e colocada no forno. Foi iniciado vácuo dinâmico e a temperatura foi elevada até 1300 °C e ficou nessa temperatura por 1 hora. O processo de resfriamento da amostra durou 3 horas. Na Figura 20 estão mostrados 3 fotos do forno de arco usado para obtenção da liga de $Gd_5Si_2Ge_2$.

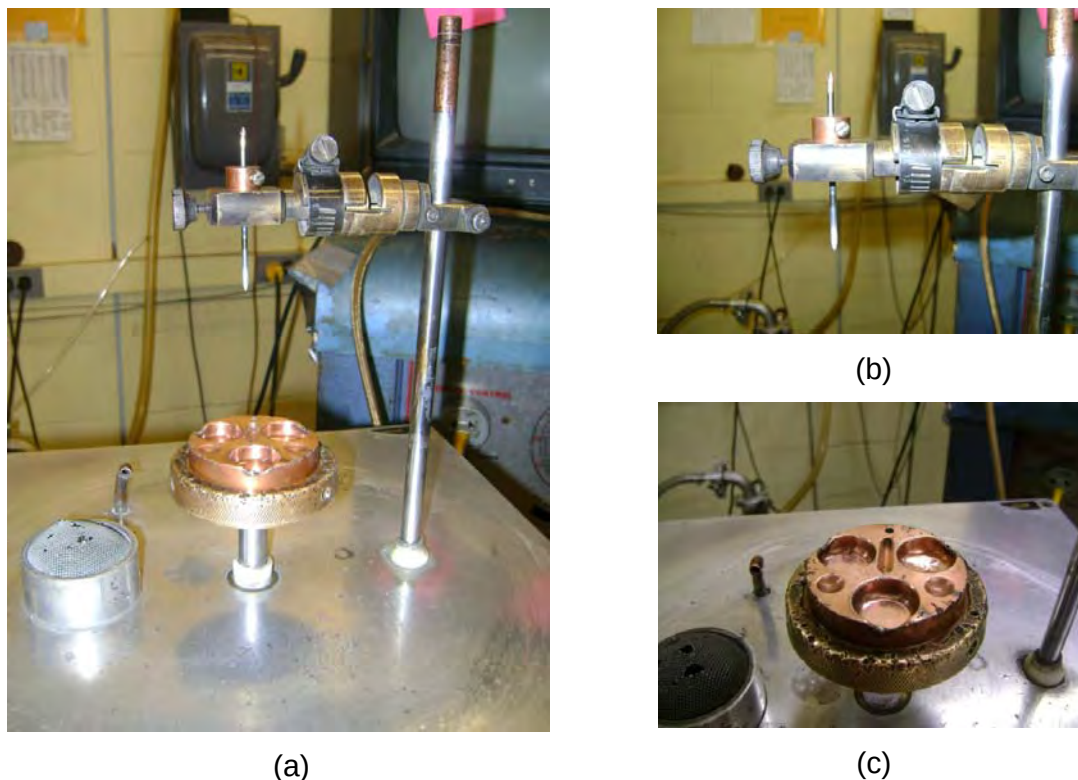


Figura 20: (a) forno de fusão de arco, mostrando a câmara interna; (b) ponta de tungstênio e (c) cadinho de cobre onde são postos os precursores metálicos.

3.2.2 Moagem das pastilhas obtidas

Micro e nanopartículas foram obtidas através de um método conhecido como *High Energy Ball Milling*, moinho de bolas de alta energia. Nesse processo o pó da amostra a ter o tamanho reduzido é colocado em um frasco contendo bolas feitas de um material duro, nesse caso foram usadas bolas de óxido de zircônio e o equipamento foi um Fritsch Pulverisette 6 Planetary Mono Mill. Foi utilizado um frasco de polipropileno e realizado o experimento em meio de tolueno para evitar a oxidação do material. O preparo e a manipulação da amostra foram feitas sob atmosfera inerte de argônio. A velocidade de rotação foi mantida constante em 400 rpm, e as amostras foram moídas em 8 diferente tempos, 2, 4, 9, 12, 15, 18, 21 e 24 horas. As amostras que passaram pela etapa de moagem serão denominadas de BM – Xh, onde X indica o tempo usado para moer a amostra, já a amostra com tamanho de sólido estendido será denominada de $Gd_5Si_2Ge_2$.

3.2.3 Técnicas de caracterização

3.2.3.1 Difração de raios X: Os difratogramas de raios X foram obtidos em um difratômetro PANalytical X'Pert Pro, no intervalo de 25 a 45 graus em 2 theta, com velocidade de varredura de $2^{\circ} \text{ min}^{-1}$ e usando radiação $\text{CoK}\alpha$ para evitar fluorescência de Gd. Análise realizada no Departamento de Química e Química Biológica, Universidade McMaster, Hamilton, Canadá.

3.2.3.2 Microscopia eletrônica de varredura: As imagens digitais de microscopia eletrônica de varredura foram obtidas em um microscópio JEOL JSM 7000F operando a 3,5 kV. A distribuição de tamanho foi estimada usando o programa ImageJ [70] de domínio público. Análise realizada no Centro Canadense de Microscopia Eletrônica, Universidade McMaster, Hamilton, Canadá.

3.2.3.3 Caracterização magnética As propriedades magnéticas foram medidas em um magnetômetro SQUID Quantum Design modelo 1822. As curvas FC (*Field Cooled*) e ZFC (*Zero Field Cooled*) foram obtidas aquecendo/resfriando o material em campo de 100 Oe. Análise realizada no Instituto *Brockhouse* para pesquisa em materiais, Universidade McMaster, Hamilton, Canadá.

3.3 Resultados e Discussão

3.3.1 Estrutura cristalina, tamanho, morfologia e estabilidade

A Figura 21 mostra os difratogramas de DRX para as amostra $\text{Gd}_5\text{Si}_2\text{Ge}_2$ e após o processo de moagem em vários tempos diferentes.

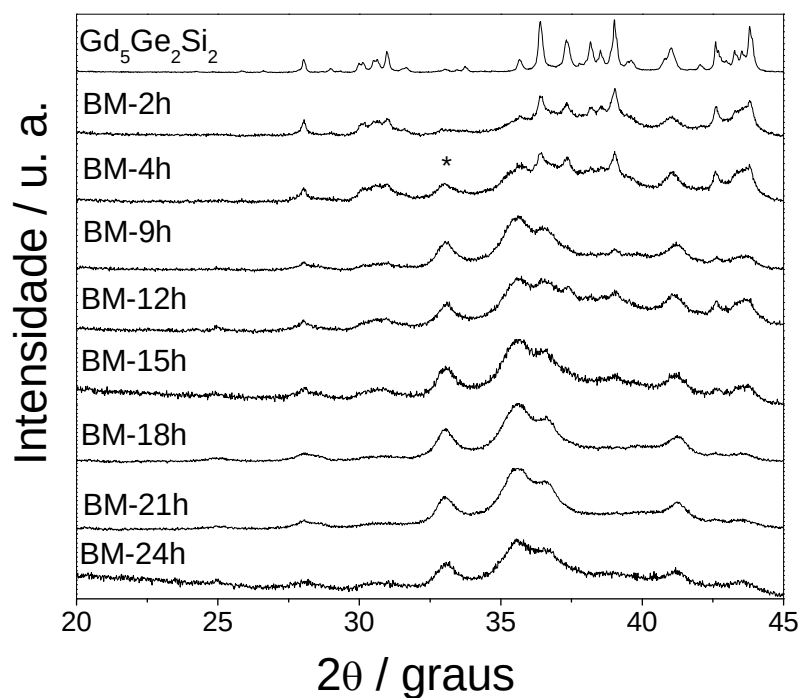
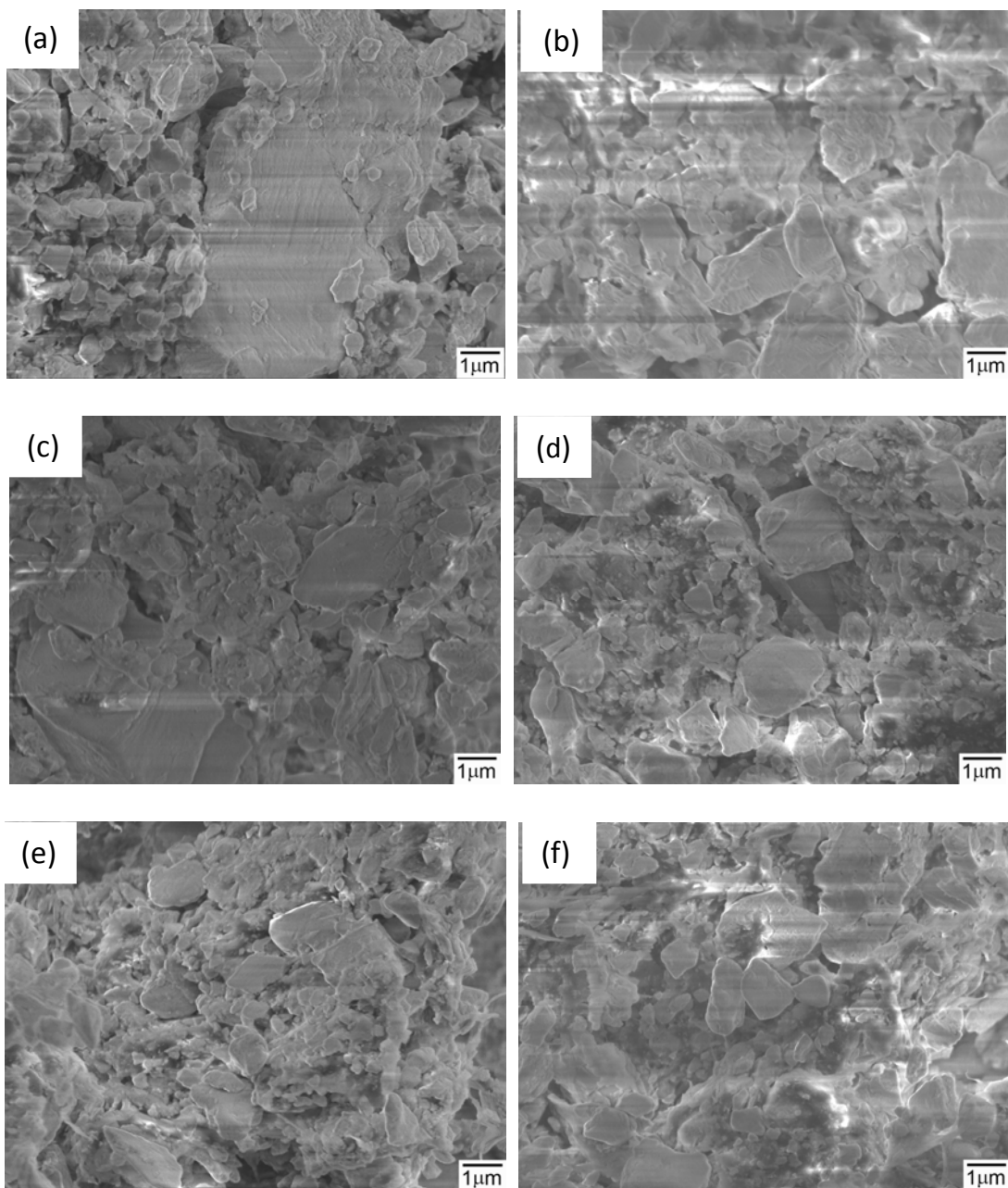


Figura 21: Difratometria de raios X para o material $\text{Gd}_5\text{Si}_2\text{Ge}_2$ e as amostras moídas da liga de $\text{Gd}_5\text{Si}_2\text{Ge}_2$.

Os dados de difração de raios X para $\text{Gd}_5\text{Si}_2\text{Ge}_2$ são referentes à estrutura cristalina monoclinica [22]. O processo de moagem resulta em um significativo alargamento dos picos de raios X do difratograma, sendo que com o aumento do tempo de moagem causa um maior alargamento do pico. O alargamento do pico pode ser causado por diminuição no tamanho de cristalito, desordem estrutural (defeitos, amorfização da amostra, vacâncias, contorno de grão) bem como por uma desordem química (segregação de fases), e todos esses efeitos acontecem durante o processo de moagem e afetam a forma do pico no difratograma de raios X [71]. Após 2 horas moendo a amostra um pico, em ~ 33 graus em 2θ (marcado com * na Figura 21), aparece e com o aumento do tempo de moagem ocorre a intensificação do pico que pode ser atribuído à óxido de zircônio. A contaminação do material com os componentes do frasco (neste caso polipropileno) ou das bolas usadas (óxido de zircônio) é um fenômeno conhecido e o aumento da contaminação aumenta quando se usa altas velocidades de rotação e longos períodos de moagem [72].

A morfologia das partículas obtidas após moagem foi analisada por microscopia eletrônica de varredura. Como pode ser visto na Figura 22, as partículas formadas não apresentam uma forma definida, sendo bastante irregulares.



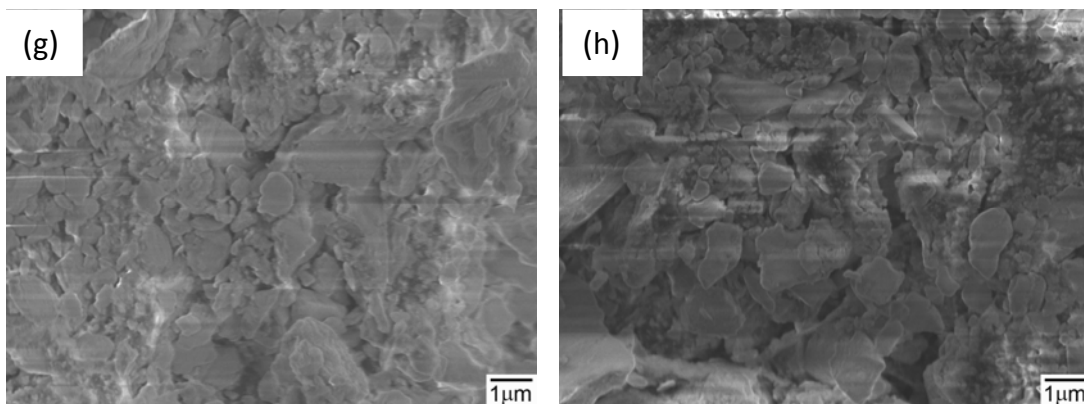


Figura 22: Imagens de Microscopia eletrônica de Varredura para as amostras (a) BM-2h, (b) BM-4h, (c) BM-9h, (d) BM-12h, (e) BM-15h, (f) BM-18h, (g) BM-21h, (h) BM-24h.

As amostras apresentam uma larga distribuição de tamanho (Figura 23), o que é característico de materiais obtidos por métodos físicos. Como esperado, o tamanho das partículas diminui com o aumento do tempo de moagem, entretanto a velocidade de redução de tamanho mostra um decaimento exponencial que é representativo com o decréscimo do número de colisões entre as partículas e as bolas usadas no processo [72; 73].

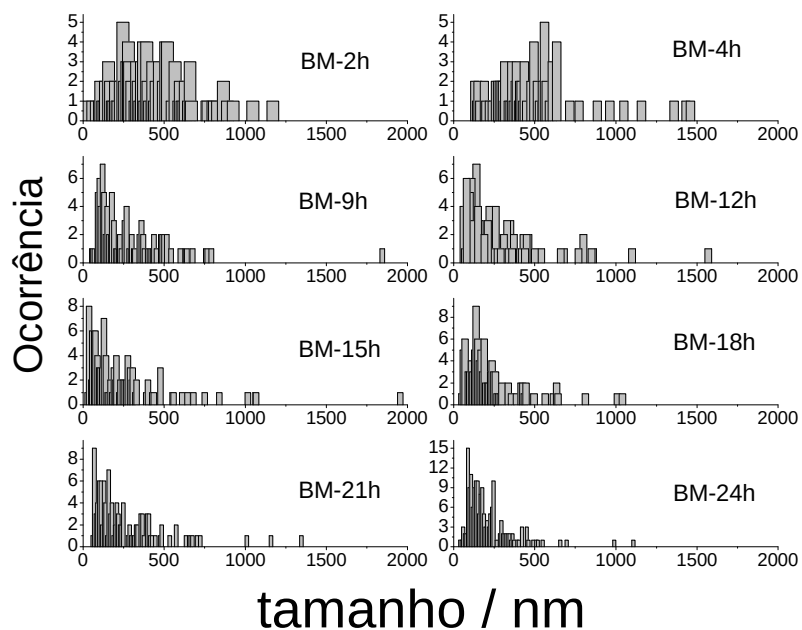
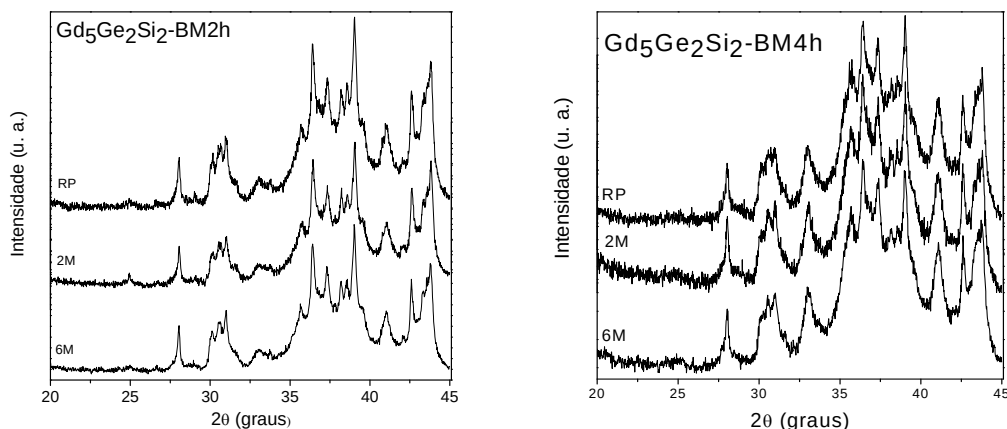


Figura 23: Distribuição de tamanho para todas as amostras de $\text{Gd}_5\text{Si}_2\text{Ge}_2$ moídas.

Como visto nas imagens de microscopia eletrônica de varredura, bem como no gráfico de distribuição de tamanho, as partículas obtidas estão com o tamanho na faixa de micro e nanômetro, isso significa um aumento significativo na área superficial e na reatividade do material. Para estudar a estabilidade das micro e nanopartículas obtidas o material foi acondicionado sob atmosfera de ar durante 6 meses e foram feitas análises por difratometria de raios X para acompanhar mudanças na estrutura cristalina ou na composição dos materiais. Na Figura 24 estão mostrados os difratogramas de raios X para as amostras que passaram pelo processo de moagem em três diferentes períodos: (i) amostra recém-preparada (indicada por RP no gráfico); (ii) amostra após 2 meses de exposição ao ar (indicada por 2M na figura) e (iii) amostras após 6 meses de exposição (indicada por 6M na figura).

Pelos difratogramas de raios X nota-se que não há mudanças nos perfis de difração para todas as amostras analisadas, indicando que apesar do aumento na área superficial do material, e consequentemente aumento na reatividade frente à oxidação, o material apresenta boa estabilidade frente ao ar mesmo após 6 meses de exposição.



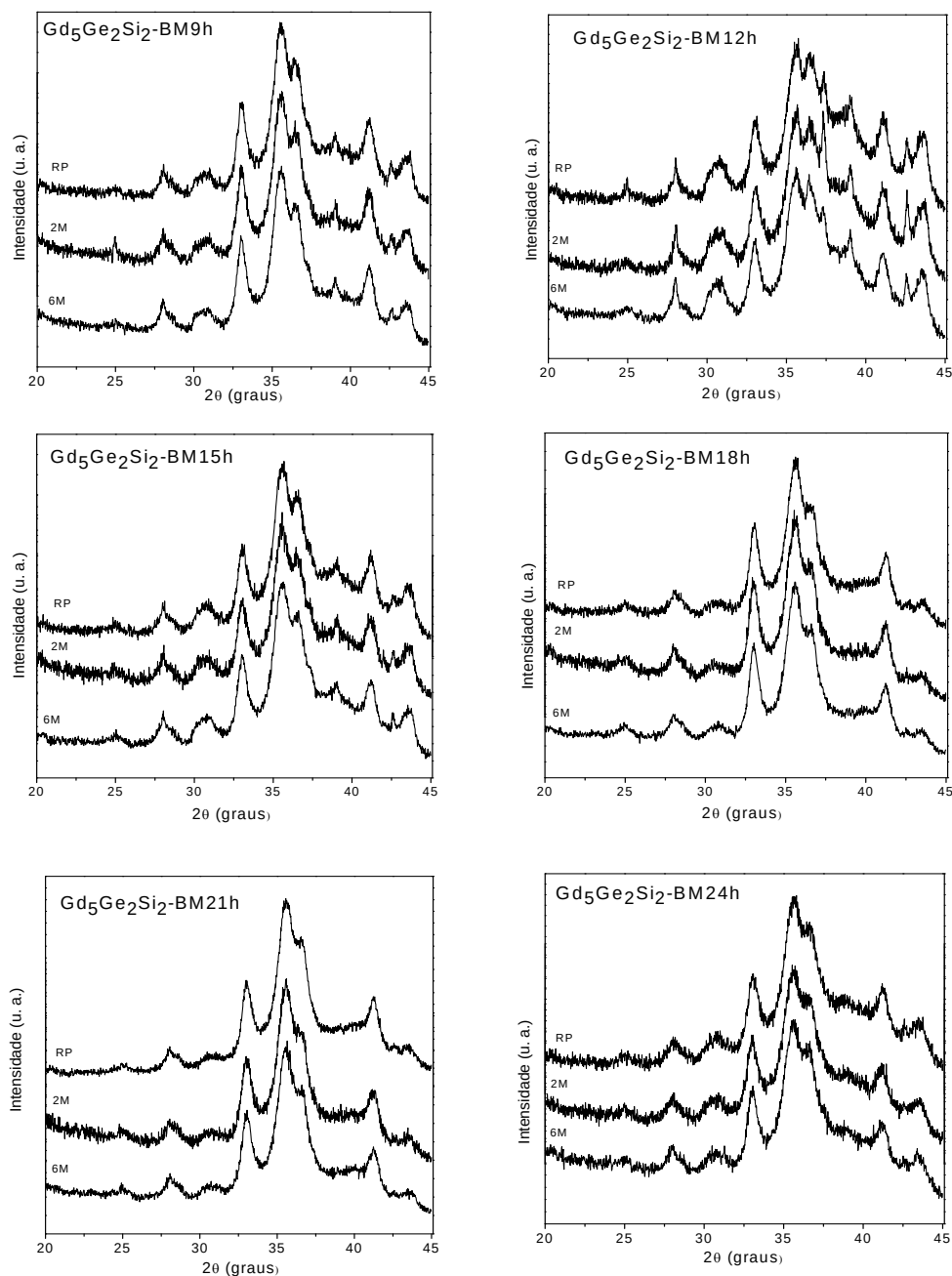


Figura 24: Difratoograma de raios X para as amostras de $Gd_5Si_2Ge_2$ após o processo de moagem, mantidas ao ar para estudo da estabilidade quanto à oxidação. Na figura RP refere-se às amostras recém preparadas, 2M com dois meses e 6M seis meses de exposição ao ar.

3.3.2 Propriedades magnéticas, Histerese e Efeito Magnetocalórico

A Figura 25 mostra as curvas FC para as amostras $Gd_5Si_2Ge_2$ e as curvas FC/ZFC para três amostras processadas com diferentes tempos de moagem.

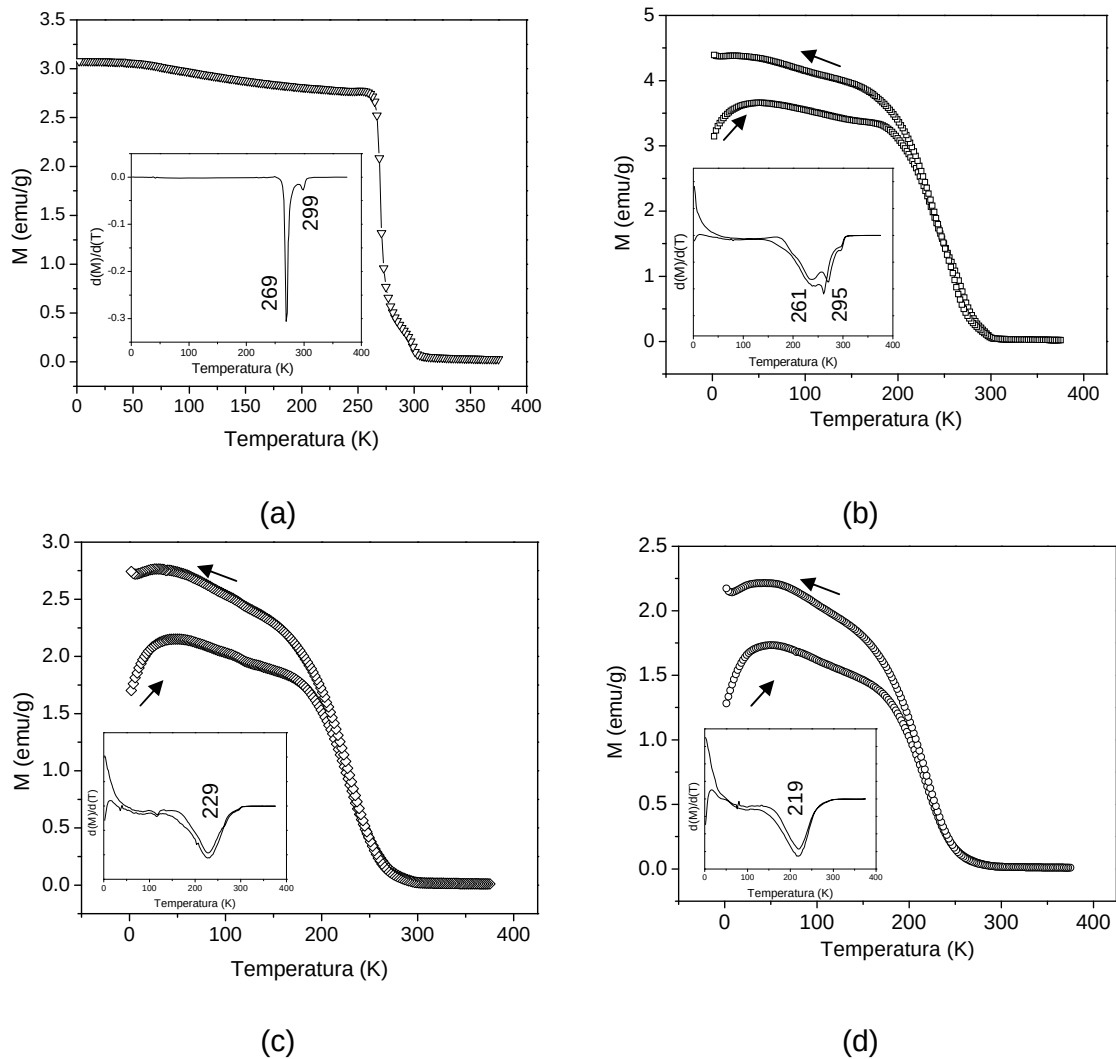


Figura 25: Curvas FC para a amostra (a) $Gd_5Si_2Ge_2$, no detalhe a primeira derivada da curva; e curvas FC/ZFC para as amostras (b) BM-4h, (c) BM-12h e (d) BM-24h. Nos detalhes presentes nos gráficos estão mostradas as curvas de derivada primeira.

A amostra $Gd_5Si_2Ge_2$ apresenta duas transições de fase, como mostrado pela primeira derivada da curva. A transição em temperatura de 269K corresponde a uma transição magnetoestrutural acoplada, na qual o material $Gd_5Si_2Ge_2$ passa do

polimorfo monoclinico/paramagnético para a fase ortorrômbica/ferromagnética, sendo que neste caso a transição aconteceu a temperatura muito próxima às reportadas na literatura [22; 74]. Outro ordenamento magnético aparece para a amostra bulk, sendo esse ordenamento referente a um polimorfo ortorrômbico estável em altas temperaturas [75].

A estabilização da estrutura ortorrômbica $\text{Gd}_5\text{Si}_2\text{Ge}_2$ a temperatura ambiente pode ser qualitativamente entendida considerando o diagrama de fase do material em função da temperatura. A fase paramagnética monoclinica, também conhecida como fase β , em altas temperaturas se transforma no polimorfo ortorrômbico paramagnético, fase γ , acima de 320°C [76]. Resfriando lentamente a amostra a fase γ retorna à fase β , entretanto resfriando a amostra rapidamente, por exemplo, 100°min^{-1} , leva à formação de uma fração de $\gamma\text{-Gd}_5\text{Si}_2\text{Ge}_2$ a temperatura ambiente. Apesar da velocidade de resfriamento da amostra bulk ter sido feita lentamente ($\sim 8^\circ\text{C min}^{-1}$), para que maior homogeneidade fosse obtida, uma fração da estrutura ortorrômbica ainda pode ser detectada [76].

Para as amostras moídas percebe-se claramente que a temperatura de Curie (temperatura abaixo da qual o material passa a ser ferromagnético) decresce com o aumento do tempo de moagem, esse comportamento foi notado em outros sistemas e representa a associação de fenômenos como pequenas partículas e larga superfície [77]. A amostra BM-4h mostra duas transições ferromagnéticas, uma em 269K e outra em 299K. A transição em 299K pode ser associada com a fase monoclinica metaestável que ainda pode estar presente no material após 4 horas de moagem. As amostras BM-12h e BM-24h apresentam apenas a transição magnética. A transição associada com a fase monoclinica não pode ser identificada claramente, e isso pode ser devido a temperatura de Curie do material formado ser muito próxima a temperatura de Curie da fase $\beta\text{-Gd}_5\text{Si}_2\text{Ge}_2$ ou porque toda a fase $\gamma\text{-Gd}_5\text{Si}_2\text{Ge}_2$ foi convertida em $\beta\text{-Gd}_5\text{Si}_2\text{Ge}_2$ [78; 79].

As curvas FC/ZFC das amostras moídas diferem significativamente abaixo da temperatura de Curie, adicionalmente as curvas ZFC são consistentes com o

comportamento antiferromagnético à baixa temperatura. Outro comportamento que a curva ZFC mostrada é típico de partículas superparamagnéticas, nas quais as competições entre as energias térmicas e de anisotropia magnética produzem um máximo na curva [8]. Entretanto uma diminuição nos valores de magnetização à baixa temperatura pode ser devido a dois fenômenos, (i) a temperatura de bloqueio das partículas ou (ii) ao ordenamento coletivo dos momentos magnéticos de materiais com estrutura do tipo vidro de spin (*spin glass*). A temperatura de bloqueio é aplicável a partículas superparamagnéticas não interagentes e o ordenamento do tipo vidro de spin apresentam interações muito fortes e é similar às interações presentes na amostra $\text{Gd}_5\text{Si}_2\text{Ge}_2$ [80]. Neste caso a separação entre as partículas moídas é negligenciável, entretanto as interações de troca e de dipolo-dipolo que ocorrem na superfície são fortes e as amostras apresentam o comportamento de vidro de spin, sendo que as temperaturas de transição *spin-glass*, correspondente ao máximo na curva, são de 52K para a amostra BM-4h e de 50 K para as outras duas amostras moídas (BM-12h e BM-24h).

Para estudar a natureza das transições nos materiais foram realizadas medidas de resfriamento e aquecimento, aplicando baixos valores de campo magnético (100 Oe) e as curvas estão mostradas na Figura 26. Para as amostras BM-4h e BM-12h pode ser observado um cruzamento entre as curvas de aquecimento e resfriamento na temperatura de 238K. Nenhum cruzamento pode ser visto na amostra moída por 24 horas. A presença desse cruzamento pode ser explicado devido a existência de dois tipos de partículas: (i) partículas grandes que ainda apresentam a transição magnetoestrutural de primeira ordem e (ii) partículas pequenas nas quais a transição estrutural é supressa e a magnética é deslocada para temperaturas mais baixas. Então as partículas grandes podem apresentar um *looping* de histerese durante o ciclo de resfriamento/aquecimento acima da temperatura de cruzamento, mas as pequenas não podem. Entretanto a divergência entre as curvas de magnetização abaixo da temperatura de 238K para as amostras BM-4h e BM-12h é mais difícil de explicar. As duas curvas de magnetização são coletadas com o campo magnético ligado, uma curva é coletada durante o

resfriamento e a outra durante o aquecimento. É claro que os valores de magnetização mais altos são obtidos durante o resfriamento, sugerindo que é mais fácil alinhar os momentos magnéticos a baixas temperaturas.

Em resumo, o processo de moagem leva a uma perda gradativa da transição estrutural de primeira ordem no material. Existem muitos fatores que podem contribuir com essa perda, mas é muito difícil afirmar qual foi o efeito dominante. A introdução de defeitos, impurezas e perdas na cristalinidade podem ser as maiores causadoras das perdas magnéticas, entretanto a diminuição no tamanho do material não pode ser descartada, uma vez que a natureza das interações em partículas pequenas é muito diferente das interações no sólido estendido, e já que mudanças magnéticas e estruturais são intrínsecas à composição $\text{Gd}_5\text{Si}_2\text{Ge}_2$ modificações no tamanho não podem ser descartadas.

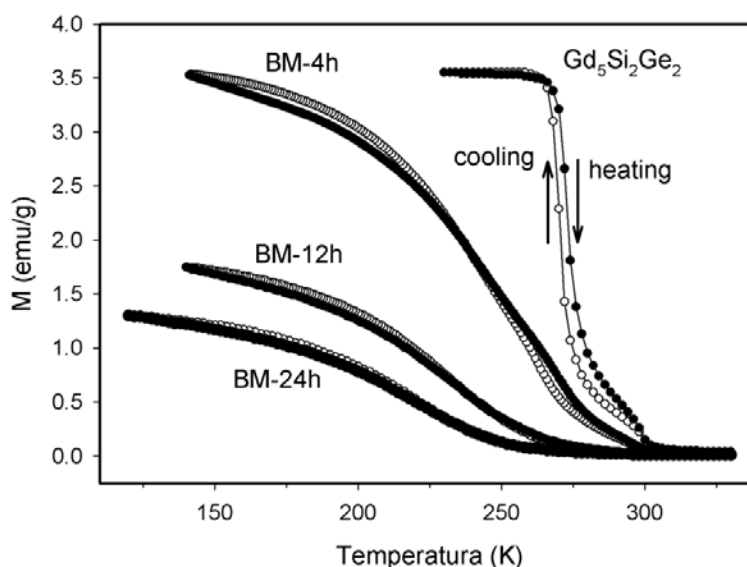


Figura 26: Curvas de magnetização versus temperatura durante o resfriamento e subsequente aquecimento para as amostras $\text{Gd}_5\text{Si}_2\text{Ge}_2$ e moídas.

Para o cálculo do efeito magnetocalórico foram feitas medidas de isotermas de magnetização nas regiões vizinhas à temperatura de Curie para os materiais e as curvas estão mostradas na Figura 27. Para a amostra $\text{Gd}_5\text{Si}_2\text{Ge}_2$ o comportamento magnético, especialmente a forma em S das isotermas, acima de 269K é referente à

transição ferromagnética de primeira ordem. Para $\text{Gd}_5\text{Si}_2\text{Ge}_2$ a transição magnética é certamente de primeira ordem e acompanhada de uma transição estrutural [22].

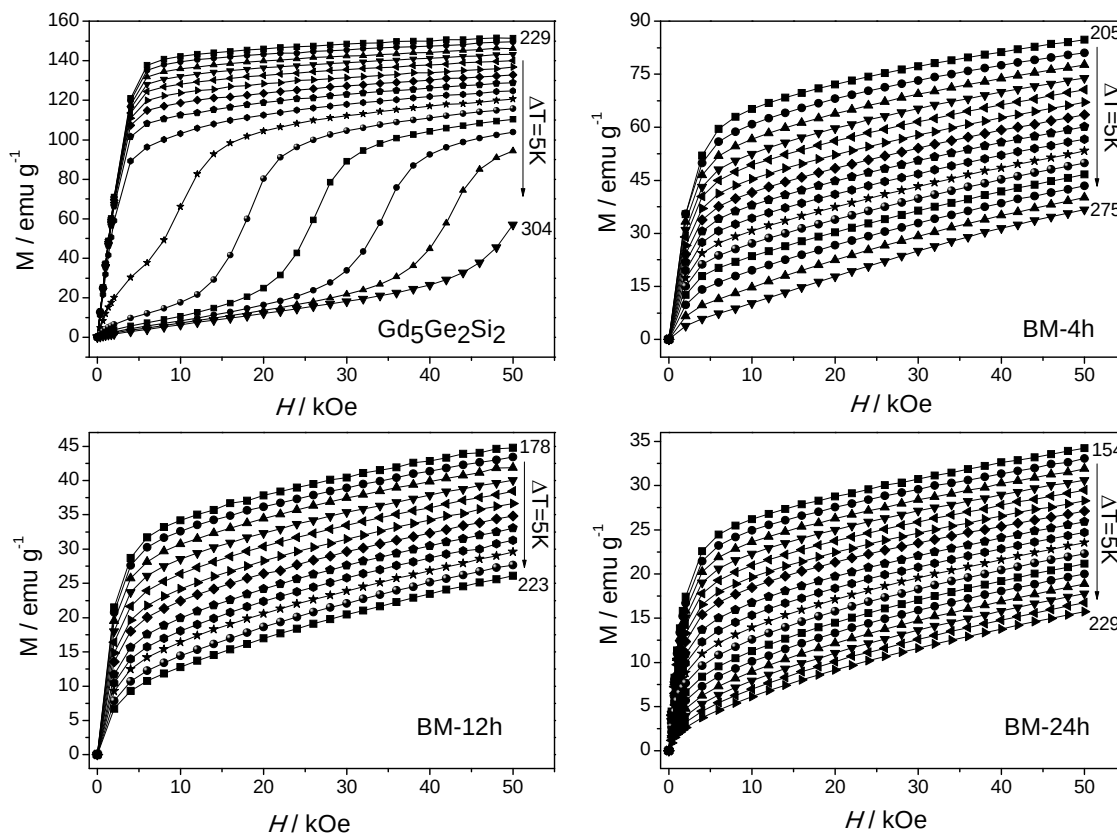


Figura 27: Isotermas de magnetização em função do campo magnético externo para as amostras bulk e moídas. O intervalo entre as isotermas é de 5K.

Para as amostras que passaram pelo processo de moagem, independente do tempo utilizado para moer a amostra, todas apresentam comportamento característico de material. Nota-se também que o valor de magnetização, para a menor temperatura, cai drasticamente e exponencialmente, como mostrado na Figura 28. Essa diminuição no valor de magnetização pode ser provocada devido à perda da estrutura cristalina do material após a moagem.

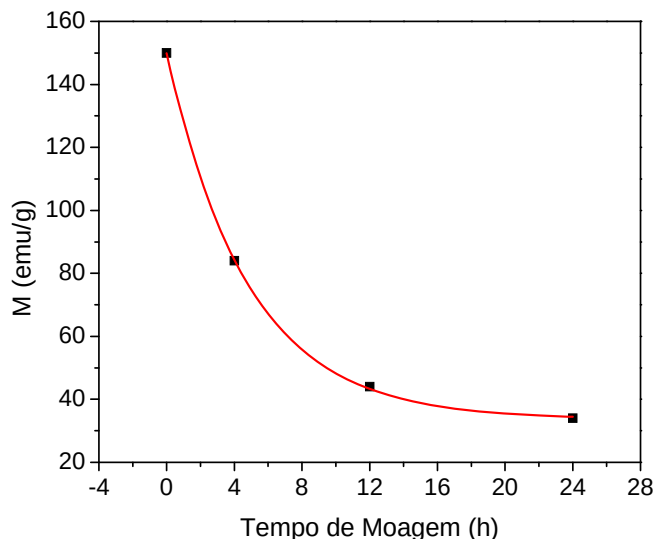


Figura 28: Comportamento da magnetização de saturação, em campo de 50kOe, para as amostras em função do aumento do tempo de moagem.

A partir das isotermas de magnetização, mostradas na Figura 27, foi possível calcular o valor da mudança adiabática da entropia ($-\Delta S$) usando as relações de Maxwell. Esse parâmetro $-\Delta S$ é medido para caracterizar o efeito magnetocalórico dos materiais. Para essas análises foram escolhidas as amostras bulk e com três diferentes tempos de moagem, 4, 12 e 24 horas. Os gráficos obtidos estão mostrados na Figura 29.

O valor máximo de $-\Delta S$ para o composto $Gd_5Si_2Ge_2$ é de $19,99 \text{ J Kg}^{-1} \text{ K}^{-1}$ e está muito próximo dos valores reportados na literatura para esse material [22; 74]. Para as amostras moídas nota-se uma grande flutuação nos valores de $-\Delta S$, sendo que, apesar de apresentar um valor máximo de $-\Delta S$, esse não bem definido e está muito abaixo do valor para o material $Gd_5Si_2Ge_2$, ou seja, após o processo de moagem o material perde muito na propriedade magnetocalórica.

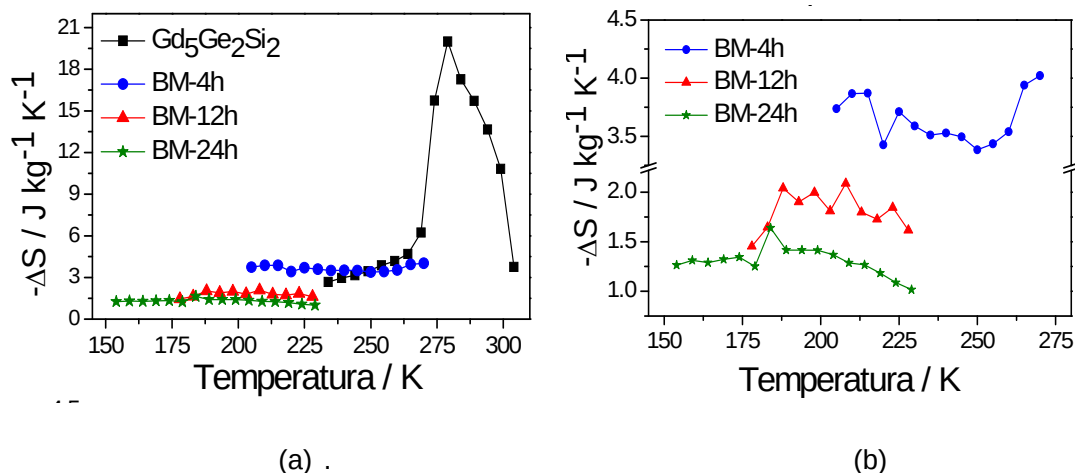


Figura 29: (a) Dependência da entropia com a temperatura para todas as amostras juntas e (b) detalhe para as amostras moídas.

Os valores de $-\Delta S$ para as amostras moídas são drasticamente menores que os para a amostra bulk, conforme pode ser visto na Tabela 4, e essa diminuição pode ser devido à (i) mudança na composição química do material durante o processo de moagem e (ii) perda da cristalinidade do material e inclusão de defeitos. Esse fatores são inseridos na amostra quando se usa o processo de moagem de alta energia para reduzir o tamanho do material.

Tabela 5: Valores máximos de $-\Delta S$ para as amostras obtidas.

Amostra	Gd ₅ Si ₂ Ge ₂	BM-4h	BM-12h	BM-24h
$-\Delta S$ (JKg ⁻¹ K ⁻¹)	19,99	4,02	2,09	1,64

Alguns parâmetros são fundamentais para que o material magnético apresente excelente desempenho da propriedade magnetocalórica, como a composição química, o tamanho das partículas, a estrutura cristalina e o comportamento magnético [75]. Todas essas características são alteradas após o processo de moagem, pelos resultados de DRX nota-se a drástica diminuição na cristalinidade e pelas isotermas de magnetização nota-se as diferentes fases

magnéticas, sendo esses fatores responsáveis pela diminuição de $-\Delta S$ nas amostras após o processo de moagem.

Vale salientar que os valores de $-\Delta S$ obtidos neste trabalho para as amostras moídas são maiores que os valores apresentados na literatura para micro e nanomateriais [73; 81]. Os resultados obtidos mostram que o processo de moagem acaba prejudicando a propriedade magnetocalórica, entretanto a obtenção da liga de $\text{Gd}_5\text{Si}_2\text{Ge}_2$ em tamanho nanométrico, através de métodos químicos, é muito complicada devido a grande facilidade com que os elementos sofrem oxidação, sendo assim o processo de moagem se mostrou eficiente para a obtenção de micro e nanopartículas o que proporcionou o estudo da propriedade magnética com o material em tamanho reduzido, sendo possível concluir que micro e nanopartículas de $\text{Gd}_5\text{Si}_2\text{Ge}_2$ não são bons candidatos para aplicação em refrigeração magnética.

3.4 Considerações finais

Os resultados mostrados nesta parte da tese permitem concluir que materiais que foram processados por moagem apresentam temperatura de Curie e efeito magnetocalórico muito menor que o mesmo material estendido. Mesmo um curto período de moagem (4h) resulta em uma redução significativa do tamanho de partícula do material e diminui em quase 5 vezes o valor da mudança de entropia do material. Enquanto um alargamento no máximo ao redor da temperatura de Curie é uma característica desejável para uso como refrigeração magnética, os benefícios proporcionados pelo alargamento são menos significativos quando comparados com as perdas substanciais na capacidade refrigerante do material. A maior contribuição para a diminuição no EMC foi, aparentemente, a perda da transição estrutural nas partículas pequenas. Em baixas temperaturas a organização das partículas passa a ser de vidro de spin.

Em resumo, alterações nas interações magnéticas assim como perda na transição estrutural nas partículas de $\text{Gd}_5\text{Si}_2\text{Ge}_2$ produzidas devido à moagem

provocaram uma redução de desempenho do material quanto ao EMC. Se reduções no tamanho do material acontecer durante as operações no refrigerador magnético, perdas significativas na performance de refrigeração pode ser esperada.

4-Ligas de FeAg

4.1. Aspectos gerais sobre materiais compósitos

Nos últimos anos há o crescente interesse na fabricação de materiais com tamanho e morfologia que possam ser modulados, uma vez que a morfologia, composição e estrutura cristalina são responsáveis pelas propriedades intrínsecas dos materiais. Muitos esforços têm sido despendidos a fim de produzir materiais organizados com controle na morfologia, orientação e dimensionalidade a fim de produzir materiais de acordo com a aplicação desejada [82]. Quando uma nanoestrutura magnética faz parte desse material mais atenção ainda tem sido dada uma vez que esses materiais apresentam aplicações promissoras, tais como contraste para ressonância de imagem, dispositivos de memória, tintas condutoras, baterias recarregáveis, sistemas de refrigeração magnética, dentre outros [83; 84].

Claro que o interesse por nanomateriais não se dá apenas no caso de materiais magnéticos, mas os metais nobres também têm sido largamente estudados devido às aplicações em várias áreas tais como, catálise, biosensores, SERS [85], portanto a formação de um material combinando as características dos nanomateriais magnéticos e os metais nobres pode dar origem a um material multifuncional bastante interessante.

Alguns trabalhos na literatura tem mostrado a vantagem de usar materiais multifuncionais, principalmente quando da formação de estruturas do tipo caroço/casca, ou seja, um material, geralmente um óxido, recobrindo um outro que seja sensível ao ar promovendo a estabilidade e proteção do material e ainda formando novos materiais compósitos com propriedades distintas [86; 87]. Lai e colaboradores [88] estudaram a obtenção e as propriedades de nanopartículas de prata recobertas com magnetita usando o processo poliol. Os autores notaram um

aumento na anisotropia magnética devido à presença da magnetita na superfície, sendo que essa mudança na propriedade foi provocada devido a efeitos da superfície sobre o momento magnético.

Não apenas estruturas do tipo caroço/casca podem ser obtidas, Soares e colaboradores [89] dispersaram partículas de ferro em uma matriz de prata e observaram que o material apresentou magnetoimpedância gigante.

Spizzo e colaboradores [90] também estudaram a presença de nanopartículas magnéticas em uma matriz não magnética, sendo o material também formado por ferro e prata. Neste caso os autores variaram a composição do material $\text{Fe}_x\text{Ag}_{100-x}$, com diferentes valores de x , $10 < x < 30$ e encontraram que a composição interfere nos tipos de interação entre os materiais, levando à diferença nas propriedades magnéticas.

Bisero e colaboradores [91] estudaram a propriedade magnetoresistiva de ligas de Fe e Ag com diferentes composições e concluíram que dependendo da quantidade de ferro presente o material apresenta anisotropia ou não, resultando na diferença das propriedades magnéticas investigadas.

Outro trabalho bastante interessante envolvendo a prata e o ferro é o publicado por Liu e colaboradores. Os autores obtiveram nanoestruturas homogêneas de Ag e Fe_2O_3 e com o tratamento térmico a 300°C sob atmosfera redutora (H_2) obtiveram mistura sólida de Fe/Ag. Os autores ainda mostraram que apesar de Fe e Ag não serem miscíveis foi possível obter nanopartículas da liga de FeAg com boa miscibilidade [92].

As características de sistemas formados por Fe e Ag ou sistemas similares, contendo nanopartículas ferromagnéticas são interessantes devido à combinação do tamanho nanométrico com as propriedades magnéticas, tais como magnetismo de superfície, superparamagnetismo e magnetoresistência gigante [93]. Lubitz e colaboradores [93] prepararam nanopartículas de ferro dispersas em uma matriz e as características magnétocalóricas mudam sistematicamente quando ocorre a mudança na quantidade de ferro presente no material, deixando evidente as influências das interações entre o material magnético e a matriz.

Neste trabalho, o uso da prata no meio de reação foi para auxiliar na redução dos íons ferro e posteriormente na dos íons gadolínio, entretanto dado os resultados obtidos com as sínteses usando como precursores apenas Fe e Ag, o foco foi alterado e os estudos contendo Gd não foram executados.

4.2 Experimental

4.2.1 Síntese do material

A síntese de amostras de ferro-prata foi realizada em atmosfera de N_2 e consistiu em misturar 20 ml etilenoglicol (Fluka, pureza >97%), 5 mmol ácido oleico (Merck, pureza 99,9%), 5 mmol oleilamina (Aldrich, pureza 70%), $Fe(acac)_3$ (Aldrich, pureza 99%) e $Ag(acac)$ (Aldrich, pureza 98%) em um balão de três bocas, mudando as razões molares entre os precursores. Ao balão foi conectado um sistema de refluxo, ligado o aquecimento e a agitação. A temperatura foi aumentada para aproximadamente 198 °C e o sistema permaneceu sob agitação e aquecimento por 30 minutos. Passado esse tempo o aquecimento e a agitação foram desligados. À dispersão coloidal formada foi adicionado etanol (Synth, pureza 99,5%) e centrifugado. Esse procedimento de lavagem das partículas com etanol foi repetido três vezes. Três diferentes amostras foram obtidas variando a razão molar entre os precursores $Fe(acac)_3$ e $Ag(acac)$: 1:1, 2:1 e 10:1. As amostras aqui mostradas foram nomeadas de Fe_xAg , sendo $x = 1, 2$ e 10, de acordo com a razão molar Fe/Ag utilizada. Cabe ressaltar que a nomenclatura não está relacionada com a formação de uma liga entre ferro e prata.

4.2.2 Caracterização física dos materiais

4.2.2.1 Difração de raios X: Os difratogramas de raios X foram obtidos em um difratômetro Phillips 1710, no intervalo de 20 a 80 graus em 2θ , utilizando

radiação $K\alpha$ do cobre ($\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$), com velocidade de varredura $0,02^\circ/3,0$ segundos em 2θ . Análise realizada no Instituto de Física da USP, São Carlos/SP.

4.2.2.2 Microscopia eletrônica de transmissão: As imagens de microscopia eletrônica de transmissão foram obtidas em um microscópio Phillips CM200, operando em 200KV, os dados de energia dispersiva de raios X foram obtidos através de uma sonda acoplada ao microscópio. Análise realizada no Instituto de Química da UNESP, Araraquara/SP.

4.2.2.3 Espectroscopia Infravermelho com transformada de Fourier: Os espectros infravermelho por transformada de Fourier foram obtidos a partir das nanopartículas diluídas em pastilhas de KBr em intervalo espectral de $4000 - 400 \text{ cm}^{-1}$ com resolução de 4 cm^{-1} , utilizando-se um espectrômetro FT-IR PERKIN ELMER 2000. Análise realizada no Instituto de Química da UNESP, Araraquara/SP.

4.2.2.4 Caracterização magnética: As medidas magnéticas foram realizadas em um SQUID *Quantun Design* modelo MPMS7, campo máximo 7 T , para as curvas FC e ZFC foi usado campo de 200 Oe . Análise realizada no Instituto de Física da Unicamp, Campinas/SP

4.3 Resultados e discussão

Os difratogramas de raios X das amostras de FeAg estão na Figura 30. Nota-se a presença de picos indexados e atribuídos à prata metálica na fase cúbico de face centrada (de acordo com as atribuições da Tabela 6), independente da razão molar usada entre os precursores. Outros picos de difração de raios X referentes a ferro metálico ou óxido de ferro não foram detectados em nenhuma das amostras. Nota-se a presença do halo amorfo referente à formação de óxido de ferro.

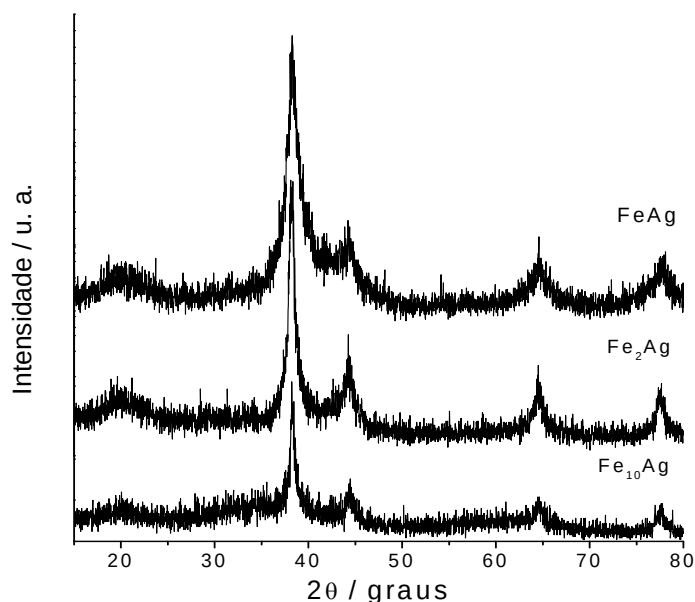


Figura 30: Difratomogramas de raios X para as amostras compostas de ferro e de prata.

Tabela 6: Atribuição/tentativa dos picos obtido no difratograma de raios X das amostras formadas por FeAg.

2θ	d (Å)	I/I ₀	h k l	Atribuição/tentativa
38,28	2,35	999	1 1 1	Ag fcc
44,41	2,04	466	2 0 0	Ag fcc
64,57	1,50	247	2 2 0	Ag fcc
77,52	1,23	258	3 1 1	Ag fcc

As imagens de microscopia eletrônica de transmissão estão mostradas na Figura 31. A amostra FeAg é formada por partículas esféricas e pode ser vista a presença de dois diferentes tipos de estrutura: caroço/casca, sendo o caroço formado por prata e a casca por óxido de ferro, e liga metálica (detalhe na figura). A imagem da amostra Fe₅Ag (Figura 31 b) mostra partículas esféricas e alongadas. Nesta amostra ocorre a formação de ligas bimetálicas entre a prata e o ferro, resultados semelhantes foram obtidos para a formação de ligas de FePt utilizando tetraetilenoglicol como solvente [94]. A formação de óxido de ferro amorfo nessa amostra também pode ser notada.

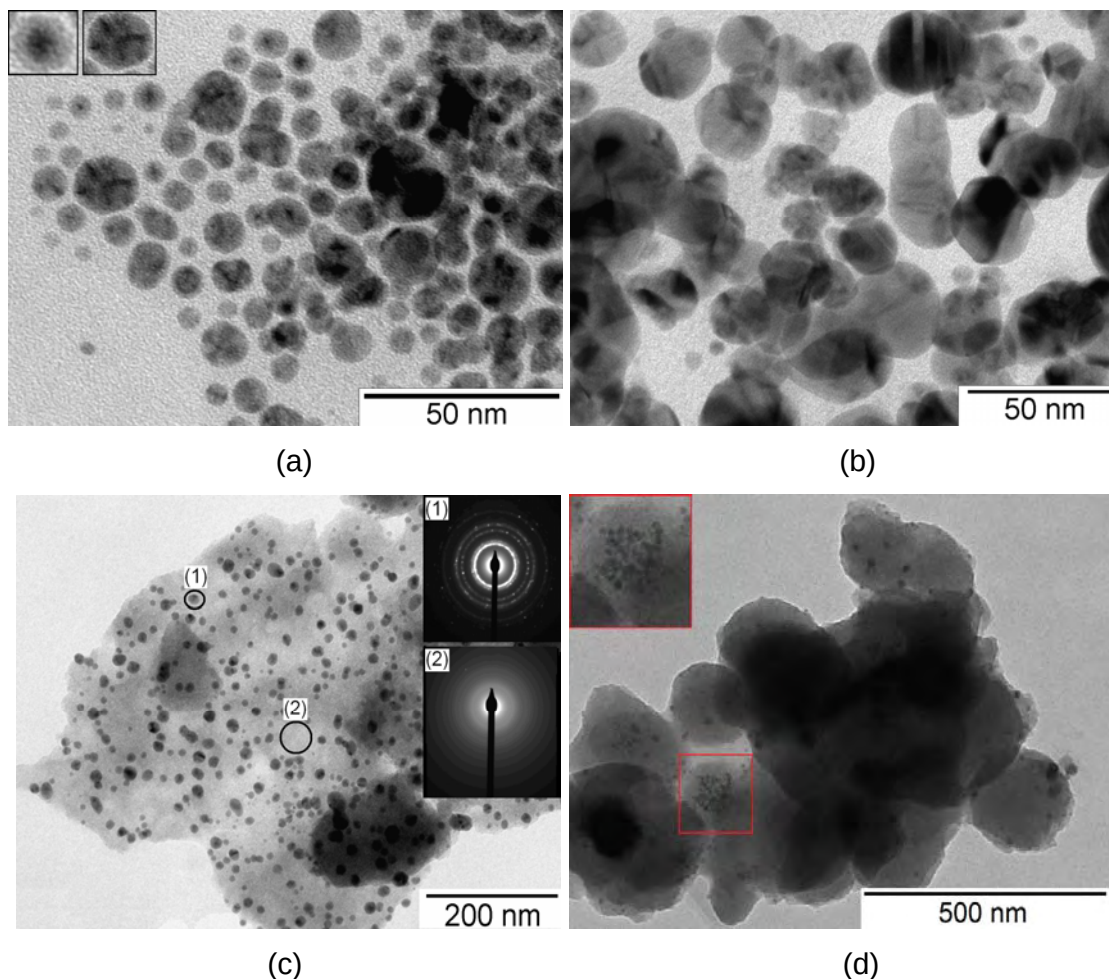


Figura 31: Imagens de MET para as amostras compostas de ferro e prata: (a) FeAg, no detalhe tipo casca-caroço Ag@óxido de ferro e liga metálica, (b) Fe₂Ag; (c) Fe₁₀Ag, no detalhe estão presentes padrões de difração eletrônica de (1) Ag e (2) material amorfo, e (d) Fe₁₀Ag partículas esféricas de óxido de ferro, no detalhe uma partícula de óxido preenchida de NPs de prata.

A amostra Fe₁₀Ag (Figura 31c) é formada por uma grande quantidade de óxido de ferro amorfo, de acordo com o perfil da difração de elétrons (Figura 31c-1), e nanopartículas de prata, difração de elétrons referente à prata (Figura 31-2), imersas em uma matriz de óxido de ferro amorfo. Nota-se também, na Figura 31 (d) que algumas partículas de óxido de ferro estão preenchidas de nanopartículas de prata.

Os espectros de EDX (Figura 32) mostram as bandas referentes à Ag e Fe e pode-se observar uma gradativa diminuição de intensidade do pico referente à prata, comportamento esperado uma vez que a diferença entre as amostras é a proporção

estequiométrica dos reagentes precursores utilizada durante a etapa de síntese. Percebe-se ainda, nos espectros das amostras Fe_2Ag e Fe_{10}Ag presença de oxigênio, atribuído pela presença do pico em 330 eV, sendo o indício da formação de óxido de ferro nessas amostras. Os picos referentes ao cobre que aparecem nos espectros são referentes ao suporte usado para a amostra levada ao microscópio de transmissão de elétrons.

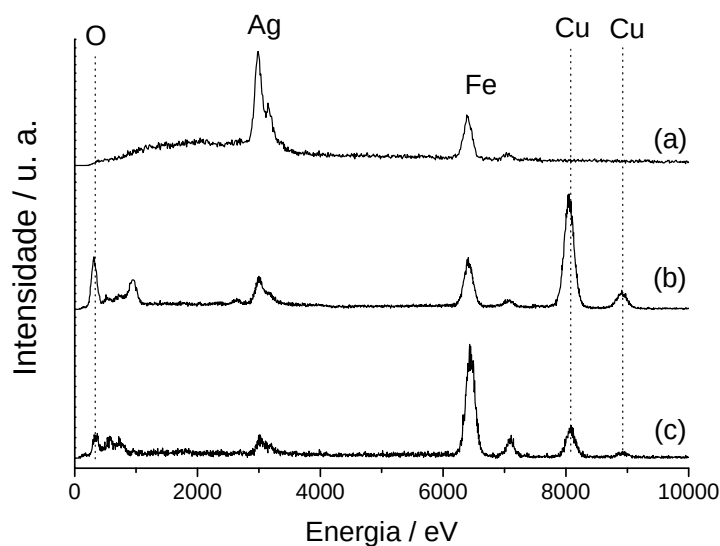


Figura 32: Espectros de EDX para as amostras: (a) FeAg , (b) Fe_2Ag , (c) Fe_{10}Ag .

Os nanomateriais apresentam alta área superficial devido ao tamanho muito reduzido e esse fenômeno é uma das razões pelas quais os nanomateriais são tão especiais. Como esses materiais apresentam alta relação superfície/volume, a energia superficial também é bastante elevada, portanto faz-se necessário adicionar à superfície um composto que atue como protetor coloidal estabilizando as partículas formadas e impedindo o crescimento descontrolado e a agregação coloidal [95]. Neste caso foram utilizados dois surfactantes como agentes estabilizantes das partículas, ácido oleico e oleilamina, cujas estruturas químicas estão presentes na Figura 33.

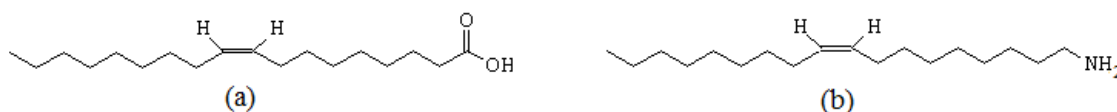


Figura 33: Estrutura química dos surfactantes: (a) ácido oleico e (b) oleilamina.

Para o estudo da presença desses agentes de superfície foi utilizada a técnica de espectroscopia no infravermelho, pois esta fornece informações sobre mudanças nas frequências vibracionais e as interações entre os nanomateriais e as moléculas dos surfactantes. Os espectros infravermelho obtidos para as amostras estão mostrados na Figura 34.

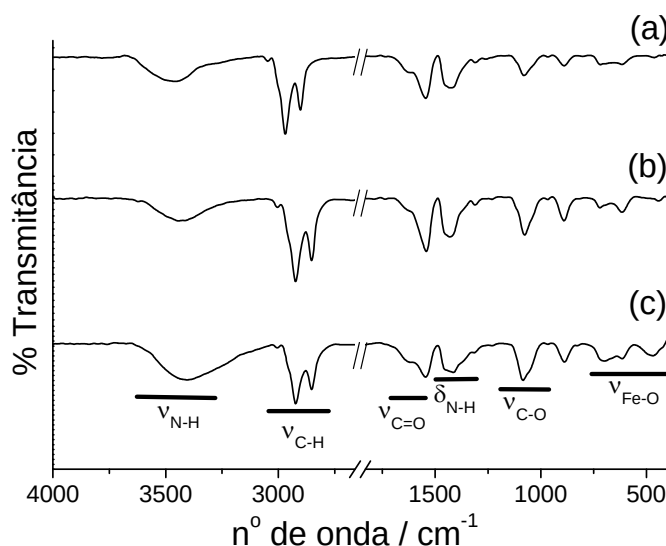


Figura 34: Espectros Infravermelho para as amostras: (a) FeAg, (b) Fe₂Ag e (c) Fe₁₀Ag.

Analizando os espectros atribuem-se a presença de bandas características dos dois surfactantes utilizados, ácido oleico e oleilamina, de acordo com as atribuições presentes na Tabela 7, na qual estão mostradas as principais bandas do espectro de infravermelho dos compostos puros. As bandas características, para os surfactantes puros, aparecem em 2922 e 2852 cm^{-1} e são atribuídas aos estiramentos CH₂ simétricos e antissimétricos, respectivamente. A banda em 3005 cm^{-1} aparece devido ao estiramento de ligações C – H ligados a carbono sp^2 . A banda de intensidade fraca, em 1648 cm^{-1} , é devida ao estiramento C=C [96]. O ácido oleico apresenta bandas características de grupos carboxílicos, tais como, o

modo referente ao estiramento C=O, em 1709 cm^{-1} e o modo em 2670 cm^{-1} referentes ao estiramento O – H [97]. Para a oleilamina duas bandas são características, uma em 1619 cm^{-1} atribuída à deformação angular NH_2 e uma banda em 3300 cm^{-1} referente ao estiramento da ligação N–H [96; 97]. A presença de ligações Fe-O a baixos valores de número de onda mostra a formação de óxido de ferro no material, indicando que não houve a redução dos íons ferro (III) assistida por prata.

Tabela 7: Atribuição das bandas presentes nos espectros infravermelho das amostras formadas por ferro e prata.

Frequência (cm^{-1}) ácido oleico	Frequência (cm^{-1}) oleilamina	Frequência (cm^{-1})			Atribuição
		FeAg	Fe_2Ag	Fe_{10}Ag	
-	3300	3407	3407	3407	$\nu\text{ NH}$
3005	3004	3005	3005	3005	$\nu\text{ CH}$ com ligação adjacente a C=C
2952	2952	-	-	-	$\nu_{\text{ass}}\text{ CH}_3$
2923	2923	2922	2922	2922	$\nu_{\text{ass}}\text{ CH}_2$
2856	2853	2852	2852	2852	$\nu_{\text{sim}}\text{ CH}_2$
1709	-	1545	1545	1545	$\nu\text{ C} = \text{O}$
-	1619	1422	1422	1422	$\delta\text{ NH}_2$

Os valores de energia para as vibrações $\nu\text{ C} = \text{O}$ e $\delta\text{ NH}_2$, nos espectros das NPs, estão deslocados para menores valores de energia indicando que a ligação entre os agentes de superfície e as NPs ocorre pelo oxigênio da carbonila, no caso do ácido oleico e pelo nitrogênio no caso da oleilamina.

Os dados apresentados aqui mostram que com uma mudança na razão molar usada entre os precursores pode haver mudança na morfologia dos materiais obtidos. Durante a etapa de síntese dos materiais quando a temperatura do sistema se aproximou de 75°C foi observada a mudança na cor da dispersão coloidal,

indicando a possível nucleação da prata metálica. Em síntese realizada apenas com o ferro, sem a presença de prata, a nucleação começa em temperatura mais elevada (~ 150°C). Esse comportamento sugere que a nucleação da fase de prata inicia antes que a da fase de ferro. A diferença na etapa de nucleação dos metais pode ocorrer devido à diferença no potencial padrão de redução, por exemplo, para o par Ag^+/Ag^0 é +0,80V e para $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^0$ é -0.037 V [98]. Como a prata apresenta o potencial de redução maior, esta sofrerá a reação de redução primeiro. Então após a redução ocorre a co-precipitação do ferro sobre os núcleos de prata já formados, originando as estruturas do tipo caroço/casca. Para a formação de ligas bimetálicas, primeiro ocorre a nucleação e crescimento da prata seguida da incorporação de átomos de ferro na estrutura cristalina da prata. A presença de picos referentes apenas a prata metálica, no difratograma de raios X da amostra, corrobora essa hipótese de formação da liga. A formação das estruturas de prata metálica imersas em uma matriz de óxido amorfo pode ocorrer devido à grande quantidade de íons Fe^{3+} presentes no meio. Após a formação do núcleo de prata ocorre o crescimento do óxido de ferro sobre a partícula, mas concomitantemente ocorre a formação de óxido de ferro puro que acaba crescendo e englobando as NPs de prata recoberta só com óxido, fazendo com que essas fiquem imersas em uma matriz de óxido de ferro.

A baixa quantidade de ferro na amostra FeAg seria responsável pela incorporação do mesmo na estrutura cristalina da prata não permitindo a formação do óxido devido à insuficiência de ferro. Nas amostras Fe_2Ag e Fe_{10}Ag , parte do ferro pode estar presente no núcleo metálico e o excesso de ferro cuja estrutura fcc da prata não pode acomodar forma o óxido de ferro na superfície das nanopartículas e, com a maior quantidade, leva a formação da matriz amorfa de óxido de ferro.

A Figura 35 mostra uma representação esquemática para explicar a formação dos diversos tipos de nanoestruturas formadas mudando a estequiometria entre ferro e prata adicionados ao meio de reação.

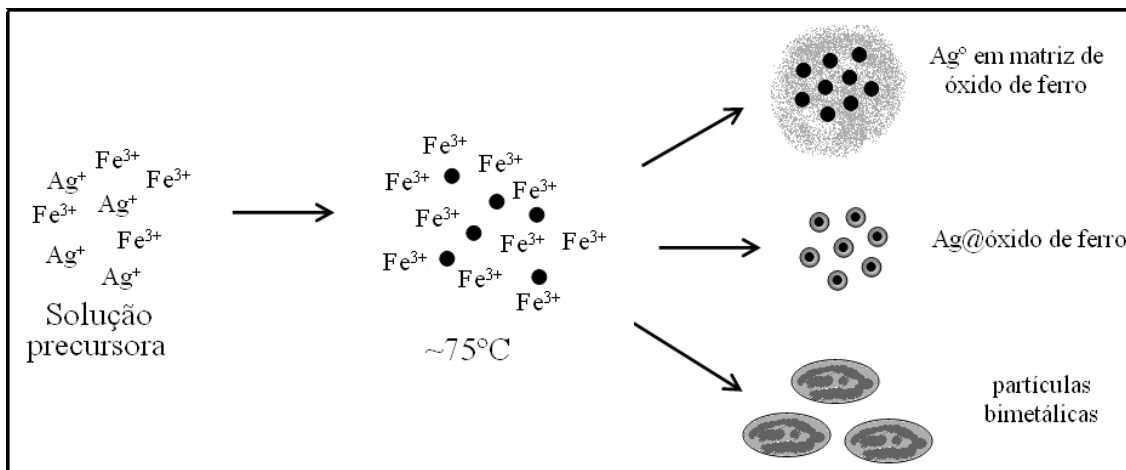


Figura 35: Representação esquemática de como ocorre a formação das diferentes nanoestruturas entre ferro e prata, mudando a proporção estequiométrica entre os metais.

4.3.5 Caracterização magnética

A amostra contendo maior quantidade de ferro (Fe_{10}Ag) foi caracterizada magneticamente, a curva de histerese obtida em 10 e 300K está mostrada na Figura 36.

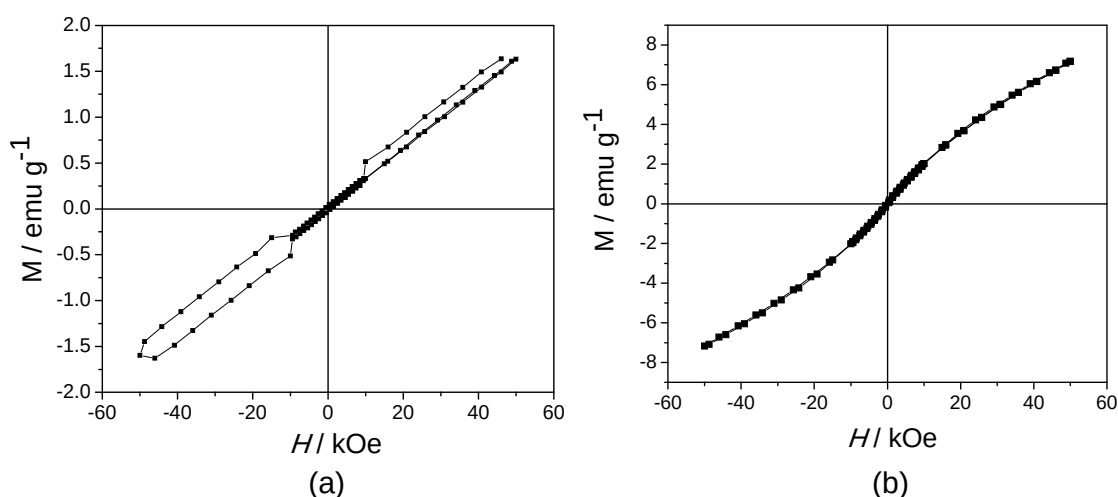


Figura 36: Curvas de magnetização em função do campo magnético aplicado para a amostra Fe_{10}Ag , medidas à temperatura de (a) 300 K e (b) 10K.

A dependência da magnetização em relação ao campo magnético e a temperatura é característico de partículas finas, pois nota-se uma brusca queda nos

valores de magnetização de saturação para a amostra em 300K. Percebe-se ainda a presença de uma histerese magnética pequena na forma de borboleta (*butterfly-shape*)[99], que pode ser atribuída a uma fraca interação entre os aglomerados que dão origem à matriz de óxido de ferro. Esta interação magnética pode ocorrer devido à proximidade das esferas de óxido de ferro pois são interagentes e também por causa do tamanho das partículas, de acordo com a Figura 31 (d) pode-se perceber que as partículas magnéticas são grandes o suficiente para darem origem a mais de um domínio magnético na mesma partícula.

A medida realizada à baixa temperatura (10K) apresenta um aumento significativo nos valores de magnetização. Esse aumento pode ser atribuído à presença da prata no material, que é paramagnética e causa um alinhamento nos dipolos magnéticos à baixa temperatura.

A Figura 37 mostra as curvas de magnetização em função da temperatura (FC e ZFC) para a amostra Fe_{10}Ag . O perfil da curva é característico de material paramagnético, devido à presença da prata [100]. Claro que os valores de magnetização não são nulos, a temperatura ambiente, isso já era esperado, pois existe na amostra óxido de ferro que é ferrimagnético. Com a diminuição da temperatura ocorre um aumento nos valores de magnetização e isso pode estar relacionada com a existência de um momento magnético associado com uma contribuição paramagnética devido à presença da prata no material.

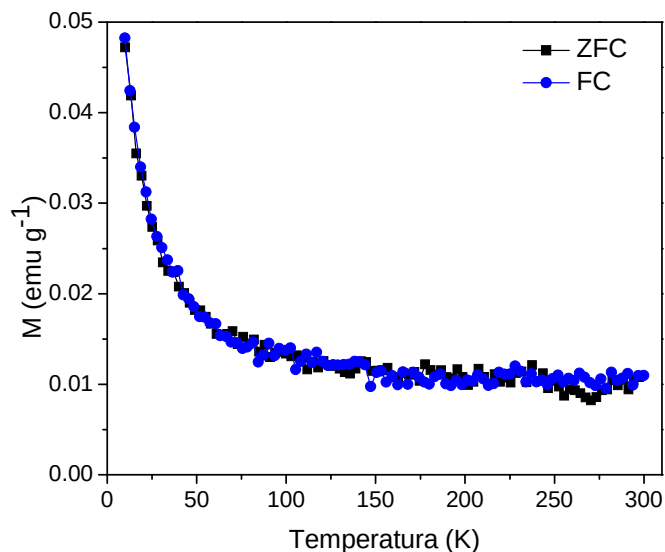


Figura 37: Curva de magnetização em função da temperatura (FC e ZFC) para a amostra Fe_{10}Ag medida com campo de 200 Oe.

Devido aos baixos valores de magnetização que o material formado por ferro e prata apresentou esse material não foi estudado com relação ao efeito magnetocalórico.

4.4 Considerações Finais

Os resultados apresentados para as ligas formadas entre ferro e prata permitem concluir que modificações no método poliol são eficientes na obtenção de nanopartículas de FeAg sendo que com mudanças nas razões molares dos precursores metálicos utilizados é possível a obtenção de diferentes nanoestruturas. As nanopartículas formadas apresentam a superfície recoberta com ácido oleico e oleilamina o que provoca estabilidade química das partículas e a proteção coloidal das nanopartículas da dispersão, impedindo a formação de agregados. A obtenção de diferentes estruturas é provocada devido à diferença nas velocidades de nucleação e crescimento dos metais utilizados.

5-Outros Materiais Investigados

O objetivo inicial desta tese era a obtenção de nanopartículas de gadolínio, obtidas via processo poliol modificado, para o estudo da propriedade magnetocalórica. Uma série de experimentos foi realizada a fim de cumprir com o objetivo proposto. A Tabela 8 mostra o resumo das sínteses realizadas e das observações experimentais, portanto nesta parte do trabalho serão mostrados os resultados obtidos que não foram ao encontro do esperado. Alguns materiais e as respectivas caracterizações físicas estão mostradas nessa sessão.

Tabela 8: Resumo das condições de síntese usada na tentativa de redução do gadolínio.

Amostra	Metais	Razão AO/OL/M	Redutor*	Temp (°C)	Observações
GdPt	Gd	1:1:1	1,2-hexa e SH	298	Partículas sólidas.
	Pt	2:2:1	1,2-hexa e SH	220	Partículas sólidas presas em um gel.
FeGdAg	Fe				No balão formou o espelho de prata com partículas sólidas soltas.
	Gd Ag	1:1:1	TEG	300	
FeGd	Fe Gd	1:1:1	TEG	300	Formação de partículas magnéticas.
Gd	Gd	1:1:1	1,2-hexa	298	Nenhuma mudança observada.
Gd	Gd	1:1:1	SH	298	Nenhuma mudança observada.

* TEG – tetraetilenglicol; 1,2-hexa – 1,2-hexadecanediol; SH – super hidreto – trietilboridreto de lítio

5.1 Ligas de GdPt

Alguns trabalhos na literatura têm usado platina como catalisador para auxiliar na redução de metais com baixos valores de potencial de redução, tal como, ferro [101]. Devido à dificuldade de reduzir o gadolínio encontrada neste trabalho, foram realizadas modificações no processo poliol utilizando platina como catalisador e super hidreto para facilitar a redução do gadolínio. Com o uso dessas modificações foi possível obter as nanopartículas. O método foi adaptado com base no processo descrito por Yano e colaboradores [102].

A síntese das partículas de GdPt como composição nominal Gd:Pt 50:50 (em mol) foi realizada em atmosfera de N₂ (ultra puro) e consistiu em adicionar ao balão de três bocas, acetilacetonato de platina (Aldrich, pureza: 97%), acetilacetonato de gadolínio (Aldrich, pureza: 97%), e 1,2-hexadecanodiol (Aldrich, pureza: 100%) em 15 mL de dioctil éter. Ao balão foi conectado a um sistema de refluxo e a temperatura do sistema foi aumentada até 110° C (em uma taxa de aquecimento de 3° min⁻¹), mantida por 20 minutos. Seguidamente, realizou-se a adição de ácido oleico (Merck – pureza: 90%) e oleilamina (Merck – pureza: 70%). Passados outros 20 minutos, o sistema foi aquecido até 220°C (com uma taxa de 5°min⁻¹), e mantido nesta temperatura por 30 minutos. Passado esse tempo, 1 mL de uma solução de concentração 1 mol L⁻¹ de trietilborohidreto de lítio em THF (Aldrich) foi adicionada rapidamente à mistura do balão, com o auxílio de uma seringa. O sistema foi deixado por 10 minutos em temperatura de 220°C e passando este tempo, a temperatura foi aumentada até 298°C (temperatura de ebulição do dioctil éter). O sistema permaneceu em refluxo durante 30 minutos. Terminado o refluxo, o sistema foi resfriado até a temperatura ambiente. A dispersão coloidal formada foi desestabilizada pela adição de etanol e centrifugada a 11000 rpm por 30 minutos. O processo de limpeza consistiu em redispersão das partículas em uma mistura de hexano com ácido oleico e oleilamina, seguida da adição de etanol e posterior centrifugação a 7000 rpm por 30 minutos. Este procedimento foi realizado 3 vezes.

Algumas mudanças foram realizadas no procedimento experimental, a Tabela 9 resume as diferenças entre as amostras obtidas. A nomenclatura da amostra indica a temperatura de refluxo e a razão molar usada entre metal e agente de superfície.

Tabela 9: Condições experimentais para a síntese das partículas formadas por Gd e Pt.

Amostra	Temperatura do refluxo (°C)	Razão metal:agente de superfície
GdPt-298-1:1	298	1:1
GdPt-298-1:2	298	1:2
GdPt-220-1:2	220	1:2

A caracterização física foi feita por: (i) **Difração de raios X:** Os difratogramas de raios X foram obtidos em um equipamento Rigaku, modelo D Max2500 PC, no intervalo de 15 a 100 graus em 2 theta, com velocidade de varredura de 2° min^{-1} e comprimento de onda da radiação incidente de $1,5406 \text{ \AA}$ (Cu K α); (ii) **Microscopia eletrônica de transmissão:** As imagens de microscopia eletrônica de transmissão foram obtidas em um microscópio Phillips CM200, operando em 200KV. As amostras são preparadas fazendo uma dispersão das nanopartículas em hexano e depositando uma gota dessa dispersão sobre uma grade de cobre recoberta por um filme de carbono; (iii) **Caracterização magnética:** foram realizadas em um SQUID *Quantun Design* modelo MPMS7.

Os difratogramas de raios X para as amostras formadas por GdPt estão presentes na Figura 38.

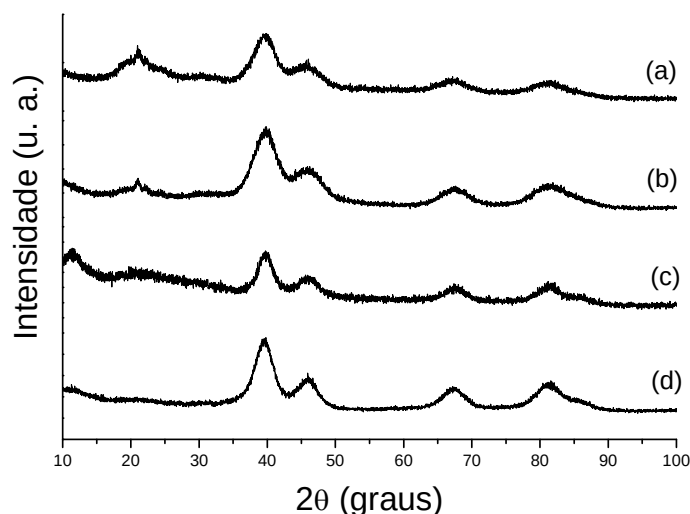


Figura 38: Difratomogramas de raios X das amostras: (a) GdPt-220-1:2, (b) GdPt-298-1:2, (c) GdPt-298-1:1 e (d) Pt pura usada para comparação.

Os difratogramas de raios X das nanopartículas preparadas mostram picos de difração nas posições 39,5°; 46,3° e 67,5° característicos da estrutura cúbica de face centrada (fcc) da Pt (JCPDS 4-802) que representam os planos (1 1 1), (2 0 0), e (2 2 0) respectivamente. Pode-se observar ainda, a presença de um halo amorfo indicando a formação de materiais não cristalinos que pode ser atribuído à óxido de gadolínio. No geral, os picos das nanopartículas estão ligeiramente deslocados para valores menores de 2θ em relação aos da Pt, indicando que parte do Gd foi incorporado na rede cristalina da Pt, levando a formação de uma solução sólida. De acordo com a lei de Vegard, ocorre expansão da rede cristalina se o material formar uma solução sólida com átomos de maior raio, cabe salientar que o raio atômico do Gd é 1,80 Å e da Pt é de 1,38 Å. Interpreta-se assim que esse deslocamento para valores menores de 2θ é causado pela incorporação do segundo metal na estrutura fcc da Pt evidenciando a formação de liga [52].

As imagens de microscopia eletrônica de transmissão para a amostra de **GdPt-298-1:1** estão presentes na Figura 39.

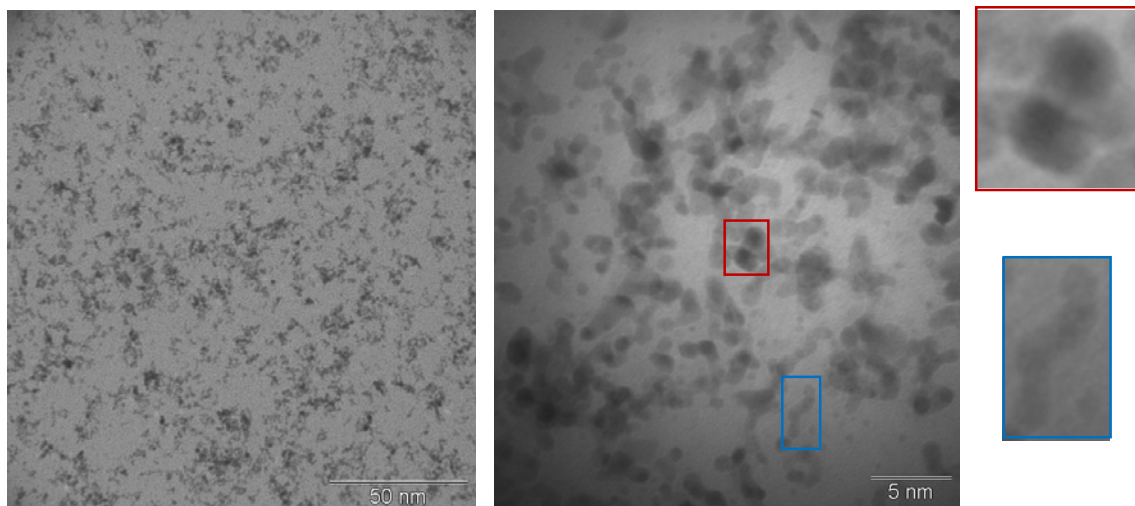


Figura 39: Imagens de microscopia eletrônica de transmissão para a amostra GdPt-298-1:1. No detalhe pode ser visto dois tipos de estruturas presentes na amostra. Partículas esféricas (vermelho) e alongadas (azul).

Analisando as imagens percebe-se a formação de dois tipos de estruturas na amostra. Nota-se a formação de estruturas esféricas e de estruturas alongadas (ver detalhe na Figura 39). A formação das estruturas alongadas indica coalescência das nanopartículas devida à estabilização não eficiente dos agentes de superfície.

Durante a síntese das nanopartículas é adicionado ao meio de reação o redutor orgânico muito forte (trietilborohidreto de lítio) que pode reagir com o ácido oleico (de acordo com a reação mostrada na Figura 40), desestabilizando-o e impedindo uma ligação eficiente na superfície da NPs provocando a coalescência das mesmas. Resultados da literatura mostram que utilizando ácido oleico o tamanho de partículas FePt são menores que usando oleilamina, por causa da ligação mais efetiva com a partícula, portanto uma desestabilização nesse surfactante provoca mudanças drásticas no tamanho de partícula [58].

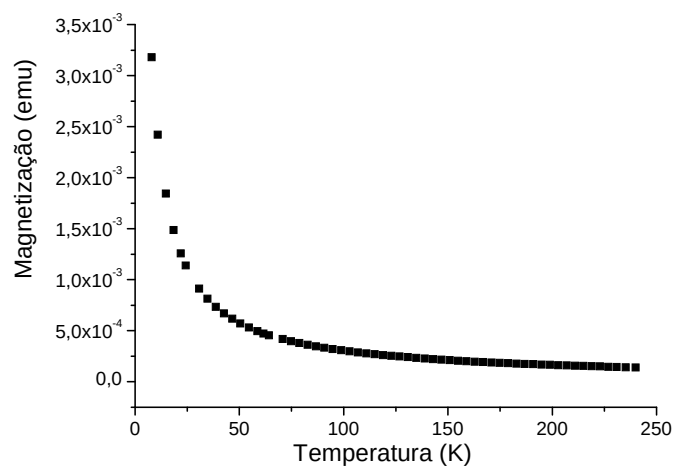


Figura 41: Curva de magnetização vs temperatura para a amostra GdPt-298-1:1 com campo magnético de 200 Oe.

Os resultados magnéticos, mostrando que o material é paramagnético, fez com que não fosse dada continuidade com essa composição.

5.2 Ligas de FeGdAg

Na tentativa de obter a liga formada por gadolínio e ferro metálicos foi realizada uma síntese com a presença de prata no meio, segundo o procedimento: em um balão de três bocas foi adicionado, acetilacetato de ferro (Aldrich, pureza 99%), acetilacetato de gadolínio (Aldrich, pureza 99,9%), acetilacetato de prata (Aldrich, pureza 99%), tetraetilenoglicol (Fluka, pureza > 97%), ácido oleico (Merck, pureza 99,9%), oleilamina (Aldrich, pureza 70%) e atmosfera de N_2 . Ao balão, sob intensa agitação, foi adaptado o sistema de refluxo e a temperatura foi aumentada até aproximadamente $327^{\circ}C$, com taxa de aquecimento de $3^{\circ} C \text{ min}^{-1}$. O sistema ficou sob agitação e aquecimento por 30 minutos após o qual o aquecimento e a agitação foram desligados. À dispersão coloidal formada foi adicionado etanol (Synth, pureza 99,5%) e a mistura foi centrifugada; e o procedimento foi repetido 3 vezes.

O difratograma de raios X da amostra formada por Fe, Gd e Ag está mostrado na Figura 42.

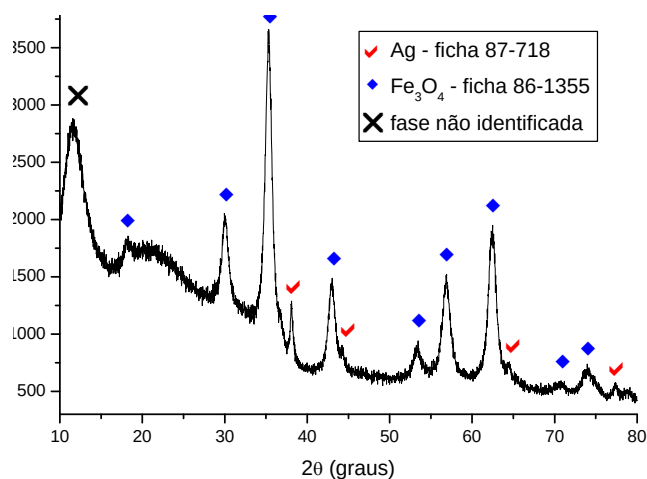


Figura 42: Difratograma de raios X da liga formada por FeGd, utilizando Ag como catalisador para a redução dos cátions metálicos.

Foram identificadas as fases de prata metálica, óxido de ferro e material amorfo, provavelmente composto de óxido de gadolínio. O material formado pode

ser finamente dividido, pois os picos estão alargados. Como pode-se especular houve a segregação de fases e não foram identificados as fases de Gd e Fe metálicos.

As imagens de MET estão presentes na Figura 43, juntamente com o padrão de difração de elétrons.

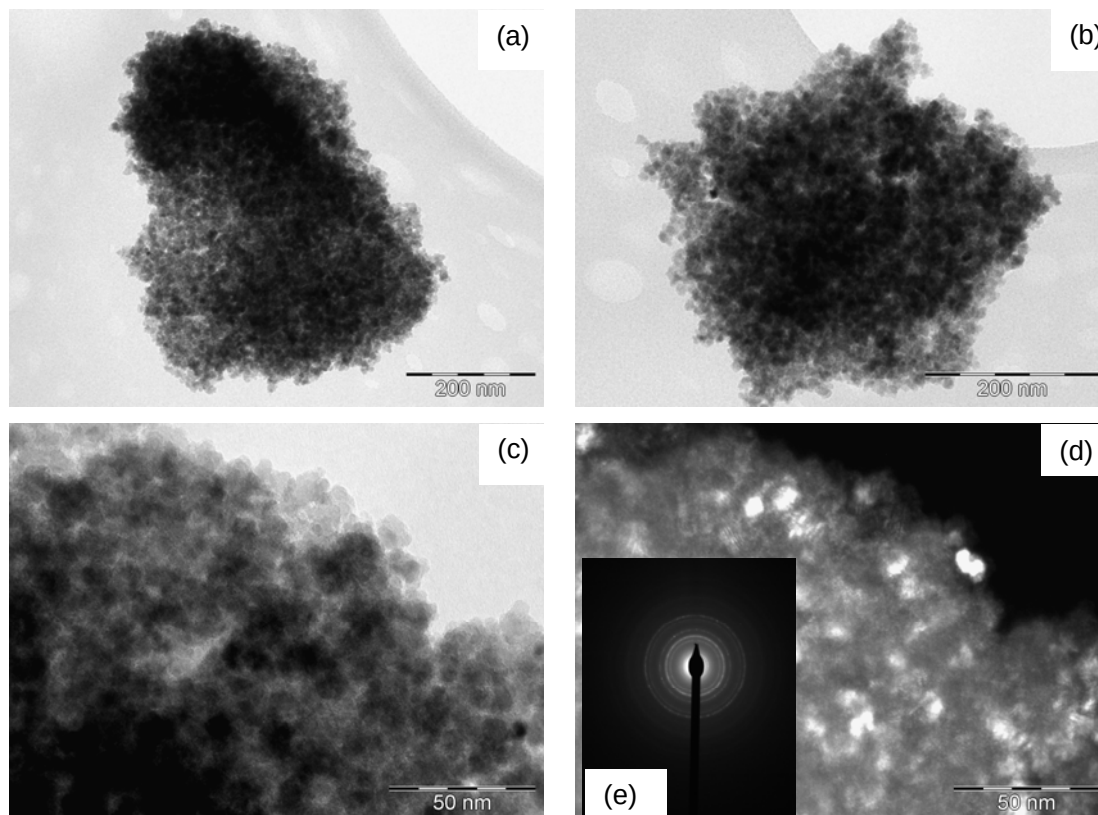


Figura 43: Imagens de microscopia eletrônica de transmissão para a amostra usando Ag como catalisador: (a), (b) e (c) campo claro e (d) campo escuro. (e) padrão de difração de elétrons.

Pelas imagens observa-se a presença de material com partículas aglomeradas, formadas por uma parte amorfa e outra cristalina. O padrão de difração de elétrons corresponde a presença de prata metálica, conforme já foi observado nos difratogramas de raios X.

O uso de catalisador nobre para obtenção de gadolínio metálico leva a formação de óxido de ferro, óxido de gadolínio e prata metálica, todos segregados.

5.3 Ligas de FeGd e borohidreto de sódio (NaBH_4)

Na tentativa de obter a liga composta por gadolínio e ferro foi realizada uma síntese usando NaBH_4 de acordo com o procedimento: em um balão de três bocas foi adicionado, acetilacetato de gadolínio (Aldrich, pureza 99,9%), tetraetilenoglicol (Fluka, pureza > 97%), ácido oleico (Merck, pureza 99,9%), oleilamina (Aldrich, pureza 70%) e atmosfera de N_2 . Ao balão, sob intensa agitação, foi adaptado um sistema de refluxo e a temperatura foi aumentada até aproximadamente 327°C , com taxa de aquecimento de 3°C min^{-1} . Quando o sistema atingiu essa temperatura, NaBH_4 (Fluka, pureza 96%) sólido foi adicionado. O sistema ficou sob agitação e aquecimento por 30 minutos após o qual o aquecimento e a agitação foram desligados. À dispersão coloidal formada foi adicionado etanol (Synth, pureza 99,5%) e centrifugada; e o procedimento foi repetido 3 vezes.

O difratograma de raios X da amostra obtida está na Figura 44, observa-se a presença de picos muito largos, indicando que o material formado tem baixa cristalinidade e pode ser óxido de gadolínio (ficha JCPDF 12-474).

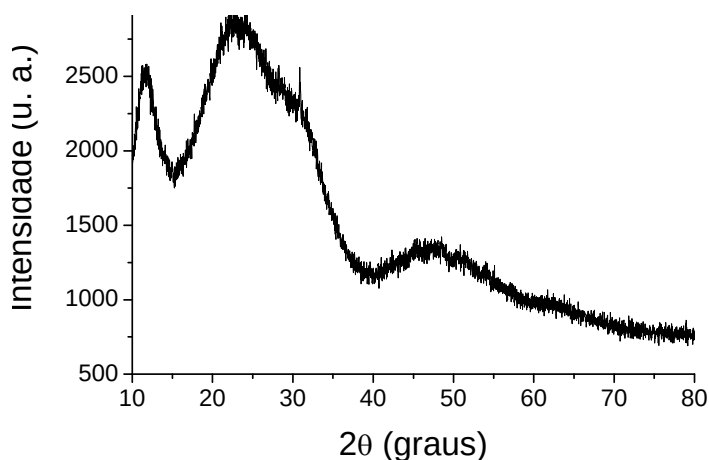


Figura 44: Difratograma de raios X da amostra composta por Fe e Gd, obtida com boridreto de sódio como agente redutor.

As imagens de MET, Figura 45, mostram que a amostra tem aglomerados grandes, sem a presença de nanopartículas esféricas, isoladas e organizadas.

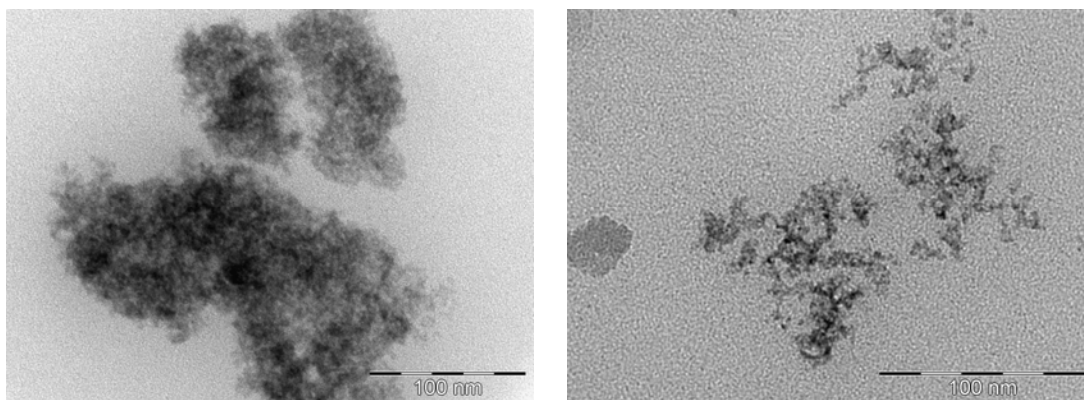


Figura 45: Imagens de MET para a amostra composta de Fe e Gd, obtida com NaBH_4 como agente redutor.

As tentativas de usar metal nobre e NaBH_4 para reduzir Fe e Gd não foram eficientes.

5.6 Ligas de LaFeSiP

A substituição de fósforo em algumas estruturas tem sido muito utilizada para que ocorra a mudança na estrutura eletrônica do material e a possível intensificação na propriedade magnetocalórica. A substituição por fósforo foi feita nas ligas de $\text{LaFe}_{11.4}\text{Si}_{1.6}$, para substituir o Si. As amostras foram obtidas por fusão em forno de arco dos metais precursores e posterior tratamento térmico a 1300°C por um mês. Os difratogramas de raios X estão mostrados na Figura 46.

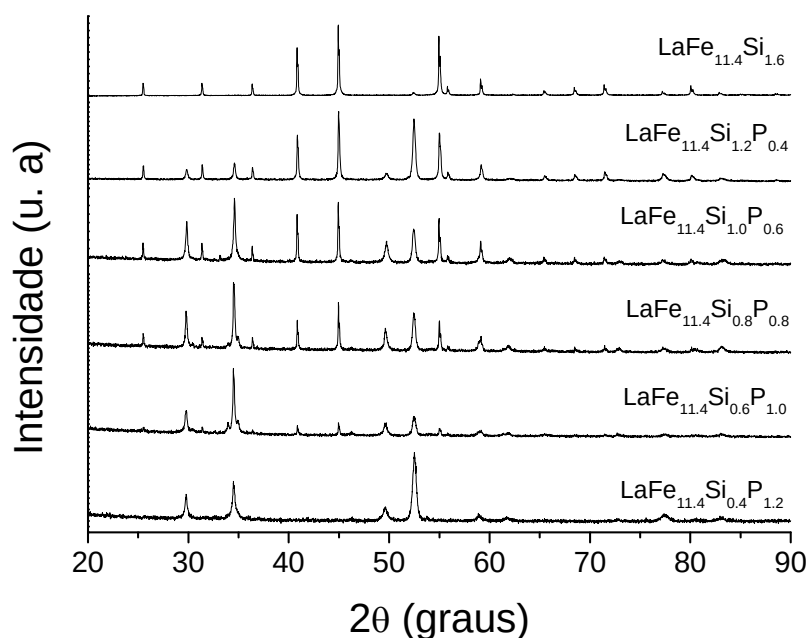


Figura 46: Difratoograma de raios X para as amostras de $\text{LaFe}_{11.4}\text{Si}_{1.6-x}\text{P}_x$, com $x = 0,4; 0,6; 0,8; 1,0$ e $1,2$.

Os resultados mostram que conforme aumenta o teor de fósforo no material não foi possível a manutenção da estrutura cristalina, que confere à liga de $\text{LaFe}_{11.4}\text{Si}_{1.6}$ o efeito magnetocalórico gigante. Portanto não é possível a substituição de P na liga de $\text{LaFe}_{11.4}\text{Si}_{1.6}$ sem o comprometimento da estrutura cristalina e consequentemente da propriedade magnetocalórica.

5.6 Efeito da Moagem de alta energia em ligas de $\text{LaFe}_{11.4}\text{Si}_{1.6}$

As ligas de $\text{LaFe}_{11.4}\text{Si}_{1.6}$ foram obtidas por fusão a arco e posterior tratamento térmico por 2 semanas a 1100°C . Após o tratamento térmico as amostras passaram pelo processo de moagem, usando 400 rpm de rotação e tempos variados de 2, 4, 9, 12, 15, 18, 21 e 24 horas. As amostras foram caracterizadas por difração de raios X (usando radiação de Co), microscopia eletrônica de varredura e posteriormente foi feita a caracterização magnética.

Os difratogramas de raios X para as amostras $\text{LaFe}_{11.4}\text{Si}_{1.6}$ e moída por 24 horas estão mostrados na Figura 47.

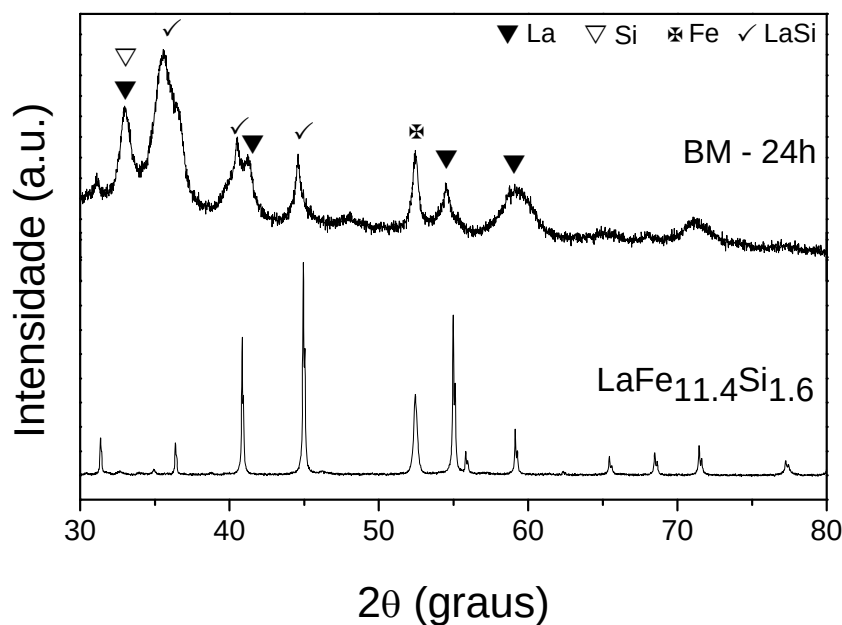


Figura 47: Difratogramas de raios X para as amostras sem moer e moída de composição nominal igual a $\text{LaFe}_{11.4}\text{Si}_{1.6}$.

O difratograma da amostra sem moer mostra a presença de ferro (~52 graus em 2θ) indicando que o tratamento térmico não foi eficiente para levar a formação da composição desejada. Já no difratograma de raios X da amostra moída aparecem

picos dos materiais separados, indicando que o processo de moagem provocou a segregação do material, além de diminuir o tamanho.

As imagens de SEM foram feitas para todas as amostras, entretanto é mostrada apenas para a amostra moída por 24 horas, e estas estão na Figura 48.

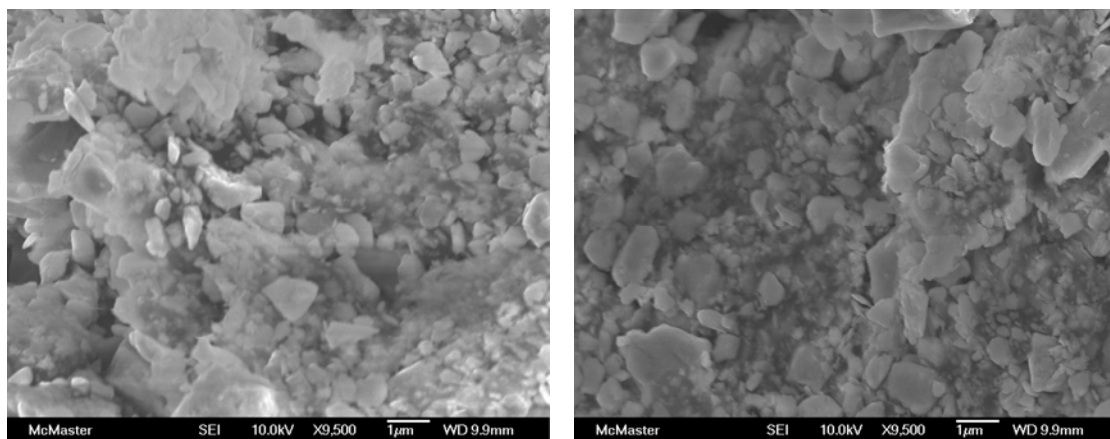


Figura 48: Imagens de microscopia eletrônica de varredura para a amostra de $\text{LaFe}_{11.4}\text{Si}_{1.6}$ moída por 24h.

As imagens mostram o material particulado, sendo as partículas formadas bem irregulares. Entretanto as partículas não são formadas por $\text{LaFe}_{11.4}\text{Si}_{1.6}$ mas pelos componentes segregados.

As curvas de magnetização em função da temperatura foram medidas, usando campo magnético de 100 Oe e estão mostradas na Figura 49. Os resultados apresentados são apenas para a amostra que não passou pelo processo de moagem e para a moída por 24 horas.

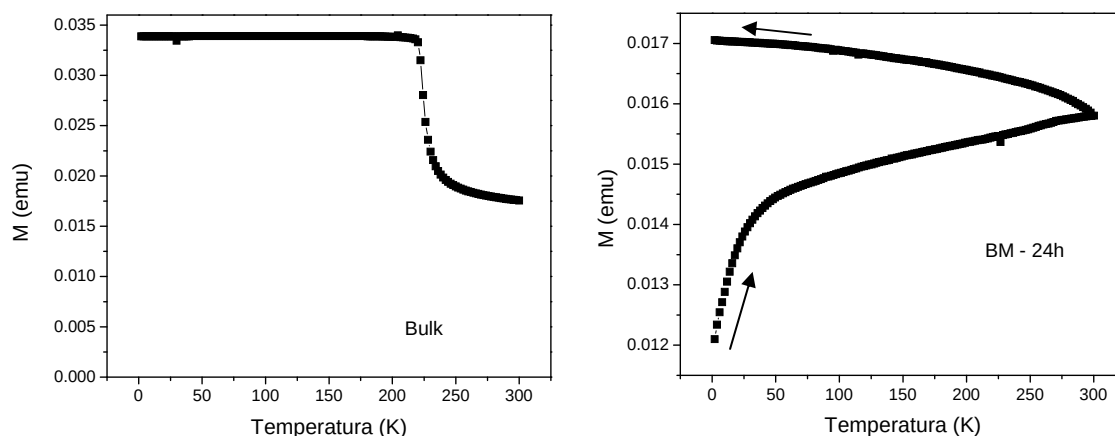


Figura 49: Curvas de magnetização *versus* temperatura para a amostra $\text{LaFe}_{11.4}\text{Si}_{1.6}$ bulk e moída por 24 horas.

Os resultados obtidos para a amostra sem passar pelo processo de moagem mostram a influência do ferro metálico que está segregado da amostra de $\text{LaFe}_{11.4}\text{Si}_{1.6}$, pois o material não é completamente paramagnético à temperatura ambiente, uma vez que o valor de magnetização é diferente de zero. A transição de fase que a liga apresenta aparece em aproximadamente 225K, mostrando que a amostra obtida também é composta de $\text{LaFe}_{11.4}\text{Si}_{1.6}$. Os dados para a amostra moída também mostra o perfil para o ferro, mais uma vez indicando a segregação induzida pela moagem.

6-Considerações Finais

Os nanomateriais têm sido muito investigados para o desenvolvimento de novas tecnologias, tendo um papel importante na história da ciência. Muito se tem publicado sobre as diferenças nas propriedades dos materiais, ou da intensificação causada em uma propriedade devido às mudanças nas bandas de valência e de condução que os nanomateriais apresentam, ampliando a aplicação dos materiais.

Os nanomateriais magnéticos também são exaustivamente estudados devido as diversas aplicações que estes materiais apresentam e também, devido às mudanças nas propriedades magnéticas decorrentes do tamanho finito dos materiais, pois os efeitos provocados pela superfície são muito relevantes. Uma etapa fundamental no estudo de nanomateriais magnéticos está relacionada com a síntese dos materiais, uma vez que se busca obter materiais com monodispersão em tamanho e forma, bem como distribuição de tamanho. Para tanto o processo poliol se mostra bastante eficiente, uma vez que vários materiais podem ser obtidos por esse sistema, como mostrado nesse trabalho, foi possível obter (i) ferritas de gadolínio com diferentes composições, que levou a diferentes características magnéticas; (ii) materiais a base de FeAg, sendo obtido materiais com diferentes morfologias; (iii) ligas de GdPt, dentre outros materiais. Sendo que estudos sistemáticos usando o processo poliol podem ser feitos para obter amostras monodispersas em tamanho e forma. Os estudos das propriedades magnéticas mostraram que foi possível modular a propriedade e o estudo do efeito magnetocalórico, para a amostra de ferrita de gadolínio, mostrou que o material tem potencial para aplicação em refrigeração magnética a baixa temperatura.

Neste trabalho nanomateriais foram obtidos, também, por método físico de moagem de alta energia. A liga estudada foi a de $\text{Gd}_5\text{Ge}_2\text{Si}_2$, que foi processada usando diferentes tempos para estudar a influência do tamanho do material na propriedade magnetocalórica. Os resultados mostraram que ocorre uma redução da propriedade magnetocalórica para os materiais nanoestruturados, isso significa que caso ocorra a quebra do sólido estendido durante o uso dos materiais, vai acontecer perdas significativas e indesejáveis, sendo necessário muito cuidado no processamento do material magnetocalórico. Assim como no caso dos nanomateriais obtidos por métodos químicos, os processados fisicamente também apresentam o máximo do efeito magnetocalórico em temperaturas mais baixas, sendo indicados para a aplicação, na refrigeração magnética, a baixas temperaturas.

Apesar dos dados apresentados mostrarem que para nanopartículas magnéticas o efeito magnetocalórico é drasticamente diminuído quando comparado com o sólido estendido, portanto não sendo viável a aplicação na refrigeração magnética a temperatura ambiente, esse efeito térmico que o material apresenta quando da aplicação de um campo magnético alternado é muito importante para outras aplicações, tais como na liberação controlada de drogas e no tratamento de neoplasias.

Referências

- 1 KNOBEL, M. Aplicação do Magnetismo. **Ciência Hoje**, v. 36, n. 215, p. 18-26, 2004.
- 2 PERLINGEIRO, P. J. V. R. Desmagnetização adiabática. **Ciência Hoje**, v. 26, n. 155, p. 34-40, 1999.
- 3 PECHARSKY, V. K.; GSCHNEIDNER, K. A. Magnetocaloric effect and magnetic refrigeration. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v. 200, n. 1-3, p. 44-56, 1999.
- 4 GSCHNEIDNER, K. A.; PECHARSKY, V. K. Magnetocaloric materials. **Annual Review of Materials Science**, v. 30, p. 387-429, 2000.
- 5 PECHARSKY, V. K.; GSCHNEIDER, K. A.; PECHARSKY, A. O.; TISHIN, A. M. Thermodynamics of the magnetocaloric effect. **Physical Review B**, v. 64, n. 14, p. 1444061-14440613, 2001.
- 6 RIBEIRO, G. A. P. As propriedades magnéticas da matéria: um primeiro contato. **Revista Brasileira do Ensino de Física**, v. 22, n. 3, p. 299-305, 2000.
- 7 CULLITY, B. D.; GRAHAM, C. D. **Introduction to magnetic materials**. 2nd. ed. Piscataway: Wiley, 2009.
- 8 BATLLE, X.; LABARTA, A. Finite-size effects in fine particles: magnetic and transport properties. **Journal of Physics D: Applied Physics**, v. 35, n. 6, p. R15-R42, 2002.
- 9 GUIMARÃES, A. P. Propriedades magnéticas de sistemas granulares. **Revista Brasileira de Ensino de Física**, v. 22, n. 3, p. 382-386, 2000.
- 10 TADIC, M.; MARKOVIC, D.; SPASOJEVIC, V.; KUSIGERSKI, V.; REMSKAR, M.; PIRNAT, J.; JAGLICIC, Z. Synthesis and magnetic properties of concentrated alpha-Fe₂O₃ nanoparticles in a silica matrix. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 441, n. 1-2, p. 291-296, 2007.
- 11 BOHRA, M.; PRASAD, S.; VENKETARAMANI, N.; KUMAR, N.; SAHOO, S. C.; KRISHNAN, R. Magnetic properties of magnetite thin films close to the Verwey transition. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v. 321, n. 22, p. 3738-3741, 2009.
- 12 LIU, T.; CHEN, Y. G.; TANG, Y. B.; XIAO, S. F.; ZHANG, E. Y.; WANG, J. W. Structure and magnetic properties of shortly high temperature annealing LaFe_{11.6}Si_{1.4} compound. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 475, n. 1-2, p. 672-675, 2009.
- 13 TISHIN, A. M.; SPICHKIN, Y. I. **The magnetocaloric effect and its application**. London: Institute of Physics Publishing Bristol and Philadelphia, 2003. (Series in Condensed Matter Physics).

- 14 GSCHNEIDNER, K. A.; PECHARSKY, V. K.; TSOKOL, A. O. Recent developments in magnetocaloric materials. **Reports on Progress in Physics**, v. 68, n. 6, p. 1479-1539, 2005.
- 15 BRÜCK, E. Developments in magnetocaloric refrigeration. **Journal of Physics D: Applied Physics**, v. 28, p. R381 - R391, 2005.
- 16 MORELLON, L.; ALGARABEL, P. A.; IBARRA, M. R.; BLASCO, J.; GARCIA-LANDA, B. Magnetic-field-induced structural phase transition in $\text{Gd}_5(\text{Si}_{1.8}\text{Ge}_{2.2})$. **Physical Review B**, v. 58, n. 22, p. R14721 - R14724, 1998.
- 17 WADA, H.; TANABE, Y. Giant magnetocaloric effect of $\text{MnAs}_{1-x}\text{Sb}_x$. **Applied Physics Letters**, v. 79, n. 20, p. 3302-3304, 2001.
- 18 PHAN, M. H.; YU, S. C. Review of the magnetocaloric effect in manganite materials. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v. 308, n. 2, p. 325-340, 2007.
- 19 MOZHARIVSKYJ, Y.; CHOE, W.; PECHARSKY, A. O.; MILLER, G. J. Phase transformation driven by valence electron concentration: tuning interslab bond distances in $\text{Gd}_5\text{GaxGe}_{4-x}$. **Journal of the American Chemical Society**, v. 125, n. 49, p. 15183-15190, 2003.
- 20 BRUCK, E.; ILYN, M.; TISHIN, A. M.; TEGUS, O. Magnetocaloric effects in $\text{MnFeP}_{1-x}\text{As}_x$ -based compounds. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v. 290, p. 8-13, 2005.
- 21 PHAN, M. H.; MORALES, M. B.; CHINNASAMY, C. N.; LATHA, B.; HARRIS, V. G.; SRIKANTH, H. Magnetocaloric effect in bulk and nanostructures $\text{Gd}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ materials. **Journal of Physics D: Applied Physics**, v. 42, p. 1150071-1150077, 2009.
- 22 PECHARSKY, V. K.; GSCHNEIDNER, K. A. Giant magnetocaloric effect in $\text{Gd}_5(\text{Si}_2\text{Ge}_2)$. **Physical Review Letters**, v. 78, n. 23, p. 4494-4497, 1997.
- 23 BRUCK, E.; TEGUS, O.; THANH, D. T. C.; TRUNG, N. T.; BUSCHOW, K. H. J. A review on Mn based materials for magnetic refrigeration: structure and properties. **International Journal of Refrigeration-Revue Internationale Du Froid**, v. 31, n. 5, p. 763-770, 2008.
- 24 FUJIEDA, S.; FIJUTA, A.; FUKAMICHI, K. Large magnetocaloric effect in $\text{La}(\text{Fe}_x\text{Si}_{1-x})_{13}$ itinerant-electron metamagnetic compounds. **Applied Physics Letters**, v. 81, n. 7, p. 1276-1279, 2002.
- 25 FRANCO, V.; PIROTA, K. R.; PRIDA, V. M.; NETO, A. M. J. C.; CONDE, A.; KNOBEL, M.; HERNANDO, B.; VAZQUEZ, M. Tailoring of magnetocaloric response in nanostructured materials: role of anisotropy. **Physical Review B**, v. 77, p. 1044341-1044347, 2008.

26 MOORE, J. D.; MORRISON, K.; PERKINS, G. K.; SCHLAGEL, D. L.; LOGRASSO, T. A.; GSCHNEIDNER, K. A.; PECHARSKY, V. K.; COHEN, L. F. Metamagnetism seeded by nanostructural features of single-crystalline $\text{Gd}_5\text{Si}_2\text{Ge}_2$. **Advanced Materials**, v. 21, n. 37, p. 3780-3783, 2009.

27 PROVENZANO, V.; SHAPIRO, A. J.; SHULL, R. D. Reduction of hysteresis losses in the magnetic refrigerant $\text{Gd}_5\text{Ge}_2\text{Si}_2$ by the addition of iron. **Nature**, v. 435, n. 7041, p. 528-528, 2005.

28 GASS, J.; SRIKANTH, H.; KISLOV, N.; SRINIVASAN, S. S.; EMIROV, Y. Magnetization and magnetocaloric effect in ball-milled zinc ferrite powder. **Journal of Applied Physics**, v. 103, p. 07B3091-07B3093, 2008.

29 LIU, X. H.; LIU, W.; HU, W. J.; GUO, S.; LV, X. K.; CUI, W. B.; ZHAO, X. G.; ZHANG, Z. D. Giant reversible magnetocaloric effect in cobalt hydroxide nanoparticles. **Applied Physics Letters**, v. 93, p. 2025021-2025023, 2008.

30 LI, S. The magnetic entropy change in CoMnSb alloys with different crystal sizes. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 448, p. 73-76, 2008.

31 GONAPLAN, E. V.; AL-OMARI, I. A.; SAKTHI KUMAR, D.; YOSHIDA, Y.; JOY, P. A.; ANANTHARAMAN, M. R. Inverse magnetocaloric effect in dol-gel derived nanosized cobalt ferrite. **Applied Physics A: Materials Science & Processing**, v. 99, p. 497-503, 2010.

32 TANG, W.; LU, W. J.; LUO, X.; WANG, B. S.; ZHU, X. B.; SONG, W. H.; YANG, Z. R.; SUN, Y. P. Particle size effects on $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$: size-induced changes of magnetic phase transition order and magnetocaloric study. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v. 322, n. 16, p. 2360-2368, 2010.

33 MILLER, C. W.; WILLIAMS, D. V.; BINGHAM, N. S.; SRIKANTH, H. Magnetocaloric effect in Gd/W thin film heterostructures. **Journal of Applied Physics**, v. 107, n. 9, p. 09A9031 -09A9033, 2010.

34 TEJA, A. S.; KOH, P. Y. Synthesis, properties, and applications of magnetic iron oxide nanoparticles. **Progress in Crystal Growth and Characterization of Materials**, v. 55, n. 1-2, p. 22-45, 2009.

35 AHMED, T. T.; RAHMAN, I. Z.; RAHMAN, M. A. Study on the properties of the copper substituted NiZn ferrites. **Journal of Materials Processing Technology**, v. 153-54, p. 797-803, 2004.

36 HANKARE, P. P.; SANKPAL, U. B.; PATIL, R. P.; MULLA, I. S.; SASIKALA, R.; TRIPATHI, A. K.; GARADKAR, K. M. Synthesis and characterization of nanocrystalline zinc substituted nickel ferrites. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 496, n. 1-2, p. 256-260, 2010.

- 37 JADHAV, S. S.; SHIRSATH, S. E.; TOKSHA, B. G.; PATANGE, S. M.; SHENGULE, D. R.; JADHAV, K. M. Structural and electric properties of zinc substituted NiFe₂O₄ nanoparticles prepared by co-precipitation method. **Physica B: Condensed Matter**, v. 405, n. 12, p. 2610-2614, 2010.
- 38 MUKHERJEE, K.; MAJUMDER, S. B. Reducing gas sensing behavior of nano-crystalline magnesium-zinc ferrite powders. **Talanta**, v. 81, n. 4-5, p. 1826-1832, 2010.
- 39 RAMANATHAN, R.; SUGUNAN, S. Styrene oxidation by H₂O₂ using Ni-Gd ferrites prepared by co-precipitation method. **Catalysis Communications**, v. 8, n. 10, p. 1521-1526, 2007.
- 40 SODERLIND, F.; SELEGARD, L.; NORDBLAD, P.; UVDAL, K.; KALL, P. O. Sol-gel synthesis and characterization of polycrystalline GdFeO₃ and Gd₃Fe₅O₁₂ thin films. **Journal of Sol-Gel Science and Technology**, v. 49, n. 2, p. 253-259, 2009.
- 41 KUMAR, B. R.; RAVINDER, D. Dielectric properties of Mn-Zn-Gd ferrites. **Materials Letters**, v. 53, n. 6, p. 437-440, 2002.
- 42 ECKEL, S.; SUSHKOV, A. O.; LAMOREAUX, S. K. Magnetic susceptibility and magnetization fluctuation measurements of mixed gadolinium-yttrium iron garnets. **Physical Review B**, v. 79, n. 1, p. 0144221-0144226, 2009.
- 43 KOROLEV, V. V.; AREFYEV, I. M.; RAMAZANOVA, A. G. The magnetocaloric effect of superfine magnets. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 92, n. 3, p. 691-695, 2008.
- 44 ZANATTA, S. C.; COTICA, L. F.; PAESANO, A.; MEDEIROS, S. N.; CUNHA, J. B. M.; HALLOUCHE, B. Mechano-synthesis of gadolinium iron garnet. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 88, n. 12, p. 3316-3321, 2005.
- 45 FIEVET, F.; LAGIER, J. P.; FIGLARZ, M. Preparing monodisperse metal powders in micrometer and submicrometer sizes by the polyol process. **Materials Research Bulletin**, v. 33, p. 29-34, 1989.
- 46 COUTO, G. G.; KLEIN, J. J.; SCHREINER, W. H.; MOSCA, D. H.; OLIVEIRA, A. J. A. de; ZARBIN, A. J. G. Nickel nanoparticles obtained by a modified polyol process: synthesis, characterization, and magnetic properties. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 311, n. 2, p. 461-468, 2007.
- 47 VIAU, G.; FIEVETVINCENT, F.; FIEVET, F. Nucleation and growth of bimetallic CoNi and FeNi monodisperse particles prepared in polyols. **Solid State Ionics**, v. 84, n. 3-4, p. 259-270, 1996.
- 48 SUN, Y. G.; YIN, Y. D.; MAYERS, B. T.; HERRICKS, T.; XIA, Y. N. Uniform silver nanowires synthesis by reducing AgNO₃ with ethylene glycol in the presence of seeds and poly(vinyl pyrrolidone). **Chemistry of Materials**, v. 14, n. 11, p. 4736-4745, 2002.

- 49 VARANDA, L. C.; JAFELICCI, M. Self-assembled FePt nanocrystals with large coercivity: reduction of the fcc-to-L1(0) ordering temperature. **Journal of the American Chemical Society**, v. 128, n. 34, p. 11062-11066, 2006.
- 50 FELDMANN, C.; JUNGK, H. O. Polyol-mediated preparation of nanoscale oxide particles. **Angewandte Chemie-International Edition**, v. 40, n. 2, p. 359-362, 2001.
- 51 KITA, E.; HATA, Y.; YANO, K.; SUZUKI, H.; KIDO, G. Experimental determination of inter-sublattice exchange constants in amorphous FeGd alloys. **Journal of Applied Physics**, v. 95, n. 11, p. 6834-6836, 2004.
- 52 DENTON, A. R.; ASHCROFT, N. W. Vegard law. **Physical Review A**, v. 43, n. 6, p. 3161-3164, 1991.
- 53 BERRY, F. J.; SKINNER, S.; THOMAS, M. F. Fe-57 Mossbauer spectroscopic examination of a single crystal of Fe₃O₄. **Journal of Physics-Condensed Matter**, v. 10, n. 1, p. 215-220, 1998.
- 54 LIANG, X. L.; ZHU, S. Y.; ZHONG, Y. H.; ZHU, J. X.; YUAN, P.; HE, H. P.; ZHANG, J. The remarkable effect of vanadium doping on the adsorption and catalytic activity of magnetite in the decolorization of methylene blue. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 97, n. 1-2, p. 151-159, 2010.
- 55 REZENDE, S. M. **A física de materiais e dispositivos eletrônicos**. Recife: Ed UFPE, 1996.
- 56 VALENZUELA, R. **Magnetic ceramics**. London: Cambridge University Press, 1994.
- 57 PODDAR, P.; GASS, J.; REBAR, D. J.; SRINATH, S.; SRIKANTH, H.; MORRISON, S. A.; CARPENTER, E. E. Magnetocaloric effect in ferrite nanoparticles. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v. 307, n. 2, p. 227-231, 2006.
- 58 NGUYEN, H. L.; HOWARD, L. E. M.; STINTON, G. W.; GIBLIN, S. R.; TANNER, B. K.; TERRY, I.; HUGHES, A. K.; ROSS, I. M.; SERRES, A.; EVANS, J. S. O. Synthesis of size-controlled fcc and fct FePt nanoparticles. **Chemistry of Materials**, v. 18, n. 26, p. 6414-6424, 2006.
- 59 WALZ, F. The Verwey transition - a topical review. **Journal of Physics-Condensed Matter**, v. 14, n. 12, p. R285-R340, 2002.
- 60 KNOBEL, M. Partículas finas: superparamagnetismo e magnetoresistência gigante. **Revista Brasileira de Ensino de Física**, v. 22, n. 3, p. 387-394, 2000.
- 61 HARIHARAN, S.; GASS, J. Superparamagnetism and magneto-caloric effect (MCE) in functional magnetic nanostructure. **Reviews on Advanced Materials Science**, v. 10, p. 398-402, 2005.

62 McMICHAEL, R. D.; RITTER, J. J.; SHULL, R. D. Enhanced magnetocaloric effect in $\text{Gd}_3\text{Ga}_5\text{-XFexO}_{12}$. **Journal of Applied Physics**, v. 73, n. 10, p. 6946-6948, 1993.

63 CHOE, W.; PECHARSKY, V. K.; PECHARSKY, A. O.; GSCHNEIDNER, K. A.; YOUNG, V. G.; MILLER, G. J. Making and breaking covalent bonds across the magnetic transition in the giant magnetocaloric material $\text{Gd}_5(\text{Si}_2\text{Ge}_2)$. **Physical Review Letters**, v. 84, n. 20, p. 4617-4620, 2000.

64 GSCHNEIDNER, K. A.; PECHARSKY, V. K.; BRUCK, E.; DUIJN, H. G. M.; LEVIN, E. M. Comment on "Direct measurement of the 'giant' adiabatic temperature change in $\text{Gd}_5\text{Si}_2\text{Ge}_2$ ". **Physical Review Letters**, v. 85, n. 19, p. 4190-4190, 2000.

65 LEVIN, E. M.; PECHARSKY, V. K.; GSCHNEIDNER, K. A.; TOMLINSON, P. Magnetic field and temperature-induced first-order transition in $\text{Gd}_5(\text{Si}_{1.5}\text{Ge}_{2.5})$: a study of the electrical resistance behavior. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v. 210, n. 1-3, p. 181-188, 2000.

66 SVITLYK, V.; CAMPBELL, B. J.; MOZHARIVSKYJ, Y. $\text{Gd}_5\text{Si}_4\text{-xBi}_x$ structures: novel slab sequences achieved by turning off the directionality of nearest-slab interactions. **Inorganic Chemistry**, v. 48, n. 21, p. 10364-10370, 2009.

67 MUDRYK, Y.; LEE, Y.; VOGT, T.; GSCHNEIDNER, K. A.; PECHARSKY, V. K. Polymorphism of $\text{Gd}_5\text{Si}_2\text{Ge}_2$: the equivalence of temperature, magnetic field, and chemical and hydrostatic pressures. **Physical Review B**, v. 71, n. 17, p. 1741041 - 1741046, 2005.

68 PECHARSKY, V. K.; GSCHNEIDNER, K. A. $\text{Gd}_5(\text{SixGe}_{1-x})_4$: an extremum material. **Advanced Materials**, v. 13, n. 9, p. 683-686, 2001.

69 CARVALHO, A. M. G. **Estudo de propriedades estruturais, magnéticas e magnetoclóricas de compostos à base de Gd, Ge e Si**. 2006. 213 f. Tese (Doutorado em Física) - Instituto de Física, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2006.

70 IMAGEJ PROCESSING AND ANALYSIS IN JAVA. **Download**. Disponível em: <<http://rsb.info.nih.gov/ij/download.html>>. Acesso em: 23 dez. 2009.

71 SÁNCHEZ LLAMAZARES, J. L.; PÉREZ, M. J.; ÁLVAREZ, P.; SANTOS, J. D.; SÁNCHEZ, M. L.; HERNANDO, B.; BLANCO, J. A.; SÁNCHEZ MARCOS, J.; GORRIA, P. The effect of ball milling in the microstructure and magnetic properties of $\text{Pr}_2\text{Fe}_{17}$ compound. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 483, p. 682-685, 2009.

72 SURYANARAYANA, C. Mechanical alloying and milling. **Progress in Material Science**, v. 46, n. 1-2, p. 1-184, 2001.

73 RAJKUMAR, D. M.; RAJA, M. M.; GOPALAN, R.; CHANDRASEKARAN, V. Magnetocaloric effect in high-energy ball-milled $\text{Gd}_5\text{Si}_2\text{Ge}_2$ and $\text{Gd}_5\text{Si}_2\text{Ge}_2/\text{Fe}$ nanopowders. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v. 320, n. 8, p. 1479-1484, 2008.

74 PECHARSKY, A. O.; GSCHNEIDNER, K. A.; PECHARSKY, V. K. The giant magnetocaloric effect of optimally prepared $\text{Gd}_5\text{Si}_2\text{Ge}_2$. **Journal of Applied Physics**, v. 93, n. 8, p. 4722-4728, 2003.

75 PECHARSKY, V. K.; GSCHNEIDNER, K. A.; MUDRYK, Y.; PAUDYAL, D. Making the most of the magnetic and lattice entropy changes. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v. 321, n. 21, p. 3541-3547, 2009.

76 MOZHARIVSKYJ, Y.; PECHARSKY, A. O.; PECHARSKY, V. K.; MILLER, G. J. On the high-temperature phase transition of $\text{Gd}_5\text{Si}_2\text{Ge}_2$. **Journal of the American Chemical Society**, v. 127, n. 1, p. 317-324, 2005.

77 LU, H. M.; CHAO, Z. H.; ZHAO, C. L.; LI, P. Y.; MENG, X. K. Size-dependent ordering and Curie temperatures of FePt nanoparticles. **Journal of Applied Physics**, v. 103, n. 12, p. 3526, 2008.

78 IBRAHIM, M. M.; ZHAO, J.; SEEHRA, M. S. Determination of particle size distribution in an Fe_2O_3 -based catalyst using magnetometry and x-ray diffraction. **Journal of Material Research**, v. 7, n. 7, p. 1856-1860, 1992.

79 ZHANG, L.; PAPAETHYMIU, G. C.; YING, J. Y. Synthesis and properties of $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ nanoclusters within mesoporous aluminosilicate matrices. **The Journal of Physical Chemistry B**, v. 105, p. 7414-7423, 2001.

80 GREEDAN, J. E. Geometrically frustrated magnetic materials. **Journal of Materials Chemistry**, v. 11, n. 1, p. 37-53, 2001.

81 ZHANG, T. B. P. V.; CHEN, Y. G.; SHULL, R. D. Magnetic properties of a high energy ball-milled amorphous $\text{Gd}_5\text{Si}_{1.8}\text{Ge}_{1.8}\text{Sn}_{0.4}$ alloy. **Solid State Communications**, v. 147, p. 107-110, 2008.

82 AN, Z. G.; ZHANG, J. J.; PAN, S. L. Facile preparation and characterization of glass/ $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ core/shell composite hollow spheres with the shell layer assembled by disk-like petals. **Materials Chemistry and Physics**, v. 117, n. 1, p. 209-213, 2009.

83 FREY, N. A.; PENG, S.; CHENG, K.; SUN, S. H. Magnetic nanoparticles: synthesis, functionalization, and applications in bioimaging and magnetic energy storage. **Chemical Society Reviews**, v. 38, n. 9, p. 2532-2542, 2009.

84 ZHANG, H. T.; DING, J.; CHOW, G. M.; RAN, M.; YI, J. B. Engineering magnetic properties of Ni nanoparticles by non-magnetic cores. **Chemistry of Materials**, v. 21, n. 21, p. 5222-5228, 2009.

- 85 LIU, Z. L.; ZHAO, B.; SHI, Y.; GUO, C. L.; YANG, H. B.; LI, Z. A. Novel nonenzymatic hydrogen peroxide sensor based on iron oxide-silver hybrid submicrospheres. **Talanta**, v. 81, n. 4-5, p. 1650-1654, 2010.
- 86 LIZ-MARZAN, L. M.; MULVANEY, P. The assembly of coated nanocrystal. **Journal of Physical Chemistry B**, v. 107, n. 30, p. 7312-7326, 2003.
- 87 KALELE, S.; GOSAVI, S. W.; URBAN, J.; KULKARNI, S. K. Nanoshell particles: synthesis, properties and applications. **Current Science**, v. 91, n. 8, p. 1038-1052, 2006.
- 88 LAI, C. H.; WU, T. F.; LAN, M. D. Synthesis and property of core-shell Ag@Fe₃O₄ nanoparticles. **IEEE Transactions on Magnetism**, v. 41, n. 10, p. 3397-3399, 2005.
- 89 SOARES, J. M.; ARAUJO, J. H. de; CABRAL, F. A. O.; DUMELOW, T.; MACHADO, F. L. A.; ARAUJO, A. E. P. de. Giant magnetoimpedance in FeAg granular alloys. **Applied Physics Letters**, v. 80, n. 14, p. 2532-2534, 2002.
- 90 SPIZZO, F.; ANGELI, E.; BISERO, D.; RONCONI, F.; VAVASSORI, P.; ALLIA, P.; SELVAGGINI, V.; COISSON, M.; TIBERTO, P.; VINAI, F. GMR as a function of temperature in FeAg granular samples: the effect of magnetic interactions. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v. 262, n. 1, p. 88-91, 2003.
- 91 BISERO, D.; ANGELI, E.; PIZZO, L.; SPIZZO, F.; VAVASSORI, P.; RONCONI, F. Transport properties and magnetic disorder/order transition in Fe_xAg_{100-x} films. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v. 262, n. 1, p. 84-87, 2003.
- 92 LIU, S. W.; YIN, L. X.; KOLTYPIN, Y.; GEDANKEN, A.; XU, X. N.; YESHURUN, Y.; FELNER, I.; GORODETSKY, G. Preparation and magnetic properties of Fe-Ag granular alloy. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v. 233, n. 3, p. 195-204, 2001.
- 93 LUBITZ, P.; RUBINSTEIN, M.; CHRISTODOULIDES, J. A.; CHRISEY, D. B. Source of anomalies in the temperature dependence of ferromagnetic resonance and susceptibility data in the FeAg heterosystem. **Journal of Applied Physics**, v. 95, n. 11, p. 7124-7126, 2004.
- 94 SASAKI, Y.; MIZUNO, M.; YU, A. C. C.; MIYAUCHI, T.; HASEGAWA, D.; OGAWA, T.; TAKAHASHI, M.; JEYADEVAN, B.; TOHJI, K.; SATO, K.; HISANO, S. Chemically synthesized L1(0)-type FePt nanoparticles and nanoparticle arrays via template-assisted self-assembly. **IEEE Transactions on Magnetism**, v. 41, n. 2, p. 660-664, 2005.
- 95 LU, A. H.; SALABAS, E. L.; SCHUTH, F. Magnetic nanoparticles: synthesis, protection, functionalization, and application. **Angewandte Chemie-International Edition**, v. 46, n. 8, p. 1222-1244, 2007.

96 SHUKLA, N.; LIU, C.; JONES, P. M.; WELLER, D. FTIR study of surfactant bonding to FePt nanoparticles. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v. 266, n. 1-2, p. 178-184, 2003.

97 KLOKKENBURG, M.; HILHORST, J.; ERNE, B. H. Surface analysis of magnetite nanoparticles in cyclohexane solutions of oleic acid and oleylamine. **Vibrational Spectroscopy**, v. 43, n. 1, p. 243-248, 2007.

98 LIDE, D. R. **Handbook of chemistry and physics**. 90th. ed. Boca Raton: CRC Press, 2009-2010.

99 PEREIRA, C. L. M.; PEDROSO, E. F.; STUMPF, H. O.; NOVAK, M. A.; RICARD, L.; RUIZ-GARCIA, R.; RIVIERE, E.; JOURNAUX, Y. A (CuCoII)-Co-II metallacyclophane-based metamagnet with a corrugated brick-wall sheet architecture. **Angewandte Chemie-International Edition**, v. 43, n. 8, p. 955-958, 2004.

100 GARZA-NAVARRO, M.; TORRES-CASTRO, A.; GONZALEZ, V.; ORTIZ, U.; DE LA ROSA, E. Magnetite and magnetite/silver core/shell nanoparticles with diluted magnet-like behavior. **Journal of Solid State Chemistry**, v. 183, n. 1, p. 99-104, 2010.

101 SUN, S. H.; MURRAY, C. B.; WELLER, D.; FOLKS, L.; MOSER, A. Monodisperse FePt nanoparticles and ferromagnetic FePt nanocrystal superlattices. **Science**, v. 287, n. 5460, p. 1989-1992, 2000.

102 YANO, H.; KATAOKA, M.; YAMASHITA, H.; UCHIDA, H.; WATANABE, M. Oxygen reduction activity of carbon-supported Pt-M (M = V, Ni, Cr, Co, and Fe) alloys prepared by nanocapsule method. **Langmuir**, v. 23, n. 11, p. 6438-6445, 2007.

103 BROWN, H. C.; KIM, S. C.; KRISHNAMURTHY, S. Selective reductions lithium triethylborohydride as an exceptionally powerful and selective reducing agent in organic synthesis. Exploration of the reactions with selected organic compounds containing representative functional groups. **The Journal of Organic Chemistry**, v. 45, n. 1, p. 1-12, 1980.