

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

Gustavo Viali Loyola

**Magnetismo e Propriedades Estruturais de Nanopartículas
Magnéticas obtidas por Processos Químicos.**

Vitória

2015

GUSTAVO VIALI LOYOLA

Magnetismo e Propriedades Estruturais de Nanopartículas
Magnéticas obtidas por Processos Químicos.

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

Orientador: Prof. Dr. Armando Yoshihaki
Takeuchi.

Co-orientador: Prof. Dr. Edson Passamani
Caetano.

VITÓRIA

2015.

GUSTAVO VIALI LOYOLA

Magnetismo e Propriedades Estruturais de Nanopartículas
Magnéticas obtidas por Processos Químicos.

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

Aprovada em

Comissão Examinadora:

Prof. Dr.

Prof. Dr.

Prof. Dr.

Prof. Dr

Dedico este trabalho a Deus, a minha família
e a todos aqueles que contribuíram
para a sua realização.

Agradecimentos

Em primeiro lugar agradeço a Deus pela sabedoria e persistência concedida.

Ao meu orientador, Prof. Dr. Armando Yoshihaki Takeuchi, pela orientação e grande experiência.

Ao meu co-orientador, Prof. Dr. Edson Passamani Caetano, pelo seu exemplo como líder, professor e pesquisador, pela orientação deste trabalho e deste aluno e pelo seu exemplo de profissionalismo e integridade, abdicando muitas vezes de seu lazer em prol do laboratório e do aprendizado dos seus alunos.

Ao Prof. Dr. Paulo Sérgio Moscon, pela amizade, pela ajuda imensurável na conclusão deste trabalho e pelas horas e horas de discussão nas quais me auxiliou grandemente.

À minha esposa, Anna Ruth de Souza e Souza, pelo seu amor, confiança, afeto e paciência comigo, principalmente nos momentos de dificuldades.

Aos meus pais, Francisco Domingos Loyola e Schirley Viali Loyola, exemplos de vida, honestidade e respeito, por dedicarem grande parte da sua vida por minha saúde e educação a quem busco honrar todos os dias com meu amor e gratidão.

Ao meu irmão, Vagner Viali Loyola, por sua amizade, carinho e afeto.

À minha sogra Anamir pelas orações e conselhos, ao meu sogro Antônio pela confiança e a meu cunhado Matheus pelos momentos de descontração.

Ao Prof. Dr. José Raphael Cápua Provetti, pelo auxílio imensurável, discussões e ensinamentos no período de doutorado-sanduíche.

Ao Prof. Dr. Jean Marc Greneche, pelo acolhimento e auxílio prestados no período do doutorado-sanduíche e pelos muitos ensinamentos que proporcionou.

Ao Prof. Dr. Marcio Cesar Pereira, pelo auxílio imensurável no processo de síntese e pela interação científica, durante todo este período.

Ao Prof. Dr. Carlos Larica, pelo grande auxílio nas discussões, por seu exemplo, paciência, gentileza e sabedora.

Ao Prof. Dr. Valberto Passos Pedruzzi, pelo grande auxílio no dia-a-dia no laboratório.

Ao Prof. Dr. Jair Carlos Checon, pela contribuição e colaboração científica.

Ao amigo e químico Gustavo Reis Gonçalves, pela colaboração e grande auxílio no trabalho.

Ao Prof. Dr. Miguel Angelo Schettino Junior, por sua grande contribuição, experiência e paciência.

Ao Prof. André Linhares Rossi, pelas medidas de MET.

Ao Prof. Dr. Breno Rodrigues Segatto, pela amizade e auxílio.

Aos amigos do LEMAG, Tiago, Tales, Jhone, Rafael, Isabel, André, Alisson, Jaime e Victor pelas constantes ajudas.

Ao amigo e secretário da pós-graduação, José Carlos, pela amizade e serviços prestados.

Ao amigo Lucas, por sua amizade e companheirismo desde a graduação.

Aos demais amigos e familiares pelo apoio e carinho.

A CAPES e ao CNPq, pelo apoio financeiro.

*“Mas Deus escolheu as coisas loucas deste mundo para confundir as sábias;
e Deus escolheu as coisas fracas deste mundo para confundir as fortes”.*

(I Coríntios 1:27)

Resumo

Neste trabalho, objetivamos sintetizar, estabilizar e caracterizar estrutural e magneticamente, nanopartículas à base de Fe, produzidas através dos métodos químicos de redução e de precipitação. Em ambos os casos, utilizamos as técnicas de Espectroscopia Mössbauer, Difração de raios X, Microscopias Eletrônicas de Varredura e de Transmissão, além de medidas magnéticas realizadas nos modos DC e AC. **Nanopartículas preparadas por Redução Química:** realizamos, à temperatura ambiente, a hidrólise-redução do FeCl_3 em água deionizada, utilizando diferentes quantidades de glicerol como agente controlador da concentração de íons de Fe^{3+} , juntamente com o redutor NaBH_4 . Investigamos os efeitos da utilização de diferentes quantidades de glicerol, no processo de síntese, e do processo de secagem das amostras sobre a estabilização da fase α -Fe. Como resultados, obtivemos nanopartículas de Fe com estrutura cúbica de corpo centrado (α -Fe) encapsuladas por superfícies amorfas de Fe_2B (α - Fe_2B) – às quais nos referimos por α -Fe/ α - Fe_2B . Verificamos o aumento na concentração fase α -Fe (16 % \rightarrow 37 %) como função do aumento na quantidade de glicerol (1 ml \rightarrow 5 ml) utilizada na síntese, para as amostras secas a vácuo. Para as amostras úmidas notamos alta susceptibilidade a oxidação, enquanto que as amostras secas a vácuo se mantiveram estáveis por medidas de Espectroscopia Mössbauer realizadas 12 meses após a síntese. Para as quantidades de 2, 3 e 4 ml de glicerol, produzimos nanopartículas de α -Fe/ α - Fe_2B sem a presença de óxido de Fe, adicionalmente observamos mudanças no formato das nanopartículas produzidas, utilizando 4 ml de glicerol, produzimos nanofolhas de α -Fe/ α - Fe_2B e utilizando 5 ml, obtivemos nanopartículas de α -Fe/ α - Fe_2B e γ - Fe_2O_3 com formato esférico irregular. **Nanopartículas preparadas por Precipitação Química:** produzimos nanocompósitos de Fe_2P dispersos numa matriz de carbono poroso, através do método de precipitação química. Além da produção deste nanocompósito utilizando o carvão ativado (preparado por ativação química com H_3PO_4), a impregnação com sais de Fe^{3+} em meio aquoso, e subseqüentes tratamentos térmicos, sob fluxo de N_2 , levaram a formação da fase hexagonal não estequiométrica Fe_{2-x}P e da fase ortorrômbica Fe-P com razão de 4:1, respectivamente. Medidas de espectroscopia

Mössbauer em baixas temperaturas revelam que parte da fração (~ 28 %) deste material se encontra no estado paramagnético, sugerindo que parte da fase não estequiométrica Fe_{2-x}P é constituída por partículas muito pequenas. Observamos ainda uma transição de fase metamagnética em torno de 150 K, associada à nanopartículas pertencentes à fase Fe_{2-x}P , por estar bem abaixo da temperatura de ordenamento do composto Fe_2P (~ 230 K) e por ser dependente da frequência e dos campos externos AC e DC aplicados. Além disso, as nanopartículas de Fe_{2-x}P possuem um caráter magneto-duro em baixas temperaturas, com campo coercivo $\mu_0 H_C = 0,13 \text{ T}$. Considerando estas interessantes propriedades magnéticas e hiperfinas e a área de superfície elevada da matriz de carvão ativado, que não é fortemente reduzida após a impregnação com os compostos contendo Fe, podemos apontar aplicações tecnológicas promissoras para o nanocompósito produzido.

Abstract

In this work, we proposed to synthesize, stabilize and characterize structural and magnetically Fe-based nanoparticles, produced by methods of chemical reduction and precipitation. In both cases, we used the following experimental techniques: ^{57}Fe Mössbauer spectroscopy, X-ray diffraction, Scanning and Transmission Electron Microscopies and DC and AC magnetization measurements with an Evercool-II Physical Properties Measurement System Quantum Design setup. Two types of nanoparticles were prepared using two routes. In the route-A (**Nanoparticles prepared by Chemical Reduction**) we performed, at room temperature, reduction-hydrolysis of the FeCl_3 in deionized water, using varying amounts of glycerol as controlling agent for Fe^{3+} ions concentration, along with the NaBH_4 reducer. We investigated the effects of using different amounts of glycerol in the synthesis and drying processes of the samples on the stabilization of α -Fe phase. As a result, we got Fe magnetic nanoparticles with body-centered cubic structure (α -Fe) encapsulated by amorphous-like surfaces, with a composition close to Fe_2B (α - Fe_2B), in which we referred as α -Fe/ α - Fe_2B . We noted the increase in the concentration α -Fe phase (16 % \rightarrow 37 %) as a function of increasing the amount of glycerol (1 ml \rightarrow 5 ml) used in the synthesis, when the samples are prepared under a vacuum and dried at 333 K. While for wet samples we observed that the materials are sensitive to oxidation process, the vacuum dried samples were stable as shown by Mössbauer spectroscopy measurements carried out 12 months after the synthesis. For the quantities of 2, 3 and 4 ml glycerol, we produced magnetic nanoparticles of α -Fe/ α - Fe_2B without the presence of iron oxides. In addition, we observed changes in the sample geometry of the nanoparticles. Using 4 ml of glycerol, we particularly produced nanosheets of α -Fe/ α - Fe_2B and using 5 ml, we obtained nanoparticles of α -Fe/ α - Fe_2B and γ - Fe_2O_3 with irregular spherical form. Due to these characteristics, this synthetic process has great potential for application in other systems with the objective of control the morphology of the nanomaterials obtained. In the route-B (**Nanoparticles prepared by Chemical Precipitation**) we produced nanocomposites of Fe_2P dispersed in a porous carbon matrix through chemical

precipitation method. In the production of the nanocomposite using activated carbon (prepared by chemical activation with H_3PO_4), the impregnation with Fe^{3+} salts in aqueous medium and subsequent heat treatments under N_2 flow led to the formation of non-stoichiometric hexagonal phase Fe_{2-x}P and the orthorhombic phase Fe-P with a ratio of 4:1. Low temperature Mössbauer spectra revealed that a large fraction (c.a 28 %) of the material is in the paramagnetic state, suggesting that part of the non-stoichiometric Fe_{2-x}P phase is composed of very small particles. We also observed a metamagnetic phase transition around 150 K, associated with the nanoparticles of the Fe_{2-x}P phase, with ordering temperature well below that of the Fe_2P compound (~ 230 K) and being dependent on the frequency and applied AC and DC external field. Furthermore, the nanoparticles of the Fe_{2-x}P have a hard-like magnetic character at low temperatures, with coercive field $\mu_0 H_C = 0.13$ T. Considering these interesting magnetic and hyperfine properties and high surface area activated carbon matrix, which does not is greatly reduced after impregnation with compounds containing Fe, we may indicate promising technological applications for the produced nanocomposite.

Sumário

Resumo	vii
Abstract.....	ix
1 Introdução	1
2 Aspectos gerais de nanopartículas de Fe-B e Fe-P.....	6
2.1 Método de Redução.....	6
2.2 Método de Precipitação.....	7
2.3 Nanopartículas de Fe.....	7
2.3.1 Nanopartículas de Fe preparadas pelo método de Redução	8
2.3.2 Nanopartículas de Fe preparadas por outras técnicas.....	9
2.4 Fe ₂ B.....	12
2.5 Óxidos de Fe.....	14
2.5.1 Hidróxido de Ferro – Fe(OH) ₂	15
2.5.2 Maghemita – γ -Fe ₂ O ₃	16
2.6 Propriedades Estruturais e Magnéticas do composto Fe ₂ P.....	18
2.7 Propriedades gerais dos fosfetos e fosfatos de ferro.....	27
2.8 Carvão Ativado	30
3 Materiais e Métodos	31
3.1 Preparo das Amostras	31
3.1.1 Obtenção de Nanopartículas de Fe/Fe ₂ B por Redução Química.	31
3.1.2 Nanopartículas de Fe ₂ P dispersas em Carvão Ativado: Processo de Precipitação.....	33
3.1.2.1 Produção do Carvão Ativado (CA).	34
3.1.2.2 Síntese dos nanocompósitos	35

3.2	Técnicas de Análise	36
3.2.1	Espectroscopia Mössbauer.....	36
3.2.2	Difração de Raios-X.....	42
3.2.3	Microscopia Eletrônica de Varredura	42
3.2.4	Microscopia Eletrônica de Transmissão.....	43
3.2.5	Medidas de Propriedades Magnéticas	43
4	Resultados e Discussões	45
4.1	Nanopartículas de α -Fe/a-Fe ₂ B preparadas por Redução Química.	45
4.1.1	Resultados das amostras úmidas	45
4.1.2	Resultados das amostras secas.	52
4.1.3	Análise das amostras FeG2, FeG3 e FeG4	58
4.1.4	Análise da amostra FeG5	65
4.1.4.1	Difratometria de Raios X	65
4.1.4.2	Microscopia Eletrônica de Transmissão	66
4.1.4.3	Espectroscopia Mössbauer	70
4.1.4.4	Medidas Magnéticas	74
4.2	Nanopartículas de Fe-P/CA preparadas por Precipitação Química	77
4.2.1	Caracterização Estrutural	77
4.2.2	Caracterização Magnética e Hiperfina	79
4.2.3	Análise da amostra Fe-P/CA	82
4.2.4	Resultados e análise da amostra Fe-P/CA-1273	85
4.2.4.1	Caracterização Estrutural	85
4.2.4.2	Espectroscopia Mössbauer	86
4.2.4.3	Medidas Magnéticas	91
	Conclusões	99

Apêndice A	103
Resultados Complementares	103
Apêndice B	113
Artigos enviados para publicação.....	113
Referências.....	144

Lista de Tabelas

Tabela 2.1: Nomenclatura para os óxidos de Fe:.....	15
Tabela 2.2: Propriedades Magnéticas reportadas para o composto Fe ₂ P:.....	19
Tabela 3.1: Reagentes utilizados na síntese por Redução Química	31
Tabela 4.1 – Parâmetros hiperfinos [deslocamento isomérico (δ), desdobramento quadrupolar (2ϵ ou Δ), campo magnético hiperfino (B_{hf}) e área relativa das fases] de cada componente que usamos nos ajustes dos espectros da Figura. 4.5	56
Tabela 4.2: Áreas relativas dos sub-espectros utilizados nos ajustes dos espectros Mössbauer da amostra FeG5 produzida por redução química, seca exposta ao ar e seca em vácuo.	71
Tabela 4.3: Parâmetros Hiperfinos (deslocamento isomérico – δ , desdobramento quadrupolar – 2ϵ , campo magnético hiperfino – B_{hf} e a área relativa) de cada componente utilizada nos ajustes dos espectros Mössbauer, obtidos em diferentes temperaturas, da amostra FeG5_s produzida redução química e seca a vácuo por 48h a 333 K.....	73
Tabela 4.4: Parâmetros Hiperfinos [deslocamento isomérico (δ), desdobramento quadrupolar (2ϵ) e a área relativa (AR%)] das componentes dos espectros, tomados à temperatura ambiente, utilizadas nos ajustes Mössbauer da Figura 4.23	81
Tabela 4.5: Parâmetros Hiperfinos [deslocamento isomérico (δ), desdobramento quadrupolar (2ϵ), campo magnético hiperfino (B_{hf}) e a área relativa (AR%)] obtidos dos ajustes dos espectros Figura 4.28 da amostra Fe-P/CA-1273.	90

Lista de Figuras

- Figura 2.1:** Imagem, obtida por Microscopia Eletrônica de Transmissão, de nanopartículas de Fe, *in situ*, revestidas com uma fina camada de paládio [68]. 8
- Figura 2.2:** Microscopia Eletrônica de Transmissão de *nanofolhas* de Fe/FeO produzidas pelo método de redução química [24]. 9
- Figura 2.3:** Espectros Mössbauer para NPMs de Fe/C tomados a: (a) 300 K, (b) 80 K, (c) 5 K e (d) 5 K, com campo magnético externo de 4 T aplicado paralelamente a direção de propagação da radiação- γ [27]. 10
- Figura 2.4:** Espectros Mössbauer, tomados em diferentes temperaturas, para NPMs (preparadas por evaporação térmica) de Fe com cascas dos tipos Fe₃O₄ e γ -Fe₂O₃ [30]. 11
- Figura 2.5:** Espectros Mössbauer, tomados nas temperaturas de 5 K e 150 K, sem a aplicação de campo magnético externo e com campo aplicado de 6 T [29]. 12
- Figura 2.6:** Difratograma de raios-X obtido para NPMs de Fe₂B/SiO₂ produzidas pelo método de redução química [80]. 13
- Figura 2.7:** (a) Difratograma de raios-X; (b) Espectro Mössbauer obtido a 300 K para o composto nanocristalino + amorfa da ligas Fe₆₇B₃₃ preparada por moagem [81]. 14
- Figura 2.8:** Representação da estrutura cristalina do hidróxido de ferro [Fe(OH)₂]. As esferas marrons representam os átomos de ferro e as vermelhas representam os oxigênios. 16
- Figura 2.9:** Representação da estrutura cristalina da maghemita (γ -Fe₂O₃). As esferas marrons representam os átomos de ferro e as vermelhas representam os de oxigênio. 17
- Figura 2.10:** Curvas M(H) obtidas em 5 K e 300 K para NPMs de maghemita com tamanho médio de 6 nm [90]. 17
- Figura 2.11:** (a) Representação da estrutura cristalina do composto Fe₂P. As esferas em cor laranja representam os átomos de Fe, enquanto que as azuis representam os átomos de P. (b) Representação do átomo de Fe no sítio um (tetraédrico). (c) Representação do átomo de Fe no sítio dois (piramidal). 18
- Figura 2.12:** (a) Curvas de magnetização obtidas a 4, 2 K com o campo aplicado ao longo das direções paralela e perpendicular ao eixo *c* do composto Fe₂P monocristalino. (b) À esquerda: Curva M (T). À direita: Inverso da susceptibilidade plotada em função da temperatura. (c) À esquerda: Curvas M(T) obtidas para vários

campos aplicados. À direita: Comportamento da temperatura crítica (T_C) obtidas para vários campos aplicados. (d) Dependência com a temperatura, do termo de expansão linear ao longo dos eixos a , b e c [44]. 20

Figura 2.13: (a) Curva de magnetização, e sua derivada primeira, em função da temperatura (ciclo térmico), para a composição $Fe_{1,998}P$. (b) Dependência da temperatura de transição magnética, com o campo magnético aplicado, durante o aquecimento (“cruzes”) e durante o resfriamento (círculos abertos) [45]. 21

Figura 2.14: Parâmetros de rede da fase não estequiométrica $Fe_{2-x}P$ em função da composição. (a) variação do eixo a e (b) variação do eixo c [92]. 22

Figura 2.15: (a) Temperatura de transição em função da composição para a fase $Fe_{2-x}P$. (b) Força coerciva (H_C) a 4,2 K, como função da composição [45]. 23

Figura 2.16: Medidas de susceptibilidade AC em função da temperatura para diferentes pressões aplicadas. A curva observada em (a) indica o resultado obtido à pressão atmosférica, $p = 0$ kbar, com posterior aumento da pressão externa aplicada até a curva (i) [102]. 24

Figura 2.17: Magnetização em função da temperatura com campos magnéticos aplicados entre 5 e 600 Oe [103]. 25

Figura 2.18: À esquerda: espectros Mössbauer simulados para o ferro no sítio-I, tetraédrico, para o estado PM (singleto - NOM) e o estado ordenado (sexteto - OM). À direita: espectros Mössbauer simulados para o ferro no sítio-II (piramidal) para o estado PM e (dubleto - NOM) e ordenado magneticamente (sexteto - OM). 26

Figura 2.19: Representações das estruturas cristalinas dos compostos: (a) fosfato de Fe ($FePO_4$); (b) pirofosfato de Fe ($Fe_2P_2O_7$) e (c) fosfeto de Fe (FeP). As esferas azuis representam os átomos de Fe, as esferas em cinza representam os átomos de P e as vermelhas os átomos de O. 28

Figura 2.20: Espectros Mössbauer obtidos à temperatura ambiente para o composto amorfo $FePO_4$. (a) amostra inicial, (b) aquecida até 375 K, (c) até 475 K, (d) até 575 K, (e) até 675 K, (f) até 775 K e (g) até 875 K [50]. 29

Figura 2.21: Difratoograma de raios-X do $FePO_4$ amorfo em fluxo de hidrogênio: (a) aquecida até 675 K, (b) até 775 K e (c) até 875 K [50]. 29

Figura 3.1: Caixa de Luvas utilizada para a síntese e obtenção das Nanopartículas de Fe/Fe_2B 32

Figura 3.2: Processo de secagem a vácuo das nanopartículas de Fe/Fe_2B produzidas por Redução Química. 33

- Figura 3.3:** Fruto de babaçu utilizado para a produção das matrizes carbonosas. (a) fruto inteiro, (b) Epicarpo, mesocarpo e endocarpo de babaçu, (c) Pó do endocarpo de babaçu utilizado para a produção do carvão ativado..... 34
- Figura 3.4:** Isótopos comumente utilizados para técnica de espectroscopia Mössbauer (listados em vermelho) [132]..... 37
- Figura 3.5:** Espectros Mössbauer simulados utilizando o programa *NORMOS*, para o átomo sonda ^{57}Fe . Da esquerda para direita apresentamos: (a) Núcleo sonda do absorvedor em um ambiente com gradiente de campo elétrico (V_{zz}) e campo magnético (H) não nulos; (b) com $V_{zz} = 0$ e $H \neq 0$; (c) $V_{zz} \neq 0$ e $H = 0$; (d) Núcleo sonda do absorvedor em um ambiente similar ao da fonte emissora, com densidade de carga eletrônica diferente daquela do núcleo emissor com V_{zz} e H nulos; (e) Núcleo sonda do absorvedor em ambiente similar ao da fonte emissora com mesma densidade de carga do núcleo sonda emissor com V_{zz} e H nulos..... 40
- Figura 3.6:** Orientação relativa entre o gradiente de campo elétrico (V_{zz}), o campo magnético e o feixe de raios- γ no referencial do átomo sonda de ^{57}Fe 41
- Figura 4.1:** Espectros *Mössbauer*, tomados em 15 K, das amostras *FeGn_u* preparadas por redução química, com $n = 0, 2, 3, 4, 5$ e 7 ml. Os pontos são dados experimentais, enquanto que as linhas laranjas resultam dos ajustes dos espectros. Ao lado direito encontram-se as respectivas curvas de distribuição de campos magnéticos hiperfinos, oriundas dos ajustes destes espectros. 47
- Figura 4.2:** Espectros *Mössbauer*, tomados em 300 K, das amostras *FeGn_u* preparadas por redução química, com $n = 0, 2, 3, 4$ e 5. Os pontos são dados experimentais..... 49
- Figura 4.3:** Espectros Mössbauer da amostra *FeG7_u* tomados para diferentes temperaturas. Os pontos são dados experimentais, enquanto que as linhas laranjas referem-se aos ajustes dos espectros. Ao lado direito, encontram-se as curvas de distribuição de B_{hf} , oriundas dos ajustes dos espectros *Mössbauer*..... 51
- Figura 4.4:** : Difrátogramas de raios-X (DRXs) das amostras secas *FeGn_s* $n=0, 1, 2, 3, 4$ e 5 (a-f). Adicionamos padrões de difrações simulados das fases $\alpha\text{-Fe}$, Fe_2B e $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ para efeito de comparação..... 53
- Figura 4.5:** Espectros Mössbauer das amostras *FeGn_s*, com $n = , 1, 2, 3, 4$ e 5 ml tomados em 300 K. Estas amostras foram secas em um vácuo de 10^{-3} torr por 48 h e em uma temperatura de 333 K. Os pontos são dados experimentais, enquanto que as linhas laranjas são resultado dos ajustes dos espectros. Ao lado direito encontram-se as respectivas curvas de distribuição de campos magnéticos hiperfinos, oriundas dos ajustes dos espectros Mössbauer..... 55

- Figura 4.6:** Fração relativa do Fe (%), em função da quantidade de glicerol ($C_3H_8O_3$), utilizada na síntese das amostras preparadas pelo método de redução química e secas a vácuo por 48 h a 333 K. 57
- Figura 4.7:** Espectros Mössbauer, tomados a 300 e 15 K, das amostras FeGn_s: n = (a) 2 ml, (b) 3 ml e (c) 4 ml de glicerol, secas a vácuo por 48 h a 333 K. Os pontos são dados experimentais, enquanto que as linhas laranjas são resultado dos ajustes dos espectros. Ao lado direito encontram-se as respectivas curvas de distribuição de campos magnéticos hiperfinos, oriundas dos ajustes dos espectros Mössbauer. 59
- Figura 4.8:** Espectros Mössbauer tomados a 300 K da amostra FeG4_s. Espectros medidos logo após o processo de síntese e 60 dias após. Os pontos são dados experimentais, enquanto que as linhas laranjas são resultado dos ajustes dos espectros. Ao lado direito, encontram-se as respectivas curvas de distribuição de campos magnéticos hiperfinos, oriundas dos ajustes dos espectros Mössbauer. 60
- Figura 4.9:** Ilustração da formação das partículas de α -Fe/a-Fe₂B, pelo processo de redução química, utilizando o glicerol durante o processo de síntese. 61
- Figura 4.10:** Imagem de MET da amostra FeG0_u formada pela reação direta entre os íons de Fe³⁺ e o NaBH₄. 62
- Figura 4.11:** Microscopia Eletrônica de Transmissão da amostra FeG4_s, obtidas nas escalas de 100 nm, 50 nm e 20 nm. 63
- Figura 4.12:** Ilustração da formação das nanofolhas de α -Fe/a-Fe₂B pelo processo de redução química, utilizando 4 ml de glicerol no processo de síntese. 63
- Figura 4.13:** Curvas de Magnetização, obtidas nas temperaturas de 10 e 300 K, em função do campo magnético aplicado, da amostra FeG4_s seca a vácuo por 48 h a 333 K. 64
- Figura 4.14:** Difratograma de raios X da amostra FeG5_s, ajustado com as fases: α -Fe e γ -Fe₂O₃. 66
- Figura 4.15:** Microscopia Eletrônica de Transmissão da amostra FeG5_u, obtidas nas escalas de 100 nm, 50 nm e 20 nm. 67
- Figura 4.16:** Microscopia Eletrônica de Transmissão da amostra FeG5_s, obtidas nas escalas de 20nm, 10nm e 5 nm. 68
- Figura 4.17:** Esquerda: Imagens de microscopia da amostra FeG5_s, onde indicamos, com uma flecha amarela, as regiões onde realizamos as medidas de EDS no modo Janela. Direita: Espectros de EDS tomados. 69

- Figura 4.18:** Espectros *Mössbauer*, tomados em 300 K, das amostras FeG5_s: a) secagem em ar atmosférico ambiente de ar por 48 h e b) secagem em vácuo por 48 h a 333 K. Os pontos são dados experimentais, enquanto que as linhas laranjas são resultado dos ajustes dos espectros. Ao lado direito encontram-se as respectivas curvas de distribuição de campos magnéticos hiperfinos, oriundas dos ajustes dos espectros *Mössbauer*..... 70
- Figura 4.19:** Espectros *Mössbauer*, tomados em diferentes temperaturas, da amostra FeG5_s produzida por redução química e seca a vácuo por 48 h. Os pontos são dados experimentais, enquanto que as linhas laranjas são resultado dos ajustes dos espectros. Ao lado direito encontram-se as respectivas curvas de distribuição de campos magnéticos hiperfinos, oriundas dos ajustes dos espectros *Mössbauer*. 72
- Figura 4.20:** Curvas M(H), tomadas a 10 K, da amostra FeG5_s preparada por redução química e seca a vácuo por 48h a 333 K, em regimes de zero-field-cooling (ZFC – linha preta) e field cooling (FC – linha vermelha). A figura inserida no lado superior esquerdo mostra o comportamento da curva na região de inversão do campo magnético aplicado..... 75
- Figura 4.21:** Curvas de Susceptibilidade AC, em fase (χ'), obtidas com (a) 0 T e (b) 0,05 T, em função da temperatura e da frequência, para a amostra FeG5_s seca a vácuo por 48 h a 333 K. 76
- Figura 4.22:** Difractogramas de raios-X (DRXs) obtidos para a amostra Fe-P/CA e para as amostras tratadas termicamente nas temperaturas indicadas. Os triângulos magentas representam os picos de difração da fase SiPO₇ e os triângulos vermelhos representam os picos associados à fase Fe₂P..... 78
- Figura 4.23:** Espectros *Mössbauer*, tomados à temperatura ambiente, das amostras Fe-P/CA (sem tratamento) e Fe-P/CA-x (com tratamento), onde x indica a temperatura, em K, dos tratamentos térmicos. Os pontos são dados experimentais, enquanto que as linhas são resultados dos ajustes dos espectros. As componentes A (azul claro), B (azul escuro) e C (vermelho), usamos para ajustar os espectros. ... 80
- Figura 4.24:** Curvas de TG e DTA, em ambiente de N₂, da amostra Fe-P/CA obtida por precipitação química. 83
- Figura 4.25:** Imagem de MEV e espectro EDS da amostra Fe-P/CA produzida por precipitação química. A linha vermelha delimita a área onde realizamos as medidas. 84
- Figura 4.26:** Espectro *Mössbauer*, obtido com 15 K, da amostra Fe-P/CA. Ao lado direito, apresentamos a curva de distribuição de B_{hf}. 84

- Figura 4.27:** Difratoograma de raios-X da amostra Fe-P/CA-1273, produzida pelo método de precipitação química e tratada termicamente a 1273 K. O ajuste foi realizado com as fases cristalinas: A fase Fe_2P e a fase FeP. 86
- Figura 4.28:** Espectros Mössbauer, tomados em diferentes temperaturas, da amostra Fe-P/CA-1273. Os pontos são dados experimentais, enquanto que as linhas laranjas são resultados dos ajustes dos espectros. 89
- Figura 4.29:** Curvas $M \times T$ ZFC, FC e FH (campos magnéticos de prova no intervalo de $\mu_0 H = 1 \times 10^{-3} T$ até $\mu_0 H = 1 T$) obtidas da amostra Fe-P/CA-1273. 92
- Figura 4.30:** Curvas de susceptibilidade magnética AC, em função da temperatura, obtidas com diferentes frequências e campos magnéticos dc aplicados. 93
- Figura 4.31:** Comportamento de $\chi'(T)$, associado ao pico mais intenso, como função da frequência e do campo DC aplicado. Na figura inserida, apresentamos o comportamento de T_{max} em função da frequência aplicada, sem aplicação de campo magnético DC. 94
- Figura 4.32:** (a) Curvas $M(H)$ obtidas em diferentes temperaturas; (b) Valores de magnetização máxima (M_{max}) e da magnetização remanente (M_{rem}) em função da temperatura obtidos para a amostra Fe-P/CA-1273. 96
- Figura 4.33:** Dependência do campo coercivo (H_C) com a temperatura. As inserções são curvas $M(H)$ obtidas nas temperaturas de 40, 100, 160 e 230 K. 98
- Figura A.1:** Espectros Mössbauer da amostra FeG0_s, preparada por redução química e seca a vácuo por 48h a 333 K, tomados a 300 K e 15 K. Os pontos são dados experimentais, enquanto que as linhas laranjas são resultado dos ajustes dos espectros. Ao lado direito encontra-se a respectiva curva de distribuição de campos magnéticos hiperfinos, oriundas dos ajustes dos espectros Mössbauer. 104
- Figura A.2:** Curvas de Magnetização, obtidas nas temperaturas de 10 K e 300 K, em função do campo magnético aplicado, da amostra FeG0_s seca a vácuo por 48h a 333 K. 105
- Figura A.3:** Espectros Mössbauer da amostra FeG1_s, preparada por redução química e seca a vácuo por 48h a 333 K, tomados a 300 K e 15 K. Os pontos são dados experimentais, enquanto que as linhas laranjas são resultado dos ajustes dos espectros. Ao lado direito encontram-se as respectivas curvas de distribuição de campos magnéticos hiperfinos, oriundas dos ajustes dos espectros Mössbauer. .. 106
- Figura A.4:** Espectros Mössbauer da amostra FeG5_u, tomados a 15 K. (a) amostra produzida inicialmente e (b) amostra reproduzida. Os pontos são dados experimentais, enquanto que as linhas laranjas são resultado dos ajustes dos

espectros. Ao lado direito encontram-se as respectivas curvas de distribuição de campos magnéticos hiperfinos, oriundas dos ajustes dos espectros *Mössbauer*. .. 107

Figura A.5: Espectros *Mössbauer* da amostra FeG7_u, tomados a 15 K. (a) amostra produzida inicialmente e (b) amostra reproduzida. Os pontos são dados experimentais, enquanto que as linhas laranjas são resultado dos ajustes dos espectros. Ao lado direito encontram-se as respectivas curvas de distribuição de campos magnéticos hiperfinos, oriundas dos ajustes dos espectros *Mössbauer*. .. 108

Figura A.6: Espectros *Mössbauer* da amostra FeG5_s, tomados a 300 K. (a) espectro obtido imediatamente após a síntese, e (b) espectro obtido 12 meses após a síntese. Os pontos são dados experimentais, enquanto que as linhas laranjas são resultado dos ajustes dos espectros. Ao lado direito encontram-se as respectivas curvas de distribuição de campos magnéticos hiperfinos, oriundas dos ajustes dos espectros *Mössbauer*. 109

Figura A.7: Curvas termogravimétricas para (a) glicerol, e (b) amostra FeG4_s. . 111

Figura A.8: Curvas de DSC para (a) glicerol e, (b) amostra FeG4_s. 111

Figura A.9: Curvas de DTG para a amostra FeG4_s. 112

Capítulo 1

1 Introdução

Nas últimas quatro décadas, o interesse da comunidade científica na investigação de sistemas em escala nanométrica (pelo menos um tamanho da ordem de 10^{-9} m) vem aumentando exponencialmente, devido tanto à aplicabilidade destes materiais em diversas áreas da indústria atual quanto às suas propriedades físicas e químicas não usuais (não encontradas em seus respectivos materiais volumétricos).

Novos termos com o prefixo “nano” vêm sendo introduzidos no vocabulário científico: nanopartículas, nanocompósitos, nanoestruturas, nanomateriais, nanotecnologia, nanocatálise, entre outros. Particularmente, tem sido grande o interesse científico no estudo e aplicações de nanopartículas magnéticas (NPMs) em diferentes áreas, tais como: catálise [1,2], biotecnologia/biomedicina [3–5], armazenamento de dados [6] e restauração ambiental [7,8]. Embora diferentes métodos de preparação tenham sido desenvolvidos para a síntese de NPMs, a aplicação bem sucedida das mesmas, nas áreas listadas acima, é altamente dependente das suas estabilidades sob uma série de condições a que são (serão) submetidas.

No que tange a instabilidade das NPMs enfatizamos, em primeiro lugar, o fato da formação de aglomerados e redução da energia associada às suas áreas superficiais [9]. Adicionalmente, as NPMs apresentam alta reatividade química e são facilmente oxidadas na presença de atmosfera rica em O_2 [10]. Portanto, o desenvolvimento de estratégias de estabilização de NPMs, durante e/ou após a síntese, é crucial para aplicabilidade destes materiais nas mais variadas aplicações tecnológicas. Uma das estratégias inclui o revestimento das nanopartículas ou com espécies orgânicas, incluindo agentes tenso-ativos (polímeros) [11,12] ou com uma camada de material inorgânico, tal como sílica ou até mesmo inserindo as NPMs em um material poroso tipo carvão ativado ou zeolitas [13–15]. Finalmente, também queremos mencionar a questão da instabilidade magnética, ou seja, a questão estática ou não da magnetização (efeito de superparamagnetismo-SPM), que

depende fortemente do tamanho das partículas. A instabilidade magnética, por exemplo, pode inviabilizar a aplicação em sistemas de gravação magnética [16].

Além das estabilidades mencionadas, devemos ressaltar que as suas propriedades magnéticas são determinadas por vários fatores, tais como: composição química, tamanho, forma, interação com sua vizinhança entre outros fatores intrínsecos ao sistema. Manipulando os principais fatores de controle acima, modificaremos as características do material sintetizado e abriremos portas para novas aplicações tecnológicas. No entanto, devido à quantidade de variáveis correlacionadas envolvidas durante o processo de síntese, nem sempre controlamos o processo como um todo, no sentido de obtermos um resultado final específico, mas podemos conseguir fazer com que o produto tenha suas propriedades reprodutíveis, o que viabiliza sua aplicação tecnológica. Então cabe dizer que NPMs podem ser obtidas por processos físicos e químicos [10] e neste trabalho, optamos pelos processos químicos para a produção de NPMs a base de Fe-P e Fe-B. A seguir, traremos alguns dos principais resultados reportados na literatura de NPMs a base de Fe utilizando duas rotas (A e B) químicas distintas (redução e precipitação) e que utilizamos neste trabalho.

Rota-A (Nanopartículas obtidas por redução química): Tem sido reportado na literatura [17-22] a obtenção de NPMs metálicas, por meio de síntese química, a partir de sais metálicos e com a utilização de agentes redutores. Utilizando o NaBH_4 como agente redutor, em solução aquosa, é possível produzir NPMs de Fe a partir de sais de Fe^{3+} [17–19]. Além disso, devido às suas excelentes propriedades magnéticas, catalíticas, elétricas e mecânicas, NPMs de Fe e Fe-B vêm sendo estudadas visando diferentes aplicações tecnológicas [20–22]. Entretanto, a principal dificuldade associada à aplicação destas nanopartículas resulta da sua susceptibilidade à oxidação. Assim, estudos que buscam desenvolver estratégias eficientes, visando melhorar a estabilidade química de NPMs metálicas, ainda são necessários. Um dos métodos mais usados para estabilidade química (redução da oxidação como um todo das NPMs) é o de encapsular as superfícies das partículas [11-15]. No entanto, a preparação de NPMs de Fe “estáveis”, ou seja, passivadas por uma camada externa tem sido pouco relatada. Alagiri e colaboradores sintetizaram NPMs de Fe pelo método solvotérmico, utilizando N-metilanaína como agente

passivador [23]. Yathindranath e colaboradores prepararam nanofolhas de Fe/Fe-O, pelo método de hidrólise-redução a partir de uma solução de FeCl₃ em água, utilizando o composto anfifílico TX-100 como agente passivador [24]. Contudo, estes métodos apresentam algumas desvantagens, tais como: (i) alta temperatura de reação e (ii) o uso de surfactantes, que podem ser danosos ao meio ambiente. Por conseguinte, o desenvolvimento de métodos visando à síntese de NPMs à base de Fe, através de processos mais simples e rápidos à temperatura ambiente e na ausência de surfactantes, é de grande interesse para a área de desenvolvimento de Novos Materiais. Além disso, há divergências quanto às propriedades magnéticas de NPMs à base de Fe, pois alguns trabalhos reportam o comportamento SPM para o Fe nanoparticulado [25–28], enquanto que outros estudos não observaram este efeito [29,30].

Desta forma, considerando as questões estabilidade química das NPMs e metálicas e as controvérsias reportadas na literatura quando aos resultados das propriedades magnéticas dos Fe nanoparticulados, propusemos, neste trabalho, produzir e caracterizar um sistema tipo *core/shell* (caroço/casca), ou seja, NPMs a base de Fe metálico [estrutura cúbica de corpo centrado (α -Fe)] encapsuladas por superfícies amorfas de Fe₂B (a-Fe₂B) – às quais iremos nos referir deste ponto em diante por α -Fe/a-Fe₂B. Para este fim, utilizamos o método de redução química tendo como agente passivador o glicerol e sem a presença de surfactantes (nocivos ao ambiente e que comumente utilizados nas sínteses citadas acima).

Rota-B (Nanopartículas obtidas por precipitação química): Produziremos, nesta outra parte da Tese, NPMs de Fe₂P dispersas em matrizes de carvão ativado (chamaremos de nanocompósito), através do método de precipitação química. A motivação para a produção destes nanocompósitos surgiu devido ao seu grande potencial para aplicações tecnológicas [31–34] e pela escassez de dados na literatura de NPMs a base de Fe-P (sistema quimicamente instável e complexo magneticamente). De fato, enquanto, na literatura, há uma grande variedade de métodos de preparação de NPMs de Ni₂P [5,35–38], não há grandes discussões sobre métodos de preparação e características de NPMs do tipo Fe₂P. Recentemente, há uma publicação científica [32] que menciona o potencial catalítico do composto Fe₂P, pois ele pode favorecer reações de redução de NO com a

decomposição de NH_3 [39,40]. Estas observações têm motivado a busca por métodos alternativos para obtenção de NPMs do sistema Fe-P e em particular contendo o composto Fe_2P . Desta busca de produção deste sistema, destacamos: (i) a rota carbotérmica para a síntese de nanopartículas de Fe_2P em matriz de nanotubos de carbono [32], (ii) a reação do $\text{Fe}(\text{CO})_5$ com alquil-fosfina [41] e (iii) a reação de estado sólido entre $\text{FePO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ e KBH_4 [42].

Em se tratando da importância do sistema Fe-P, ressaltamos que os compostos quase estequiométricos Fe_{2-x}P possuem estruturas tipo hexagonais com parâmetros de rede $a = 5,852 \text{ \AA}$ e $c = 3,453 \text{ \AA}$, similares ao composto estequiométrico (Fe_2P). Consequentemente, pela técnica de cristalografia é difícil distinguir se produzimos o composto Fe_2P puro ou se temos os compostos não estequiométricos (Fe_{2-x}P) [43]. Na estrutura hexagonal, os átomos de Fe ocupam dois sítios não equivalentes; nomeados de Fe-I e Fe-II [43]. Os átomos de Fe-I estão localizados no centro de um tetraedro distorcido rodeado por quatro (4) átomos de P, enquanto os átomos de Fe-II ocupam um sítio tipo piramidal formado por cinco (5) átomos de P [43]. Então, do ponto de vista da espectroscopia Mössbauer do ^{57}Fe , os compostos estequiométrico (Fe_2P) e não estequiométrico (Fe_{2-x}P) também são relativamente semelhantes, principalmente em se tratando de NPMs (espectros com linhas de absorção ressonantes alargadas). Felizmente, do ponto de vista magnético, os compostos não estequiométricos Fe_{2-x}P são bastante sensíveis ao teor de Fe [44,45]: a temperatura de Curie (T_C = transição paramagnética-ferromagnética) do composto Fe_2P é relativamente mais altas (215 a 235 K [44, 46, 47]) do que dos compostos Fe_{2-x}P ($T_C \sim 150 \text{ K}$) e os compostos Fe_{2-x}P apresentam transição de fase metamagnética (T_M) para $0,03 < x < 0,06$ [45]. Desta forma, podemos usar estes parâmetros para caracterizar NPMs de Fe-P dispersas em matrizes porosas, que é um dos objetivos deste trabalho.

Neste trabalho, produzimos também nanocompósitos NPMs de Fe_2P dispersas em uma matriz de carvão ativado (CA). O CA foi produzido no Laboratório de Materiais Carbonosos do Departamento de Física da Ufes pelo método de ativação química a partir do endocarpo do babaçu, que é um produto proveniente da produção do óleo de babaçu e apresenta um elevado teor de lignina; fato que conduz à produção de carvões ativados com elevado teor de porosidade (alta área superficial interna)

[48,49]. Para a produção do nanocompósito, o carvão ativado, rico em fósforo (proveniente do seu processo de produção), é impregnado com uma solução aquosa contendo íons de Fe^{3+} , o que leva à produção de óxidos de Fe nanoestruturados incorporados na estrutura do carvão ativado poroso [50]. Utilizamos tratamentos térmicos adequados, realizados sob uma atmosfera controlada (rica em N_2), para a produção do nanocompósito. Utilizamos a Espectroscopia Mössbauer do ^{57}Fe , em diferentes temperaturas, para determinarmos os parâmetros hiperfinos e, conseqüentemente, obtermos informações sobre os tipos e quantidades de fases de Fe presentes nos nanomateriais produzidos. Além disso, uma vez que as propriedades magnéticas das NPMs são sensíveis ao teor de Fe, realizamos medições sistemáticas de magnetização e de susceptibilidade magnética, para vários campos aplicados, em um amplo intervalo de temperatura, a fim de caracterizarmos a composição dos materiais e suas propriedades magnéticas.

Em geral, neste trabalho de doutorado, preparamos (por meio de processos químicos ainda não usados para estes fins) e caracterizamos, estrutural e magneticamente, NPMs a base de Fe. O principal objetivo foi desenvolver uma metodologia simples para preparação das NPMs que fossem estáveis ao ambiente, já que os trabalhos da literatura reportam, na sua maioria, que as NPMs estão em meios aquosos [17-22]; fato que limita a aplicação tecnológica do produto. Então, desenvolvemos rotas simples para a preparação de NPMs de $\text{Fe}/\text{Fe}_2\text{B}$ e Fe_2P e mostramos que os sistemas são estáveis ao ambiente externo, sem estar no meio aquoso. Nos demais capítulos desta Tese, apresentaremos: (i) uma breve revisão sobre os métodos de preparação e propriedades estruturais e magnéticas de nanopartículas à base de Fe (Capítulo 2); (ii) os procedimentos experimentais utilizados para preparação e caracterização das amostras obtidas (Capítulo 3.); (iii) os resultados experimentais provenientes dos processos de redução e precipitação químicos (Capítulo 4) e (iv) nossas principais conclusões (Capítulo 5). Ainda apresentaremos dois apêndices: Apêndice A, onde disponibilizaremos os resultados complementares que tivemos durante o nosso estudo para que o mesmo fique registrado para novos trabalhos na Ufes e fora dela e o Apêndice B, onde apresentamos os dois artigos submetidos para publicação referentes a este trabalho.

Capítulo 2

2 Aspectos gerais de nanopartículas de Fe-B e Fe-P.

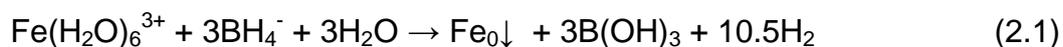
Como externado na Introdução desta Tese, nas últimas quatro décadas, NPMs vêm sendo produzidas por diferentes tipos de sínteses e com uma grande variedade de composições e fases (cristalinas ou amorfas); dentre as quais citamos as NPMs a base de Fe, ou seja, óxidos de ferro (Fe_3O_4 , $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) [51–54] e mais recentemente os fosfatos de ferro (FeP e Fe_2P) [42,55]. Vários trabalhos têm descrito sínteses eficientes no controle: (i) dos tamanhos de partículas, (ii) da dispersão nos tamanhos, (iii) da morfologia, (iv) das características magnéticas, etc.. Dentre estes métodos citamos: a decomposição térmica [56,57], a micro-emulsão [58,59], a síntese hidrotérmica [60,61], a nanodispersão [62] e o método sol-gel [63,64]. Precipitação e redução químicos são citados como métodos de produção de NPMs de alta qualidade e boa reprodutibilidade dos materiais.

A seguir, apresentaremos os métodos de preparação de NPMs, utilizados neste trabalho, e faremos uma breve revisão bibliográfica sobre as propriedades estruturais e magnéticas das fases obtidas em nossas NPMs.

2.1 Método de Redução

Nanopartículas metálicas magnéticas (NPMs) podem ser obtidas a partir de sais metálicos, juntamente com agentes redutores fortes (NaBH_4 entre outros hidretos). Neste processo, um sal de ferro, como o cloreto férrico (FeCl_3), é reduzido em solução aquosa para formar nanopartículas de Fe, onde o hidrato de hidrazina ($\text{N}_2\text{H}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$) e boro-hidreto de sódio (NaBH_4) são os agentes redutores mais utilizados [65–67]. Zhang e colaboradores produziram NPMs de Fe com tamanho

médio de $\langle 100 \text{ nm} \rangle$, adicionando NaBH_4 em uma solução aquosa de $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, à temperatura ambiente, onde o íon Fe^{3+} foi reduzido de acordo com a equação [68]:



Processos similares, utilizando o NaBH_4 em meios aquosos para obtenção de NPMs metálicas foram utilizados com outros metais de transição (Fe, Co, Ni) [16,69,70].

2.2 Método de Precipitação

Trata-se de um método simples de sintetizar óxidos de ferro em meio aquoso, a partir de soluções de sais de Fe^{2+} e Fe^{3+} , através da adição de uma base. O tamanho, a forma e a composição das NPMs obtidas dependerão principalmente: dos sais utilizados (cloretos, sulfatos ou nitratos), da proporção de $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$, da temperatura da reação e do pH [16]. Este método também pode ser utilizado para incorporação de NPMs em matrizes de carvão ativado [71].

2.3 Nanopartículas de Fe

Embora tenha havido um desenvolvimento significativo na síntese de NPMs, a estabilidade é um fator crucial para aplicação, especialmente para metais puros, tal como o Fe que, por sua vez, é altamente susceptível a presença de oxigênio do meio onde se encontra as suas NPMs. Assim, a principal dificuldade para a aplicabilidade de materiais metálicos (aplicação que necessita deste estado) resulta da sua instabilidade quando submetido ao ar atmosférico; tal fato se torna ainda mais crítico para o caso de nanopartículas desses metais, devido à elevada fração de átomos superficiais relativamente à região volumétrica. Por conseguinte, é necessário desenvolver estratégias eficientes visando alcançar a estabilidade química, quando se deseja o estado metálico das NPMs. Um dos métodos mais

utilizados para este fim consiste no encapsulamento destes metais por uma camada externa estável – tal como um “filme” protetor [72].

2.3.1 Nanopartículas de Fe preparadas pelo método de Redução

Desde o início da década de 90, nanopartículas de Fe tem sido preparadas pelo método de redução química e investigadas *in situ*, ou seja, em água, álcool e/ou acetona. Estas NPMs de Fe têm sido utilizadas em aplicações de grande importância para nossa Sociedade perpassando por aplicações na área de medicina até para recuperação ambiental [73–75]. Como exemplo de NPMs de Fe reportadas na literatura, apresentamos imagens obtidas por Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET) de nanopartículas de Fe revestidas com uma fina camada de paládio obtidas por processo de redução química [68]. Estas NPMs apresentam tamanho médio da ordem de $\langle 100 \text{ nm} \rangle$ (**Figura 2.1**).

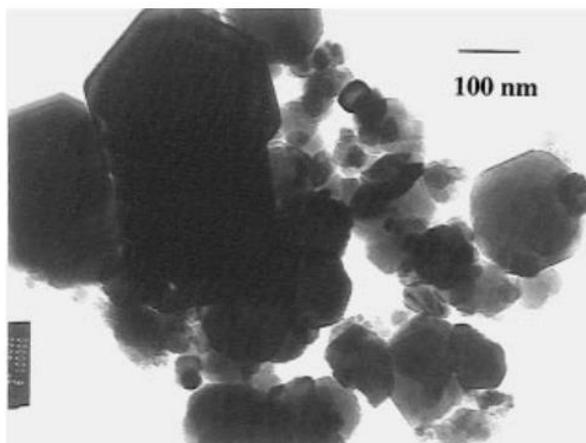


Figura 2.1: Imagem, obtida por Microscopia Eletrônica de Transmissão, de nanopartículas de Fe, *in situ*, revestidas com uma fina camada de paládio [68].

Cabe ainda mencionarmos que NPMs de Fe encapsuladas por uma superfície de óxido de Fe (Fe/FeO) que são produzidas pelo método de redução química em meio

aquoso (a partir da mistura de $\text{FeCl}_3\text{-H}_2\text{O}/\text{TX-100}$, com posterior adição de NaBH_4) exibem o formato tipo “*nanofolha*”, conforme imagens que apresentamos na **Figura 2.2** retirada da literatura [24].

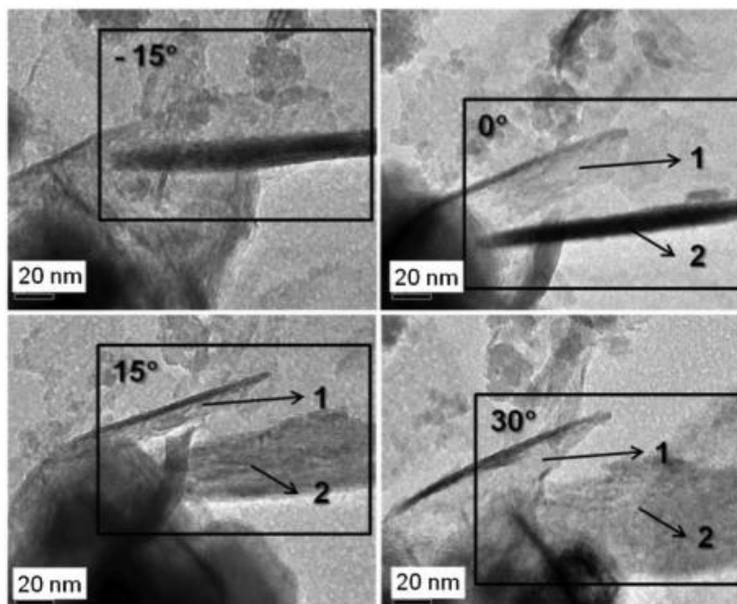


Figura 2.2: Microscopia Eletrônica de Transmissão de *nanofolhas* de Fe/FeO produzidas pelo método de redução química [24].

Nesta síntese, o composto anfifílico (que possui em sua estrutura química uma parte polar e hidrofílica e uma parte apolar e hidrofóbica) TX-100 foi utilizado a fim de viabilizar uma proteção, e consequente estabilidade, para a fase de Fe. Esta fase de Fe manteve-se estável em meio aquoso por vários meses [76,77].

2.3.2 Nanopartículas de Fe preparadas por outras técnicas

Nanopartículas de Fe/FeO, bem como vários métodos de preparação e de investigação de suas propriedades estruturais e magnéticas vêm sendo estudadas [25–27,29,30,78]. Estudos das propriedades magnéticas, através de Espectroscopia

Mössbauer, de nanopartículas de Fe/C, preparadas por impregnação em suporte de carbono, mostram um comportamento superparamagnético (SPM) entre 80 e 300 K, **Figura 2.3 (a e b)**, e ferromagnético (sexteto) à temperatura de 5 K, **Figura 2.3 (c)** [27]. O comportamento SPM para NPMs de Fe também foi observado em outros trabalhos reportados na literatura [25,26,28].

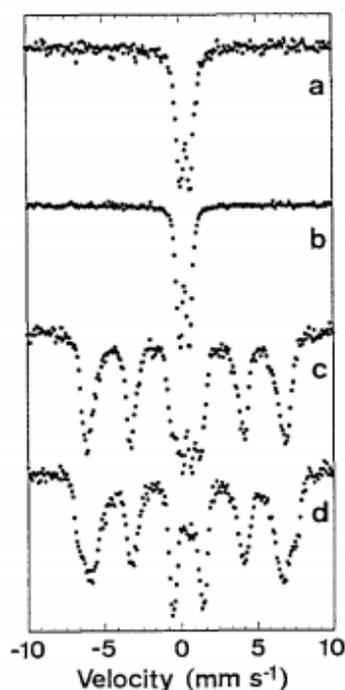


Figura 2.3: Espectros Mössbauer para NPMs de Fe/C tomados a: (a) 300 K, (b) 80 K, (c) 5 K e (d) 5 K, com campo magnético externo de 4 T aplicado paralelamente a direção de propagação da radiação- γ [27].

Por outro lado, Xiong e colaboradores não observaram o efeito SPM em NPMs de Fe/FeO preparadas por evaporação térmica (processo físico), quando realizaram medidas de Espectroscopia Mössbauer em um amplo intervalo de temperatura (dados apresentados na **Figura 2.4**) [30]. Comportamento similar foi observado em NPMs de Fe/FeO (tipo *core-shell*) produzidas pela técnica de *Sputtering*, sugerindo uma forte interação magnética entre o núcleo (Fe) e a casca (Fe_3O_4 e $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) [29].

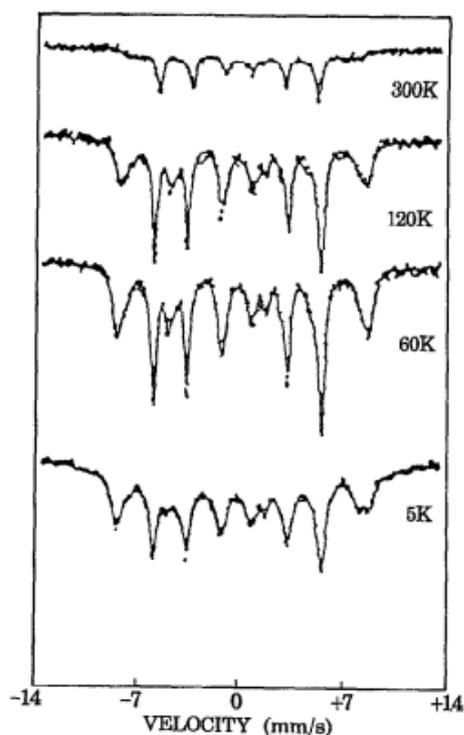


Figura 2.4: Espectros Mössbauer, tomados em diferentes temperaturas, para NPMs (preparadas por evaporação térmica) de Fe com cascas dos tipos Fe_3O_4 e $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ [30].

Propriedades magnéticas de NPMs a base de Fe no sistema Fe/FeO foram também reportadas na literatura com resultados de medidas de espectroscopia *Mössbauer* em diferentes temperaturas e com a aplicação de campos magnéticos externos (**Figura 2.5**) [29]. Notamos facilmente a saturação magnética (ausência das linhas de absorção ressonante 2 e 5 no espectro Mössbauer com campo aplicado) do núcleo das NPMs de Fe para um campo de 6 T, enquanto que a parte relativa ao óxido de Fe tem uma anisotropia maior (presença destas linhas nos espectros com campo aplicado).

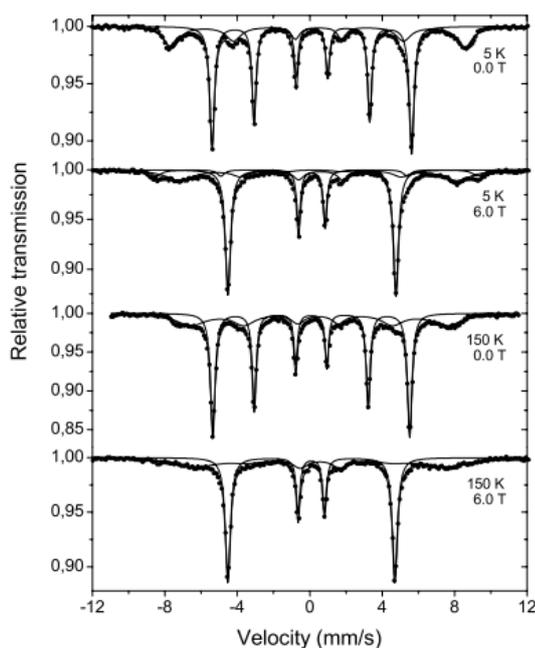
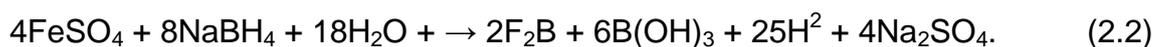


Figura 2.5: Espectros Mössbauer, tomados nas temperaturas de 5 K e 150 K, sem a aplicação de campo magnético externo e com campo aplicado de 6 T [29].

2.4 Fe₂B

Nanopartículas de Fe₂B foram obtidas por Mustapi e colaboradores, através do método de redução química em solução aquosa, a partir de sais metálicos de FeSO₄, utilizando o NaBH₄ como agente redutor [79,80]. A formação destas NPMs é baseada na redução de íons metálicos por boro-hidreto de sódio, descrita de acordo com a equação [80]:



O difratograma de raios X obtido das NPMs de Fe₂B, encapsuladas por uma camada de SiO₂ (Fe₂B/SiO₂), é mostrado na **Figura 2.6** [80].

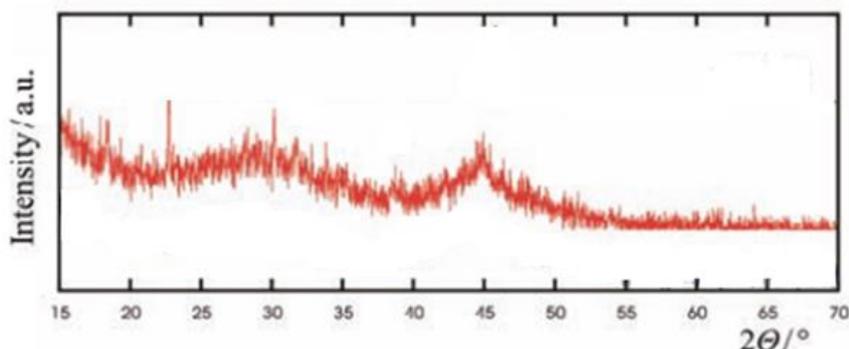


Figura 2.6: Difratoograma de raios-X obtido para NPMs de $\text{Fe}_2\text{B}/\text{SiO}_2$ produzidas pelo método de redução química [80].

Passamani e colaboradores estudaram as propriedades do nanocompósito (fases nanocristalina do Fe e Fe_2B + matriz amorfa Fe_2B da região de contorno de grãos) $\text{Fe}_{67}\text{B}_{33}$ preparado por moagem [81]. O difratograma de raios-X possui picos de Bragg nas posições angulares referentes às fases $\alpha\text{-Fe}$ e Fe_2B , **Figura 2.7 (a)**. O alargamento dos picos indica que estas fases apresentam ordem cristalina de curto alcance, enquanto que assimetria da linha de base em torno dos picos principais das fases $\alpha\text{-Fe}$ e Fe_2B se deve a fase amorfa Fe_2B do contorno de grão. Na **Figura 2.7 (b)** apresentamos o espectro Mössbauer, tomado à temperatura de 300 K, para esta amostra, retirado também da Ref. [81]. Este espectro é ajustado com dois sextetos, cujos parâmetros hiperfinos similares aos das fases $\alpha\text{-Fe}$ ($I_S = -0,01$ mm/s e $B_{\text{hf}} = 33$ T) e Fe_2B ($I_S = 0,17$ mm/s e $B_{\text{hf}} = 23,5$ T), além de uma distribuição de campos magnéticos hiperfinos com parâmetros hiperfinos similares aos da fase Fe_2B . Os sextetos são devidos aos nanocristais de $\alpha\text{-Fe}$ e Fe_2B , respectivamente enquanto que a distribuição de campo é devido à fase amorfa Fe_2B , ou seja, os resultados indicam que uma boa fração dos átomos de Fe encontra-se em uma região com alta desordem química e topológica, segundo os autores [81]. Os dados da fase amorfa Fe_2B serão fundamentais para que possamos identificar as fases contidas nas NPMs produzidas neste trabalho.

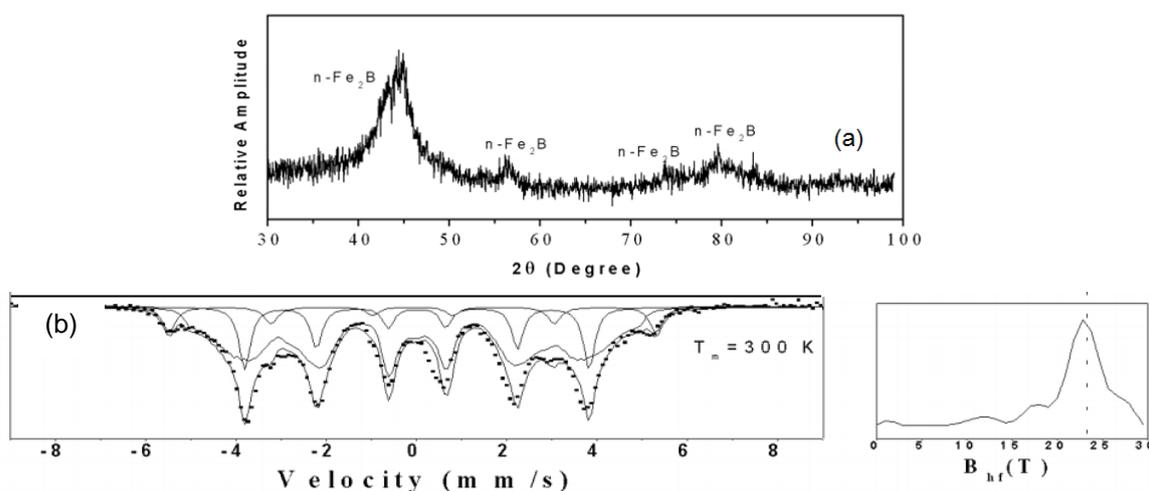


Figura 2.7: (a) Difratoograma de raios-X; (b) Espectro Mössbauer obtido a 300 K para o composto nanocristalino + amorfa da ligas $\text{Fe}_{67}\text{B}_{33}$ preparada por moagem [81].

Propriedades estruturais e magnéticas de ligas amorfas de compostos de Fe-B, preparadas por diferentes métodos, estão amplamente reportadas na literatura [82–85], portanto estas informações poderão nos ajudar a caracterizar os materiais produzidos neste trabalho.

2.5 Óxidos de Fe

Considerando que buscaremos produzir NPMs metálicas de Fe e que estas são altamente susceptíveis a presença de oxigênio, apresentaremos a seguir algumas das principais propriedades dos óxidos de Fe que podem ser formados ou com O e/ou com OH, ou seja, contendo uma das fórmulas químicas apresentadas na **Tabela 2.1**.

Tabela 2.1: Nomenclatura para os óxidos de Fe:

Óxidos de Ferro	Óxidos Hidróxidos
α - Fe ₂ O ₃ - Hematita	Fe(OH) ₂ - Hidróxido de Ferro
Fe ₃ O ₄ - Magnetita	α - FeOOH - Goetita
γ - Fe ₂ O ₃ - Maghemita	γ - FeOOH - Lepidocrocita
FeO - Wustita	β - FeOOH - Akaganeita
-	δ - FeOOH - Feroxita
-	Fe(OH) ₃ - Bernalita

A grande maioria dos óxidos de Fe apresenta valência três (Fe³⁺). Apenas três compostos (FeO, Fe(OH)₂ e Fe₃O₄) apresentam valência dois (Fe²⁺). O estudo bastante amplo das propriedades dos óxidos de ferro pode ser encontrado na Ref. [86]. A seguir descreveremos algumas propriedades estruturais, magnéticas e hiperfinas de óxidos de Fe, pois poderão auxiliar as discussões dos resultados a serem apresentados no Capítulo IV desta Tese de Doutorado.

2.5.1 Hidróxido de Ferro – Fe(OH)₂

O Fe(OH)₂ possui estrutura cristalina do tipo hexagonal, **Figura 2.8**, e é antiferromagnético com temperatura de Néel (T_N) em 44 K. À temperatura de 300 K, o espectro Mössbauer do Fe(OH)₂ tem os seguintes parâmetros hiperfinos: deslocamento isomérico (I_S) igual a 1,21 mm/s e desdobramento quadrupolar (Q_S) de 2,92 mm/s [87].

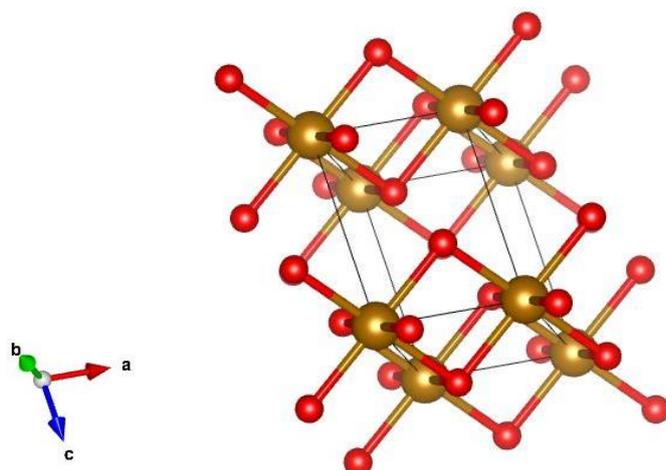


Figura 2.8: Representação da estrutura cristalina do hidróxido de ferro $[\text{Fe}(\text{OH})_2]$. As esferas marrons representam os átomos de ferro e as vermelhas representam os oxigênios.

2.5.2 Maghemita – $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$

A maghemita tem ordem ferrimagnética, com temperatura de transição acima da temperatura ambiente e estrutura cristalina tipo spinel de ordem inversa, ou seja, contendo somente íons de Fe^{3+} ocupando sítios A (tetraédricos) e B (octaédricos), com vacâncias no sítio B, **Figura 2.9** [78,88]. Para amostras volumétricas, o espectro Mössbauer tomado a 300 K é constituído por dois sextetos relacionados às contribuições dos íons de Fe^{3+} nos sítios A e B, com valores de campo magnético hiperfino (B_{hf}) próximos de 49,0 T e 50,2 T, respectivamente [89].

Propriedades SPM são também reportadas no caso de NPMs de maghemita com tamanho médio de 6 nm [90]. Entretanto, curvas de magnetização em função do campo magnético aplicado $[M(H)]$ tomados à temperatura de 5 K sugerem altos campos coercivos ($H_c = 2,3$ kOe) para estas partículas **Figura 2.10**, indicando que estas NPMs têm um comportamento de materiais magneto-duros.

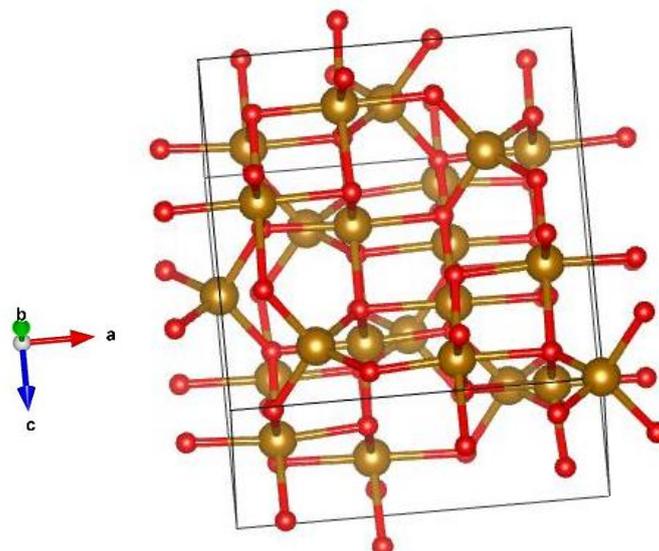


Figura 2.9: Representação da estrutura cristalina da maghemita ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$). As esferas marrons representam os átomos de ferro e as vermelhas representam os de oxigênio.

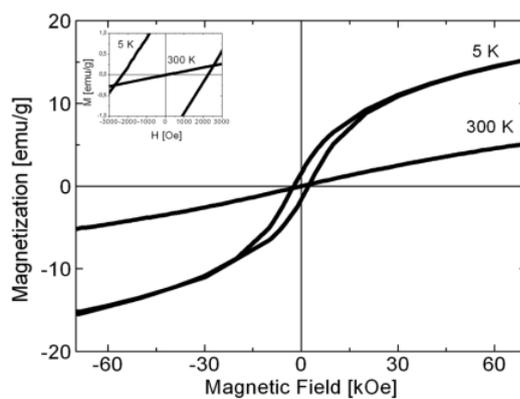


Figura 2.10: Curvas $M(H)$ obtidas em 5 K e 300 K para NPMs de maghemita com tamanho médio de 6 nm [90].

2.6 Propriedades Estruturais e Magnéticas do composto Fe_2P

O composto Fe_2P possui estrutura cristalina do tipo hexagonal pertencente ao grupo espacial e com parâmetros de rede $a = 5,852 \text{ \AA}$ e $c = 3,453 \text{ \AA}$, ($P\bar{6}2m$) [43]. Os átomos de Fe ocupam dois (2) sítios não equivalentes, denominados por Fe_I e Fe_{II} . Cada átomo do tipo Fe_I está localizado no centro de um tetraedro distorcido, com 4 átomos de P ocupando os vértices do tetraedro. Cada átomo do tipo Fe_{II} ocupa um sítio piramidal, sendo ligado a 5 átomos de P, conforme representamos na **Figura 2.11**. Conforme reportado na literatura [44,46,47,91–93], há fortes discordâncias em relação às propriedades magnéticas da fase Fe_2P , principalmente devido a fato de que esta fase é altamente dependente de pequenas variações na composição de Fe, pressão química, etc. Entre as propriedades, a magnética é uma das que mais destoa nos resultados reportados, basta verificar ou a temperatura crítica de ordenamento magnético e/ou os parâmetros hiperfinos/momento magnético da fase Fe_2P reportados na literatura e na **Tabela 2.2**. Essas discordâncias sugerem que diferenças mínimas, ou relacionadas à impureza e/ou à estequiometria de Fe, desempenham papéis significativos sobre as propriedades magnéticas deste composto.

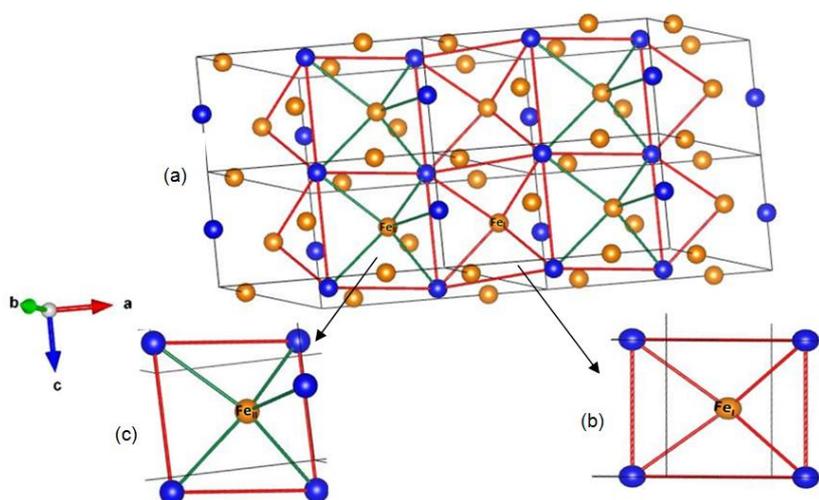


Figura 2.11: (a) Representação da estrutura cristalina do composto Fe_2P . As esferas em cor laranja representam os átomos de Fe, enquanto que as azuis representam os átomos de P. (b) Representação do átomo de Fe no sítio um (tetraédrico). (c) Representação do átomo de Fe no sítio dois (piramidal).

Tabela 2.2: Propriedades Magnéticas reportadas para o composto Fe₂P:

T _C	B _{hf}		Momento Magnético
	Fe _I	Fe _{II}	
306 K [43]	11,7 T	17,5 T [94]	2,65 μ _B [95]
266 K [95]	11 T	14 T [96]	2,70 μ _B [97]
215 K [98]	10,9 T	17,2 T [99]	2,92 μ _B [45]

Fujii e colaboradores estudaram as propriedades magnéticas do composto Fe₂P cristalino e mostraram, através de curvas de magnetização ao longo das direções paralela e perpendicular ao eixo-*c* tomadas à temperatura de 4,2 K, que o eixo-*c* é o de fácil magnetização em uma amostra monocristalina de Fe₂P **Figura 2.12 (a)** [44]. Na **Figura 2.12 (b)**, a curva $M \times T$ sugere um T_C (temperatura crítica) abaixo de 200 K e um ordenamento ferromagnético (θ_P – Temperatura paramagnética de Curie > 400 K). Medidas de $M \times T$, para vários campos magnéticos aplicados, mostram magnetizações constantes para um dado campo abaixo de T_C e com decaimento abrupto da magnetização para valores de temperatura próximos ao de T_C de um dado campo. Como dito, o valor de T_C, determinado pela extrapolação da curva $M \times T$ **Figura 2.12 (c)**, varia linearmente o aumento do campo aplicado. Na **Figura 2.12 (d)** mostramos a dependência, com a temperatura, do termo de expansão linear ao longo dos eixos *a*, *b* e *c*. Na região ordenada tanto $(\Delta l/l)_a$ e $(\Delta l/l)_b$ decrescem, enquanto $(\Delta l/l)_c$ cresce com o aumento da temperatura. A descontinuidade da derivada primeira do termo de expansão linear ao longo dos eixos *a*, *b* e *c* sugere uma transição magnética do tipo de 1ª ordem; fato explicado por uma distorção na rede cristalina correlacionada por efeitos magneto-elásticos.

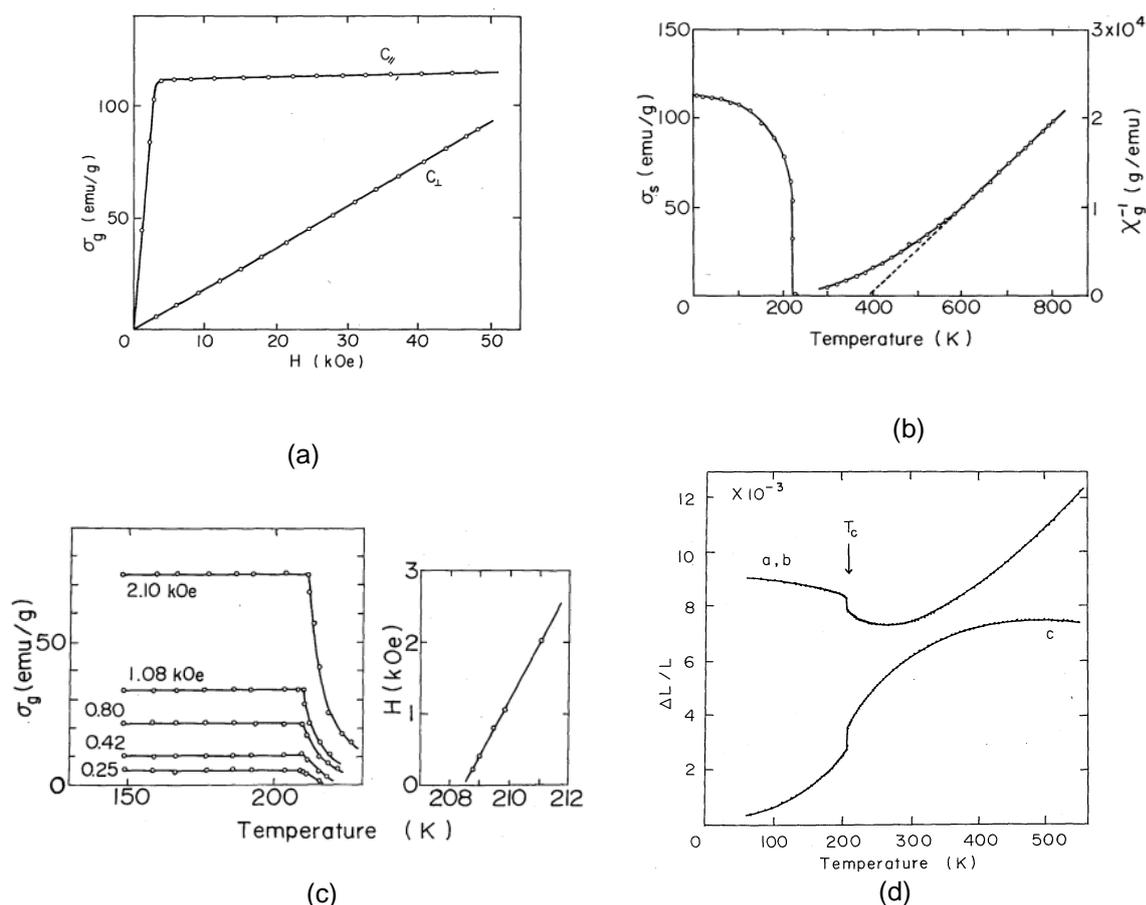


Figura 2.12: (a) Curvas de magnetização obtidas a 4, 2 K com o campo aplicado ao longo das direções paralela e perpendicular ao eixo c do composto Fe₂P monocristalino. (b) À esquerda: Curva $M(T)$. À direita: Inverso da susceptibilidade plotada em função da temperatura. (c) À esquerda: Curvas $M(T)$ obtidas para vários campos aplicados. À direita: Comportamento da temperatura crítica (T_c) obtidas para vários campos aplicados. (d) Dependência com a temperatura, do termo de expansão linear ao longo dos eixos a , b e c [44].

A dispersão nos resultados reportados para as propriedades magnéticas do composto Fe₂P cristalino reflete a dificuldade de se reproduzir amostras com purezas e estruturas idênticas. Lundgren e colaboradores investigaram os compostos cristalinos Fe_{1,998}P e Fe_{2-x}P, para $0 < x \leq 0,06$, contendo pequenas quantidades de FeP [45]. A curva $M \times T$, obtida para a amostra Fe_{1,998}P, exibe uma histerese de $\sim 0,7$ K, mostrando que este material apresenta característica de uma

transição de fase de 1ª ordem [Figura 2.13 (a)]. Na Figura 2.13 (b) mostramos a variação de T_C com o campo magnético aplicado.

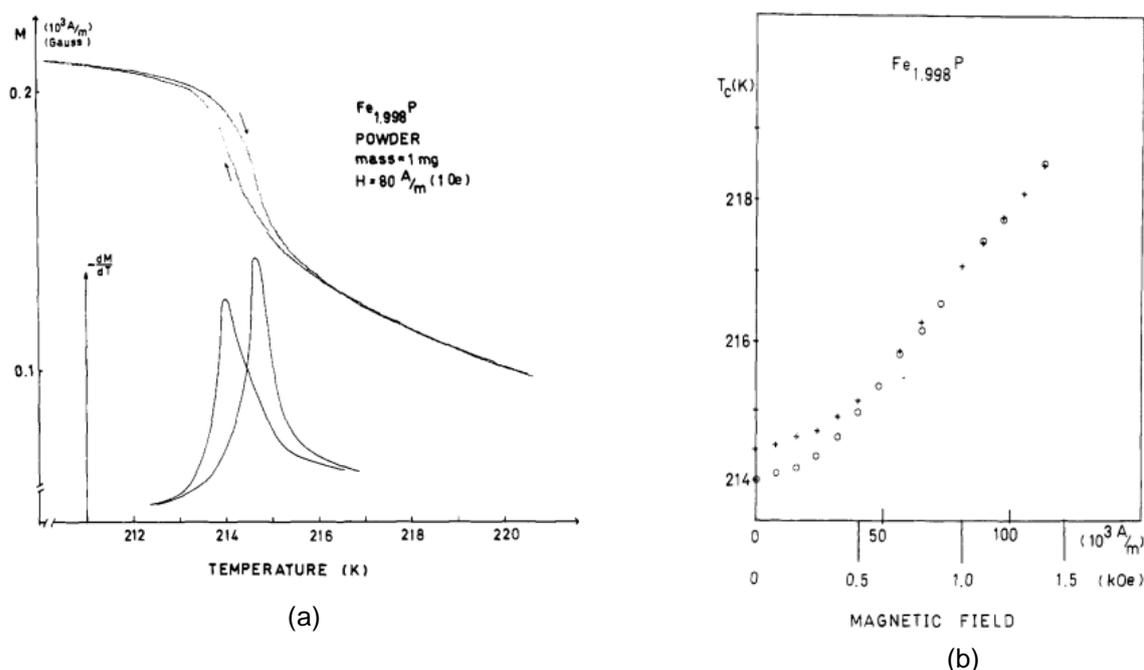


Figura 2.13: (a) Curva de magnetização, e sua derivada primeira, em função da temperatura (ciclo térmico), para a composição $Fe_{1,998}P$. (b) Dependência da temperatura de transição magnética, com o campo magnético aplicado, durante o aquecimento (“cruzes”) e durante o resfriamento (círculos abertos) [45].

A variação dos parâmetros de rede em função da composição da fase $Fe_{2-x}P$ cristalina foi estudada por Carlsson e colaboradores [92]. Observa-se uma contração uniforme nos parâmetros de rede, com uma mudança relativa do volume de cerca de $\sim 0,1\%$ para $\Delta x = 0,01$, **Figura 2.14**. Decréscimos similares nas dimensões dos parâmetros de rede foram também observados nos compostos Mn_2P , Ni_2P e Co_2P , os quais apresentam composições similares ao $Fe_{2-x}P$ [100,101], sugerindo que as propriedades estruturais e magnéticas dos intermetálicos, formados de metais de transição (MT) com fósforo, são fortemente dependentes da concentração dos MT.

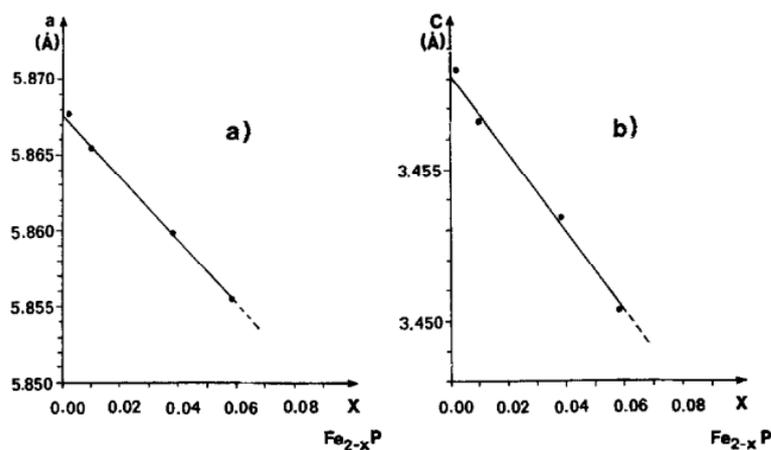


Figura 2.14: Parâmetros de rede da fase não estequiométrica Fe_{2-x}P em função da composição. (a) variação do eixo a e (b) variação do eixo c [92].

A influência da composição sobre as características magnéticas estão apresentadas na **Figura 2.15**. Observa-se que os parâmetros que definem as propriedades magnéticas dos materiais (T_C , H_C e magnetização) são significativamente dependentes da composição, ou seja, (i) na **Figura 2.15 (a)** mostramos a influência da composição sobre a transição ferromagnética-paramagnética (FM-PM). Em particular nota-se uma região com transição FM-PM abrupta (descontinuidade da derivada primeira) de $M \times T$ e uma região com transição suave (descontinuidade da derivada segunda). Essas duas regiões são delimitadas por $x \cong 0,03$, sugerindo a influência da proporção de Fe sobre a ordem da transição magnética. (ii) Na **Figura 2.15 (b)** mostramos a significativa dependência de força coerciva (H_C – campo obtido quando o laço não está saturado) como função de x .

Adicionalmente, conforme reportado por Fujiwara e colaboradores, a aplicação de pressões externas induzem transições metamagnéticas no composto Fe_2P [102]. Medidas de susceptibilidade ac em função da temperatura, para diferentes pressões externas (0 a 16 kbar), resolvem e controlam as intensidades das transições magnéticas (picos de susceptibilidade), conforme pode-se observar com os dados da literatura apresentados na **Figura 2.16** [102]. Além disso, as presenças de picos abruptos e suaves sugerem transições magnéticas de 1ª e 2ª ordens, respectivamente. Zadadskii e colaboradores obtiveram resultados similares

utilizando diferentes campos magnéticos externos (5 a 600 Oe), **Figura 2.17** [103]. A curva obtida com $H = 5$ Oe, apresenta um único pico em $T_C = 202$ K. Para $H = 10$ Oe, um segundo pico em 177 K surge, ganha intensidade e se desloca no sentido de sobrepor-se ao primeiro pico para $H = 600$ Oe.

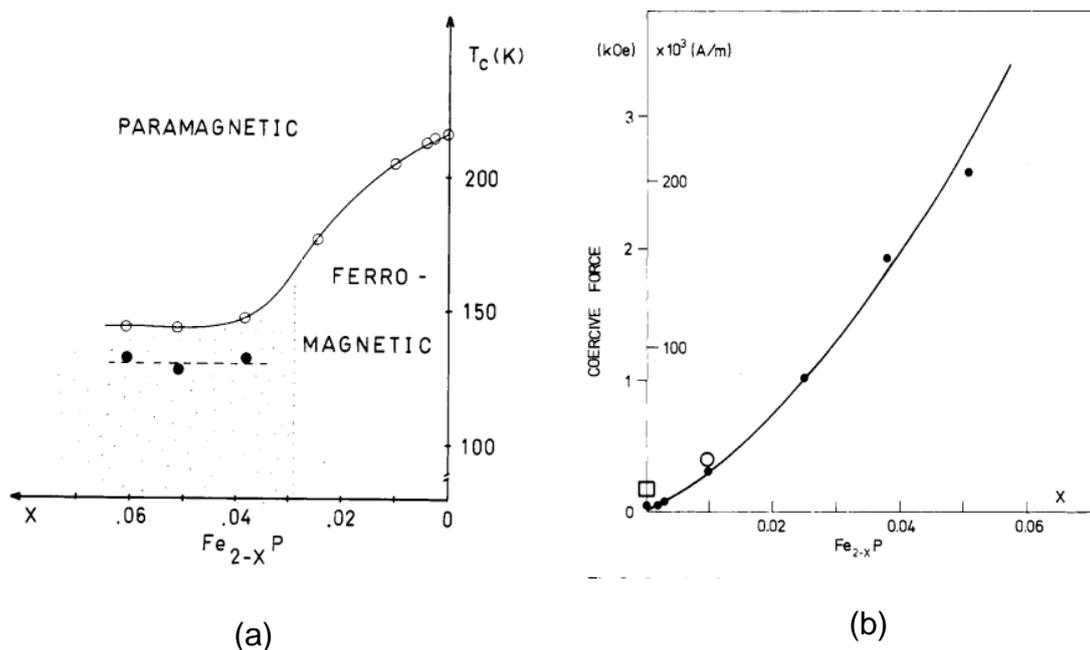


Figura 2.15: (a) Temperatura de transição em função da composição para a fase $Fe_{2-x}P$. (b) Força coerciva (H_C) a 4,2 K, como função da composição [45].

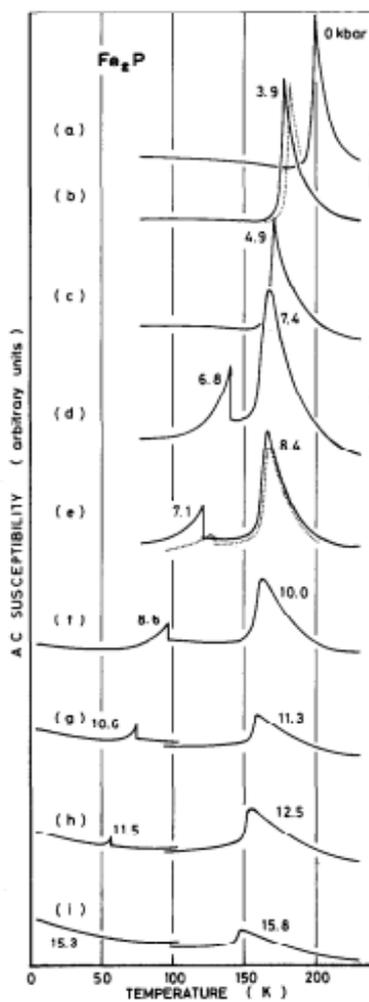


Figura 2.16: Medidas de susceptibilidade AC em função da temperatura para diferentes pressões aplicadas. A curva observada em (a) indica o resultado obtido à pressão atmosférica, $p = 0$ kbar, com posterior aumento da pressão externa aplicada até a curva (i) [102].

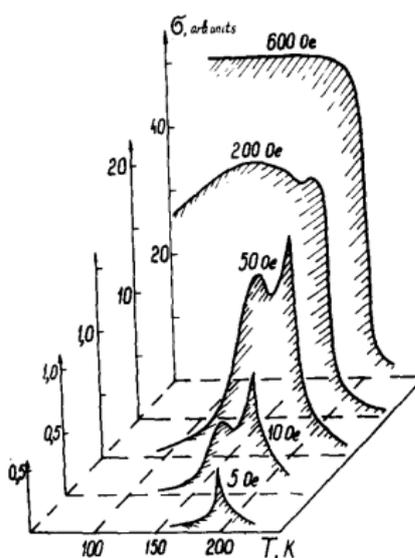


Figura 2.17: Magnetização em função da temperatura com campos magnéticos aplicados entre 5 e 600 Oe [103].

Cabe também dizermos que os parâmetros hiperfinos (obtidos por espectroscopia Mössbauer) para os dois sítios de Fe (piramidal e tetraédrico) da fase Fe_2P são bastante conhecidos na literatura [96,104,105]. À temperatura de 300 K, o espectro Mössbauer apresenta: (i) um singleto com parâmetros hiperfinos ($\delta_{CS} = 0,17 \text{ mm/s}$ e $Q_S = 0,10 \text{ mm/s}$) característicos do ferro no sítio-I (Fe_I) e (ii) um dubleto com $\delta_{CS} = 0,59 \text{ mm/s}$ e $Q_S = 0,42 \text{ mm/s}$, característicos do ferro no sítio-II (Fe_{II}). Em 4,2 K, o espectro ordena-se magneticamente, sendo constituído por 2 sextetos com os seguintes parâmetros hiperfinos: deslocamentos isoméricos (δ_{CS}) e campos magnéticos hiperfinos (B_{hf}) (i) $\delta_{CS} = 0,38 \text{ mm/s}$ e $B_{hf} = 11,4 \text{ T}$ para o sítio Fe_I e (ii) $\delta_{CS} = 0,65 \text{ mm/s}$ e $B_{hf} = 18 \text{ T}$ para o sítio Fe_{II} , conforme simulamos e apresentamos na **Figura 2.17** com os dados obtidos da Ref. [105].

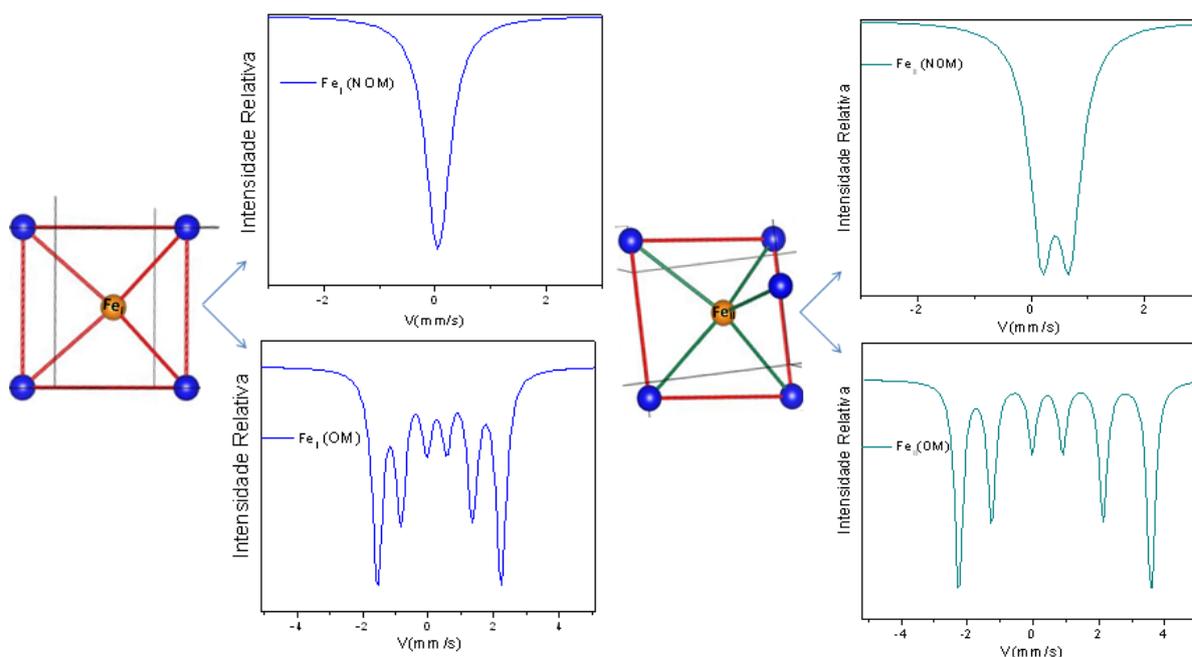


Figura 2.18: À esquerda: espectros Mössbauer simulados para o ferro no sítio-I, tetraédrico, para o estado PM (singlete - NOM) e o estado ordenado (sexteto - OM). À direita: espectros Mössbauer simulados para o ferro no sítio-II (piramidal) para o estado PM e (dubleto - NOM) e ordenado magneticamente (sexteto - OM).

Recentemente, esforços significativos vêm sendo aplicados para a síntese de fosfatos de ferro com dimensões na escala nanométrica. Entretanto, os fatores que determinam as fases específicas geradas não são bem documentados e a pureza das fases relatadas tem sido amplamente questionada na literatura [32,34,42,55,106]. No geral, são produzidos nanocompósitos formados por NPMs de Fe_2P com frações de FeP e/ou óxidos de Fe [34,42]. As propriedades magnéticas destes nanocompósitos formados ainda são pouco conhecidas, já que são fortemente ligadas à estequiometria da fase, ao tamanho das partículas e ao modo de preparo, portanto ainda carece de uma série de novas pesquisas como as que estamos apresentando nesta Tese.

2.7 Propriedades gerais dos fosfetos e fosfatos de ferro

O interesse nos nanocompósitos a base de fosfatos e/ou fosfetos de ferro vêm aumentando nas décadas recentes [107–109], principalmente devido ao seu uso em processos oxidativos avançados, ou seja, em materiais catalíticos [110–112]. A seguir, apresentamos as principais características estruturais e magnéticas das diferentes formas de fosfatos e fosfetos, de tal forma que estas informações nos auxiliem na discussão dos resultados deste trabalho.

1) FePO_4

O fosfato de ferro, FePO_4 , apresenta uma estrutura tipo α -bernilita de compostos ABO_4 ($A = \text{Fe}$; $B = \text{P}$), análoga à estrutura α -quartzo, consistindo de um arranjo de hélices e tetraedros, sendo pertencente ao grupo espacial trigonal $P3_121$ n° 152 [113]. Cada átomo de O está ligado a um P e a um Fe, **Figura 2.19 (a)**. A distância média Fe-O é de 1,853 Å e a distância média P-O é de 1,526 Å. A 300 K o espectro Mössbauer da fase FePO_4 é constituído por um dubleto com os seguintes parâmetros hiperfinos $\delta_{CS} = 0,37 \text{ mm/s}$ e $Q_S = 0,87 \text{ mm/s}$ [114,115].

2) $\text{Fe}_2\text{P}_2\text{O}_7$

A fase $\text{Fe}_2\text{P}_2\text{O}_7$ possui uma estrutura tipo ortorrômbica e pertence ao grupo espacial triclínico $C\bar{1}$ n° 2 [116]. Os átomos de Fe estão em planos numa matriz hexagonal bidimensional, **Figura 2.19 (b)**. A 300 K, o espectro Mössbauer é um dubleto com parâmetros hiperfinos $\delta_{CS} = 1,22 \text{ mm/s}$ e $Q_S = 2,44 \text{ mm/s}$ [117].

3) FeP

O FeP cristalino possui estrutura tipo ortorrômbica e pertence ao grupo espacial $Pnma$, com estrutura similar ao MnP , com parâmetros de rede $a = 5,193 \text{ Å}$, $b = 3,099 \text{ Å}$ e $c = 5,792 \text{ Å}$ [118], **Figura 2.18 (c)**. A 300 K, o espectro Mössbauer é um dubleto com parâmetros hiperfinos $\delta_{CS} = 0,32 \text{ mm/s}$ e $Q_S = 0,66 \text{ mm/s}$ [119].

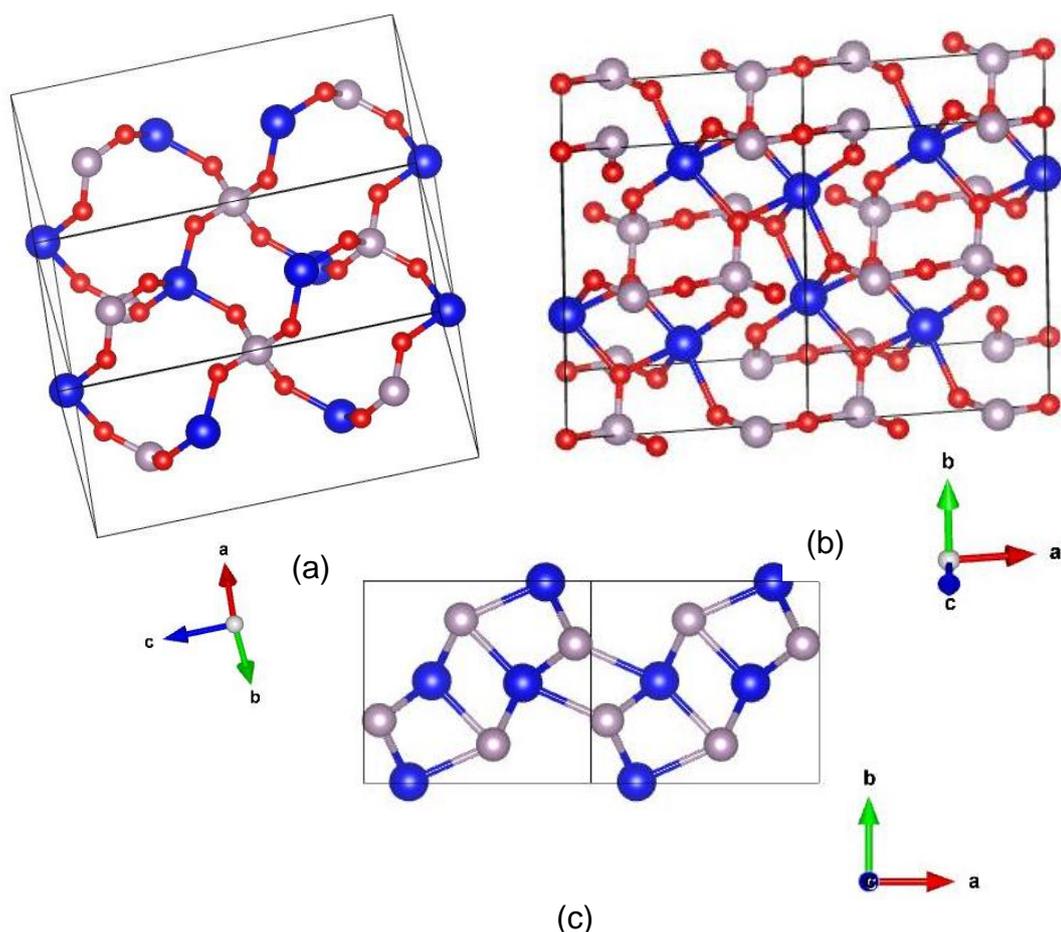


Figura 2.19: Representações das estruturas cristalinas dos compostos: (a) fosfato de Fe (FePO₄); (b) pirofosfato de Fe (Fe₂P₂O₇) e (c) fosfeto de Fe (FeP). As esferas azuis representam os átomos de Fe, as esferas em cinza representam os átomos de P e as vermelhas os átomos de O.

Gadgil e colaboradores estudaram o processo de redução do FePO₄ preparado pelo método de precipitação química, a partir de uma solução aquosa de nitrato férrico [50]. Na **Figura 2.20** mostramos os espectros Mössbauer, obtidos à temperatura ambiente, do composto FePO₄ inicialmente amorfo. Os autores [50] constataram cristalização da fase amorfa com processo de tratamento térmico sob fluxo de hidrogênio. Particularmente, observa-se a redução do Fe³⁺ em Fe²⁺ em 575 K, levando a formação de Fe₂P₂O₇, **Figura 2.19 (d)**. A redução completa do Fe³⁺ acontece em 875 K, onde parte do Fe₂P₂O₇ é reduzido para os fosfetos de ferro FeP e Fe₂P, **Figura 2.19 (g)**.

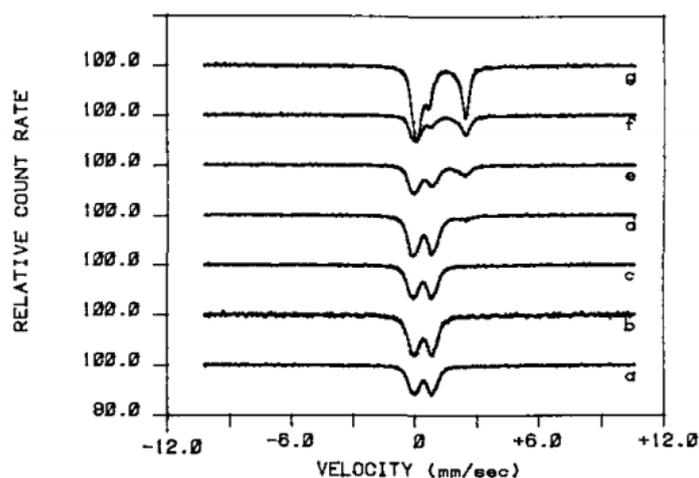


Figura 2.20: Espectros Mössbauer obtidos à temperatura ambiente para o composto amorfo FePO_4 . (a) amostra inicial, (b) aquecida até 375 K, (c) até 475 K, (d) até 575 K, (e) até 675 K, (f) até 775 K e (g) até 875 K [50].

Os difratogramas de raios-X das amostras tratadas termicamente, apresentados na **Figura 2.21**, concordam com os resultados obtidos pela espectroscopia Mössbauer, indicando a formação inicial da fase $\text{Fe}_2\text{P}_2\text{O}_7$ a partir da temperatura de 675 K e mostrando claramente a formação dessa fase, além das fases FeP e Fe_2P a 875 K, ou seja, as várias fases Fe-P são formadas por tratamentos térmicos e suas frações dependem da amostra inicial. Em nosso trabalho, buscaremos preparar os fosfetos de Fe, com maior ênfase na fase Fe_2P , a partir dos fosfatos formados na matriz de carvão ativado.

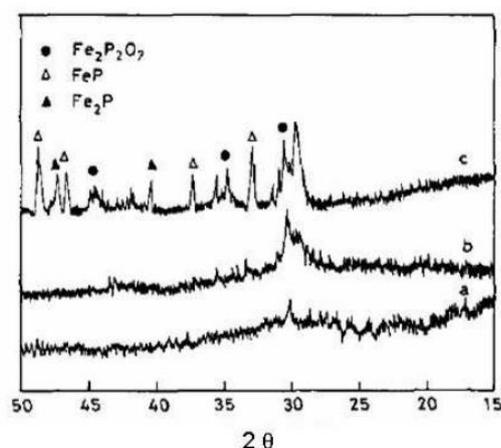


Figura 2.21: Difratograma de raios-X do FePO_4 amorfo em fluxo de hidrogênio: (a) aquecida até 675 K, (b) até 775 K e (c) até 875 K [50].

2.8 Carvão Ativado

O carvão ativado (CA) possui ampla aplicabilidade, encontrando aplicações desde a adsorção de gases até em processos de tratamento de águas, onde se destaca por reter em seus poros impurezas e elementos poluentes [120–122]. Pode ser definido como um material sólido constituído basicamente pelo elemento químico carbono, com elevada área superficial interna (300 a 2500 m²/g) [123]. Pode ser produzido a partir de várias matérias primas, tais como: madeiras, vegetais, bagaço de cana de açúcar, sementes de frutas entre outros [124–126]. O processo de produção envolve, em geral, duas etapas principais: a carbonização da matéria prima e a ativação do material carbonizado. O processo de carbonização consiste na decomposição térmica da matéria orgânica, com temperatura em torno de 400°C. Esse processo produz um material com baixa área superficial, devido a sua estrutura porosa rudimentar [127]. A ativação pode ser de natureza física ou química. Na ativação física, utilizam-se propriedades oxidantes de alguns gases, tais como dióxido de carbono em altas temperaturas (1073 K a 1273 K) para promover oxidação superficial. Na ativação química, utilizam-se hidróxidos de metais alcalinos, H₃PO₄ entre outros [128,129], com baixa temperatura de ativação se comparada com a ativação física (673 K a 973 K). Deste processo resulta uma estrutura de poros com formação de mesoporos com diâmetros entre 2 e 20 nm. Trata-se de um método muito utilizado para a produção de carvões ativados, aplicados em tratamentos de água [130]. Usamos neste trabalho carvão ativado produzido no Laboratório de Materiais Carbonosos e Cerâmicos do Departamento de Física da Ufes para preparar e dispersar as NPMs de fosfetos de Fe (Fe₂P). Todo este material foi produzido pelo aluno de mestrado Gustavo Reis Gonçalves.

Capítulo 3

3 Materiais e Métodos

3.1 Preparo das Amostras

3.1.1 Obtenção de Nanopartículas de Fe/Fe_2B por Redução Química.

Para a obtenção das nanopartículas de Fe/Fe_2B através da técnica de redução química, utilizamos os compostos e quantidades mostrados na **Tabela 3.1**. Todos os reagentes foram pesados em uma balança de precisão, separados em béqueres e levados para a caixa de luvas mostrada na **Figura 3.1**. Além dos reagentes, acrescentamos, dentro da caixa de luvas, 250 ml de água deionizada, um agitador mecânico (marca Fisatom-Mod.710), um balão de 2 vias e um ímã para a separação magnética das partículas magnéticas obtidas.

Tabela 3.1: Reagentes utilizados na síntese por Redução Química

Reagentes	Quantidades Utilizadas	Procedência
Cloreto Férrico Hexa-hidratado $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ (97%)	0,82g	Dinâmica
Glicerina $C_3H_8O_3$ (99.5%)	0 ml; 1 ml; 2 ml; 3 ml; 4 ml; 5 ml; 7 ml.	Vetec
Boro-hidreto de Sódio $NaBH_4$ (98%)	0,76g	Dinâmica

Colocamos todos os elementos na câmara secundária (pré-câmara) da caixa de luvas, mostrada na **Figura 3.1**, para reduzir a contaminação da câmara principal onde se manipula a amostra. Fazemos, pelo menos, quatro “lavagens” da pré-

câmara, ou seja, bombeamento até uma pressão de 10^{-3} Torr e adicionamos gás argônio e em seguida bombeamos novamente, até a última adição de argônio, que leva a uma atmosfera rica neste gás. A linha de gás é interligada a uma bomba mecânica (ver **Figura 3.2**) capaz de produzir um vácuo da ordem de 10^{-3} Torr. O aquecedor utilizado, da marca Fisatom, foi programado para manter a temperatura fixa em 333 K, a qual foi verificada regularmente com o auxílio de um termômetro. Após a lavagem, iniciamos o processo de síntese na câmara principal da caixa de luvas através das seguintes etapas:

Etapa 1) Solubilizamos o $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ e o $\text{C}_3\text{H}_8\text{O}_3$ em 50 ml de água deionizada sob agitação por 20 minutos à temperatura ambiente;

Etapa 2) Adicionamos o agente redutor (NaBH_4), onde observamos a precipitação de partículas sólidas de cor escura característica de partículas de $\alpha\text{-Fe}$. O processo de redução é descrito de acordo com a equação [68]:



Figura 3.1: Caixa de Luvas utilizada para a síntese e obtenção das Nanopartículas de $\text{Fe}/\text{Fe}_2\text{B}$.

Etapa 3) Lavamos o material obtido com água deionizada até que seu pH atingisse o valor próximo de 7. Colocamos este material em um balão de 2 vias, separado magneticamente com o auxílio de um imã; material este que retiramos da caixa de luvas e secamos a vácuo por 48 h a uma temperatura média de 333 K.



Figura 3.2: Processo de secagem a vácuo das nanopartículas de Fe/Fe_2B produzidas por Redução Química.

3.1.2 Nanopartículas de Fe_2P dispersas em Carvão Ativado: Processo de Precipitação.

Escolhemos o babaçu como o material de biomassa para a produção do carvão ativado. A escolha do material de biomassa se deve ao fato de que muitas atividades econômicas necessitam de frutos e produzem um grande volume de resíduos vegetais de diferentes origens que, por sua vez, pode ocasionar uma grande alteração no meio ambiente (depósitos desproporcionais de resíduos). Conseqüentemente, estes resíduos necessitam de destinação e tratamento adequados. Dentre eles, destaca-se a biomassa residual do fruto de babaçu, que é um fruto proveniente da região Amazônica e da Mata Atlântica. O fruto tem como principal produto extraído sua amêndoa que possui um valor mercantil e industrial relativamente significativo. Entretanto, a casca do babaçu (endocarpo/epicarpo) é, em geral, descartada e amontoada em locais inadequados, sem que esses rejeitos sejam comercializados ou aproveitados [131]. Desta forma, processos capazes de gerar valor agregado para estes resíduos constituem formas de solucionar este desperdício. O Laboratório de Materiais Carbonosos e Cerâmicos da Ufes possui

expertise no processo de carbonização e também da transformação deste material carbonoso não grafitizável em carvão ativado, com grande área superficial interna.

Usamos então este conhecimento dos pesquisadores do LMC para a produção de nanocompósitos de Fe_2P em matriz carbonosa ativada (CA = carvão ativado). Produzimos a matriz de CA a partir do endocarpo do babaçu moído, já que descartamos tanto a casca como o mesocarpo (**Figura 3.3**) do fruto. Utilizamos o processo de precipitação química para a preparação do nanocompósito, ou melhor, todo o processo de produção do nanocompósito teve em duas etapas: 1) Produção do carvão ativado e 2) Síntese dos nanocompósitos.

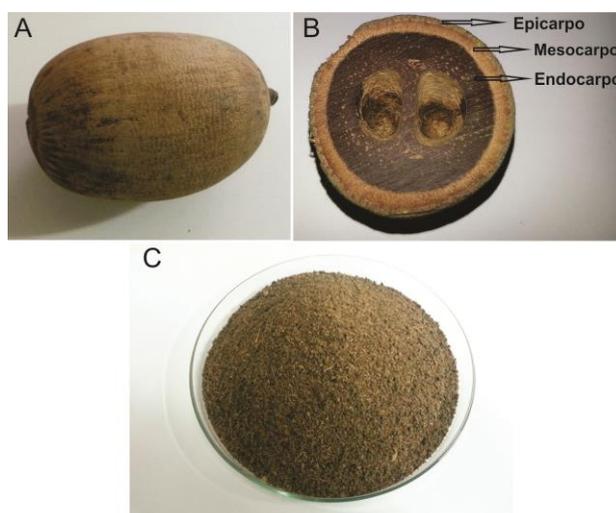


Figura 3.3: Fruto de babaçu utilizado para a produção das matrizes carbonosas. (a) fruto inteiro, (b) Epicarpo, mesocarpo e endocarpo de babaçu, (c) Pó do endocarpo de babaçu utilizado para a produção do carvão ativado.

3.1.2.1 Produção do Carvão Ativado (CA).

Nesta Seção, vamos listar os procedimentos utilizados para a produção do carvão ativado (CA) através das etapas:

Etapa 1) Inserimos o endocarpo de babaçu em um moinho de facas, onde processamos o endocarpo até que os grãos atingissem um diâmetro máximo correspondente à peneira de 30 mesh.

Etapa 2) Submetemos o pó resultante a uma lavagem ácida com ácido clorídrico (HCl 1M) durante 3 h em temperatura ambiente para retirada de qualquer contaminante metálico, eventualmente adicionado durante o processo de moagem. Após a lavagem ácida, filtramos o pó do endocarpo sob vácuo ($\sim 10^{-1}$ Torr) até atingir o pH 7.

Etapa 3) Utilizamos o ácido fosfórico (H_3PO_4) da marca QM, como agente ativador para o procedimento de impregnação e ativação. Colocamos o endocarpo de babaçu e o ácido fosfórico concentrado (85%) em um béquer até obtermos a razão molar C/P 1:2. Na sequência, adicionamos, ao béquer, água destilada até cobrirmos todo endocarpo de babaçu e o ácido fosfórico. A mistura foi submetida à agitação mecânica com o auxílio de um agitador por 24 h em temperatura ambiente.

Etapa 4) Após o processo de impregnação com ácido fosfórico, inserimos o material, posicionado em uma bandeja de vidro, em uma estufa e o submetemos a um tratamento térmico por 12 h a 383 K. Seguindo o processo de secagem, inserimos a amostra em um cadinho de concreto, previamente calcinado e a submetemos a um tratamento térmico à temperatura de 973 K por 1 h sob um fluxo de N_2 . Maceramos o pó resultante e o lavamos novamente até que o pH atingisse o valor 7. É este material resultante que consideraremos como a matriz carbonosa (CA) para a produção dos nanocompósitos de Fe_2P .

3.1.2.2 Síntese dos nanocompósitos

Sintetizamos o nanocompósito com NPMs de Fe_2P na matriz de CA acima produzida utilizando o nitrato de ferro III nona hidratado [$Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$], da marca Dinâmica, como fonte de ferro da amostra. Fixamos o teor em massa da matriz carbonosa em relação à quantidade de ferro presente no nitrato de ferro em 6%. Usamos o hidróxido de amônio (NH_4OH), da marca Sigma Aldrich, como agente precipitante.

Etapa 1) Adicionamos 133,0 g de CA; 57,7 g de $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ e 250 ml de água destilada em um béquer. Adicionamos a base lentamente, a uma taxa de gotejamento de aproximadamente 10 mL/min. Usamos 250 ml de volume da base com uma concentração de 1,4 mol/L. Agitamos a mistura por um período de 24 h, com o auxílio de um agitador mecânico, sendo o processo realizado à temperatura ambiente.

Etapa 2) Após esse período, lavamos a solução com água destilada até que o pH atingisse 7 e secamos o produto final em uma estufa por 2 h a 383 K.

Etapa 3) Submetemos o material seco a um tratamento térmico a uma taxa de 5 °C/min até temperaturas de até 1273 K, sendo o processo de tratamento realizado sob fluxo de N_2 .

3.2 Técnicas de Análise

3.2.1 Espectroscopia Mössbauer

A espectroscopia Mössbauer (EM) é uma técnica que consiste na emissão e na absorção ressonantes de raios gama sem a criação/aniquilação de fônons nas redes dos átomos emissores da fonte e nos átomos absorvedores, em geral, da amostra. Rudolph Mössbauer foi quem primeiro observou este efeito em 1957 e recebeu o prêmio Nobel em 1961 por esta descoberta. Esta técnica é capaz de medir as interações hiperfinas (interações elétricas e magnéticas que surgem das distribuições de cargas e de spins do núcleo e dos elétrons de um dado átomo) em torno de átomos sondas. Esta técnica consiste na emissão de fótons por decaimentos nucleares de átomos da fonte que, por sua vez, produzem fótons (energia de ~ keV) e que podem então ser absorvidos por núcleos similares contido em uma amostra. Contudo, a utilização deste efeito, como técnica espectroscópica nuclear, depende do conhecimento prévio das energias dos fótons emitidos e também de uma estimativa das energias que podem ser absorvidas ressonantemente nos átomos da amostra (ordem das interações hiperfinas). As

Os fótons emitidos segundo condições descritas no parágrafo acima são detectados por um analisador posicionado após a amostra no modo de absorção, ou seja, contagem de fótons que deixam de chegar ao detector devido ao processo de absorção ressonante. Estes fótons produzem pulsos no detector e são pré- e amplificados e por último analisados em um discriminador de energia. Os fótons provenientes do detector e discriminados em torno de uma dada energia ($\sim 14,4\text{keV}$ no caso do ^{57}Fe) são então acumulados e contados como função do tempo, dando origem ao espectro Mössbauer de absorção que relaciona a intensidade dos fótons emitidos em função da sua energia Doppler modificada por um motor controlado. Em outras palavras, ao posicionarmos entre a fonte e o detector uma amostra contendo átomos iguais aos da fonte emissora, detectamos um decréscimo na intensidade de contagem devido à absorção dos fótons provenientes da fonte e que, por sua vez, teve sua energia modificada por efeito Doppler controlado e calibrado previamente. Se os ambientes químicos da fonte e da amostra são iguais (não magnéticos e de alta simetria cristalina), a ressonância ocorreria em velocidade nula. Contudo, os ambientes químicos das amostras são diferentes da fonte e, portanto, deste diferente ambiente podemos obter informações sobre vizinhança química, estado de valência, frações entre outras quantidades quando realizamos medidas de EM. De fato, teremos que medir indiretamente os deslocamentos e/ou desdobramentos energéticos nucleares nos átomos sondas devido às interações destes átomos sondas com as distribuições de cargas e spins de seus átomos vizinhos na rede cristalina. Através da EM determinaremos grandezas relacionadas à vizinhança do átomo sonda ^{57}Fe , neste caso, medindo indiretamente: (i) a densidade de carga eletrônica próximo a região nuclear do átomo sonda, ou seja, o deslocamento isomérico (δ) obtido pelo centro de gravidade do espectro, (ii) uma ou mais componentes do gradiente de campo elétrico através da medida do desdobramento quadrupolar do dubleto ($2\varepsilon, V_{ZZ}$) e o campo magnético hiperfino (B_{hf}) medindo a abertura máxima entre as linhas de um sexteto, conforme apresentaremos abaixo.

Desdobramentos e/ou deslocamentos energéticos para o átomo sonda ^{57}Fe .

Quando o núcleo sonda está submetido simultaneamente a um campo magnético ($H \neq 0$) e a um gradiente de campo elétrico ($V_{ZZ} \neq 0$), as degenerescências dos estados nucleares excitado e fundamental são totalmente levantadas, ou seja, o

estado fundamental $|I = 1/2\rangle$ e o primeiro estado excitado $|I = 3/2\rangle$ do átomo sonda desdobram-se - devido aos desdobramentos Zeeman e quadrupolar - em 6 subníveis que não são igualmente espaçados. Isto leva a um espectro de absorção com uma assimetria, conforme ilustramos na **Figura 3.4(a)**. O formato deste espectro possui dependência não somente das intensidades de H e V_{ZZ} , mas também com a orientação relativa de V_{ZZ} , o campo magnético e a direção do feixe de raios- γ incidente, **Figura 3.5**. Agora se o núcleo sonda está submetido a um campo magnético externo ($H \neq 0$), ou hiperfino ($B_{hf} \neq 0$), sem a presença de um gradiente de campo elétrico ($V_{ZZ} = 0$), os estados $|I = 3/2\rangle$ e $|I = 1/2\rangle$ do átomo têm suas degenerescências totalmente levantadas e se desdobram, por efeito Zeeman puro, em 6 subníveis agora igualmente espaçados, conforme representamos com o espectro mostrado na **Figura 3.4(b)**. As intensidades relativas dos 6 picos de absorção deste espectro também possuem dependência com a direção da magnetização (\vec{M}) relativamente a do feixe de raios- γ incidente. Os picos de absorção 2 e 5 possuem dependência comum, porém os picos 1, 3, 4 e 6 (enumerando-os de forma crescente a partir da esquerda) possuem dependência diferenciada. Para amostras em formato de pó, \vec{M} está distribuído aleatoriamente, produzindo um valor intermediário para a razão entre os picos de absorção nominados de 2 e 3, ou seja, $I_{23} = 2$. Quando o núcleo sonda está submetido a um gradiente de campo elétrico ($V_{ZZ} \neq 0$), devido a uma distribuição assimétrica de carga na vizinhança do núcleo atômico mas sem a presença de campo magnético ($H = 0$), o gradiente de campo elétrico da distribuição de cargas na vizinhança se acopla ao momento de quadrupolo elétrico do núcleo do átomo sonda levantando parcialmente a degenerescência do estado nuclear excitado (estado fundamental tem momento de quadrupolo nulo no caso de $I = 1/2$), dando origem a chamada interação quadrupolar (vide **Figura 3.4(c)**). O espectro observado devido a esta interação consiste de duas linhas separadas, em energia, de uma quantidade proporcional ao desdobramento quadrupolar ou ainda proporcional a componente do gradiente de campo elétrico. Se o núcleo sonda encontra-se em um ambiente com $H = 0$ e $V_{ZZ} = 0$ e com densidade de carga eletrônica na região nuclear diferente daquela do núcleo emissor, tem-se um deslocamento de energia, conhecido como deslocamento isomérico (E_δ) que é proporcional à diferença das densidades de carga eletrônica nos núcleos da fonte e do absorvedor. O espectro então é um único

pico de absorção em torno de $\Delta E + E_\delta$, conforme ilustramos na **Figura 3.4(d)**. Se o núcleo sonda possui ambiente similar ao da fonte emissora, o espectro Mössbauer apresenta um único pico de absorção em torno de $\Delta E = |I = 3/2 \rangle - |I = 1/2 \rangle$, **Figura 3.4(e)**.

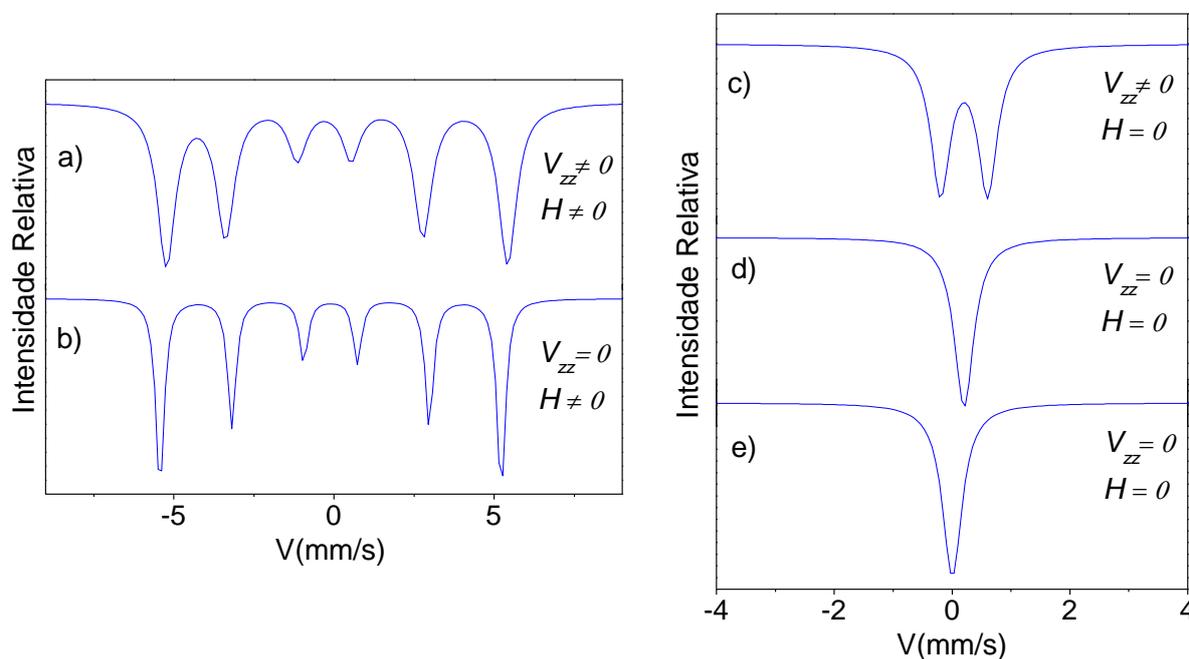


Figura 3.5: Espectros Mössbauer simulados utilizando o programa *NORMOS*, para o átomo sonda ^{57}Fe . Da esquerda para direita apresentamos: (a) Núcleo sonda do absorvedor em um ambiente com gradiente de campo elétrico (V_{zz}) e campo magnético (H) não nulos; (b) com $V_{zz} = 0$ e $H \neq 0$; (c) $V_{zz} \neq 0$ e $H = 0$; (d) Núcleo sonda do absorvedor em um ambiente similar ao da fonte emissora, com densidade de carga eletrônica diferente daquela do núcleo emissor com V_{zz} e H nulos; (e) Núcleo sonda do absorvedor em ambiente similar ao da fonte emissora com mesma densidade de carga do núcleo sonda emissor com V_{zz} e H nulos.

Neste trabalho, realizamos medidas EM em 2 espectrômetros disponíveis no Laboratório de Magnetometria e Espectroscopia Mössbauer (LEMAG), do Departamento de Física da Ufes. Estes espectrômetros Mössbauer operaram na geometria de transmissão, utilizando ou onda triangular ou onda senoidal para o transdutor de velocidade, responsável pelo efeito Doppler controlado. Calibramos os espectrômetros, após cada medida, utilizando uma folha de $\alpha\text{-Fe}$ e com isto temos

um conhecimento da relação entre velocidade e energia do fóton absorvido na amostra (pico de absorção). Os valores dos deslocamentos isoméricos fornecidos neste trabalho são relativos ao α -Fe à temperatura ambiente. Realizamos medidas em um amplo intervalo de temperatura (15 – 300 K), mas com a fonte de $^{57}\text{Co:Rh}$ sempre mantida à temperatura ambiente.

Ajustamos os espectros com duas versões do programa *NORMOS*. Usamos a versão *SITE* quando os sítios dos átomos de Fe eram bem definidos e cujos parâmetros hiperfinos não diferem substancialmente de um sítio para outro. Fizemos uso da versão *DIST* quando os valores dos parâmetros hiperfinos variavam significativamente de sítio para sítio (sítios vizinhos dos átomos sonda não são equivalentes quimicamente), levando a um espectro de absorção com linhas relativamente alargadas. Por se tratar de nanopartículas, a versão *DIST* foi a que mais usamos, com a característica de usarmos a superposição de sítios definidos para levar em conta a parte do caroço das partículas que possuem alta ordem cristalina.

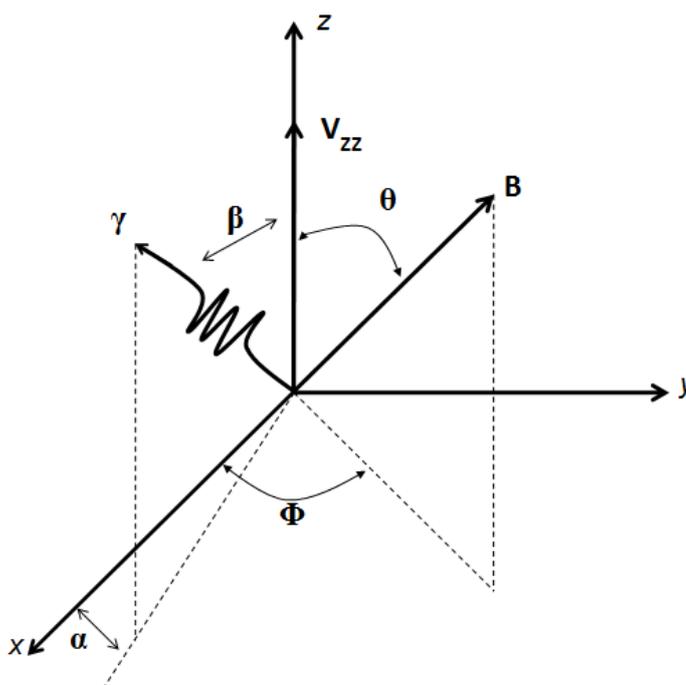


Figura 3.6: Orientação relativa entre o gradiente de campo elétrico (V_{zz}), o campo magnético e o feixe de raios- γ no referencial do átomo sonda de ^{57}Fe .

3.2.2 Difração de Raios-X

Realizamos medidas de difração de Raios-X convencional Θ - 2Θ no LEMAG da Ufes. Usamos amostras em pó e tomamos os difratogramas de raios-X (DRX) à temperatura ambiente, em um difratômetro da marca Rigaku, usando incidência de uma radiação $Cu - K_{\alpha}$, e cujo comprimento de onda médio de é $1,5418 \text{ \AA}$ (após sair do tubo de Cu e passar por filtros absorvedores). Tomamos os DRX em uma região angular 2θ entre 30 e 90 graus, com um passo de 0,05 graus e um tempo de contagem dos fótons difratados de 5 segundos por ângulo. Para o ajuste dos DRXs, com o intuito de definir o tamanho médio de grãos das partículas e as percentagens das fases presentes nas amostras, utilizamos o programa MAUD (*Materials Analysis Using Diffraction*) de versão livre na internet. Trata-se um programa de análise de difração geral, que permite uma análise quantitativa das fases presentes além de possibilitar informações a respeito de uma análise da microestrutura. Maiores informações sobre o programa estão descritas na Ref. [133].

3.2.3 Microscopia Eletrônica de Varredura

Obtivemos imagens de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) em um microscópio eletrônico de varredura modelo SSX 550 e da marca Shimadzu, que se encontra instalado e operando em um dos laboratórios do Departamento de Física da Ufes. Analisamos as composições elementares das amostras, usando a espectroscopia por dispersão de energia (EDS). Para obtermos as micrografias e os espectros de EDS, fixamos o pó nanoestruturado em uma fita adesiva à base de carbono. Não necessitamos de metalizar as amostras, já que as mesmas são condutoras elétricas.

3.2.4 Microscopia Eletrônica de Transmissão

Realizamos medidas de microscopia eletrônica de transmissão (MET) no microscópio eletrônico de alta resolução JEOL-2100F-200kV do Laboratório Multiusuário de Nanociência (LABNANO), instalado no Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas (CBPF), no Rio de Janeiro. Devido à forte aglomeração das partículas das amostras, utilizamos um dispositivo ultrassônico da marca *Hielscher* modelo UP200S. Neste processo de desaglomeração, mantivemos a amostra por 2 h em meio aquoso na presença de álcool isopropílico e sob a influência do dispositivo ultrassônico. Após o processo de desaglomeração das partículas, fizemos decantação e passamos em um filtro, retendo assim os pós/partículas menores. Estas por sua vez, fixamos em uma fita adesiva a base de carbono e as levamos ao MET para obtenção das imagens. Realizamos este processo sob a supervisão do Dr. André Rossi, pesquisador do CBPF.

3.2.5 Medidas de Propriedades Magnéticas

Realizamos as medidas destinadas à caracterização das propriedades magnéticas dos materiais usando o Sistema de Medidas de Propriedades Físicas (PPMS - do inglês *Physical Properties Measurements System*) fabricado pela empresa Quantum Design. Obtivemos medidas de diferentes propriedades físicas, tais como: M(H): Magnetização em função do campo aplicado, em processos ZFC (*Zero Field Cooling*) e FC (*Field Cooling*) entre temperaturas de 10 e 300 K e com campo magnético aplicado de até 5 T. Realizamos também medidas M(T) nos modos ZFC, FC e FH, como detalhamos abaixo os protocolos:

ZFC - Inicialmente resfriamos a amostra a partir da temperatura ambiente até 10 K, sem a presença de campo aplicado. Em 10 K, aplicamos um campo de prova e registramos a magnetização no aquecimento até 300 K [ZFC-M(T)].

FC - Ainda com o campo magnético aplicado, registramos a medida M(T) no resfriamento até 10 K [FC-M(T)].

FH - Com o campo magnético aplicado após a obtenção da curva FC-M(T), registramos a magnetização no aquecimento da amostra a partir 10 K até 300 K [FH-M(T)].

Realizamos ainda medidas de susceptibilidade $\chi_{AC}(T)$ entre temperaturas de 10 e 300K em diferentes frequências (entre 100 e 10 kHz) do campo de prova ac (10 Oe), com a presença de campos externos estático (H_{DC}) que variou entre 10 e 10 kOe.

Capítulo 4

4 Resultados e Discussões

4.1 Nanopartículas de α -Fe/a-Fe₂B preparadas por Redução Química.

Nesta Seção, analisaremos o processo de estabilização das NPMs a base de α -Fe, com característica *core-shell* (caroço/casca), relativamente à quantidade de glicerol (C₃H₈O₃) usado no processo de produção das mesmas. Temos que enfatizar que escolhemos um excesso na quantidade do redutor NaBH₄, usado durante o processo de síntese, relativamente ao total do sal de ferro de Fe³⁺ (ClFe₃) que se reduz na α -Fe. Produzimos NPMs utilizando as quantidades de 0, 1, 2, 3, 4, 5 e 7 ml de glicerol. Por termos dois tipos de amostras: úmidas e secas, usamos as seguintes nomenclaturas: (i) *FeGn_u*, para as amostras úmidas em água deionizada, ou seja, que não passaram pelo processo de secagem e (ii) *FeGn_s*, para as amostras secas a vácuo por 48 h, onde *n* representa a quantidade de glicerol utilizada no processo de síntese. As quantidades utilizadas para os demais reagentes permaneceram fixas com os valores listados na **Tabela 3.1**.

4.1.1 Resultados das amostras úmidas

Neste ponto mencionamos que verificamos a reprodutibilidade das amostras úmidas repetindo-as duas ou três vezes. No Apêndice A, apresentamos os espectros Mössbauer de duas destas amostras FeG5_u e FeG7_u. Podemos inferir levando em conta a semelhança entre os espectros mostrados no Apêndice A com os da **Figura 4.1**, que o processo de produção destes compósitos é satisfatoriamente reprodutível.

Espectros Mössbauer obtidos para as amostras $FeGn_u$, mantidas em $T = 15\text{ K}$

Na **Figura 4.1**, apresentamos os espectros Mössbauer das amostras $FeGn_u$ com $n = 0, 2, 3, 4, 5$, e 7 ml , tomados à temperatura de 15 K . Em geral, estes espectros apresentam seis linhas de absorção ressonantes bastante alargadas, sugerindo desordens químicas e/ou topológicas nas vizinhas dos átomos sondas de ^{57}Fe . Este tipo de espectro é geralmente encontrado em materiais desordenados magneticamente, tais como os amorfos e/ou em nanopartículas [80]. Adicionalmente, em alguns espectros notamos nitidamente que há uma superposição de linhas definidas as seis linhas alargadas acima mencionadas, sugerindo que há duas fases magnéticas nas amostras. Desta forma, para os ajustes destes espectros, utilizamos duas componentes magnéticas: um sexteto, responsável pelo ajuste das seis linhas estreitas e uma distribuição de campos magnéticos hiperfinos referente às seis linhas alargadas dos espectros. Especificamente, dos ajustes observamos que o sexteto possui os seguintes parâmetros hiperfinos $B_{hf} = 34\text{ T}$ e $\delta = 0,0\text{ mm/s}$; valores estes típicos da fase cristalina $\alpha\text{-Fe}$. A distribuição de B_{hf} tem seu pico na distribuição de B_{hf} ligeiramente abaixo de 30 T . Considerando os parâmetros hiperfinos da componente distribuição de B_{hf} , descartamos uma fase de óxido de Fe, já que os óxidos de Fe no estado ordenado possuem $\langle B_{hf} \rangle \approx 50\text{ T}$.

Por outro lado, considerando os percursos usados e tomando em conta os valores médios dos parâmetros hiperfinos principais da componente distribuição de B_{hf} ($\langle B_{hf} \rangle = 29\text{ T}$ e $\delta = 0,23\text{ mm/s}$), podemos inferir, de acordo com a literatura, que se trata de uma fase amorfa do tipo Fe_2B ($\alpha\text{-Fe}_2B$) [80]. Considerando os percentuais das fases obtidas pelos ajustes dos espectros, observamos frações máximas (85 e 95 % de suas áreas totais) entre e similares da componente distribuição de campos para as amostras $FeGn_u$ com $n = 0, 2, 3, 4$ e 7 . Especificamente, temos que ressaltar a peculiaridade observada na amostra $FeGn_u$ com $n = 5\text{ ml}$, onde 60 % dos átomos de Fe estão na fase $\alpha\text{-Fe}$, ou seja, indicando que esta quantidade de glicerol propicia a maior quantidade relativa desta fase metálica do $\alpha\text{-Fe}$ que desejamos preparar.

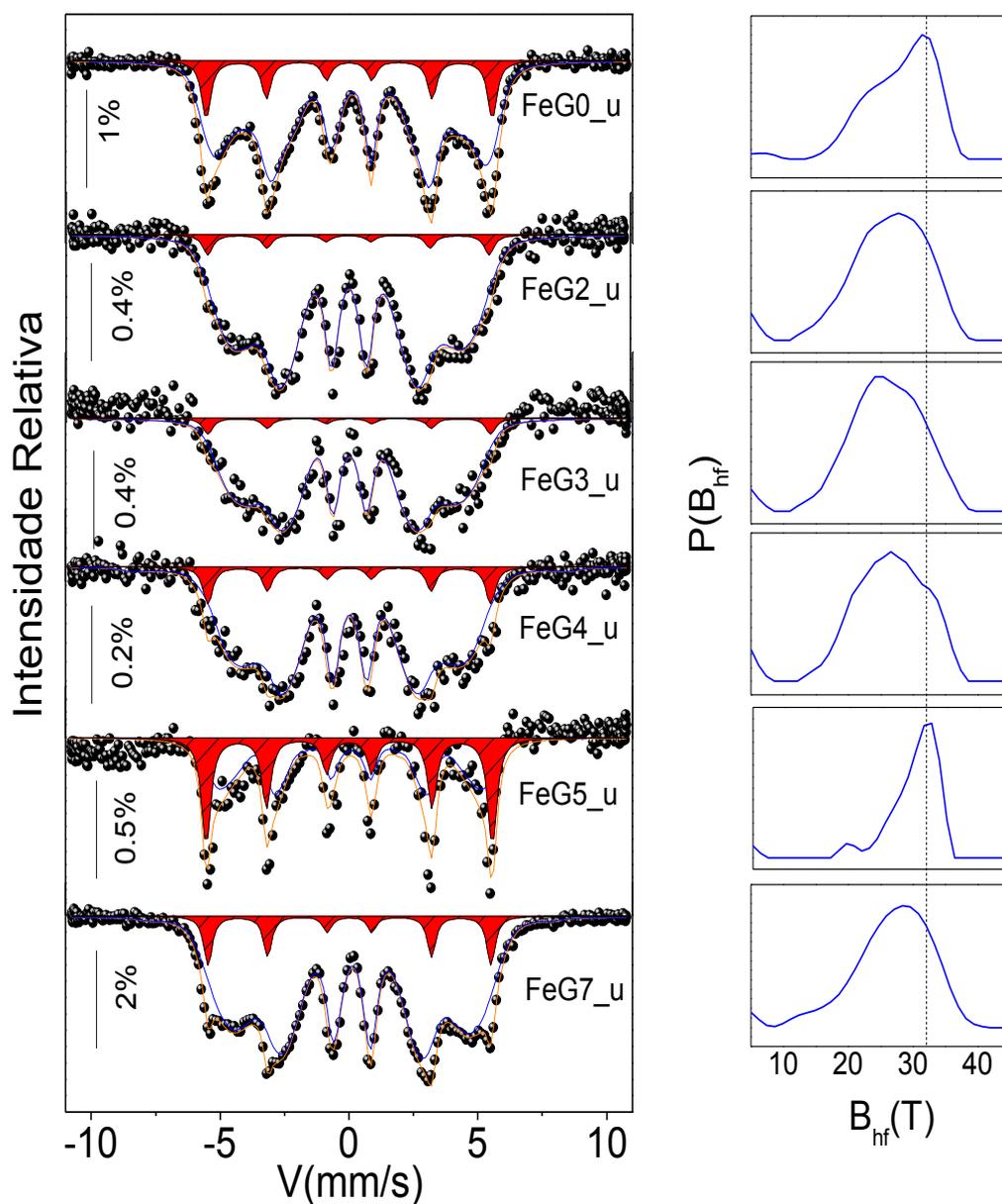


Figura 4.1: Espectros *Mössbauer*, tomados em 15 K, das amostras $FeGn_u$ preparadas por redução química, com $n = 0, 2, 3, 4, 5$ e 7 ml. Os pontos são dados experimentais, enquanto que as linhas laranjas resultam dos ajustes dos espectros. Ao lado direito encontram-se as respectivas curvas de distribuição de campos magnéticos hiperfinos, oriundas dos ajustes destes espectros.

Espectros Mössbauer das amostras $FeGn_u$, tomados em $T = 300\text{ K}$

Na **Figura 4.2**, apresentamos os espectros Mössbauer obtidos em temperatura ambiente (300 K) para as amostras $FeGn_u$, com $n = 0, 2, 3, 4$ e 5 . Estes espectros são relativamente complexos, formados por linhas alargadas e não definidas, tendo inclusive características de espectros de relaxação magnéticas de NPMs (linhas de absorção central tipo dubleto superpostas com linhas alargadas e sem picos definidos). Não temos um modelo específico para ajustar estes espectros, mas nitidamente notamos o surgimento dos picos centrais (dubleto) nos espectros tomados em 300 K. Estes dubletos, por sua vez, podem estar associados há duas possibilidades: 1) ocorrência de oxidação das NPMs de Fe com o passar do tempo das medidas tomadas dentro do ciclo térmico (7 dias para a tomada do ciclo térmico de 15 K até 300 K – vide abaixo), mesmo estando a amostra em um ambiente rico em gás de hélio (gás de troca para reduzir a temperatura da amostra) e/ou 2) uma fração de óxido pré-existente na amostra desde quando a retiramos da câmara de vácuo de preparação e a levamos ao criostato Mössbauer. A existência da fase de óxido do Fe (e também seu aumento) é (são) constatada(s) com novas medidas em 15 K após a amostra chegar a 300 K (inicialmente tiramos a amostra da câmara de vácuo e a levamos imediatamente ao criostato Mössbauer para medida em 15 K). Todavia, achamos prudente supor a segunda hipótese (oxidação pré-existente da amostra) por causa de algumas observações experimentais. De fato, observamos um domínio das outras frações (fases α -Fe e α -Fe₂B) quando tomamos os espectros em baixas temperaturas (15 K) pela primeira vez, então a aparente ausência da fase óxido de Fe magneticamente ordenada em 15 K talvez pudesse ser explicada (além de consideramos sua pequena fração inicial) pela sua disposição na matriz (isolada) da amostra. Em outras palavras, enquanto que as fases α -Fe e α -Fe₂B estão ligadas quimicamente com a matriz de glicerol (protegidas do ambiente) e ficam mais nítidas em baixas temperaturas devido ao fator de Debye-Waller, a fase do óxido de Fe (partículas de Fe inicialmente não protegidas pelo glicerol) está isolada e não sofre muito a influência do congelamento da fase úmida da amostra em baixas temperaturas. O efeito do congelamento da fase úmida da amostra pode ser experimentalmente comprovado pela redução na taxa de contagem e/ou redução acentuada no sinal da radiação “vista” no osciloscópio após passar pelo analisador

monocanal de energia. O processo de oxidação das NPMs menores e menos protegidas pelo glicerol vai ser discutido adiante.

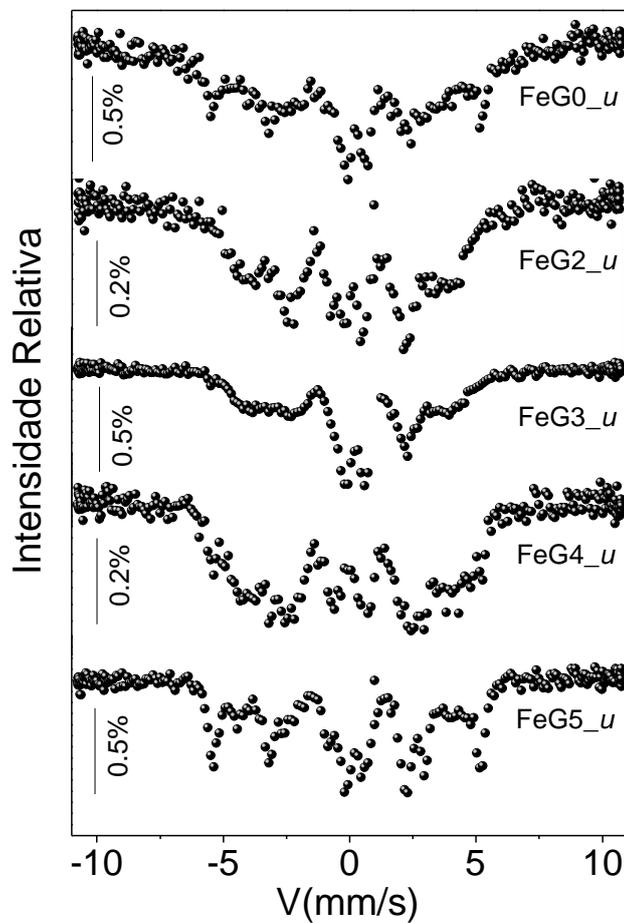


Figura 4.2: Espectros *Mössbauer*, tomados em 300 K, das amostras FeG_n_u preparadas por redução química, com $n = 0, 2, 3, 4$ e 5 . Os pontos são dados experimentais.

Espectros Mössbauer da amostra FeG7_u tomados em diferentes temperaturas

Na **Figura 4.3** apresentamos os espectros Mössbauer da amostra FeG7_u tomados em diferentes temperaturas. Ajustamos estes espectros com as duas componentes (sexteto e distribuição de B_{hf}) previamente discutidas, sendo que a fase α -Fe (sexteto) tem contribuição de 10 % da área total do espectro tomado a 15 K. Ao variarmos a temperatura (T), notamos que os espectros possuem uma redução normal dos valores de B_{hf} com o aumento da T , como esperamos para materiais ferromagnéticos convencionais, mas há também uma pequena redução na área relativa da fase α -Fe (7 %). Ou seja, em baixas temperaturas, observamos maior fração da fase α -Fe, mas como ambas as componentes são ricas em Fe, estas deveriam, em princípio, ter temperaturas de Debye acima de 300 K, logo suas frações relativas não deveriam ter mudado, mesmo que cada uma delas decresça segundo prevê a Eq. (4.1). Poderíamos ainda pensar em duas possibilidades: ou (A) em que há uma fração de átomos de Fe fortemente ligada ao glicerol, que é líquido em 300 K e reduz o fator Debye-Waller (f) da fase α -Fe [Eq. (4.1)].

$$f = e^{-k^2 \langle x^2 \rangle} \quad (4.1)$$

Ou (B) em que há uma fração de átomos de α -Fe com tamanho muito pequeno de partícula e que estaria esta fração desprotegida, conseqüentemente levaria a um estado de oxidação com o passar do tempo de medida, mesmo em um ambiente rico em hélio (gás de troca usado para variar a temperatura da amostra). A hipótese (B) é fundamentada quando analisamos o espectro obtido em 300 K, onde há uma nova componente magnética na região de altos campos (indicada na **Figura 4.3 por setas**). Esta componente, em princípio, não estava presente na medida inicial feita em 15 K, mas a observamos depois da série térmica de medidas. Além disso, a hipótese (B) parece ser a mais viável, pois em outras amostras úmidas verificamos que a fase α -Fe é altamente susceptível ao oxigênio (**Figura 4.2**). Resultados reportados na literatura também têm mostrado que as NPMs de Fe devem ser mantidas em um meio passivador e que mesmo nestas condições há oxidação com a formação de partículas Fe/Fe-O [24]. Como dito em capítulos anteriores, buscamos, nesta parte do trabalho, estabilizar NPMs de Fe sem a via úmida

(amostras secas), pois para uma possível aplicação tecnológica amostras úmidas não possuem alto potencial de aplicação.

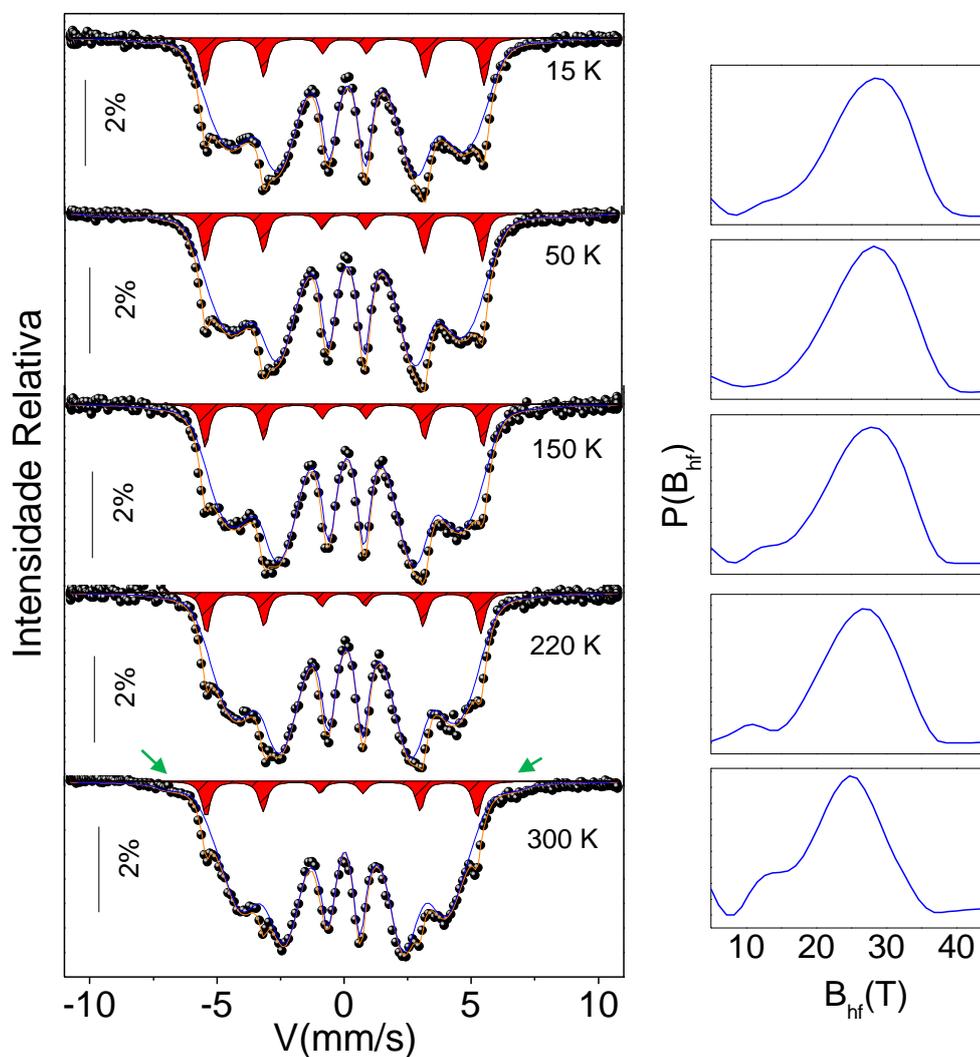


Figura 4.3: Espectros Mössbauer da amostra FeG7_{u} tomados para diferentes temperaturas. Os pontos são dados experimentais, enquanto que as linhas laranjas referem-se aos ajustes dos espectros. Ao lado direito, encontram-se as curvas de distribuição de B_{hf} , oriundas dos ajustes dos espectros *Mössbauer*.

4.1.2 Resultados das amostras secas.

Secamos todas as amostras por meio de um processo de secagem em ambiente com vácuo da ordem de 10^{-3} torr, por um tempo de 48 h (secamos as amostras imediatamente após suas respectivas sínteses).

Apresentamos na **Figura 4.4** os padrões de DRX obtidos para as amostras FeGn_s, com $n = 0, 1, 2, 3, 4$ e 5 . Para comparação, na parte inferior desta figura, adicionamos os DRXs simulados para as fases α -Fe, Fe₂B e γ -Fe₂O₃. No DRX da amostra FeG0_s não notamos nitidamente a presença de picos de difração, ou seja, se existirem os mesmos encontram-se praticamente dentro do sinal/ruído da medida; fato que sugere ausência de ordem cristalina de longo alcance. Por outro lado, nos padrões de DRX das demais amostras observamos, pelo menos, um pico de difração intenso em torno da posição angular $2\theta \sim 45^\circ$. Este pico torna-se mais intenso à medida que a quantidade de glicerol é aumentada na amostra. Considerando que: (i) as fases formadas são similares em todas as amostras, (ii) as amostras FeG4_s e FeG5_s possuem um segundo pico de difração em $2\theta \sim 82^\circ$ e (iii) que a fase cúbica metálica do α -Fe, segundo a ficha PDF # 01-1262, possui picos de difração em $2\theta \sim 45^\circ$ e 82° , concluímos que o glicerol está sendo o responsável pela estabilização de fase α -Fe. Além disso, considerando (i) o forte alargamento e uma assimetria na linha de base do pico $2\theta \approx 45^\circ$, (ii) a presença de um pico alargado na posição angular $2\theta \approx 34^\circ$ para a amostra FeG4_s e (iii) o boro é um dos elementos dos precursores usados no processo químico e reativo com o ferro, podemos indiretamente inferir a presença da fase Fe₂B, segundo a ficha PDF # 03-1053, com uma ordem atômica de curto; atribuição confirmada com os dados de espectroscopia Mössbauer apresentados na **Figura 4.5**. Particularmente, os espectros possuem uma componente magnética bastante alargada (característica de materiais desordenados atômica e topologicamente) e com valor $\langle B_{hf} \rangle \approx 27$ T (valor bem abaixo daquele esperado para óxidos de Fe ≈ 50 T). Esta componente que ajustamos com uma distribuição de campo, deve-se a uma fase amorfa ainda não determinada.

Voltando aos dados de DRX, observamos que a amostra FeG5_s possui um pico intenso adicional próximo a posição angular $2\theta \approx 36^\circ$; pico este encontrado no óxido de Fe maghemita (ficha PDF # 04-0755). Além disso, o espectro Mössbauer desta amostra, tomado em 300 K, tem uma componente quadrupolar com parâmetros hiperfinos próximos ao da fase $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (maghemita). Assim, concluímos que houve parcial oxidação dos átomos de Fe da amostra FeG5_s, mas de um modo geral, as amostras FeGn_s têm como principais fases com Fe: a fase metálica $\alpha\text{-Fe}$ e a amorfa Fe_2B (a- Fe_2B).

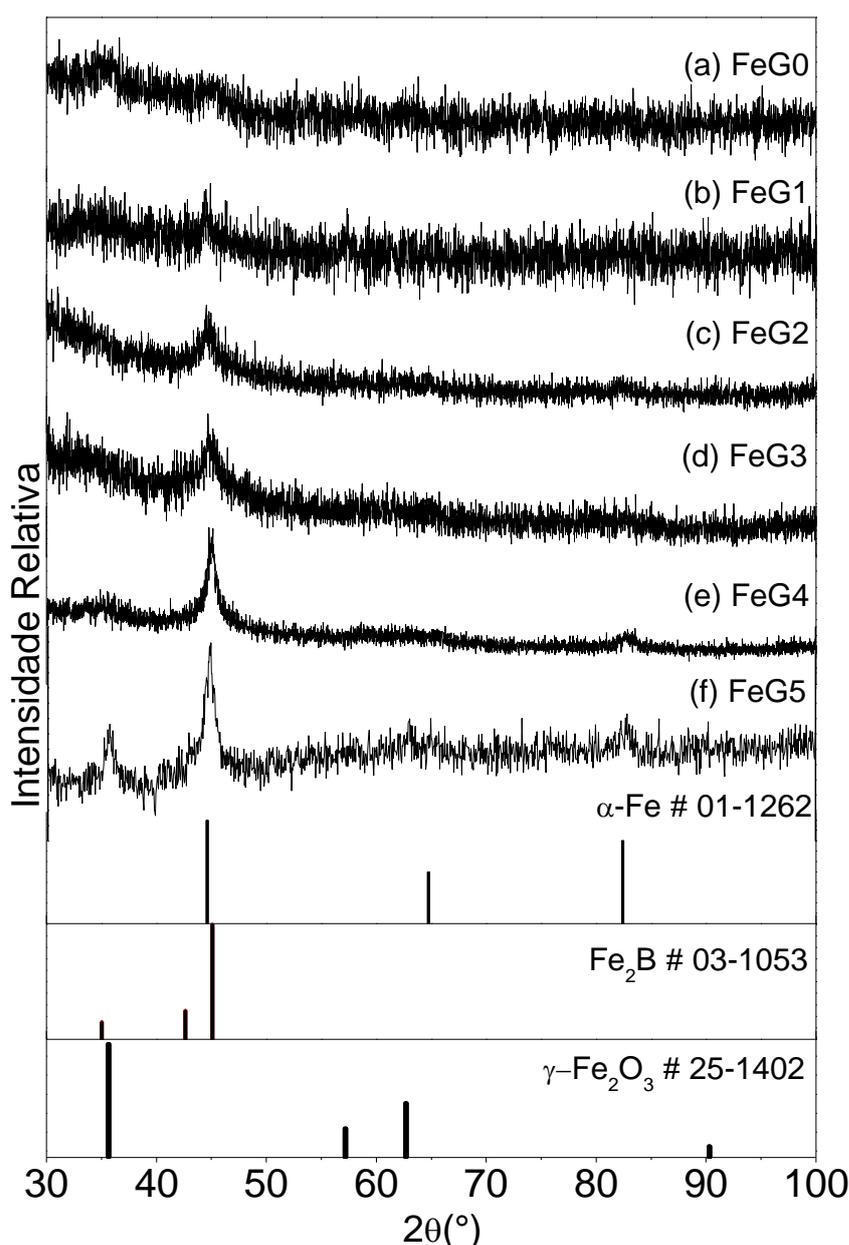


Figura 4.4: : Difratomogramas de raios-X (DRXs) das amostras secas FeGn_s, n = 0, 1, 2, 3, 4 e 5 (a-f). Adicionamos padrões de difrações simulados das fases $\alpha\text{-Fe}$, Fe_2B e $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ para efeito de comparação.

A seguir apresentamos uma análise detalhada dos ajustes dos espectros Mössbauer.

Na **Figura 4.5** apresentamos os espectros Mössbauer tomados em 300 K para as amostras FeGn_s ($n = 0, 1, 2, 3, 4$ e 5). Há uma grande discrepância entre os espectros das amostras sem glicerol ($n = 0$ – somente componentes quadrupolares) e com glicerol ($n \neq 0$ – grande contribuição de componentes magnéticas). Ajustamos o espectro da amostra FeG0_s com dois dubletos, cujos parâmetros hiperfinos são típicos de íons de Fe^{3+} e Fe^{2+} em fases de óxidos. Dos parâmetros hiperfinos (**Tabela 4.1**) obtidos do ajuste, podemos inferir que os íons de Fe^{3+} são da $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (maghemita) e os Fe^{2+} do composto $\text{Fe}(\text{OH})_2$ (hidróxido de ferro). Os demais espectros das amostras (FeG1_s, com $n \geq 1$), ajustamos com duas componentes magnéticas: um sexteto associado à fase $\alpha\text{-Fe}$ ($B_{\text{hf}} = 33$ T) e uma distribuição de campos magnéticos hiperfinos (B_{hf}) com valores de (δ^{P}) e $(B_{\text{hf}}^{\text{P}})$ similares aos parâmetros hiperfinos da fase amorfa Fe_2B [81]. Nos casos das amostras FeG1_s e FeG5_s, além das duas componentes magnéticas, adicionamos um (FeG5_s) ou dois (FeG1_s) dubletos das fases $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ e $\text{Fe}(\text{OH})_2$. As curvas de distribuição de B_{hf} tem seu pico (máxima probabilidade de campo) em ≈ 15 T e é compatível com o valor de campo encontrado na fase amorfa Fe_2B [81]. Sendo assim, podemos designar as amostras FeGn_s ($n \geq 1$) como: $\alpha\text{-Fe}(x)/a\text{-Fe}_2\text{B}$, onde x representa a fração da fase na amostra (outros compostos que não contem ferro e não puderam ser detectados via DRX podem estar presentes na amostra, mas em menor proporção. Por isto, trataremos as amostras como fossem a base de ferro). Os valores de x (fase $\alpha\text{-Fe}$), obtidas dos ajustes, aumentam de 16 % ($n = 1$) para 37 % ($n = 5$), com o comportamento da variação de x ($\alpha\text{-Fe}$) em função de n (glicerol) mostrado na **Figura 4.6**. Amostras com $n > 5$, não conseguimos secá-las nas condições acima, pois o glicerol é higroscópico e seu excesso mantém a solução sempre úmida em 333 K. Além disso, ao submetermos a solução ao calor, o material apresentou aumento em sua viscosidade, diferentemente do que observamos para as amostras com $n \leq 5$, onde a secagem ocorreu naturalmente em 333 K após as 48 h.

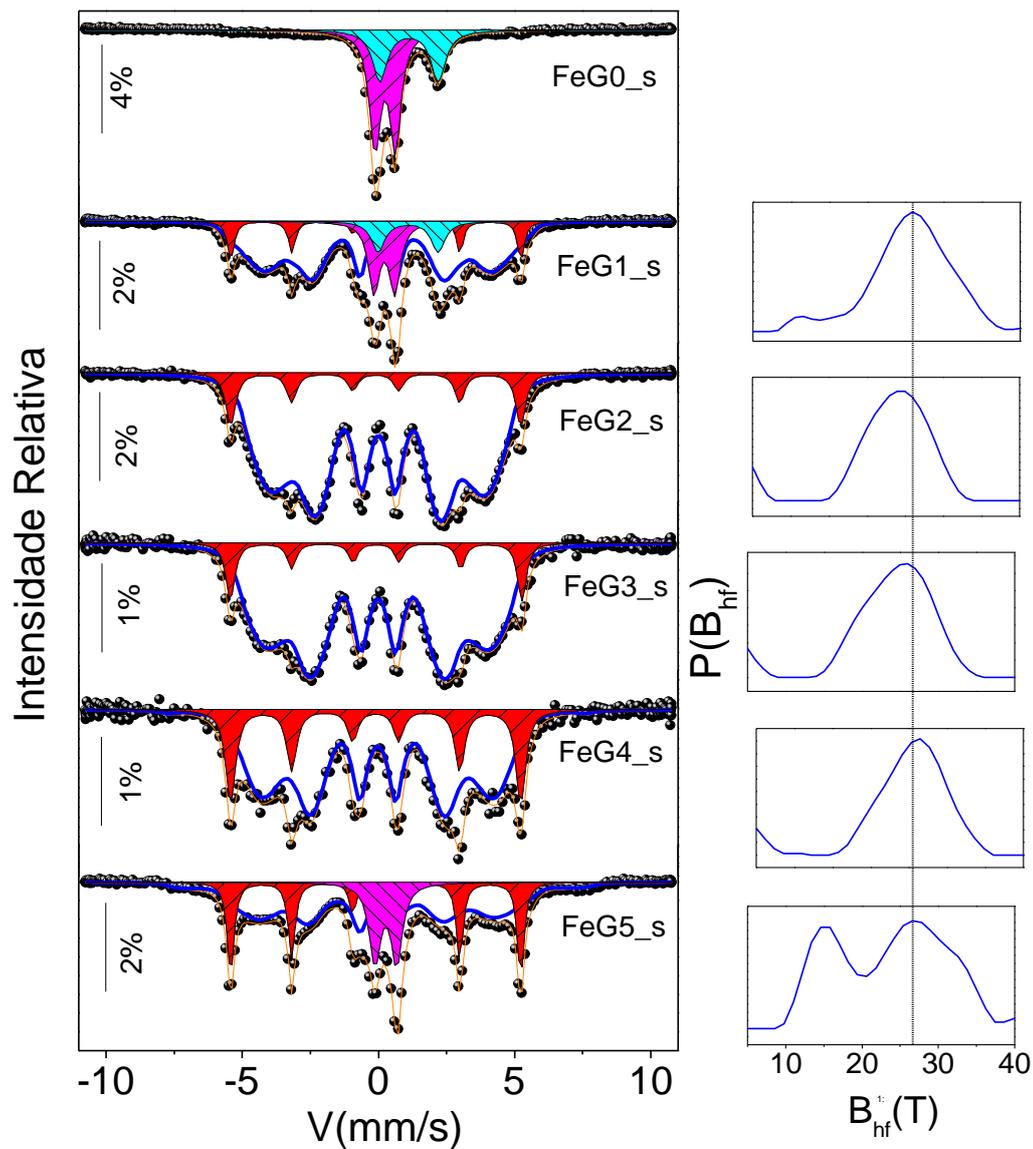


Figura 4.5: Espectros Mössbauer das amostras FeG $_n$ _s, com $n = 0, 1, 2, 3, 4$ e 5 ml tomados em 300 K. Estas amostras foram secas em um vácuo de 10^{-3} torr por 48 h e em uma temperatura de 333 K. Os pontos são dados experimentais, enquanto que as linhas laranjas são resultado dos ajustes dos espectros. Ao lado direito encontram-se as respectivas curvas de distribuição de campos magnéticos hiperfinos, oriundas dos ajustes dos espectros Mössbauer.

Tabela 4.1 – Parâmetros hiperfinos [deslocamento isomérico (δ), desdobramento quadrupolar (2ϵ ou Δ), campo magnético hiperfino (B_{hf}) e área relativa das fases] de cada componente que usamos nos ajustes dos espectros da **Figura. 4.5**.

Fases	Parâmetros	FeG0_s	FeG1_s	FeG2_s	FeG3_s	FeG4_s	FeG5_s
α -Fe	δ (mm/s)	-	0	0	0	0	0
	B_{hf} (T)	-	33	33	33	33	33
	Área (%)	-	16	10	11	22	36
γ -Fe ₂ O ₃	δ (mm/s)	0,34	0,32	-	-	-	0.37
	$2\epsilon/\Delta$ (mm/s)	0,75	0,76	-	-	-	0.8
	Área (%)	64	16	-	-	-	18
Fe(OH) ₂	δ (mm/s)	1,21	1,2	-	-	-	-
	$2\epsilon/\Delta$ (mm/s)	2,14	2,2	-	-	-	-
	Área (%)	36	10	-	-	-	-
Distribuição	$^*\delta^P$ (10 ⁻² mm/s)	-	9	11	9	8	8
	$^*B_{hf}^P$ (T)	-	25	24	23	25	25
	Área (%)	-	58	90	89	78	46

* δ^P : Valor mais provável do deslocamento isomérico – valor obtido da curva de distribuição de B_{hf} .

* B_{hf}^P : Valor mais provável do campo magnético hiperfino – valor obtido da curva de distribuição de B_{hf} .

Particularmente, escolhemos as amostras FeGn (secas e úmidas) com $2 \leq n \leq 5$ para um estudo sistemático baseando-nos nos seguintes argumentos: (i) objetivamos a estabilização do Fe; (ii) as amostras FeG0_s e FeG1_s apresentaram oxidação (**Figura 4.5**). No Apêndice A, apresentamos os resultados de medidas de espectroscopia Mössbauer, em função da temperatura, para estas amostras.

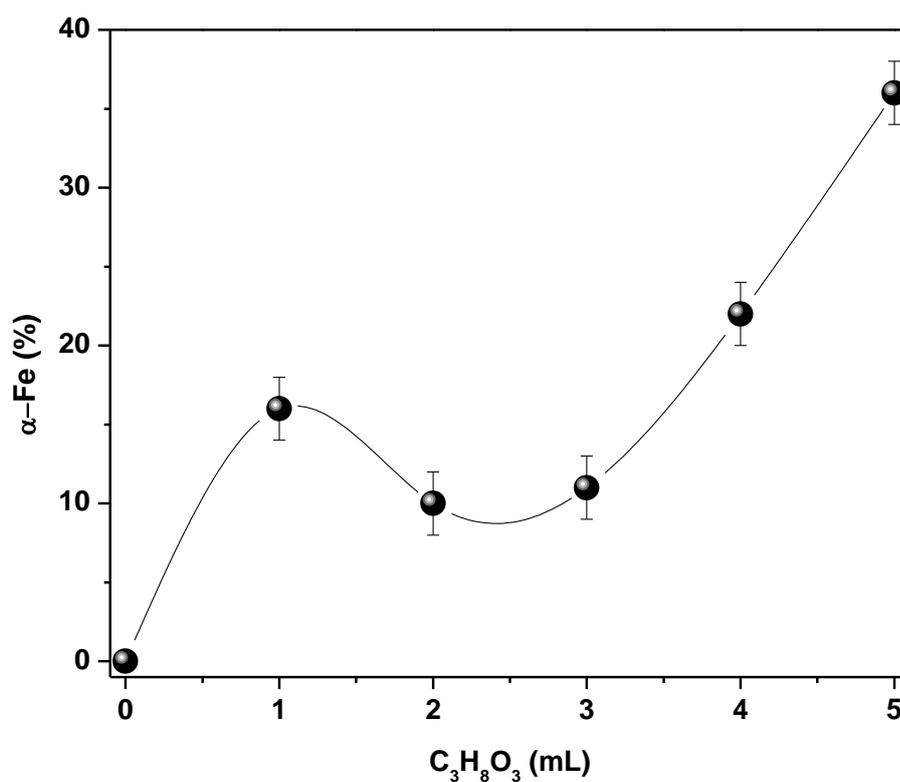


Figura 4.6: Fração relativa do Fe (%), em função da quantidade de glicerol ($C_3H_8O_3$), utilizada na síntese das amostras preparadas pelo método de redução química e secas a vácuo por 48 h a 333 K.

4.1.3 Análise das amostras FeG2, FeG3 e FeG4

Na **Seção 4.1.2** demonstramos para as amostras produzidas com 2, 3 e 4 ml de glicerol a ausência de óxidos de Fe, a presença da fase α -Fe estável, além da presença da fase amorfa Fe₂B. Destes resultados, inferimos que a fase α -Fe se encontra encapsulada/protegida pela fase amorfa Fe₂B. Para o estudo mais sistemático dos materiais FeG_n, com $2 \leq n \leq 5$, realizamos medidas de espectroscopia Mössbauer em diferentes temperaturas. O objetivo de tais medidas, principalmente aquelas em 15 K, era demonstrar a ausência de fases de óxidos de Fe desbloqueadas magneticamente (SPM) em 300 K. Apresentaremos na **Figura 4.7** somente as medidas em 15 e em 300 K para as amostras FeG2_s, FeG3_s e FeG4_s. Os resultados sugerem que, para as quantidades de 2, 3 e 4 ml de glicerol, o processo de síntese do material leva ausência de fases dos óxidos de Fe (espectros Mössbauer obtidos a 15 K são similares aos espectros obtidos a 300 K e não há componentes com campos da ordem de 49 T). Diferente do que observamos para as amostras úmidas (oxidação dos átomos de Fe com aumento no tempo de medida), a fração de α -Fe se manteve constante com a variação da temperatura e seus parâmetros hiperfinos são reportados na **Tabela 4.1**. Entre as quantidades de 2, 3 e 4 ml de glicerol, utilizadas na síntese, a amostra FeG4_s apresentou a maior proporção de α -Fe (22 %) em relação à fase a-Fe₂B (78 %).

Por um lado, cabe dizer que as amostras úmidas, produzidas com 2, 3 e 4 ml de glicerol, se mostraram extremamente susceptíveis ao ambiente, ou seja, oxidavam mesmo em ambientes ricos em hélio (**Figura 4.2**), conforme já discutimos acima. Por outro lado, as amostras secas apresentaram estabilidade das fases metálicas com o tempo, mesmo após serem expostas ao ambiente atmosférico. Realizamos medidas Mössbauer dois meses após a síntese das amostras e observamos espectros similares ao medidos inicialmente (vide **Figura 4.8**). Durante este período de interstício, armazenamos a amostra em um dissecador sob um pré-vácuo ($\sim 10^{-1}$ torr). Resultados de Mössbauer obtidos para as demais amostras 12 meses após a síntese, apresentamos no Apêndice A. Eles demonstram que o processo de secagem constitui uma etapa essencial para estabilização da fase metálica α -Fe, aparentemente desconsiderada anteriormente na literatura [24,68].

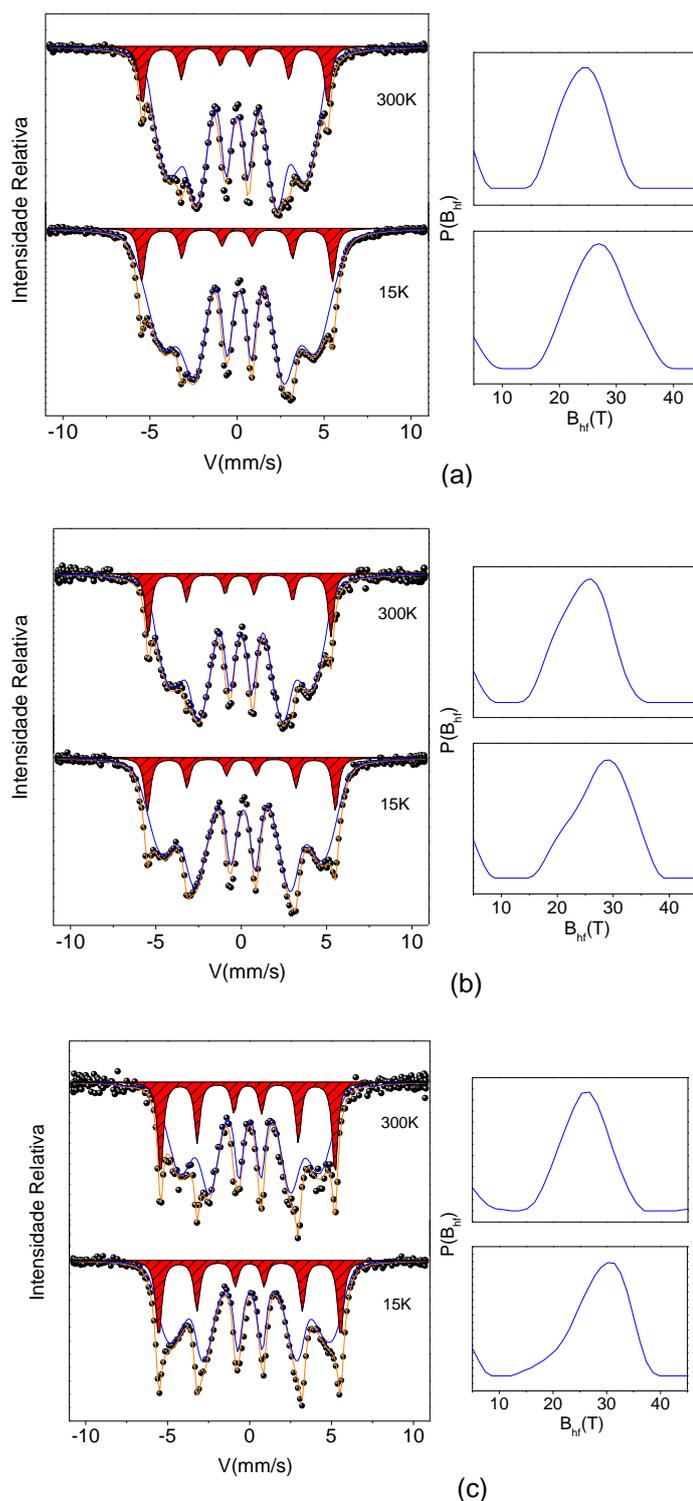


Figura 4.7: Espectros Mössbauer, tomados a 300 e 15 K, das amostras FeGn_s: n = (a) 2 ml, (b) 3 ml e (c) 4 ml de glicerol, secas a vácuo por 48 h a 333 K. Os pontos são dados experimentais, enquanto que as linhas laranjas são resultado dos ajustes dos espectros. Ao lado direito encontram-se as respectivas curvas de distribuição de campos magnéticos hiperfinos, oriundas dos ajustes dos espectros Mössbauer.

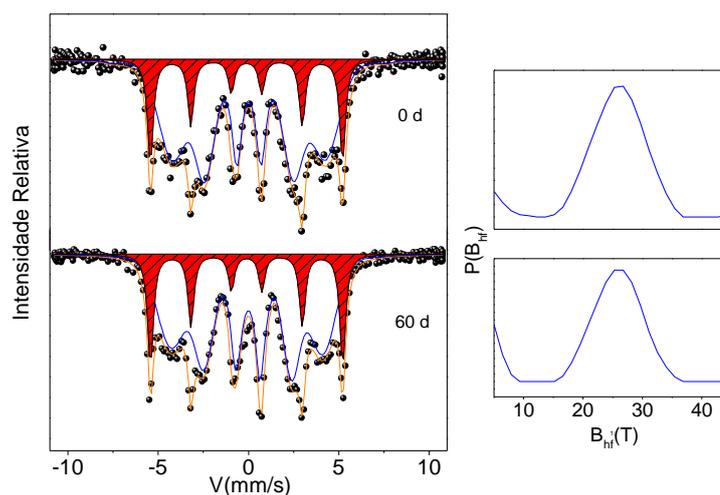


Figura 4.8: Espectros Mössbauer tomados a 300 K da amostra FeG4_s. Espectros medidos logo após o processo de síntese e 60 dias após. Os pontos são dados experimentais, enquanto que as linhas laranjas são resultado dos ajustes dos espectros. Ao lado direito, encontram-se as respectivas curvas de distribuição de campos magnéticos hiperfinos, oriundas dos ajustes dos espectros Mössbauer.

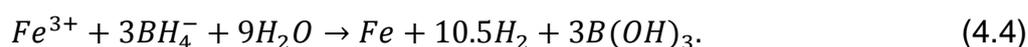
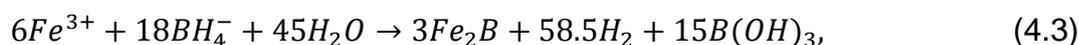
A partir de agora, discutiremos primeiramente o mecanismo de formação do nanocompósito α -Fe/a-Fe₂B analisando especificamente as amostras FeG4_s e FeG5_s com outras técnicas experimentais que trazem informações estruturais e magnéticas do produto.

Propomos um possível mecanismo para a formação das partículas de α -Fe/a-Fe₂B:

No processo de síntese, o primeiro estágio é o da fase em que o Fe³⁺ é complexado com o glicerol (G), produzindo o complexo (G)_nFe³⁺. Lohmann e colaboradores [134] estudaram a formação de um complexo entre o glicerol e íons de Fe, pelas técnicas de ressonância magnética eletrônica, ressonância magnética nuclear e espectroscopia de absorção óptica e concluíram que o Fe³⁺ forma um complexo estável com o glicerol em água. Assim, os íons livres de Fe³⁺ em solução, podem formar um complexo com o glicerol de acordo com a reação de equilíbrio:



Notemos que o complexo $(G)_nFe^{3+}$ é um intermediador fundamental na produção das partículas de α -Fe/a-Fe₂B. Após a adição do NaBH₄ na solução, as seguintes reações devem ocorrer nos estágios seguintes para produzir as fases a-Fe₂B e α -Fe:



Para efeito de comparação, a reação direta do Fe³⁺ com o NaBH₄, nas mesmas condições, produz somente óxidos de Fe [88]. Sem a adição de glicerol, há uma grande concentração de íons de Fe³⁺ na solução e o processo de crescimento das partículas de α -Fe/a-Fe₂B, *in situ*, é espontâneo e isotrópico levando a uma mesma taxa de crescimento de vários planos de partículas de α -Fe/a-Fe₂B, resultando em formas aproximadamente esféricas (**Figura 4.9**). Em contraste, quando o glicerol é adicionado antes da adição do NaBH₄, o complexo $(G)_nFe^{3+}$ é formado *in situ* e os íons livres de Fe³⁺ são gradualmente liberados através da reação de redução entre o Fe³⁺ e o NaBH₄, formando as partículas de α -Fe/a-Fe₂B. Ilustramos o processo de formação destas partículas na **Figura 4.9**.

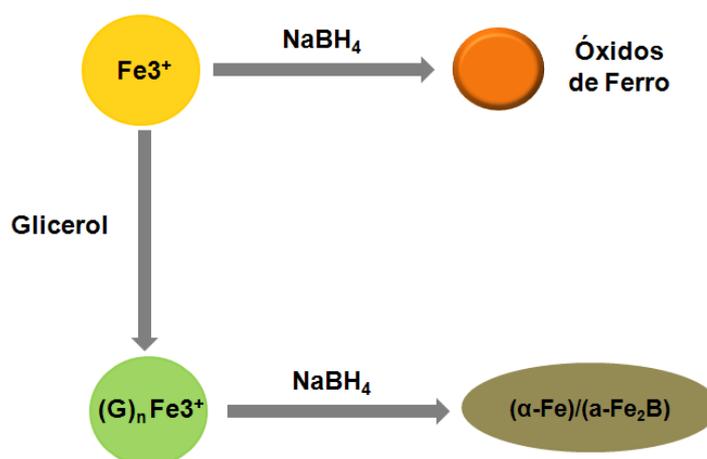


Figura 4.9: Ilustração da formação das partículas de α -Fe/a-Fe₂B, pelo processo de redução química, utilizando o glicerol durante o processo de síntese.

Antes de mostramos imagens de Microscopia Eletrônica de Transmissão (TEM) da amostra FeG4_s, apresentamos na **Figura. 4.10** imagem de MET da amostra FeG0_u. Notamos uma distribuição homogênea de cristais sem forma definida e/ou irregulares.

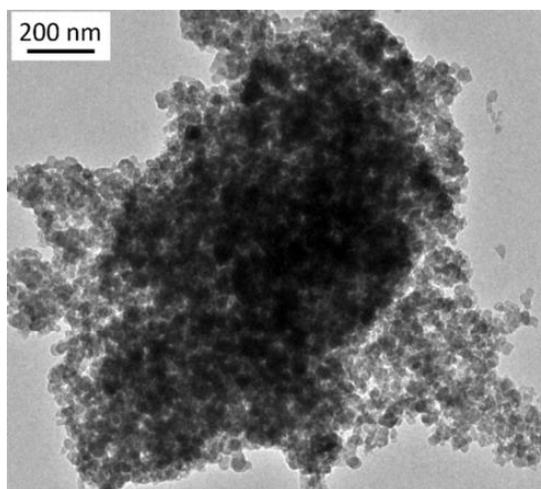


Figura 4.10: Imagem de MET da amostra FeG0_u formada pela reação direta entre os íons de Fe^{3+} e o NaBH_4 .

Por outro lado, na **Figura 4.11**, mostramos as imagens obtidas nas escalas de 100, 50 e 20 nm para a amostra FeG4_s. Diferentemente da imagem TEM da amostra FeGo_s, as imagens de TEM (**Figuras 4.11 a-c**) indicam também uma formação homogênea de partículas, mas agora com estrutura/formato tipo “nanofolha”, semelhante à reportada por Yathindranath e colaboradores [24]. Na **Figura 4.11 (d)**, mostramos a imagem da difração de elétrons obtida na superfície das nanofolhas de $\alpha\text{-Fe/a-Fe}_2\text{B}$. Por um lado, a ausência de planos de difração e os anéis de Debye largos e difusos desta imagem confirmam a estrutura desordenada da superfície da nanofolha, o que é consistente com os resultados de DRX (**Figura 4.4**) e Mössbauer (distribuição de campo magnético – componente amorfa Fe_2B). Por outro lado, a aparente ausência do sinal da fase cristalina do Fe deve-se ao fato desta fase esta encapsulada pela fase amorfas a- Fe_2B .

A formação das nanofolhas de $\alpha\text{-Fe/a-Fe}_2\text{B}$, após a adição de 4 ml de glicerol o complexo $(\text{G})_n\text{Fe}^{3+}$, é *in situ* e o mecanismo se dá com o NaBH_4 controlando o

crescimento das nanofolhas de α -Fe/a-Fe₂B e promovendo a formação de planos específicos de α -Fe/a-Fe₂B. Como resultado, temos estruturas homogêneas tipo nanofolhas. Além disso, o glicerol atua como um agente passivador do ambiente, evitando, desta forma, a oxidação das fases metálicas α -Fe e a-Fe₂B, consequentemente estabilizando as NPMs formadas. Na **Figura 4.12** representamos as etapas do processo de formação das nanofolhas de α -Fe/a-Fe₂B.

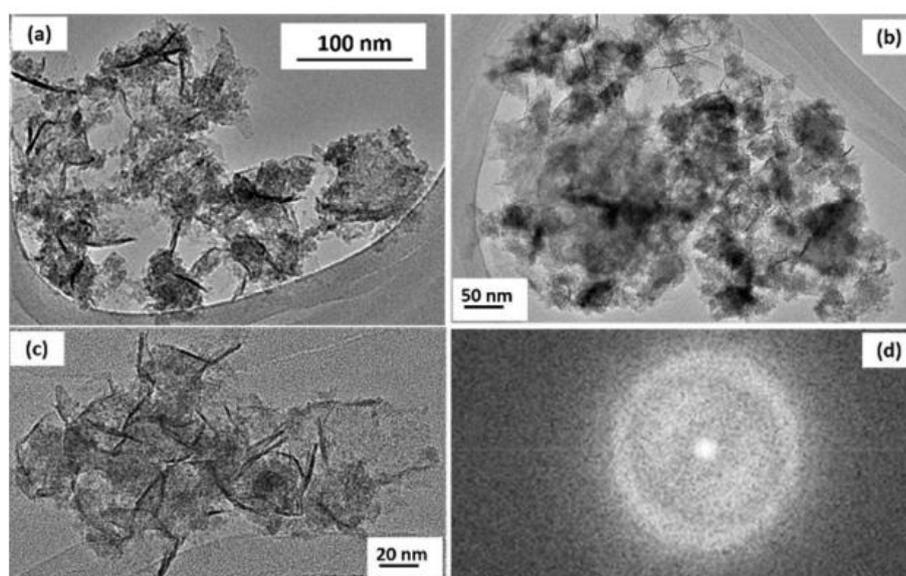


Figura 4.11: Microscopia Eletrônica de Transmissão da amostra FeG4_s, obtidas nas escalas de 100 nm, 50 nm e 20 nm.

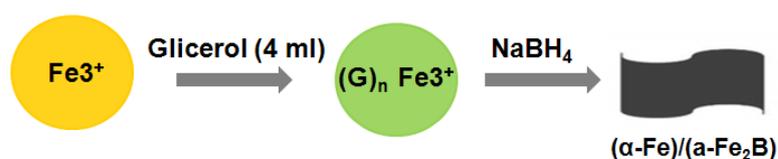


Figura 4.12: Ilustração da formação das nanofolhas de α -Fe/a-Fe₂B pelo processo de redução química, utilizando 4 ml de glicerol no processo de síntese.

Apresentamos as principais propriedades magnéticas da amostra FeG4_s mostrando os dados das curvas $M(H)$, obtidas a 10 K e a 300 K, na **Figura 4.13**. Curvas $M(H)$ medidas em 10 K e obtidas nos regimes de ZFC e FC são relativamente similares. A magnetização máxima varia de $53 \text{ Am}^2/\text{kg}$ a $49 \text{ Am}^2/\text{kg}$, quando os laços são obtidos em 10 e 300 K, respectivamente. As figuras inseridas no lado superior esquerdo das curvas $M(H)$ são uma ampliação da região de campo próximo à origem do laço e tem como objetivo evidenciar os valores de coercividade, que são: em 10 K, $\mu_0 H_C = 0,04 \text{ T}$ e em 300 K, $\mu_0 H_C = 0,03 \text{ T}$. Associamos os altos valores de H_C às anisotropias de formas das nanopartículas obtidas (nanofolhas), uma vez que o campo coercivo (H_C) do Fe metálico em *bulk* e os das amostras FeG0_s e FeG5_s (formatos esféricos irregulares) são consideravelmente menores, como mostrado com os dados apresentados no Apêndice A e na Seção 4.1.4.4, respectivamente.

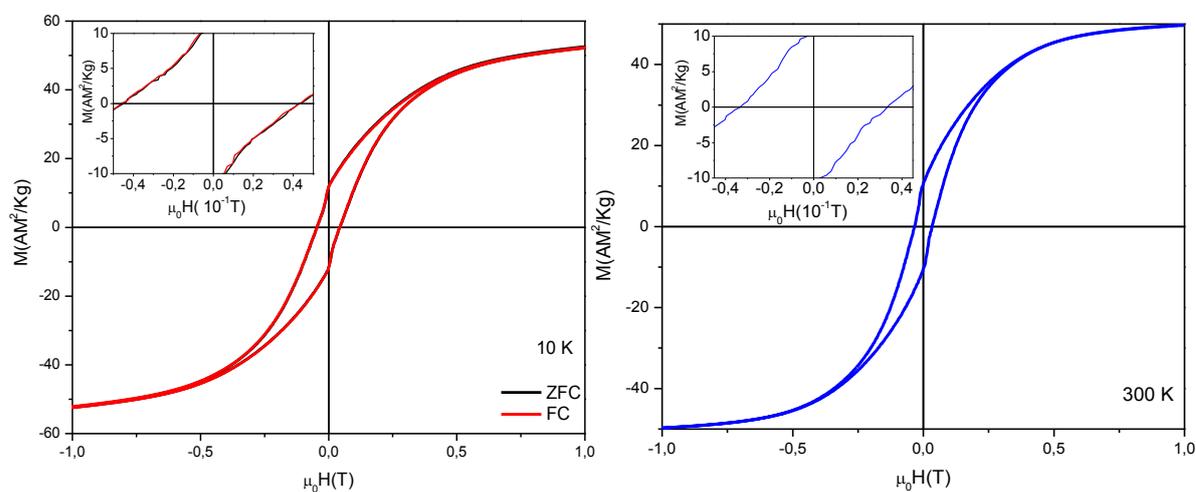


Figura 4.13: Curvas de Magnetização, obtidas nas temperaturas de 10 e 300 K, em função do campo magnético aplicado, da amostra FeG4_s seca a vácuo por 48 h a 333 K.

4.1.4 Análise da amostra FeG5

4.1.4.1 Difractometria de Raios X

Na **Figura 4.14** apresentamos o padrão DRX, ajustado, da amostra FeG5_s. Nesta figura, adicionamos os padrões DRXs simulados para as fases α -Fe e γ -Fe₂O₃. Notamos claramente uma concordância entre as posições angulares dos picos de Bragg da estrutura cúbica do α -Fe, e da estrutura cúbica tipo espinélio de ordem inversa da fase γ -Fe₂O₃, com as respectivas posições angulares dos picos de Bragg da amostra FeG5_s. Ajustamos o DRX através do programa MAUD, **Seção 3.2.2**, utilizando arquivos nos formatos “CIF” (*Crystallography Information File*), para as fases α -Fe (arquivo CIF nº 64998-ICSD) e γ -Fe₂O₃ (arquivo CIF nº 87119-ICSD). Estimamos assim o tamanho médio das partículas, a distorção no parâmetro de rede e a proporção de cada fase observada no DRX. Para a fase α -Fe, o tamanho médio de partícula está em torno de $\langle \sim 10 \text{ nm} \rangle$, com parâmetro de rede $a = 2,866 \text{ \AA}$ e proporção de $\sim 33 \%$. A fase γ -Fe₂O₃ está presente com uma proporção de $\sim 67 \%$, parâmetro de rede $a = 8,379 \text{ \AA}$ e tamanho médio de partícula $\langle \sim 9 \text{ nm} \rangle$. A fase amorfa Fe₂B não pode ser estimada por esta técnica, justamente por estar no *background* do padrão de DRX experimental.

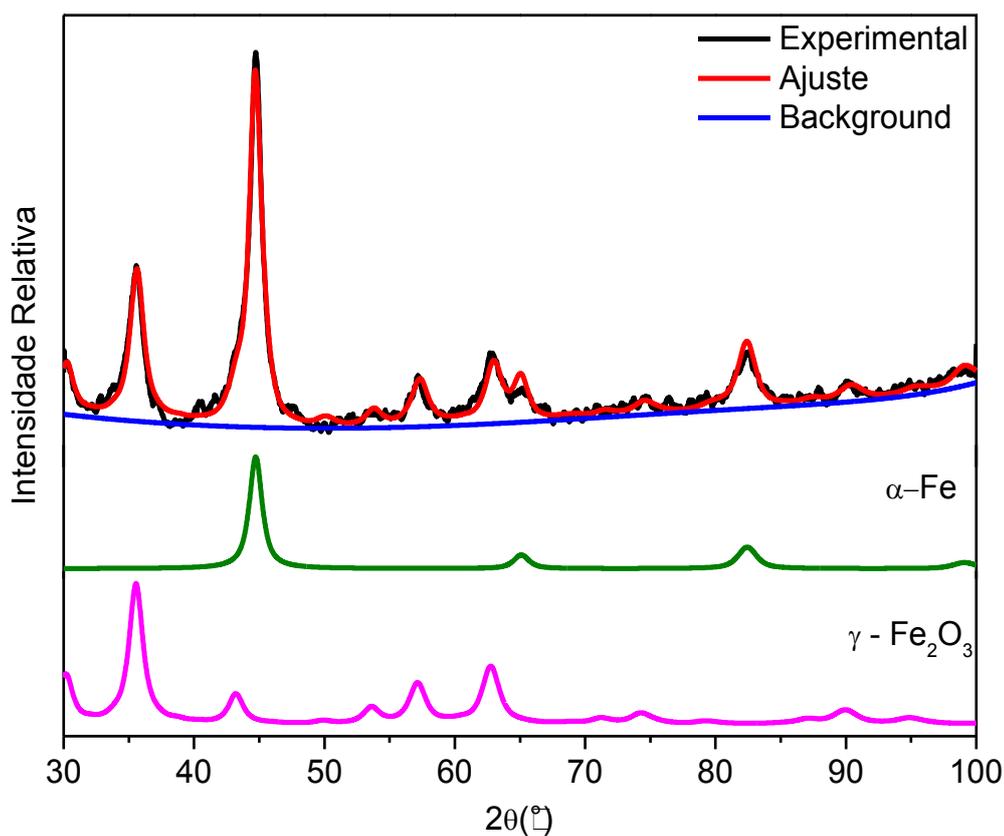


Figura 4.14: Difratoograma de raios X da amostra FeG5_s, ajustado com as fases: α -Fe e γ -Fe₂O₃.

4.1.4.2 Microscopia Eletrônica de Transmissão

Realizamos medidas de TEM nas amostras úmidas e secas (FeG5_u e FeG5_s e as imagens apresentamos nas **Figuras 4.15 e 4.16**, respectivamente. Enquanto as imagens da amostra FeG5_u (**Figura 4.15** – escalas de 100, 50 e 20 nm) indicam que as partículas estão fortemente aglomeradas e possuem forma aproximadamente esférica (diâmetro médio > 20 nm), as da amostra FeG5_s (**Figura 4.16** - escalas de 20, 10 e 5 nm) as partículas têm, em média, tamanhos entre 10 e 20 nm; valores estes que concordam com os obtidos dos DRXs desta amostra para as fases α -Fe e γ -Fe₂O₃. Alguns planos de difração identificados indicam primeiro a existência de regiões com ordenamento atômico e com distancias interplanares variando entre 2,5

a 2,9 Å; valores estes encontrados tanto para o α -Fe como para óxidos de Fe cúbicos com estrutura do tipo espinélio [135].

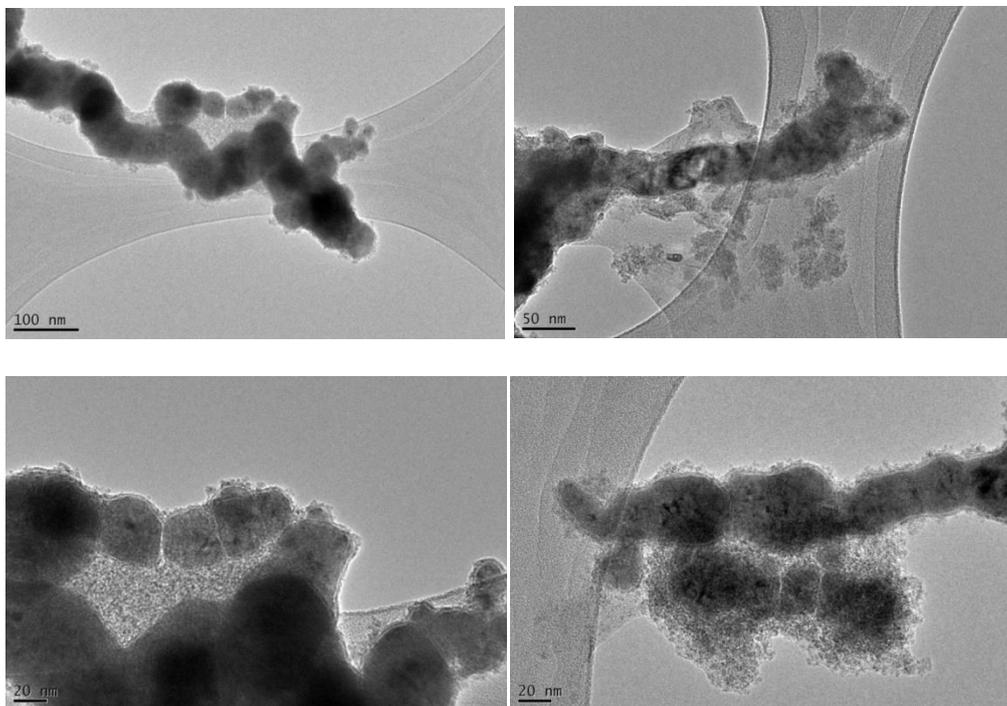


Figura 4.15: Microscopia Eletrônica de Transmissão da amostra FeG5_u, obtidas nas escalas de 100 nm, 50 nm e 20 nm.

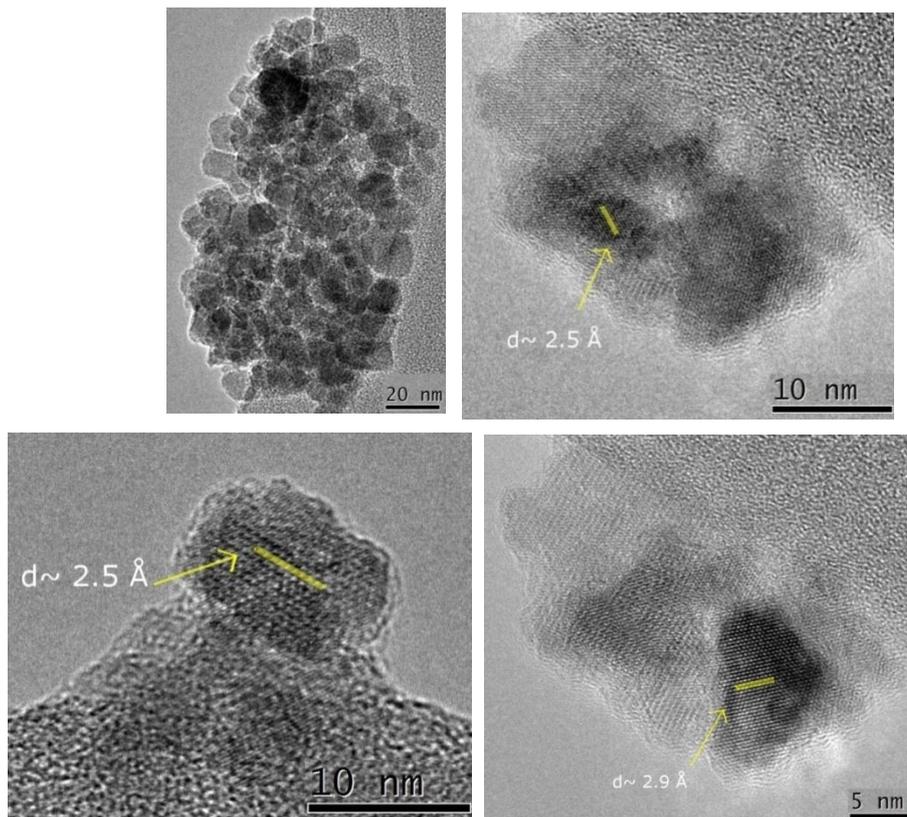


Figura 4.16: Microscopia Eletrônica de Transmissão da amostra FeG5_s, obtidas nas escalas de 20 nm, 10 nm e 5 nm.

Realizamos medidas de Espectroscopia por Dispersão de Energia (EDS), utilizando o modo janela. Na **Figura 4.17**, mostramos imagem de microscopia da amostra FeG5_s, indicando as regiões onde realizamos as medidas de EDS (região em amarelo). Os espectros (lado direito) indicam qualitativamente que a constituição superficial das nanopartículas é formada basicamente pelos elementos Fe e O. Não detectamos a presença do elemento B, por ser um elemento muito leve e estar no limite da técnica.

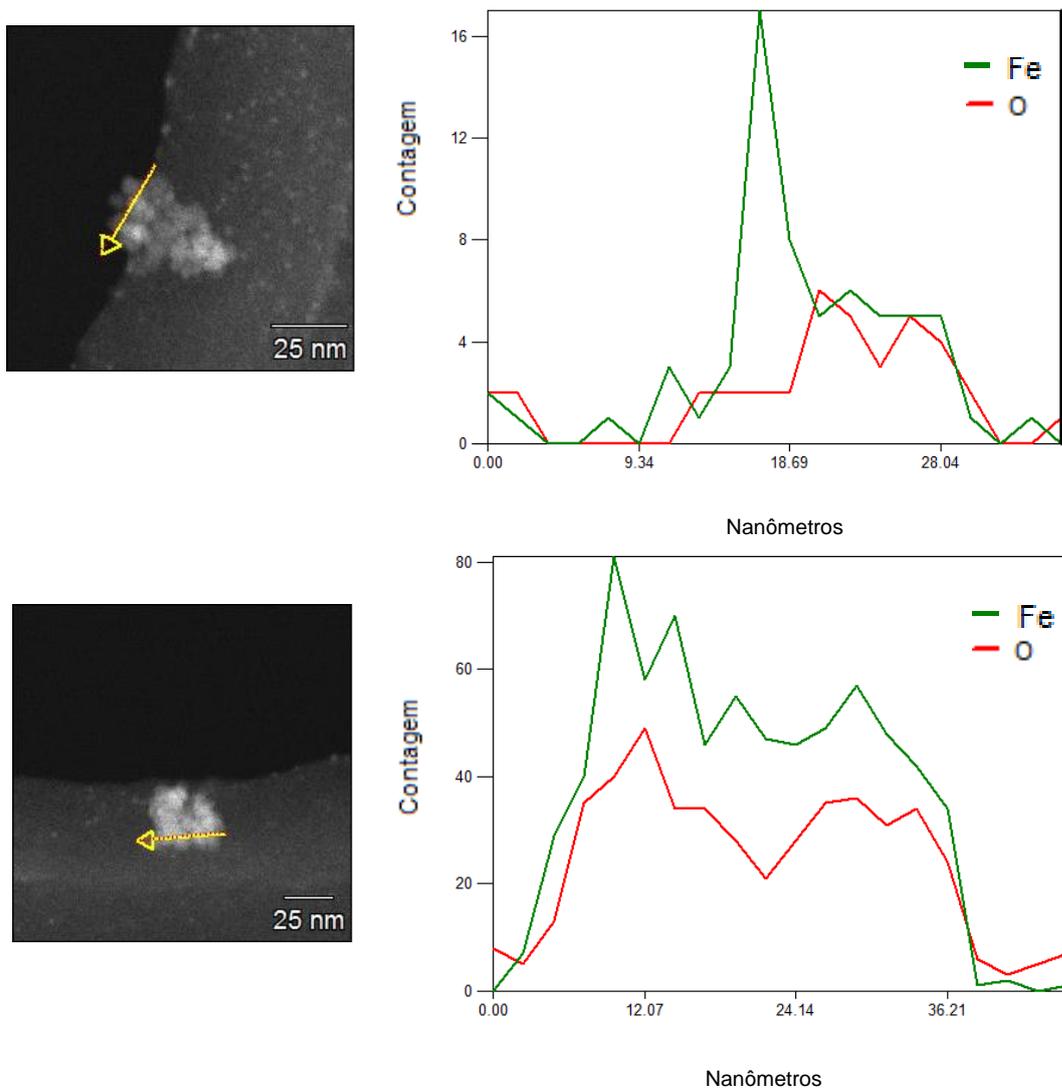


Figura 4.17: Esquerda: Imagens de microscopia da amostra FeG5_s, onde indicamos, com uma flecha amarela, as regiões onde realizamos as medidas de EDS no modo Janela. Direita: Espectros de EDS tomados.

4.1.4.3 Espectroscopia Mössbauer

Estudamos também a dinâmica de estabilização da fase α -Fe obtida através do processo de redução química. Para isto, realizamos um estudo expondo amostras em ar atmosférico e em atmosfera inerte (vácuo). Para isto, repetimos o processo descrito na **Seção 3.1.1**. Neste caso, secamos as amostras em temperatura ambiente durante 48 h. Os espectros Mössbauer, tomados em 300 K, apresentamos na **Figura 4.18** para as amostras FeG5 sintetizadas em ar atmosférico e em vácuo.

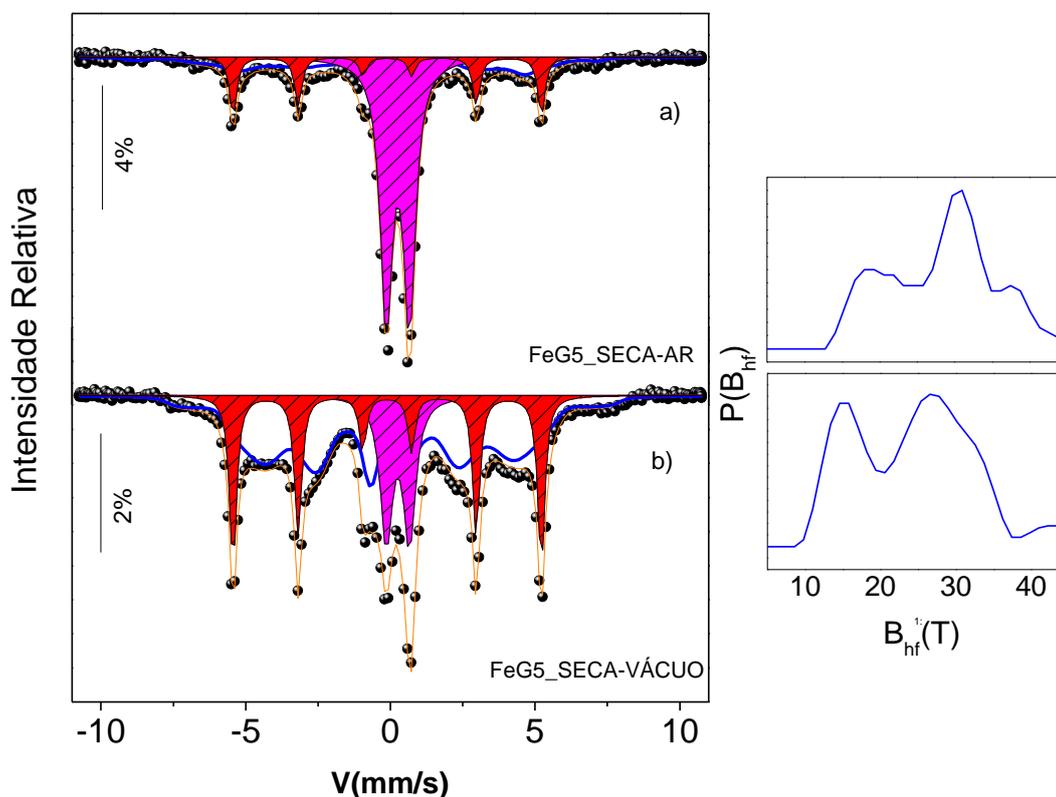


Figura 4.18: Espectros *Mössbauer*, tomados em 300 K, das amostras FeG5_s: a) secagem em ar atmosférico ambiente de ar por 48 h e b) secagem em vácuo por 48 h a 333 K. Os pontos são dados experimentais, enquanto que as linhas laranjas são resultado dos ajustes dos espectros. Ao lado direito encontram-se as respectivas curvas de distribuição de campos magnéticos hiperfinos, oriundas dos ajustes dos espectros *Mössbauer*.

Ajustamos os espectros com três componentes (vide Tabela 4.2) hiperfinas discutidas acima (sexteto: α -Fe; distribuição de B_{hf} : α -Fe₂B e dubleto: γ -Fe₂O₃). Para a amostra seca em vácuo, observamos que a fração de α -Fe (sexteto) tem aumento significativo (~ 13 %), enquanto que a fração associada à fase γ -Fe₂O₃ (dubleto) tem uma redução substancial (~ 43 %), sugerindo que: (i) o processo de secagem constitui um fator fundamental para uma maior fração da fase α -Fe e (ii) a fase α -Fe₂B, responsável por passivar a fase metálica do α -Fe.

Tabela 4.2: Áreas relativas dos sub-espectros utilizados nos ajustes dos espectros Mössbauer da amostra FeG5 produzida por redução química, seca exposta ao ar e seca em vácuo.

Fases (%)	FeG5_seca_ar	FeG5_seca_vácuo
α -Fe	23	36
γ -Fe ₂ O ₃	61	18
DIST (α -Fe ₂ B)	16	46
Total	100	100

A presença do dubleto, que atribuímos à fase γ -Fe₂O₃, evidência o fato de que as partículas de ferro que se oxidaram são muito pequenas e encontram-se no estado SPM, pois a temperatura crítica de ordem magnética da fase γ -Fe₂O₃ está acima de 300 K [89]. Tomamos assim espectros Mössbauer em diferentes temperaturas para a amostra FeG5_s produzida por redução química e seca em vácuo por 48 h a fim de estudarmos a temperatura média de bloqueio SPM ($\langle T_B \rangle$) desta partículas de γ -Fe₂O₃ (**Figura 4.19**)

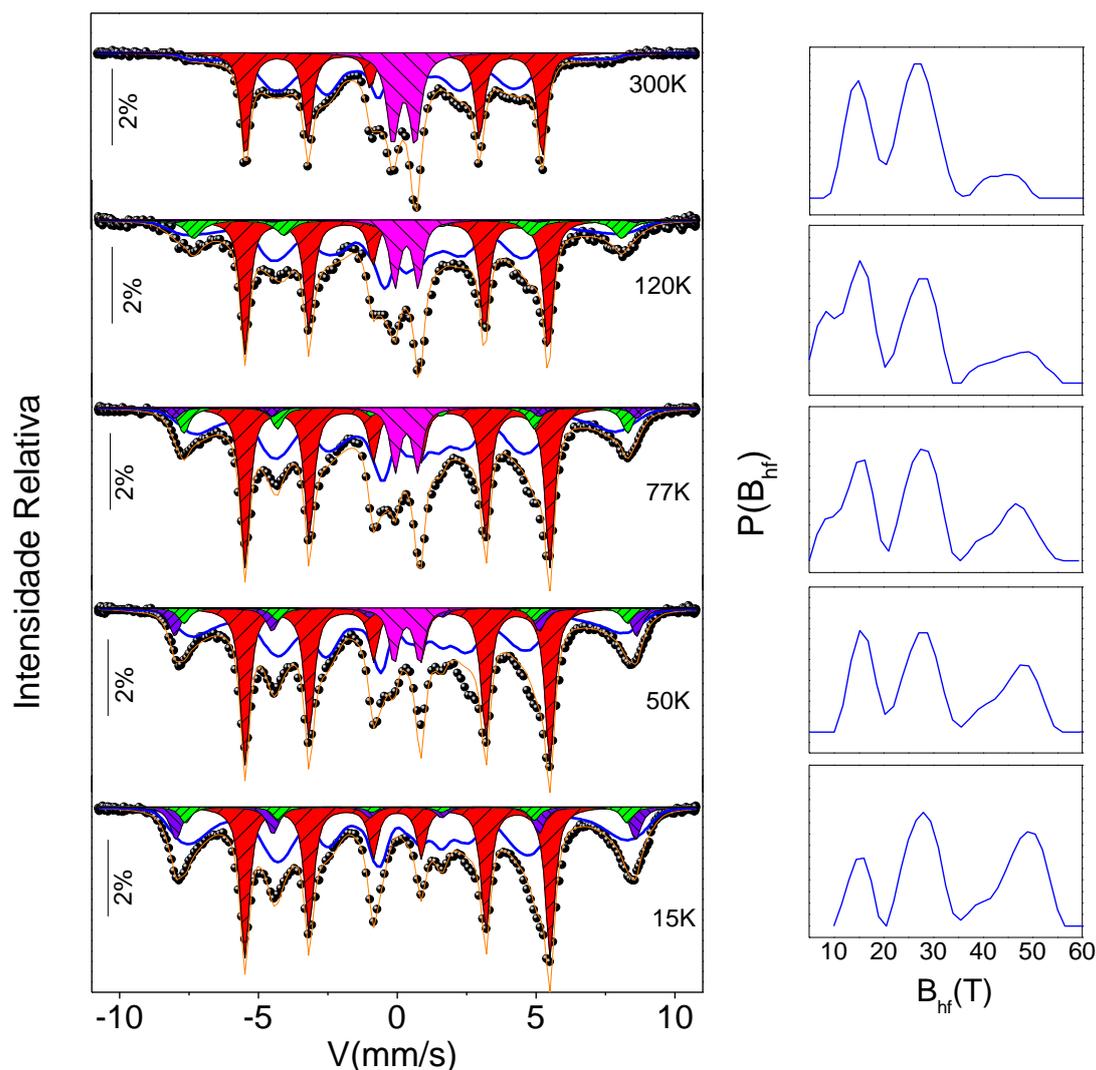


Figura 4.19: Espectros Mössbauer, tomados em diferentes temperaturas, da amostra FeG5_s produzida por redução química e seca a vácuo por 48 h. Os pontos são dados experimentais, enquanto que as linhas laranjas são resultado dos ajustes dos espectros. Ao lado direito encontram-se as respectivas curvas de distribuição de campos magnéticos hiperfinos, oriundas dos ajustes dos espectros Mössbauer.

Ajustamos os espectros com: um sexteto com parâmetros hiperfinos da fase α -Fe, uma distribuição de B_{hf} com parâmetros hiperfinos da fase Fe_2B e um dubleto associado à fase superparamagnética γ - Fe_2O_3 . Verificamos que o decréscimo da temperatura promove a conversão do dubleto em um sexteto com parâmetros hiperfinos similares aos da fase γ - Fe_2O_3 , indicando uma dispersão nos tamanhos de

partículas as quais atingem gradualmente a temperatura de bloqueio. Apresentamos os parâmetros hiperfinos, dos sub-espectros utilizados nos ajustes, na **Tabela 4.3**.

Uma análise rápida dos valores de área/fração do espectro ordenado (**Tabela 4.3**) determinamos o valor de $\langle T_B \rangle$, definido quando 50 % da área da fase encontra-se no estado ordenado magneticamente, como sendo de aproximadamente 50 K.

Tabela 4.3: Parâmetros Hiperfinos (deslocamento isomérico – δ , desdobramento quadrupolar – 2ϵ , campo magnético hiperfino – B_{hf} e a área relativa) de cada componente utilizada nos ajustes dos espectros Mössbauer, obtidos em diferentes temperaturas, da amostra FeG5_s produzida redução química e seca a vácuo por 48h a 333 K.

Fases	Parâmetros Hiperfinos	15K	50K	77K	120K	300K
	δ (mm/s)	0	0	0	0	0
Fe	B_{hf} (T)	34	34	33,8	33,8	33
	Área (%)	36	36	36	36	36
γ -Fe ₂ O ₃ (NOM)	δ (mm/s)	-	0,45	0,45	0,45	0,37
DUB	2ϵ (mm/s)	-	0,91	0,79	0,8	0,8
	Área (%)	-	6	7	9	18
γ -Fe ₂ O ₃ (OM)	δ (mm/s)	0,41	0,41	0,41	0,41	-
SEXT Fe ³⁺ (A)	B_{hf} (T)	51,2	51,5	51,5	51,5	-
	Área (%)	10	8	7	8	-
γ -Fe ₂ O ₃ (OM)	δ (mm/s)	0,43	0,43	0,43	0,43	-
SEXT Fe ³⁺ (B)	B_{hf} (T)	49,2	49,5	49,5	49,5	-
	Área (%)	5	4	3	1	-

4.1.4.4 Medidas Magnéticas

Na **Figura 4.20** apresentamos as curvas de $M(H)$ obtidas nos regimes de ZFC e FC em 10 K para a amostra FeG5_s. As fases cúbicas α -Fe e γ -Fe₂O₃ nas formas volumétricas possuem magnetização de saturação (M_S) de 222 Am²/kg [136] e 80 AM²/Kg [78], respectivamente. Entretanto, esses valores são reduzidos para fases nas formas de nanopartículas e variam de acordo com os intervalos de tamanhos encontrados. Para o Fe, são reportados valores de M_S de 82 Am²/kg [137] e 190 Am²/kg [138], para diâmetros de 6 nm e 20 nm, respectivamente. Para a fase γ -Fe₂O₃ é reportada uma variação mínima em torno de 42 e 48 Am²/kg, para diâmetros entre 2 nm e 50 nm [139]. Obtivemos $M_S = 89$ Am²/kg em 10 K, concordando com o que foi reportado na referência [137] para nanopartículas de Fe com diâmetros de 6 nm. Este valor, ligeiramente mais alto, concorda com os diâmetros médios de $\langle 10 \text{ nm} \rangle$, observados por medidas de difração de raios-X e de TEM, sugerindo assim que cada grão de Fe deve possuir dois domínios magnéticos, no mínimo, se considerarmos que as partículas estão saturadas magneticamente. Através da figura inserida no lado superior esquerdo mostramos uma ampliação da região de campo zero para melhor determinação do valor da coercividade que é $\mu_0 H_C = 2 \times 10^{-3} \text{ T}$. A distorção observada na histerese, normalmente conhecida como “*wasp-waisted*”, é usualmente observada quando mais de uma fase magnética, com coercividades consideravelmente diferentes, está presente no material [140].

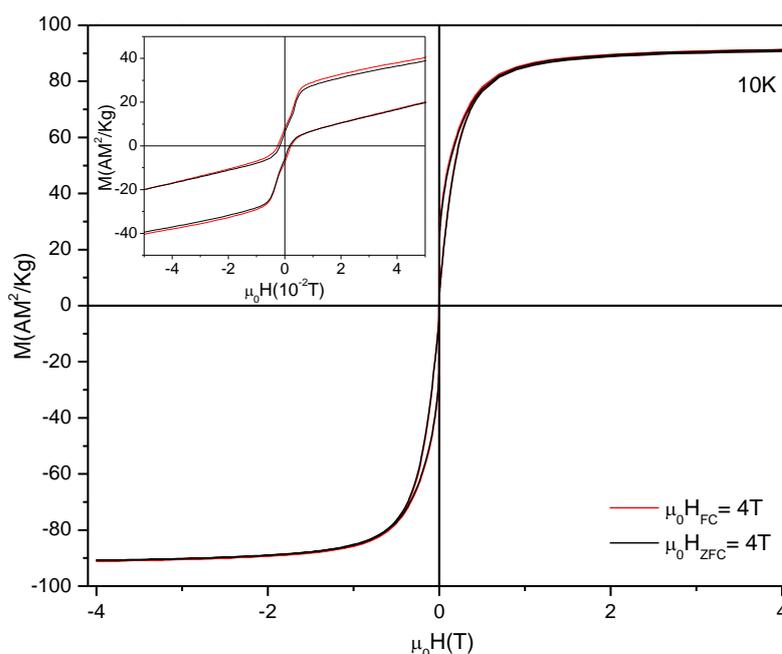


Figura 4.20: Curvas $M(H)$, tomadas a 10 K, da amostra FeG5_s preparada por redução química e seca a vácuo por 48h a 333 K, em regimes de zero-field-cooling (ZFC – linha preta) e field cooling (FC – linha vermelha). A figura inserida no lado superior esquerdo mostra o comportamento da curva na região de inversão do campo magnético aplicado.

Na **Figura 4.21 (a-b)** apresentamos as medidas de susceptibilidade magnética AC, (em fase (χ')), em função da temperatura e em diferentes frequências (10^2 - 10^4 Hz), sem campo magnético DC aplicado e com campo magnético DC $H = 40 \times 10^3$ A/m. As curvas $\chi'(T)$ mostradas na **Figura 4.21 (a)** não apresentam picos e não há dependência com a frequência, indicando que uma grande parte das fases α -Fe e γ -Fe₂O₃ não está desbloqueada magneticamente (estado SPM). Esse comportamento difere daquele encontrado através da técnica de espectroscopia Mössbauer, onde verificamos que a fase γ -Fe₂O₃ encontrava-se no estado SPM a 300 K e que o valor de T_B era da ordem de 50 K. Contudo, devemos preservar as distintas janelas de tempos (frequências) características de cada técnica, que poderia dizer que para o Mössbauer as partículas estão desbloqueadas magneticamente (tempo característico Mössbauer - $T_m \sim 10^{-10}$ s), enquanto que para a técnica de susceptibilidade usamos 10^{-4} s do campo de prova AC. Na **Figura 4.21 (b)**

observamos picos bem alargados, contudo não somos capazes de distinguir a contribuição do campo magnético externo para a temperatura de bloqueio.

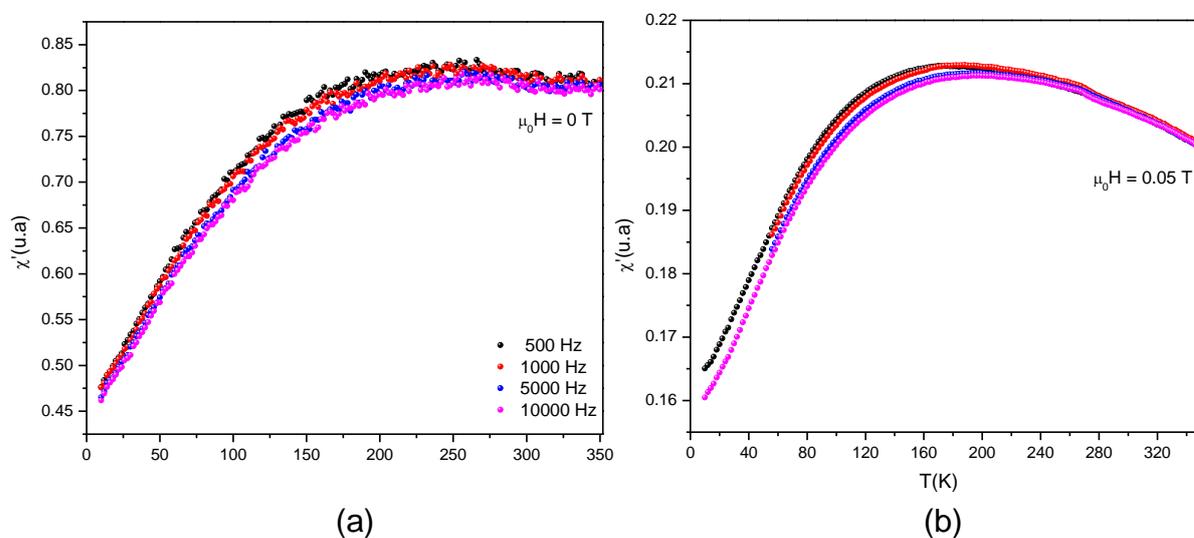


Figura 4.21: Curvas de Susceptibilidade AC, em fase (χ'), obtidas com (a) 0 T e (b) 0,05 T, em função da temperatura e da frequência, para a amostra FeG5_s seca a vácuo por 48 h a 333 K.

4.2 Nanopartículas de Fe-P/CA preparadas por Precipitação Química

Produzimos nanopartículas de Fe-P/CA pelo método de precipitação química (descrito na **Seção 3.1.2**) através de tratamentos térmicos em ambiente de N_2 , em temperaturas na faixa de 973 K até 1273 K. Denominaremos as amostras não submetidas a tratamentos térmicos por Fe-P/CA, enquanto as tratadas termicamente por Fe-P/CA- X , onde X representa a temperatura de tratamento térmico, em K. Lembramos que alteramos as temperaturas a uma taxa de 10 K/min e ao atingir o patamar desejado resfriamos as amostras naturalmente logo em seguida.

4.2.1 Caracterização Estrutural

Na **Figura 4.22** apresentamos os DRXs dos nanocompósitos produzidos por precipitação química e submetidos a tratamentos térmicos nas temperaturas de 973 K, 1073 K, 1173 K e 1273 K. Para efeito de comparação, os triângulos magentas representam as posições angulares referentes aos picos de difração da fase $SiPO_7$ (ficha PDF # 22-1274) e os triângulos vermelhos representam os picos de difração da fase Fe_2P (ficha PDF # 27-1171). No DRX da amostra Fe-P/CA, observamos picos de difração de Bragg correspondentes ao composto $SiPO_7$, indicando a ocorrência de uma reação química entre o agente de ativação (H_3PO_4) e grupos de silício presentes naturalmente no endocarpo de babaçu [141]. Observamos ainda que os tratamentos térmicos realizados até 1173 K não induziram mudanças estruturais substanciais no material. Notamos, no entanto, um pequeno estreitamento do pico localizado na posição angular $2\theta \sim 43^\circ$, que associamos (juntamente com o pico localizado em $2\theta \sim 25^\circ$) à estrutura turboestrática da matriz de carbono [142], efeito explicado pelo crescimento moderado do cristalito de carbono. Ressaltamos que os principais picos de difração de Bragg, devidos a óxidos de Fe, também estão localizados nesta faixa angular ($2\theta \sim 43^\circ$) e, portanto, a

presença de nanocristais destes óxidos não podem ser desconsideradas pelas medidas de difração de raios-X [127,143].

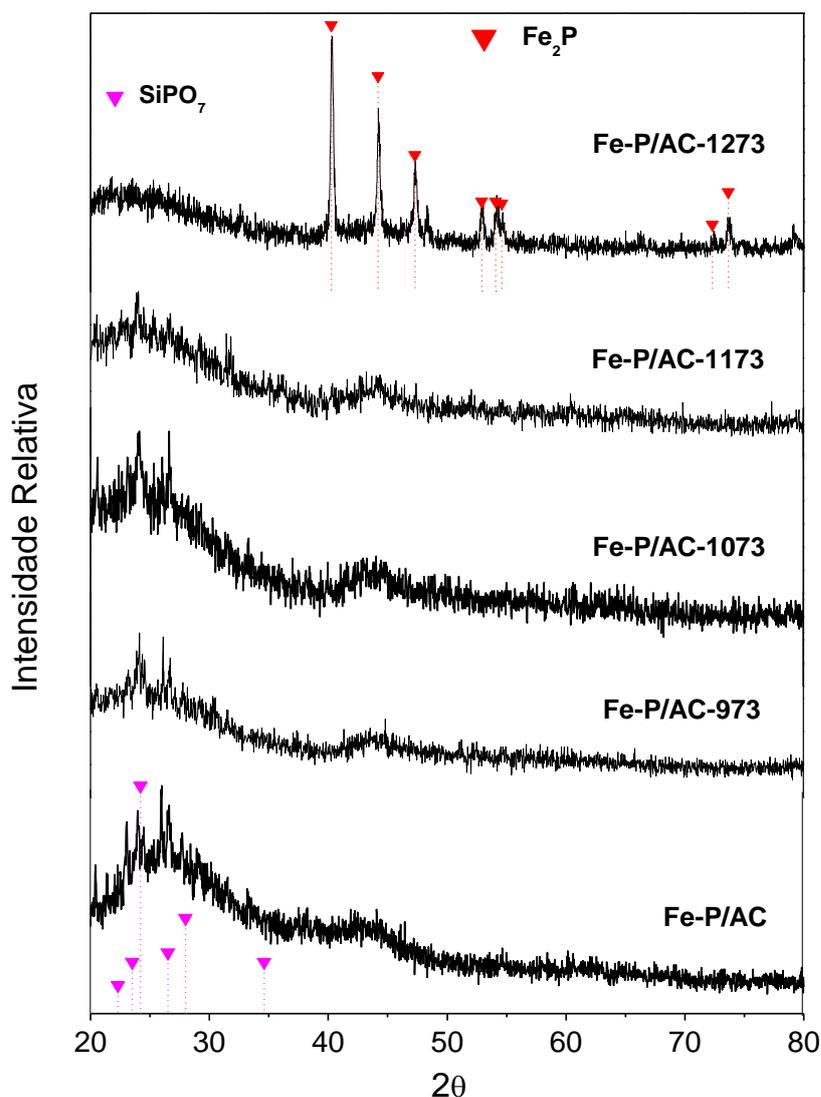


Figura 4.22: Difratomogramas de raios-X (DRXs) obtidos para a amostra Fe-P/CA e para as amostras tratadas termicamente nas temperaturas indicadas. Os triângulos magentas representam os picos de difração da fase SiPO₇ e os triângulos vermelhos representam os picos associados à fase Fe₂P.

Dos tratamos térmicos até 1273 K, em ambiente de N₂, observamos que um conjunto de picos de Bragg emerge no DRX da amostra Fe-P/CA-1273 (**Figura 4.22**). A presença destes picos indica a formação de fases cristalinas, como consequência do tratamento térmico e de possíveis reações químicas envolvendo os

átomos de Fe (precursor) e espécies contendo P presentes na matriz de carvão ativado (CA). A origem do fósforo vem do processo de ativação química do carvão com H_3PO_4 ; este último leva à produção de um suporte altamente poroso. Então considerando o processo de preparação do compósito (CA + adição do precursor), inferimos que as fases de Fe-P estão dispersas dentro da matriz do CA produzido. Notamos a concordância entre os picos de Bragg, bem definidos presentes na amostra Fe-P/CA-1273, com a estrutura hexagonal da fase cristalina Fe_2P . Todavia, sabemos, da literatura, que fases não estequiométricas deste composto (Fe_{2-x}P) também apresentam propriedades estruturais bastante similares ao composto estequiométrico [45], então a definição das fases Fe-P e suas quantidades discutiremos adiante.

4.2.2 Caracterização Magnética e Hiperfina

Na **Figura 4.23**, apresentamos os espectros Mössbauer tomados à temperatura ambiente. Todos os espectros sugerem que as fases contendo Fe estão ou no estado paramagnético (PM) ou no SPM. Ajustamos os espectros Mössbauer da amostra Fe-P/CA, com um dubleto (indicado por A na **Figura 4.23**) com parâmetros hiperfinos (δ_{CS} e ΔE_Q), típicos de óxidos de Fe^{3+} (**Tabela 4.4**). Os parâmetros hiperfinos da componente-A sugerem que a decomposição do composto $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ conduz à formação de nanopartículas de Fe_2O_3 [86]. Do tratamento térmico até 973 K, observamos o surgimento de duas novas componentes PM (2 dubletos representados por B e C) em detrimento da componente-A. As componentes-B e C possuem parâmetros hiperfinos similares aos reportados para os compostos FePO_4 e $\text{Fe}_2\text{P}_2\text{O}_7$, respectivamente [50,109,117]. Para os nanocompósitos tratados termicamente entre 1073 K e 1173 K, notamos o aumento da fração relativa da componente-C em detrimento da fração da componente-B. O acréscimo percentual da componente-C sugere um processo de redução das fases de Fe^{3+} com o aumento da temperatura em um ambiente pobre em oxigênio (atmosfera de N_2), mas rico em carbono da matriz.

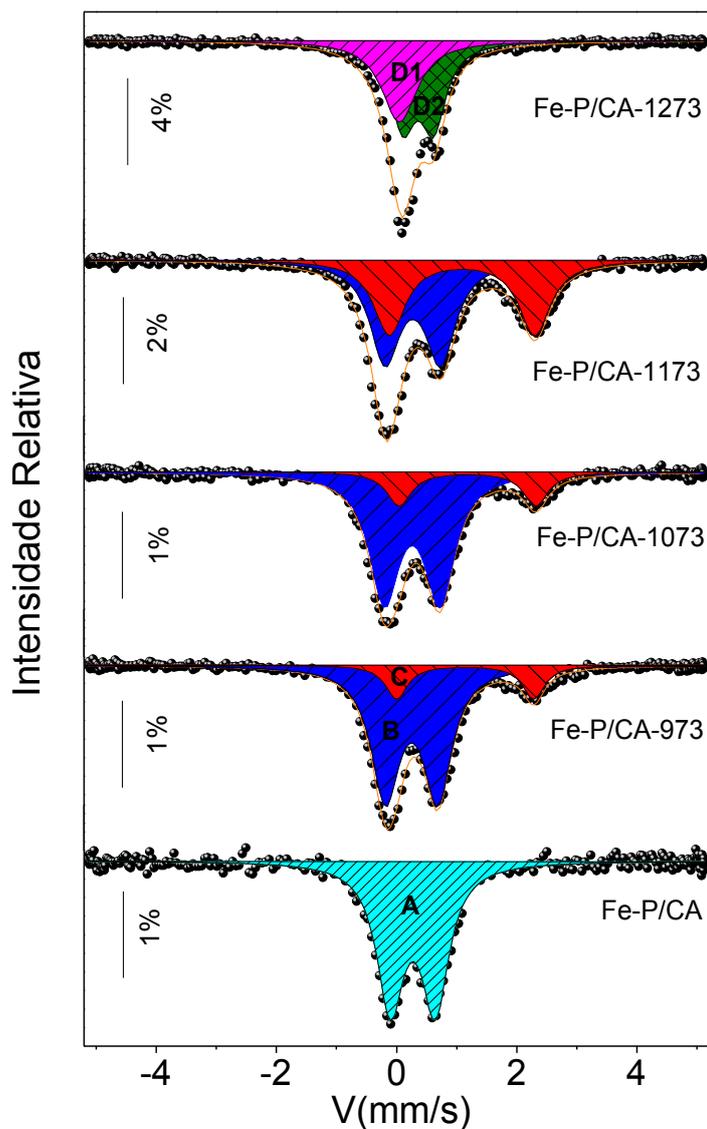


Figura 4.23: Espectros Mössbauer, tomados à temperatura ambiente, das amostras Fe-P/CA (sem tratamento) e Fe-P/CA-x (com tratamento), onde x indica a temperatura, em K, dos tratamentos térmicos. Os pontos são dados experimentais, enquanto que as linhas são resultados dos ajustes dos espectros. As componentes A (azul claro), B (azul escuro) e C (vermelho), usamos para ajustar os espectros.

Tabela 4.4: Parâmetros Hiperfinos [deslocamento isomérico (δ), desdobramento quadrupolar (2ϵ) e a área relativa (AR%)] das componentes dos espectros, tomados à temperatura ambiente, utilizadas nos ajustes Mössbauer da **Figura 4.23**.

Amostras	Componentes	δ_{CS} (mm/s)	ΔE_Q (mm/s)	AR%	Fases
Fe-P/CA	Dubleto A	0,38	0,74	100	Óxidos de Fe ³⁺
Fe-P/CA-973	Dubleto B	0,37	0,92	83	FePO ₄
	Dubleto C	1,2	2,28	17	Fe ₂ P ₂ O ₇
Fe-P/CA-1073	Dubleto B	0,37	0,92	81	FePO ₄
	Dubleto C	1,2	2,28	19	Fe ₂ P ₂ O ₇
Fe-P/CA-1173	Dubleto B	0,37	0,92	55	FePO ₄
	Dubleto C	1,2	2,42	45	Fe ₂ P ₂ O ₇
Fe-P/CA-1273	Dubleto D1	0,17	0,1	42	Fe ₂ P
	Dubleto D2	0,47	0,5	58	Fe ₂ P

Para a amostra tratada até 1273 K, observamos um espectro Mössbauer substancialmente diferenciado, relativamente aos demais. Para o ajuste deste espectro, utilizamos duas novas componentes PM (dois dubletos: D1 e D2) associadas aos dois sítios ocupados pelo Fe na estrutura cristalina da fase Fe₂P: a do sítio Fe-I (D1: sítio piramidal) e Fe-II (D2: sítio tetraédrico) cujos parâmetros hiperfinos apresentamos na **Seção 2.6**. É importante observarmos que todas as componentes (A, B, C, D1 e D2) apresentam linhas de absorção ressonantes bastante alargadas ($\Gamma \sim 0,6$ mm/s) em relação às respectivas fases cristalinas reportadas na literatura [46,105,118]. Atribuímos este alargamento à dimensionalidade manométrica das fases contendo Fe nos nanocompósitos, incluindo o material tratado termicamente à temperatura mais elevada (1273 K) e/ou

devido à coexistência de frações não estequiométricas da fase Fe_2P conhecidas na literatura [46,105,118]. A partir de agora, discutiremos mais profundamente duas amostras específicas: a amostra sem tratamento térmico (Fe-P/CA) e a tratada termicamente em 1273 K (Fe-P/CA-1273).

4.2.3 Análise da amostra Fe-P/CA

O DRX e o espectro Mössbauer, obtidos para a amostra Fe-P/CA, indicam: (i) a ocorrência de reações químicas entre o H_3PO_4 (agente de ativação) e grupos de Si presentes no endocarpo de babaçu e (ii) que a decomposição do composto $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ conduz à formação de nanopartículas de óxidos de Fe^{3+} . Para um estudo sistemático da amostra não tratada (Fe-P/CA), realizamos medidas de Termogravimetria (TG), Análise Térmica Diferencial (DTA), Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Espectroscopia Mössbauer em baixa temperatura ($\sim 15\text{ K}$). Mostramos as curvas de TG e DTA, em ambiente de N_2 , na **Figura 4.24**. Observamos considerável perda de massa em torno da temperatura de 373 K, associada com a liberação de água adsorvida nos poros do carvão ativado e, eventualmente, ligada aos óxidos de Fe sintetizados na primeira etapa do processo. Notamos ainda uma ampla ocorrência de picos endotérmicos a partir de 573 K, sendo acompanhada por uma pequena redução de massa. Adicionalmente, detectamos uma perda de massa acentuada apenas acima de 1173 K, culminando com um pico endotérmico em 1223 K. Atribuímos estes eventos principalmente aos processos de redução de óxidos e fosfatos de Fe, de acordo com resultados reportados na literatura para nanocompósitos também a base de carbono e contendo óxidos de Fe nanoestruturados [127].

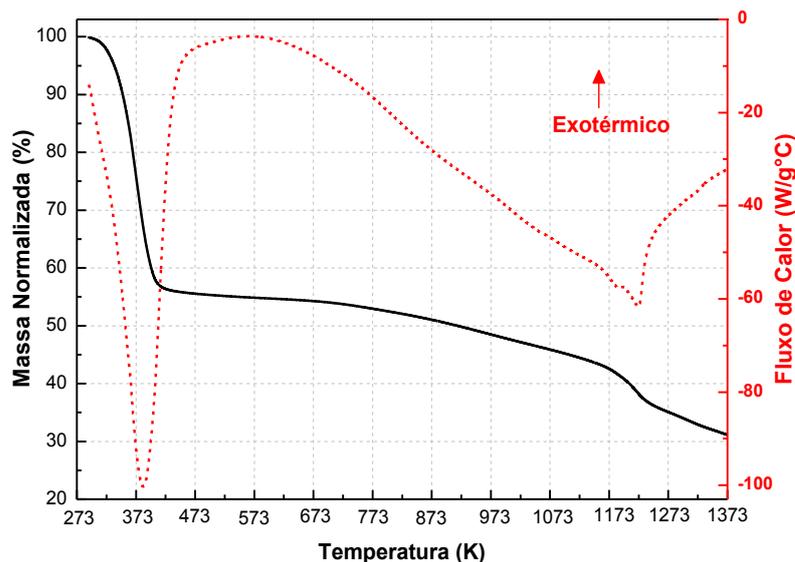


Figura 4.24: Curvas de TG e DTA, em ambiente de N_2 , da amostra Fe-P/CA obtida por precipitação química.

Apresentamos as medidas de Espectroscopia por Dispersão de Energia (EDS) na **Figura 4.25**. Usamos o modo janela para a análise computacional e tomamos o espectro EDS através da varredura em uma área pré-estabelecida (ilustrada em vermelho na **Figura 4.25**). O espectro EDS indica, qualitativamente, que a amostra Fe-P/CA é constituída pelos elementos C, P, O, Fe e Si. A detecção do Si confirma a presença de grupos deste elemento no endocarpo de babaçu, ratificando a hipótese de reações químicas entre o H_3PO_4 e o Si, formando o composto $SiPO_7$, tal como observamos no padrão DRX mostrado na **Figura 4.22**.

O espectro Mössbauer tomado em 15 K para a amostra Fe-P/CA (**Figura 4.26**), nos sugere que uma boa fração de átomos de Fe encontra-se estado bloqueado magneticamente. Ajustamos este espectro com duas componentes: a componente-A do espectro obtido em 300 K e uma distribuição de campos magnéticos (componente-M). A distribuição de B_{hf} da componente-M é bastante alargada e devido a coexistência com a componente-A, podemos inferir que inicialmente, neste estágio do processo de preparação, há uma grande distribuição de tamanhos de partículas de óxidos de Fe na matriz de carbono. Como as partículas de óxidos de Fe só se ordenam em baixas temperaturas, as mesmas têm dimensões manométricas e podemos chamar de nanocompósito Fe-P/CA.

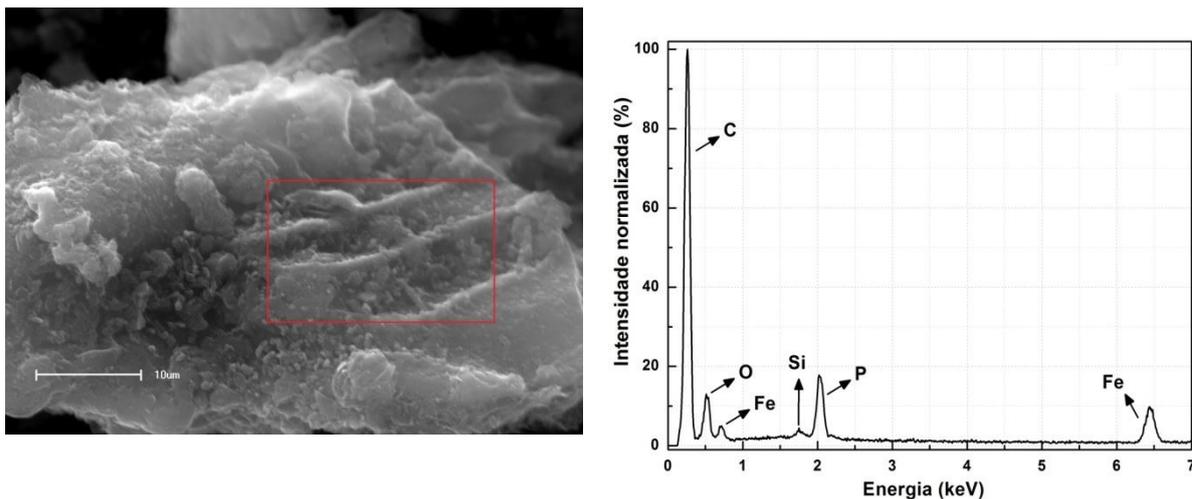


Figura 4.25: Imagem de MEV e espectro EDS da amostra Fe-P/CA produzida por precipitação química. A linha vermelha delimita a área onde realizamos as medidas.

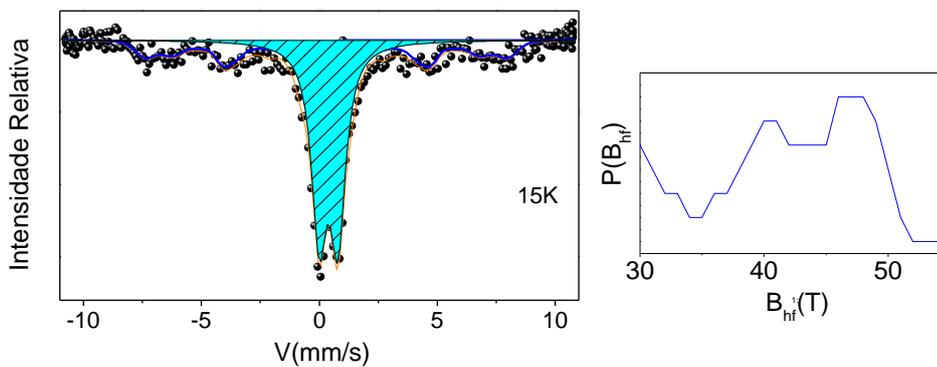


Figura 4.26: Espectro Mössbauer, obtido com 15 K, da amostra Fe-P/CA. Ao lado direito, apresentamos a curva de distribuição de B_{hf} .

4.2.4 Resultados e análise da amostra Fe-P/CA-1273

4.2.4.1 Caracterização Estrutural

Mostramos o DRX ajustado da amostra Fe-P/CA-1273 na **Figura 4.27**. Adicionamos os padrões de DRX simulados para as fases cristalinas Fe_2P e FeP . Obtivemos o ajuste através do programa MAUD, utilizando arquivos nos formatos *CIF*, para as fases cristalinas Fe_2P (arquivo CIF nº 9008932-ICSD) e FeP (arquivo CIF nº 1011335-ICSD). Como não há como distinguir estruturalmente a fase estequiométrica da não estequiométrica Fe_2P , vamos designar que temos a fase não estequiométrica Fe_{2-x}P (será demonstrada sua existência mais a frente). Então do resultado do ajuste do DRX da amostra Fe-P/CA-1273, constatamos que 80 % estão na fase Fe_{2-x}P , enquanto que o restante dos átomos de Fe encontram-se na fase FeP . Para a fase Fe_{2-x}P , o tamanho médio de grão vale 80 nm e seus parâmetros de rede são $a = 5,854 \text{ \AA}$ e $c = 3,453 \text{ \AA}$, enquanto que o tamanho de grão da fase FeP é de 40 nm e os parâmetros de rede são: $a = 5,787 \text{ \AA}$, $b = 5,184 \text{ \AA}$ e $c = 3,095 \text{ \AA}$. O tamanho médio de grão, obtido para a fase Fe_{2-x}P (80 nm), é bastante superior aos valores obtidos por Yao e colaboradores (40 nm) para nanocristais de Fe_2P em nanotubos de carbono [32]. Considerando que a área de superfície da matriz de CA com P é muito alta ($\sim 1600 \text{ m}^2/\text{g}$), parece haver espaço suficiente para aumentar a quantidade de Fe na matriz de carbono, mantendo a alta dispersão das nanopartículas. Portanto, um aspecto positivo para o nanocompósito a base de Fe_2P deste trabalho é que seu volume pode ser aumentado facilmente, alterando-se a quantidade do sal de ferro utilizado na síntese, fato limitador no trabalho de nanotubos de carbono [32].

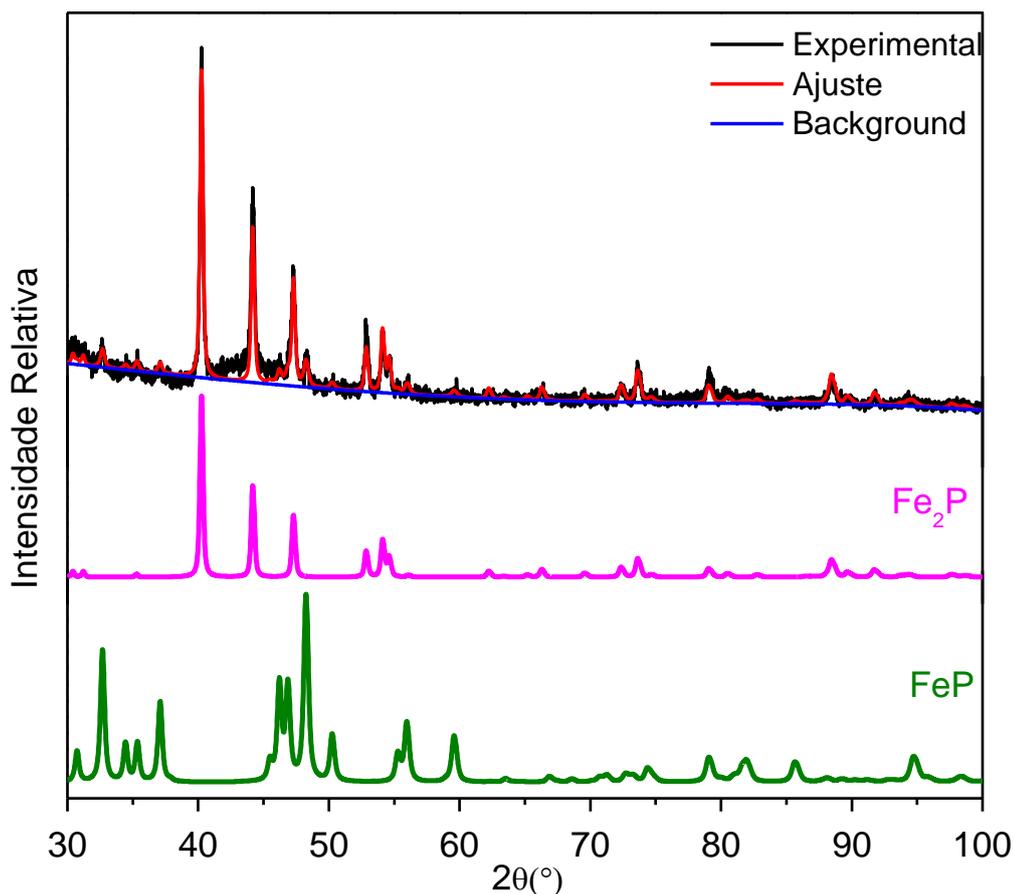


Figura 4.27: Difratoograma de raios-X da amostra Fe-P/CA-1273, produzida pelo método de precipitação química e tratada termicamente a 1273 K. O ajuste foi realizado com as fases cristalinas: A fase Fe_2P e a fase FeP .

4.2.4.2 Espectroscopia Mössbauer

Na **Figura 4.28**, apresentamos os espectros Mössbauer obtidos em diferentes temperaturas. Conforme reportado na literatura [46,102,118], para temperaturas inferiores a $T_C = 230$ K os dois sítios de Fe, da estrutura Fe_2P , possuem diferentes valores de B_{hf} , sendo que para o sítio I, sítio piramidal, $B_{\text{hf}}^{\text{Fe-I}} = 11,7$ T, enquanto que para o Fe no sítio II, sítio tetraédrico, $B_{\text{hf}}^{\text{Fe-II}} = 18,1$ T. Adicionalmente, é reportado que em baixas temperaturas o espectro Mössbauer para a fase cristalina Fe_2P exibe uma largura de linha mais reduzida ($\Gamma \sim 0,32$ mm/s) [105] e que a presença de contribuições da fase não estequiométrica Fe_{2-x}P podem mudar a forma de linha dos espectros [102]. Ajustamos o espectro, obtido a 15 K, com 4 componentes (sub-

espectros), cujos parâmetros hiperfinos listamos na **Tabela 4.5**. Duas dessas componentes são sextetos e possuem parâmetros hiperfinos similares aos encontrados na literatura para a fase Fe_2P [46,96,102,104,105,118]. Associamos estas componentes magnéticas novas (sextetos) ao composto não estequiométrico Fe_{2-x}P , pois este contém o composto Fe_2P e mantém a possibilidade de dispersão destas NPMs de fases não estequiométricas devido ao valor aumentado da largura de linha destas componentes vistas por Mössbauer.

As outras duas componentes (dubletos) revelam a presença de fases PM e/ou SPM. Assumimos dois possíveis mecanismos a fim de justificarmos a ocorrência destas fases a 15 K: 1) presença de partículas de Fe_{2-x}P com valores de T_B inferiores a 15 K e/ou 2) a presença da fase FeP , também observada no DRX (**Figura 4.27**) e comumente encontrada quando sistemas tipo Fe-P são sintetizados [118]. Para duas componentes paramagnéticas, obtivemos, do ajuste do espectro Mössbauer tomado em 15 K, os seguintes parâmetros hiperfinos: $\delta = 0,26$ mm/s e $\Delta Q = 0,30$ mm/s e $\delta = 0,47$ mm/s e $\Delta Q = 0,70$ mm/s. Se considerarmos que o efeito Doppler de 2ª ordem é o mesmo para todas as componentes (efeito Doppler de 2ª. ordem causa um deslocamento do espectro para velocidades mais positivas quando a temperatura é reduzida [144] e pode ser verificado dos dados de δ indicados na **Tabela 4.5**), não podemos atribuir estas duas componentes paramagnéticas somente ao composto Fe_{2-x}P , pois esta atribuição não descreve completamente nossos dados experimentais. Assim, os dois dubletos alargados também são devidos a fase FeP ; fato confirmado com os dados de DRX. No entanto, a fração relativa destes dois dubletos (28 % das fases contendo Fe) é ligeiramente superior à obtida pelo DRX (20 %). Esta aparente discrepância entre as frações relativas, obtidas pelo Mössbauer e pelo DRX, podem ser uma indicativo da presença do composto Fe_{2-x}P no estado SPM, mesmo em temperaturas tão baixas quanto 15 K. Contudo, não é possível distinguirmos a presença dessas fases através no seu padrão DRX, pois esta técnica não difere as diferentes fases magnéticas.

À medida que aumentamos a temperatura (a partir de 15 K), dois efeitos podem ser observados nos espectros Mössbauer: 1) os valores de B_{hf} para os sítios Fe-I e Fe-II reduzem gradualmente, como esperado para materiais ferromagnéticos convencionais (ver **Tabela 4.5**) e 2) as contribuições associadas às fases

paramagnéticas (AR % - na **Tabela 4.5**) aumentam, evidenciando gradual desbloqueio magnético do composto Fe_{2-x}P .

Adicionalmente, observamos uma fração magneticamente desordenada abaixo do valor de $T_C \sim 230 \text{ K}$ – temperatura de ordem do composto Fe_2P puro [45,102]. Portanto, as frações dos compostos Fe_{2-x}P e Fe_2P não podem ser estimadas. Em outras palavras, a 180 K a fase Fe_2P , volumétrica, ainda estaria ordenada magneticamente. Contudo, as frações dos dubletos aumentaram de 28 %, a 15 K, para 44 %, a 180 K, não atingindo total ordenamento. A este fato, atribuímos ao caráter paramagnético do composto não estequiométrico Fe_{2-x}P e/ou à presença de nanopartículas de Fe_2P no estado SPM. Assim, a partir dos dados de espectroscopia Mössbauer em função da temperatura, inferimos que as NPMs Fe-P na amostra Fe-P/CA-1273 são formadas por uma larga distribuição de temperatura de ordenamento magnético, ou seja, larga dispersão de tamanhos. Ressaltamos que não ajustamos os espectros Mössbauer obtidos a 220 K e 230 K (T_C do composto Fe_2P), devido às interações elétrica e magnética estarem com a mesma ordem de grandeza nestas temperaturas. Para realizarmos os ajustes destes espectros seria necessário utilizarmos uma aproximação da hamiltoniana completa do sistema, o que não traria novos recursos para interpretação destes dados, de acordo com Ericsson e colaboradores [104].

Em altas temperaturas ($> 230 \text{ K}$), recuperamos o espectro Mössbauer obtido em 300 K, (**Figura 4.23**) e agora podemos afirmar que este dubleto alargado é devido as fases Fe_2P e FeP , que se encontram no estado paramagnético, mas que tem uma larga distribuição de tamanhos de partículas.

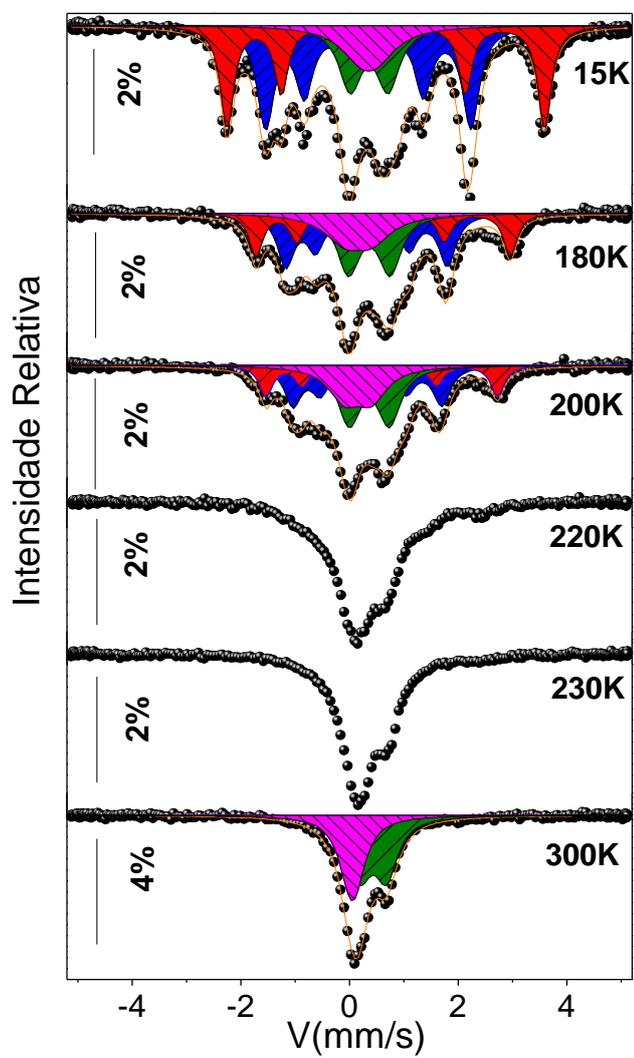


Figura 4.28: Espectros Mössbauer, tomados em diferentes temperaturas, da amostra Fe-P/CA-1273. Os pontos são dados experimentais, enquanto que as linhas laranjas são resultados dos ajustes dos espectros.

Tabela 4.5: Parâmetros Hiperfinos [deslocamento isomérico (δ), desdobramento quadrupolar (2ϵ), campo magnético hiperfino (B_{hf}) e a área relativa (AR%)] obtidos dos ajustes dos espectros **Figura 4.28** da amostra Fe-P/CA-1273.

T(K)	Sítio	δ_{CS} (mm/s)	ΔE_Q (mm/s)	H_{hf} (T)	AR%
15K	Fe _I	0,26	0,3	-	12
	Fe _{II}	0,47	0,7	-	16
	*Fe _I	0,41	-	11,7	40
	*Fe _{II}	0,66	-	18,1	32
180K	Fe _I	0,26	0,5	-	19
	Fe _{II}	0,47	0,77	-	25
	*Fe _I	0,38	-	9,2	34
	*Fe _{II}	0,61	-	14,5	22
200K	Fe _I	0,26	0,5	-	22
	Fe _{II}	0,47	0,74	-	29
	*Fe _I	0,38	-	8,5	30
	*Fe _{II}	0,61	-	13,2	19
300K	Fe _I	0,17	0,1	-	42
	Fe _{II}	0,47	0,5	-	58

As fases indicadas com o asterisco (*) são atribuídas aos sítios Fe-I (sítio piramidal) e Fe-II (sítio tetraédrico), magneticamente ordenados, do composto Fe₂P [104].

4.2.4.3 Medidas Magnéticas

Como já apresentamos na **Seção 2.6**, o composto não estequiométrico Fe_{2-x}P possui propriedades cristalográficas e hiperfinas similares aos da fase estequiométrica Fe_2P [43,46,104,118]. Contudo, estes compostos exibem comportamentos magnéticos distintos.

Em particular, o composto não estequiométrico Fe_{2-x}P possui T_C inferior a 230 K e apresenta transições de fases metamagnéticas no intervalo de $0,03 < x < 0,06$ [45]. Na **Figura 4.29** apresentamos as curvas de magnetização *versus* temperatura, MxT , obtidas nos regimes ZFC, FC e FH, para a amostra Fe-P/CA-1273. As curvas ZFC apresentam comportamentos diamagnéticos, em baixas temperaturas, abaixo das temperaturas indicadas pelas interseções com a linha pontilhada mostrada na figura. Observamos, como esperado, que os pontos de interseções, que indicam o término do comportamento diamagnético, são inversamente proporcionais aos campos magnéticos aplicados ($\mu_0H = 1 \times 10^{-3} T$ a $2 \times 10^{-2} T$). Atribuímos este comportamento à contribuição diamagnética da matriz carbonosa (carvão ativado), que apresenta propriedades diamagnéticas já conhecidas [145,146]. As curvas ZFC deixam de apresentar diamagnetismo a partir de valores de campos magnéticos aplicados de $\mu_0H = 0,05 T$. Associamos este comportamento ao aumento volumétrico da contribuição magnética das NPMs de Fe-P, que se ordenam em baixas temperaturas como visto por Mössbauer. As curvas FC e FH exibem histereses térmicas no intervalo aproximado entre 50 a 200 K, dependendo do campo DC aplicado. Com a aplicação de um campo de $\mu_0H = 1 T$, a histerese térmica (HT) praticamente desaparece. A presença de uma histerese térmica magnética em medidas de $M(T)$ obtidas em regimes tipo FC e FH tem sido frequentemente encontrada em compostos não estequiométricos Fe_{2-x}P [45,102]. Este efeito tem sido demonstrado estar relacionado com uma transição de fase metamagnética dos compostos não estequiométricos [45,102]. Esta transição, que modifica os parâmetros de rede a e c da estrutura hexagonal em temperatura definida, é influenciada pela aplicação de campos magnéticos externos [147] e também por efeitos de tensões/pressões hidrostáticas nos respectivos sólidos não estequiométricos [102]. Particularmente, durante a transição metamagnética do

composto $\text{Fe}_{1,998}\text{P}$ é reportada uma histerese térmica $\Delta T \approx 1 \text{ K}$, em torno de 214 K, para um campo aplicado de $\mu_0 H = 5 \times 10^{-4} \text{ T}$. No entanto, de nossas medidas, observamos que a histerese térmica das curvas $M \times T$ (FC e FH) abrangem uma faixa maior de temperatura; fato que associamos a uma distribuição de composição dos compostos Fe_{2-x}P formados e/ou devido a uma distribuição de tamanhos de partículas, também afeta diretamente o valor da temperatura onde ocorre a transição de fase metamagnética nos compostos, conforme reportado na literatura [148].

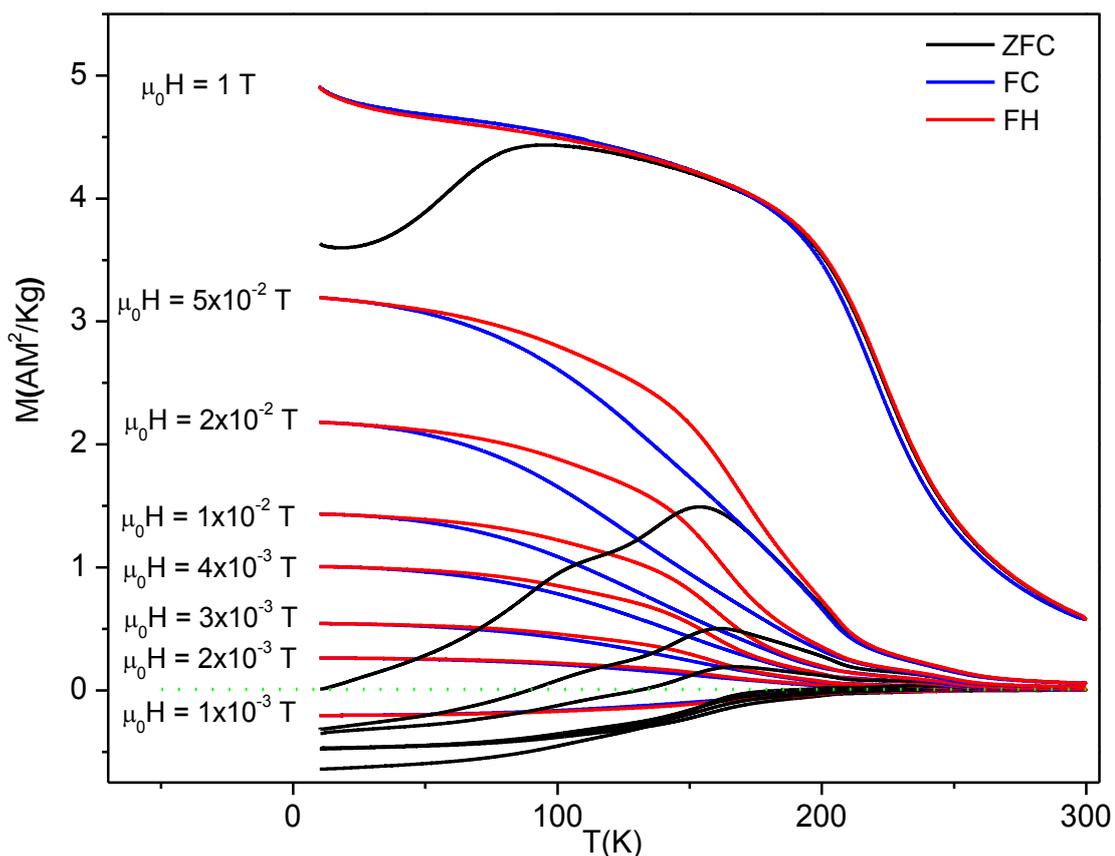


Figura 4.29: Curvas $M \times T$ obtidas nos regimes ZFC, FC e FH (com campos magnéticos de prova no intervalo de $\mu_0 H = 1 \times 10^{-3} \text{ T}$ até $\mu_0 H = 1 \text{ T}$) obtidas da amostra Fe-P/CA-1273.

Na **Figura 4.30**, apresentamos as medidas de susceptibilidade AC, em fase (χ') e fora de fase (χ''), em função da temperatura para diferentes frequências (10^2 e 10^4 Hz). Para as medidas sem aplicação de campo magnético DC, observamos 2 picos; um pico mais intenso e mais alargado em torno de 150 K e um pico menos intenso e mais estreito em torno de 230 K. Associamos a presença do pico mais alargado ($T_{max} \sim 150$ K) aos diferentes valores de T_C para as fases $Fe_{2-x}P$ e/ou à distribuição de temperaturas de bloqueio de pequenas NPMs de $Fe_{2-x}P$, previamente identificada através de Espectroscopia Mössbauer. O pico menos intenso em ≈ 230 K, atribuímos à transição de ordenamento magnético do composto estequiométrico Fe_2P , de acordo com o valor de T_C reportado na literatura [45]. Observamos ainda que as intensidades dos picos das curvas χ diminuem consideravelmente com o aumento do campo magnético DC aplicado; fato que relacionamos com o bloqueio das NPMs de $Fe_{2-x}P$ maiores (quanto maior o valor do campo DC, maior a quantidade de NPMs bloqueadas, diminuindo a resposta magnética).

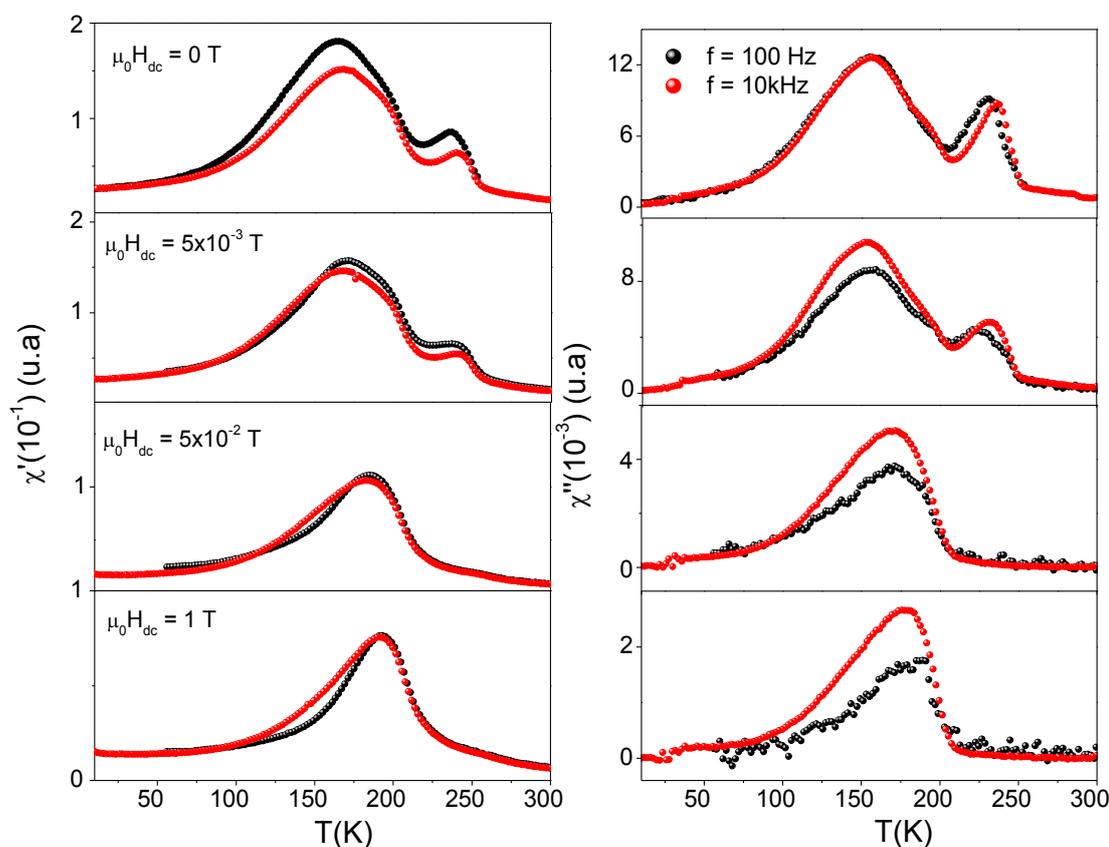


Figura 4.30: Curvas de susceptibilidade magnética AC, em função da temperatura, obtidas com diferentes frequências e campos magnéticos DC aplicados.

Como esperado para transição de fase metamagnética, o valor de T_{max} é dependente do campo magnético aplicado [148,149]. Mostramos este comportamento na **Figura 4.31**, através da qual observamos o aumento de T_{max} proporcionalmente ao campo magnético DC aplicado. A magnitude da frequência do campo de prova AC também exerce influência nos valores de T_{max} , como mostramos na figura inserida no lado inferior direito da **Figura 4.31**.

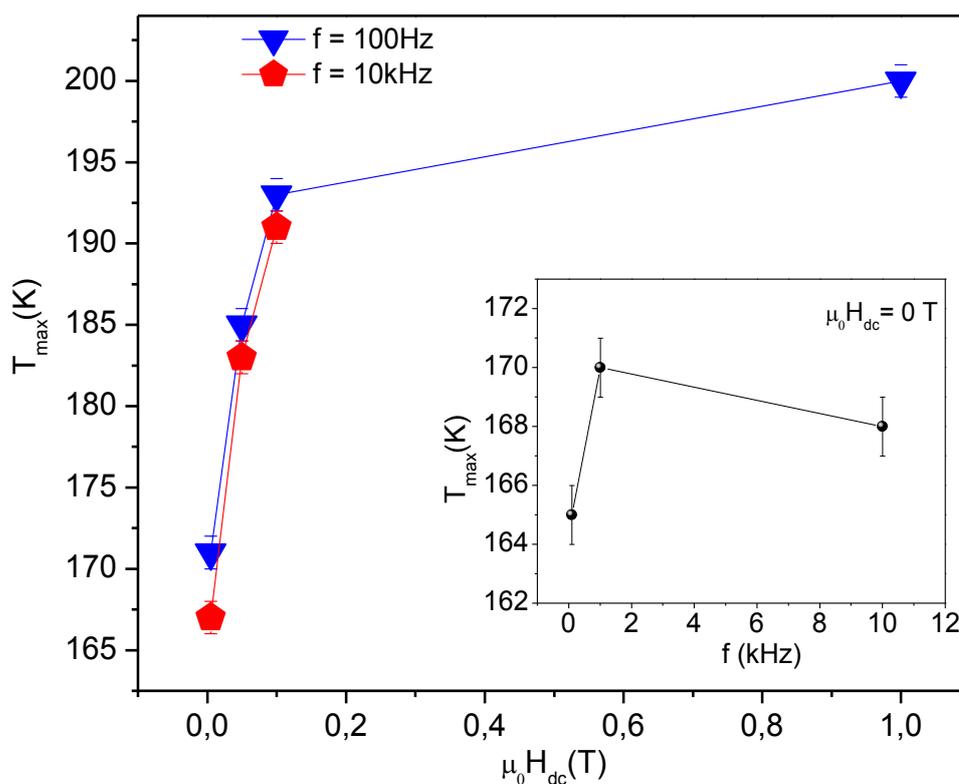


Figura 4.31: Comportamento de $\chi'(T)$, associado ao pico mais intenso, como função da frequência e do campo DC aplicado. Na figura inserida, apresentamos o comportamento de T_{max} em função da frequência aplicada, sem aplicação de campo magnético DC.

Na **Figura 4.32 (a)** mostramos as curvas $M(H)$ obtidas em diferentes temperaturas. Observamos que, enquanto a magnetização máxima (M_{max}) parece ter o comportamento de duas fases magnéticas distintas (duas temperaturas de ordem diferente), com os dados da magnetização remanente (M_{rem}) quase não observamos este efeito, conforme mostramos com os dados da **Figura 4.32 (b)**. Todavia, o comportamento da curva de $M_{rem}(T)$ sugere, com mais clareza, o ordenamento de uma fase magnética com temperatura crítica abaixo de 200 K, sendo portanto que M_{rem} deve-se basicamente a fase $Fe_{2-x}P$.

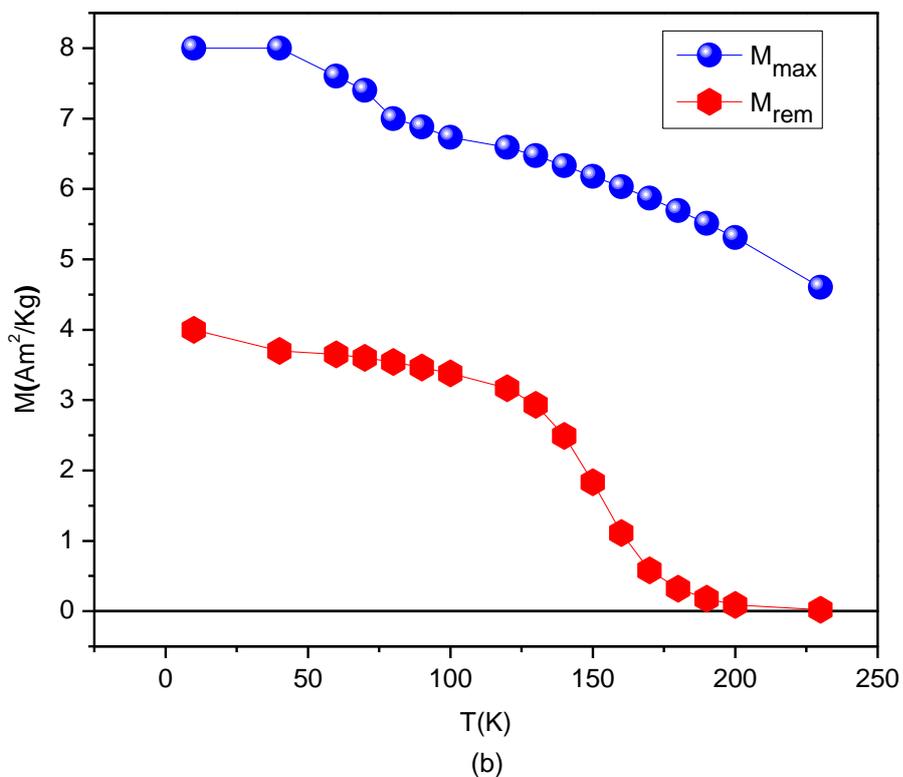
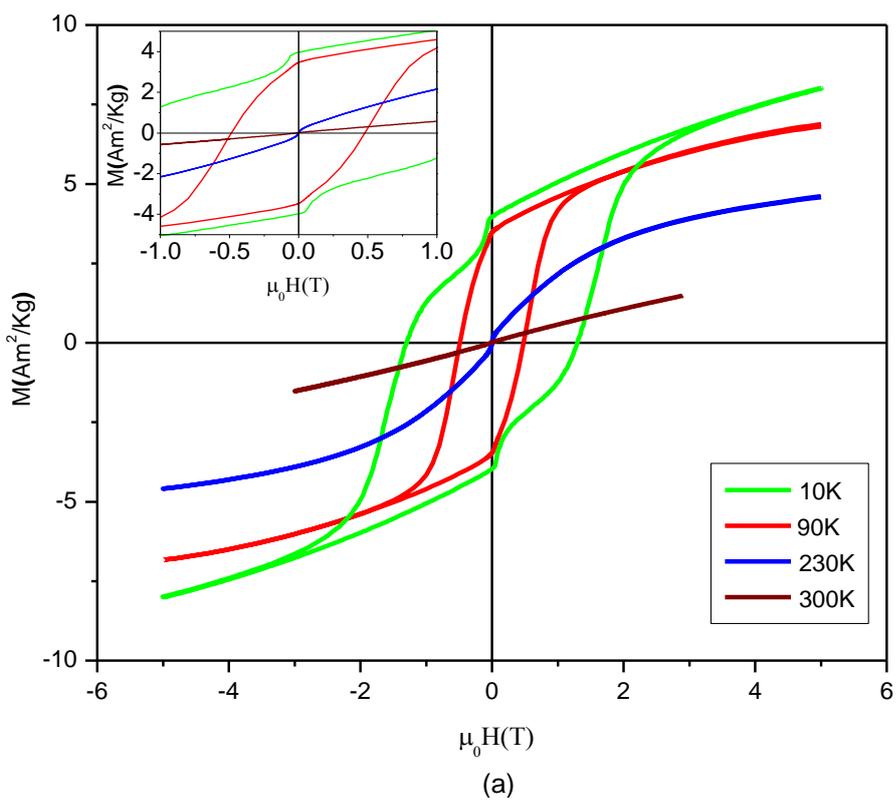


Figura 4.32: (a) Curvas $M(H)$ obtidas em diferentes temperaturas; (b) Valores de magnetização máxima (M_{\max}) e da magnetização remanente (M_{rem}) em função da temperatura obtidos para a amostra Fe-P/CA-1273.

Por outro lado, analisando os valores de campo coercivos H_C (**Figura 4.33**), podemos dizer que abaixo de 90 K, as curvas $M(H)$ apresentam altos valores de H_C , comportamento típico de materiais nanocristalinos [150]. A não saturação da magnetização para campos aplicados de (5 T), bem como os altos valores de H_C , permitem caracterizarmos este nanocompósito como material magneticamente duro em baixas temperaturas [151,152]. Notamos também, para essa faixa de temperatura (10 a 90 K), uma redução acentuada da magnetização (degrau) para campos magnéticos aplicados próximos de zero (vide **Figura 4.33**). Atribuímos este efeito, observado na curva $M(H)$ obtida a 40 K (inserida no lado inferior direito), à presença de uma segunda fase magneticamente mole. Considerando que os compostos FeP e Fe_2P são materiais magneticamente macios, quando no formato volumétrico, podemos atribuir este efeito: (i) à presença de partículas grandes de uma ou ambas as fases [118,119]; e/ou (ii) à presença de pequenas partículas de $Fe_{2-x}P$ que se ordenam magneticamente com a aplicação de baixos campos magnéticos, e que tem sua magnetização facilmente revertida com a direção do campo. Observamos tal comportamento através das curvas obtidas em temperaturas superiores a 160 K, onde o valor de H_C passa a ser praticamente nulo (**Figura 4.33**), indicando que as partículas grandes de Fe_2P são moles magneticamente. Consequentemente, o nanocompósito Fe-P/CA-1272, formado neste trabalho, é constituído por NPMs de fases não estequiométricas $Fe_{2-x}P$ (80%) e FeP (20), sendo que as NPMs, quando no estado bloqueado magneticamente, possuem caráter de materiais magneto duros.

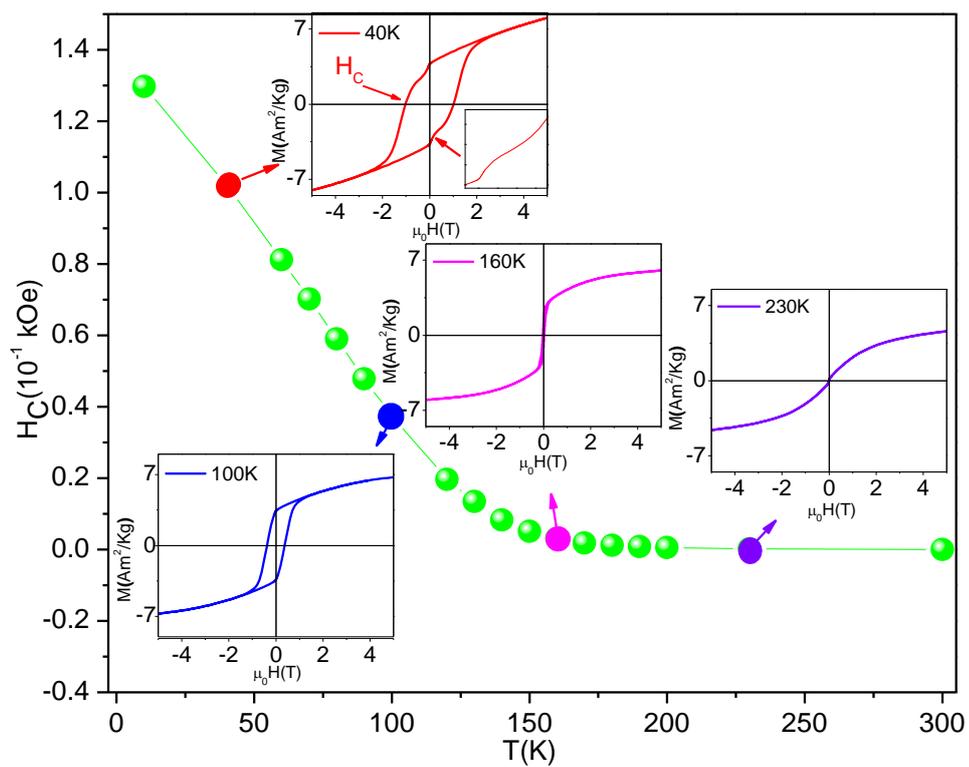


Figura 4.33: Dependência do campo coercivo (H_C) com a temperatura. As inserções são curvas $M(H)$ obtidas nas temperaturas de 40, 100, 160 e 230 K.

Capítulo 5

Conclusões

Neste trabalho, por meio de dois processos químicos (redução e precipitação), produzimos dois nanocompósitos à base de Fe constituídos de nanopartículas magnéticas (NPMs) anisotrópicas. O primeiro sistema preparado por redução tem sua constituição principal uma parte central das NPMs da fase alfa do Fe (α -Fe) que, por sua vez, é encapsulada por uma do tipo amorfa Fe_2B (a- Fe_2B), gerando o sistema (α -Fe/a- Fe_2B). O outro sistema, preparado por precipitação, tem seus constituintes NPMs da fase ligeiramente não estequiométrica Fe_{2-x}P dispersas em uma matriz de carvão ativado preparado a partir do endocarpo de babaçu no Laboratório de Materiais Carbonosos e Cerâmicos da Ufes.

Para o nanocompósito α -Fe/a- Fe_2B , verificamos que o glicerol, utilizado como agente passivador durante o processo de síntese, desempenha papel crucial para a formação do complexo com o Fe^{3+} *in situ*, controlando o processo de redução destes íons. Consequentemente, a redução controlada dos íons de Fe^{3+} , juntamente com o agente redutor, propicia o crescimento das NPMs do tipo α -Fe/a- Fe_2B . Para as amostras secas a vácuo, observamos, via espectroscopia Mössbauer, que a fração relativa da fase α -Fe aumenta proporcionalmente à medida que adicionamos maior quantidade de glicerol, ou seja, passa de 16 % \rightarrow 37 % de α -Fe quando o glicerol aumenta de 1 ml \rightarrow 5 ml. Para a amostra produzida em condições similares, mas sem a presença do glicerol, obtivemos somente óxidos de $\text{Fe}(\text{OH})_2$ e γ - Fe_2O_3 . Para as amostras úmidas, observamos que a quantidade de 5 ml de glicerol é a que propicia a maior proporção de α -Fe (60 %) em relação à fase a- Fe_2B (40 %). Por exemplo, usamos quantidades maiores de glicerol, mas observamos que não conseguíamos secar as amostras (7 ml de glicerol) e isto reduzia o tempo de vida das propriedades metálicas do compósito preparado (oxidação após alguns dias). As demais amostras, concentração de glicerol abaixo de 4 ml, apresentaram características similares entre si, com maior proporção da fase a- Fe_2B (85 a 95 %), relativamente à fase α -Fe. Como regra geral, comprovamos que as amostras úmidas

apresentam grande susceptibilidade à oxidação, enquanto que as amostras secas a vácuo se mantiveram estáveis, sem alteração de suas propriedades magnéticas e estruturais, após 12 meses (medidas de difração de raios-X e Mössbauer). Este é um resultado importante, pois a maioria dos trabalhos reportados na literatura analisa a formação da fase metálica do Fe (α -Fe) em meios aquosos. Todavia, neste trabalho, conseguimos, por um método relativamente simples, mas aplicado com sucesso somente após 3 anos de tentativas, a estabilização de NPMs com núcleo de Fe sem meio aquoso e altamente estável a exposição ao ambiente.

Através de medidas de TEM, observamos que as NPMs, produzidas com 4 ml de glicerol, apresentam distribuições homogêneas de estruturas do tipo nanofolhas constituídas por α -Fe/a-Fe₂B. Devido sua anisotropia de forma (tipo folha) e seu caráter nanométrico, observamos altos valores de campos coercivos ($\mu_0 H_C = 0,032 T$ – amostra FeG4_s) quando comparados aos valores de H_C encontrados para as amostras produzidas sem glicerol ($\mu_0 H_C = 7 \times 10^{-3} T$), por exemplo.

Por outro lado, via espectroscopia Mössbauer, só medimos presença parcial de óxido de Fe (γ -Fe₂O₃) nas amostras FeG1_s e FeG5_s (FeGn_s, n quantidade de glicerol em ml e s deve ao fato da amostra ter sido seca a vácuo), enquanto que para outros valores de n (2, 3 e 4), as amostras FeGn_s são só constituídas por NPMs do tipo α -Fe/a-Fe₂B, como dissemos acima. No caso particular da amostra FeG5_s, através da difração de raios-X estimamos respectivamente as frações e seus tamanhos médios como: (i) 33 % e 10 nm, para a fase α -Fe; (ii) 67 % e 9 nm para a fase γ -Fe₂O₃.

Verificamos também mudanças substanciais nas propriedades físicas (estruturais e magnéticas) das NPMs quando submetidas à secagem em distintas atmosferas, sendo as amostras secas a vácuo, relativamente às amostras secas em ar, mais estáveis à presença de oxigênio. O fato é que a secagem a vácuo propicia a formação da fase a-Fe₂B que passiva a superfície da fase metálica do Fe. Por outro lado, o caso da secagem em atmosfera rica em oxigênio, o que se forma é o óxido de Fe na superfície (ou na totalidade) da partícula de Fe. Portanto, este último processo leva a oxidação total das amostras, quando as partículas são demasiadamente pequenas (< 10 nm, por exemplo).

Utilizando o método de precipitação química a partir de um precursor celulósico natural (endocarpo de babaçu), produzimos NPMs Fe_{2-x}P dispersas em matriz de carvão ativado (CA).

Inicialmente sintetizamos nanocompósitos contendo óxidos de Fe nanoestruturados dispersos no CA por precipitação em meio aquoso. Após realizarmos tratamentos térmicos (TT), em atmosfera inerte e na faixa de temperaturas entre 973 K a 1273 K, constatamos, por um lado, que para $\text{TT} < 1273$ K reações químicas entre os óxidos de Fe e grupos contendo P presentes na matriz CA, resultando na formação de fosfatos de Fe (FePO_4 e $\text{Fe}_2\text{P}_2\text{O}_7$). Em $\text{TT} = 1273$ K houve redução dos óxidos de fosfatos, produzindo as NPMs Fe_{2-x}P e FeP, com ampla distribuição de tamanhos de partícula. Pela difração de raios-X, estimamos as frações que às fases eram nanocristalinas e suas frações são: Fe_{2-x}P (80 %) e FeP (20 %). Do ponto de vista magnético, determinado via Mössbauer, observamos que 28 % do espectro se encontra no estado paramagnético em 15 K, sugerindo que parte das NPMs de Fe_{2-x}P encontram-se no estado superparamagnético, devido as suas dimensões reduzidas.

Como propriedades magnéticas que podem ser usadas em aplicações tecnológicas, evidenciamos algumas propriedades metamagnéticas das fases Fe_{2-x}P dispersas no CA de babaçu e como o campo magnético aplicado e a frequência do campo influenciam em suas características. Adicionalmente, observamos e demonstramos o caráter magneto-duro das NPMs de Fe_{2-x}P (campos coercivos H_C da ordem de kOe) e a uma forte interação magnética entre elas (não saturação de sua magnetização para campos magnéticos aplicados de até $\mu_0 H = 5$ T).

Finalmente, consideramos que este trabalho colabora de forma significativa por apresentar: 1) obtenção de NPMs de α -Fe estáveis e que possuem diversas possibilidades de aplicações, visto que este processo de síntese tem grande potencial para aplicação em outros sistemas com o objetivo de controle da morfologia dos nanomateriais obtidos. Em particular, devido à estrutura tipo lâminas, as nanofolhas de α -Fe/ α - Fe_2B obtidas, possuem potencial para uso em mídias de gravação magnética, baterias de lítio e supercapacitores [153–155]; 2) Os nanocompósitos constituídos por NPMs de fase Fe-P dispersas em matriz de CA

permitem aumentar a quantidade de NPMs distribuídas em seus poros, apontando para promissoras aplicações destes materiais no campo da catálise [9,32,33].

Apêndice A

Resultados Complementares

Resultados da amostra produzida sem glicerol, FeG0_s.

Na **Figura A.1** apresentamos os espectros Mössbauer tomados a 300 K e a 15 K, para a amostra FeG0_s (produzida sem glicerol). O espectro Mössbauer desta amostra apresenta, a 300 K, duas componentes paramagnéticas quadrupolares (dubletos) com os parâmetros hiperfinos típicos de Fe^{3+} e Fe^{2+} associados às fases $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (Maghemita) e $\text{Fe}(\text{OH})_2$ (Hidróxido de Ferro), respectivamente. A 15 K, observamos, além destas duas componentes, uma distribuição de campos magnéticos hiperfinos (B_{hf}), com valor de $B_{\text{hf}}^{\text{P}} = 48$ T, característico destes óxidos de Fe. A presença desta distribuição, indica que parte das nanopartículas de $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ estão no estado superparamagnético.

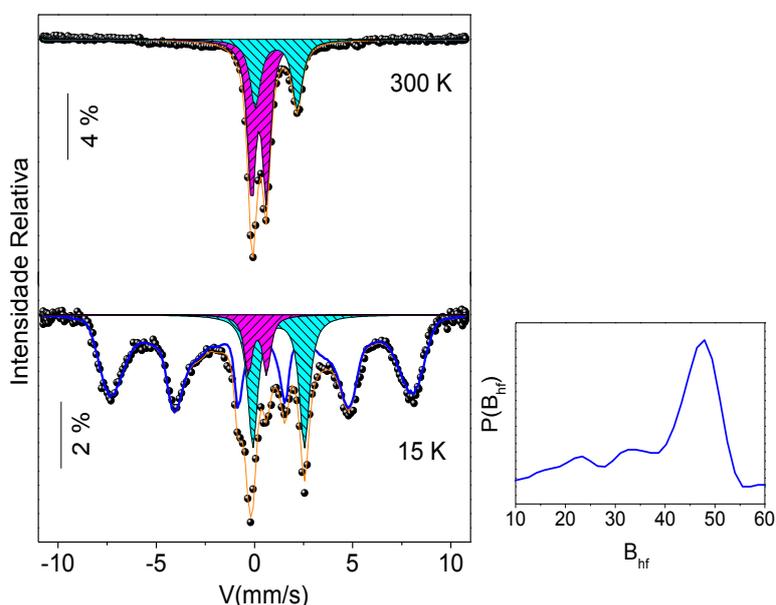


Figura A.0.1: Espectros *Mössbauer* da amostra FeG0_s, preparada por redução química e seca a vácuo por 48h a 333 K, tomados a 300 K e 15 K. Os pontos são dados experimentais, enquanto que as linhas laranjas são resultado dos ajustes dos espectros. Ao lado direito encontra-se a respectiva curva de distribuição de campos magnéticos hiperfinos, oriundas dos ajustes dos espectros *Mössbauer*.

Na **Figura A.2** mostramos as curvas $M(H)$, obtidas a 10 K e a 300 K, da amostra FeG0_s. Obtivemos curvas nos regimes de ZFC e FC a 10 K, porém não observamos diferenças significativas. A magnetização máxima observada de ambas é de $15 \text{ Am}^2/\text{Kg}$ e $12 \text{ Am}^2/\text{Kg}$, para as medidas realizadas à 10K e 300K, respectivamente. As figuras inseridas no lado superior esquerdo das curvas $M(H)$ mostram uma ampliação da região de campo zero, objetivando melhor visualização da coercividade a 10 K ($\mu_0 H_C = 3 \times 10^{-2} \text{ T}$) e a 300 K ($\mu_0 H_C = 5 \times 10^{-3} \text{ T}$).

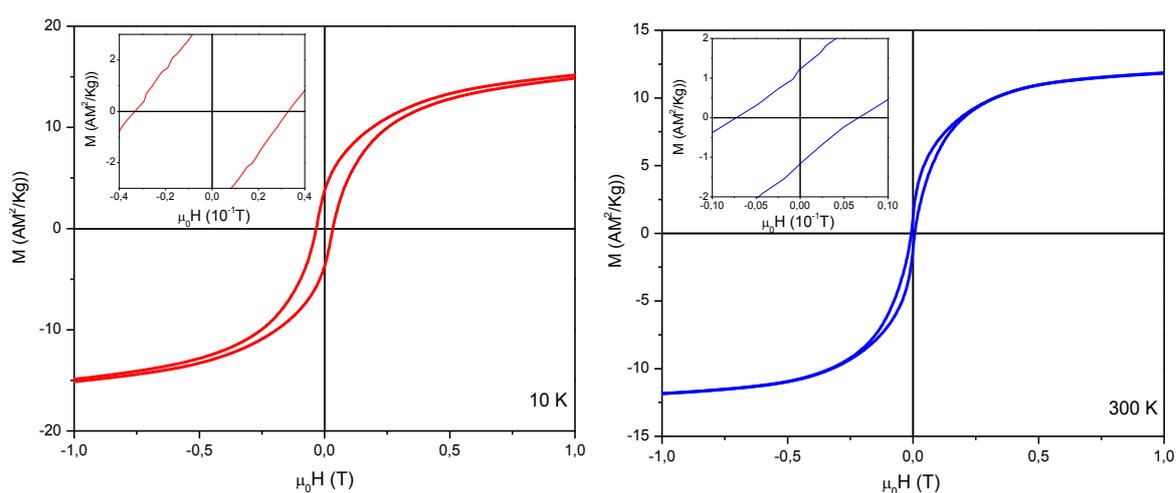


Figura A.0.2: Curvas de Magnetização, obtidas nas temperaturas de 10 K e 300 K, em função do campo magnético aplicado, da amostra FeG0_s seca a vácuo por 48h a 333 K.

Resultados da amostra, FeG1_s.

Os espectros Mössbauer tomados a 300 K e a 15 K, para a amostra FeG1_s, mostramos na **Figura A.3**, a 15 K. Observamos que, assim como na amostra FeG0_s, a fase γ -Fe₂O₃ se apresenta no estado superparamagnético, devido ao surgimento de um segundo pico na curva de distribuição de B_{hf} , em torno de 48 T, em detrimento do dubleto com parâmetros hiperfinos associados à esta fase (dubleto magenta). As demais componentes, um sexteto (α -Fe), um dubleto (FeOH₂) e a distribuição de B_{hf} (α -Fe₂B), estão presentes em ambas as temperaturas com parâmetros hiperfinos já conhecidos para as respectivas fases.

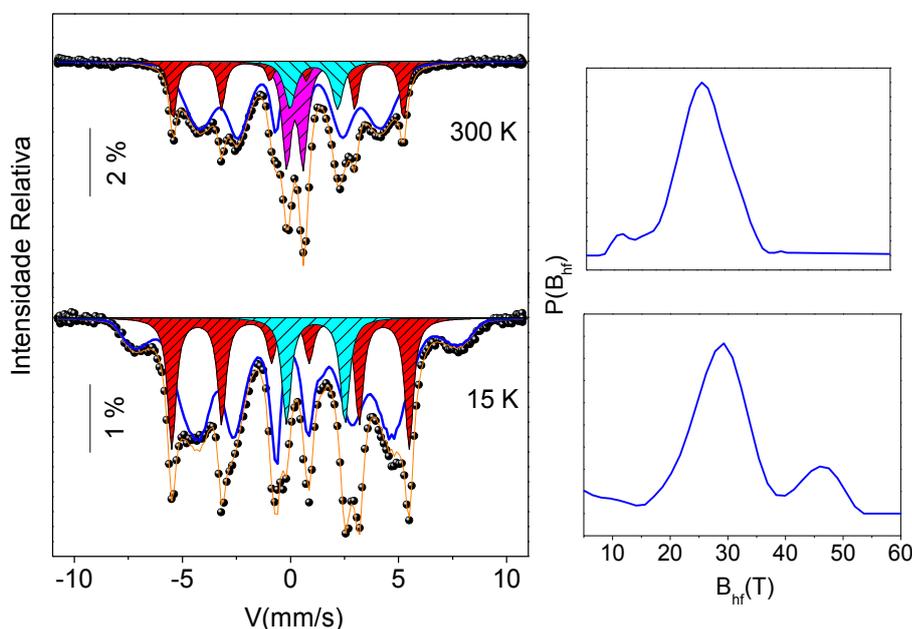


Figura A.0.3: Espectros *Mössbauer* da amostra FeG1_s, preparada por redução química e seca a vácuo por 48h a 333 K, tomados a 300 K e 15 K. Os pontos são dados experimentais, enquanto que as linhas laranjas são resultado dos ajustes dos espectros. Ao lado direito encontram-se as respectivas curvas de distribuição de campos magnéticos hiperfinos, oriundas dos ajustes dos espectros *Mössbauer*.

Reprodutibilidade das amostras úmidas

A fim de observarmos a reprodutibilidade das amostras, reproduzimos as amostras úmidas produzidas com 5 e 7 ml de glicerol. Os espectros Mössbauer, tomados a 15 K, são mostrados na **Figura A.4**, para amostra FeG5_u, e na **Figura A.5**, para a amostra FeG7_u. Observamos que os espectros são similares aos obtidos inicialmente apresentando proporções similares de α -Fe, em relação à fase sem ordem de longo alcance α -Fe₂B.

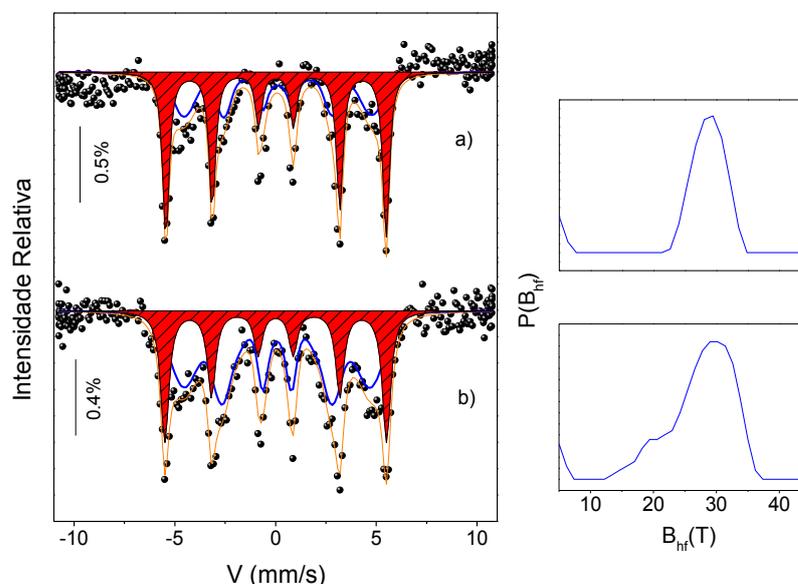


Figura A.4: Espectros *Mössbauer* da amostra FeG5_u, tomados a 15 K. (a) amostra produzida inicialmente e (b) amostra reproduzida. Os pontos são dados experimentais, enquanto que as linhas laranjas são resultado dos ajustes dos espectros. Ao lado direito encontram-se as respectivas curvas de distribuição de campos magnéticos hiperfinos, oriundas dos ajustes dos espectros *Mössbauer*.

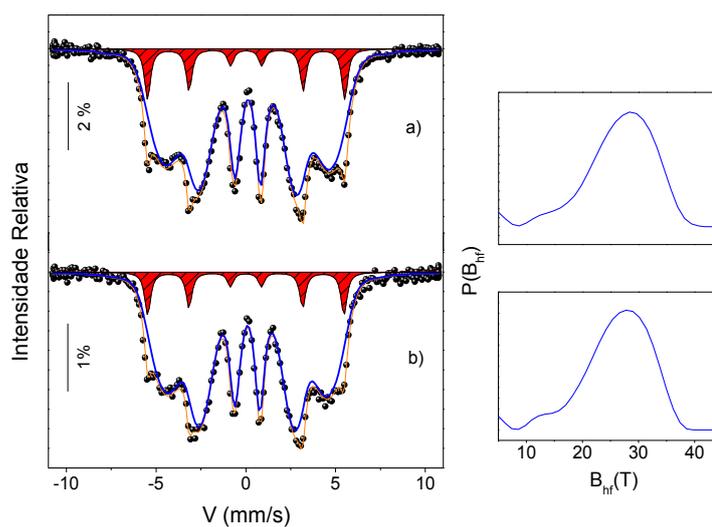


Figura A.5: Espectros *Mössbauer* da amostra FeG7_u, tomados a 15 K. (a) amostra produzida inicialmente e (b) amostra reproduzida. Os pontos são dados experimentais, enquanto que as linhas laranjas são resultado dos ajustes dos espectros. Ao lado direito encontram-se as respectivas curvas de distribuição de campos magnéticos hiperfinos, oriundas dos ajustes dos espectros *Mössbauer*.

Estabilidade das amostras secas

Na **Figura A.6** apresentamos os espectros Mössbauer, obtidos a 300 K, da amostra FeG5_s obtida logo após a síntese (**Figura A.6 (a)**) e 12 meses após a síntese (**Figura A.6 (b)**). Observamos espectros bem similares, o que mostra a estabilidade das nanopartículas com o tempo.

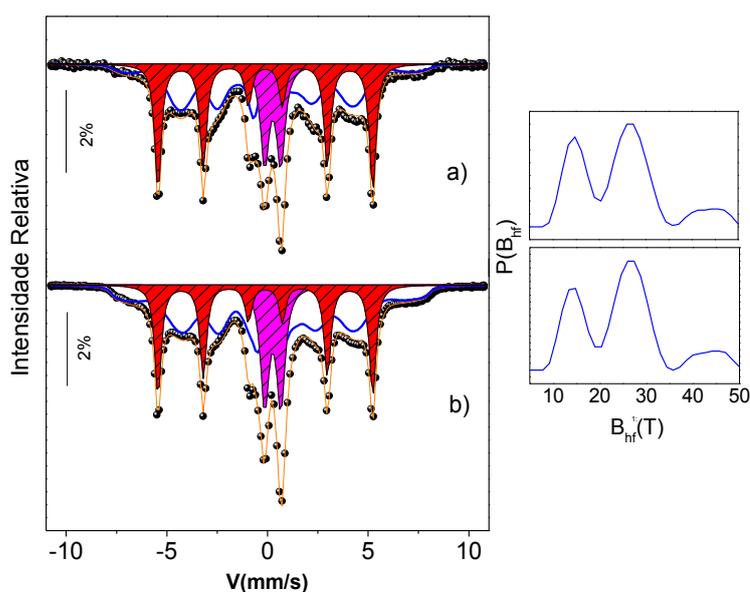


Figura A.6: Espectros *Mössbauer* da amostra FeG5_s, tomados a 300 K. (a) espectro obtido imediatamente após a síntese, e (b) espectro obtido 12 meses após a síntese. Os pontos são dados experimentais, enquanto que as linhas laranjas são resultado dos ajustes dos espectros. Ao lado direito encontram-se as respectivas curvas de distribuição de campos magnéticos hiperfinos, oriundas dos ajustes dos espectros *Mössbauer*.

Análise da pureza das nanopartículas produzidas por redução química

Para determinar se o glicerol foi completamente removido após o processo de redução química, realizamos análises térmicas através de medidas de TG e DSC na amostra FeG4_s; lembrando que esta amostra não apresenta óxido de Fe. A curva de TG para o glicerol (**Figura A.7 (a)**) mostra duas regiões onde ocorrem perdas de massa. A 1ª região exibe uma pequena perda de massa de 2,4 % até 423 K, sendo devida à perda de água pelo glicerol. Isso é comprovado pelo pico endotérmico observado em 376 K na curva de DSC (**Figura A.8 (a)**). A segunda e extensiva perda de massa (97,6 %) é devida a evaporação do próprio glicerol. O que é suportado por um extenso pico endotérmico centrado em 556 K, mostrado na **Figura A.8 (a)**.

Mostramos o perfil da curva de TG da amostra FeG4_s na **Figura A.7 (b)**. Observamos duas regiões com perda de massa (**Figura A.9**). A 1ª apresentou uma perda de massa 12,4 % até 473 K e a segunda mostrou uma perda de massa de 5,4 % até 320 °C. Baseando-nos no pico endotérmico observado até 200 °C, mostrado na **Figura A.8 (b)**, atribuímos o primeiro processo à eliminação de água residual na superfície das nanopartículas, enquanto que o segundo pico está relacionado a um processo exotérmico resultante da cristalização da superfície da fase amorfa α -Fe₂B, verificada por DRX e espectroscopia Mössbauer.

A ausência do pico endotérmico em torno de 556 K, na curva de DSC mostrada na **Figura A.8 (b)** sugere que o glicerol foi completamente removido após a lavagem das partículas com água deionizada. Além disso, após 673 K, observamos um ganho de massa de 2,1 %, que podemos atribuir à oxidação da fase α -Fe e/ou da fase amorfa α -Fe₂B. Isto é suportado por um intenso pico exotérmico centrado em 721 K, indicando que as nanopartículas de α -Fe/Fe₂B são termicamente estáveis contra oxidação até temperaturas em torno de 700 K.

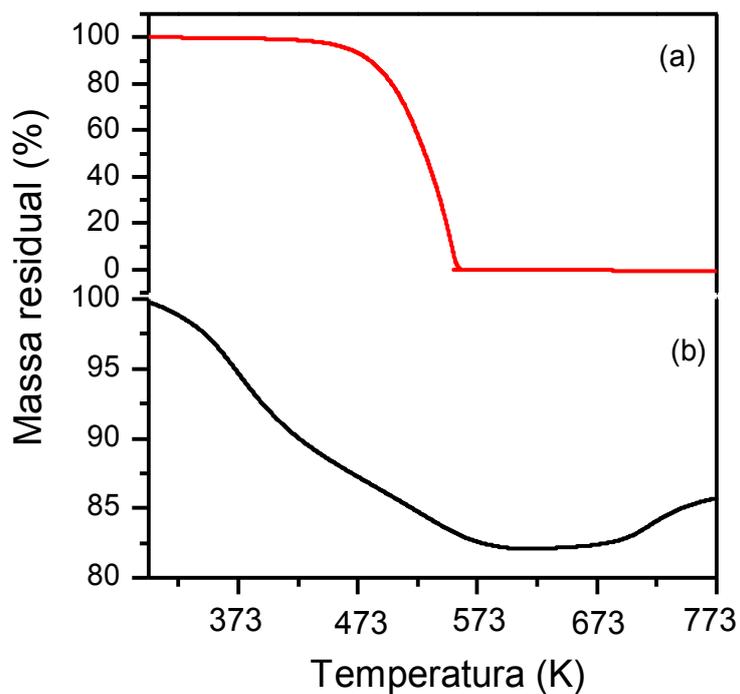


Figura A.7: Curvas termogravimétricas para (a) glicerol, e (b) amostra FeG4_s.

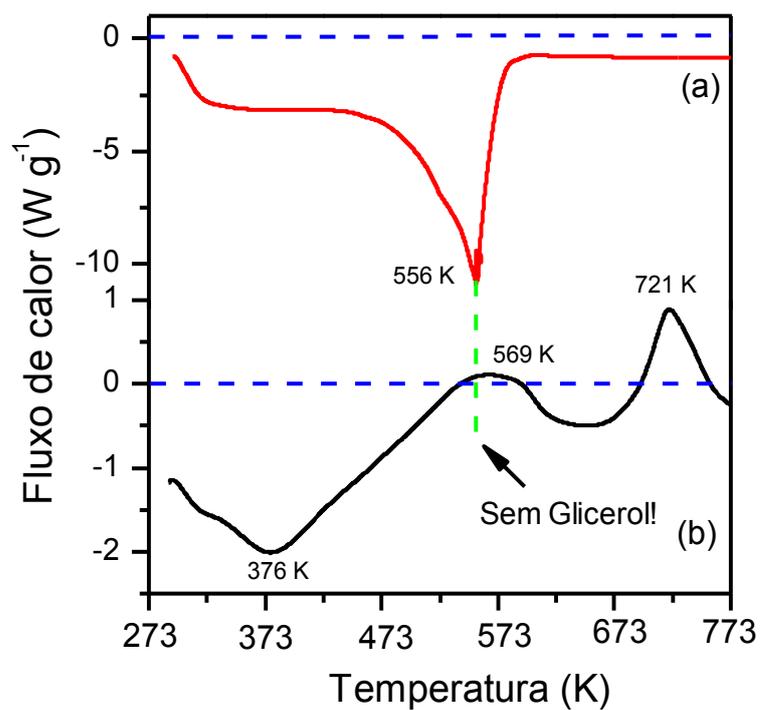


Figura A.8: Curvas de DSC para (a) glicerol e, (b) amostra FeG4_s.

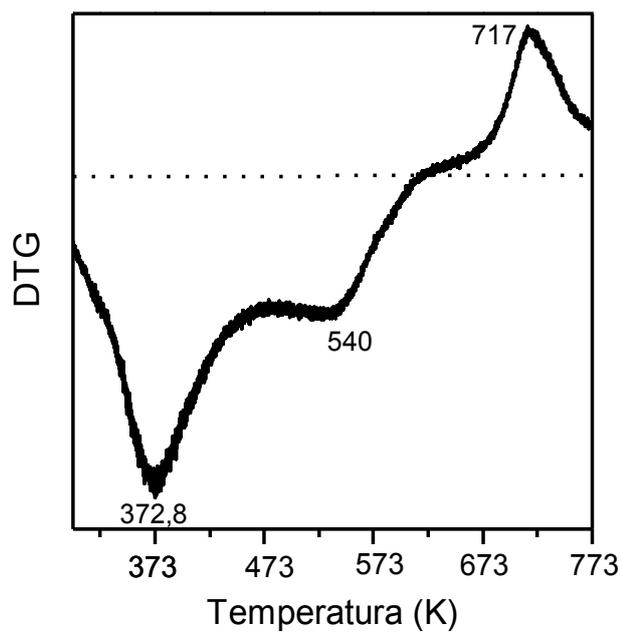


Figura A.9: Curvas de DTG para a amostra FeG4_s.

Apêndice B

Artigos submetidos para publicação



A fast and simple method for template-free preparation of α -Fe/a-Fe₂B nanosheets

G. V. Loyola,^a M. C. Pereira,^b E.C. Passamani,^a P. S. Moscon,^c C. Larica,^a A. Y. Takeuchi^a and A. L. Rossi^d

A simple, room temperature reduction-hydrolysis of FeCl₃ in water mediated by glycerol serving as an intermediate for controlling the concentration of Fe³⁺ ions in solution is an efficient and practical approach for preparing α -Fe/amorphous-Fe₂B nanosheets without using a template.

Currently, studies that target the production of nanomaterials with specific morphologies and that favor controlled physical properties have attracted enormous interest of the scientific community. Among the physical properties, the magnetic ones, arising from shape anisotropy, is commonly found in magnetic nanostructures with non iso-spheric shape.^{1, 2} Thus, magnetic properties (e.g. coercivity- H_c and saturation magnetization- M_s) can be engineered by changing the morphology of the nanomaterials.^{3, 4} For example, one-dimensional (1D) iron nanowires exhibit higher hyperthermic effect under an external alternating magnetic field than that of zero-dimensional (0D) nanoparticles.⁵ Flake-shaped iron particles have superior microwave absorption performance than spherical nanoparticles.⁶ Flower-like Ni-Fe alloys show enhancement of their ferromagnetic properties when compared with their parent spherical nanoparticles.⁷ Iron nanosheets have improved H_c field due to the shape anisotropy.⁸

To date, syntheses of 0D (e.g. nanoparticles and nanodots),⁹ 1D (e.g. nanowires and nanotubes),¹⁰ and 3D (e.g. nanocubes)¹¹ nanomaterials have been well reported in the literature. Unlike, the synthesis of 2D (nanosheets) nanomaterials has attracted much interest after the graphene discovery. Nanosheets, with atomic or molecular thickness and infinite planar dimensions, are the thinnest known functional nanomaterials, which exhibit exceptional mechanical, electronic, and optical properties.¹² These unique properties of lamellar materials have encouraged the exploration of others 2D inorganic nanosheets.¹³⁻¹⁶

Because of its excellent magnetic, catalytic, electrical and mechanical properties, metal iron and metal borides have been

studied for different applications including catalysis,¹⁷ MRI contrast enhancement, biosensing, bioseparation, and as a magnetic recording media. Nevertheless, the preparation of 2D iron nanosheets has been scarcely reported. Alagiri and Muthamizhchelvan⁸ synthesized iron nanosheets in the presence of N-methylaniline as a passivating agent by the solvothermal method at 120 °C for 14 h. Yathindranath *et al.*¹⁸ prepared iron/iron oxides nanosheets by reduction-hydrolysis of FeCl₃ in water in the presence of Triton X-100 as a lyotropic hexagonal columnar liquid crystal template. Long *et al.*¹⁹ designed an approach to prepare iron nanosheets directly grown on graphene sheets through the carbonization of Fe³⁺ ions adsorbed onto polyaniline nanosheet/graphene oxide hybrid material. However, these methods present some drawbacks such as the high-temperature reaction of the solvothermal method and use of surfactants as templates. Therefore, the development of methods for the synthesis of Fe-based nanosheets by a simple and fast way at room temperature (RT) and in the absence of surfactants is still of great interest.

Based on that, we designed a strategy to synthesize 2D Fe/Fe₂B nanosheets by a simple, fast, economical, and eco-friendly method via a glycerol-assisted one-pot reaction. Specially, this synthesis procedure does not involve any surfactant, which are compounds hazardous to the environment and that have been widely used as templates in several methods for the synthesis of nanomaterials.

Typical α Fe/a-Fe₂B nanosheets were synthesized in a glove box by dissolving FeCl₃·6H₂O (3 mmol) and 4 mL of glycerol in 50 mL deionized water for 20 min at RT. Then, powder NaBH₄ (20 mmol) was slowly added to the mixed solution, with vigorous stirring for 5 min. Finally, the black precipitate was isolated by a magnet, washed with deionized water up to pH 7 to remove glycerol and by-products, and then dried at 60 °C in a vacuum for 48 h to obtain the Fe/Fe₂B nanosheets.

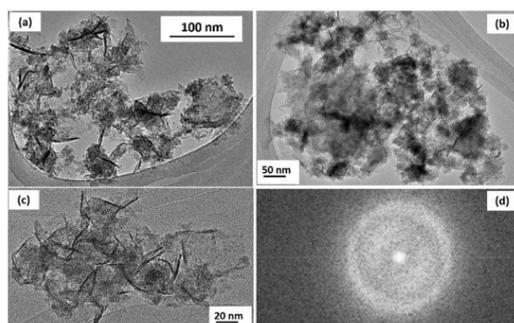


Fig. 1. (a-c) TEM images of α -Fe/a-Fe₂B composite. (d) The electron diffraction image of α -Fe/a-Fe₂B composite.

The product was characterized by transmission electron microscopy (TEM), powder X-ray diffractometry (XRD), ⁵⁷Fe Mössbauer spectroscopy (MS) recorded at 300 and 15 K, thermogravimetric analysis (TGA), differential scanning calorimetry (DSC) and DC magnetization measurements. Details on the synthesis and characterization methods are given in the Electronic Supplementary Information (ESI).

The TEM images at different magnifications (Figs. 1a-c) indicated that the synthesized material exhibits a homogeneous and thin sheet-like structure. Also, the electron diffraction image of these nanosheets (Fig. 1d) displayed broad and diffuse Debye rings, which are typical features found in amorphous and atomically disordered structures.²⁰

Fig. 2 shows the powder XRD pattern of the prepared nanosheets. As can be noted, the XRD pattern is formed by a set of broad Bragg peaks, which can be associated with a cubic-like structure. In fact, these peaks can be identified by the (110), (200), and (211) diffraction lines of cubic metallic iron (α -Fe, JCPDS #1-1267). According to the literature,²¹ change in particle shape would provide modification on the relative intensity ratio of the Bragg peaks in an XRD pattern. For an XRD pattern collected for bulk spherical iron particles, the $I_{(100)}/I_{(200)}$ and $I_{(100)}/I_{(211)}$ ratios would yield values close to 6.7 and 3.6, respectively. From the XRD

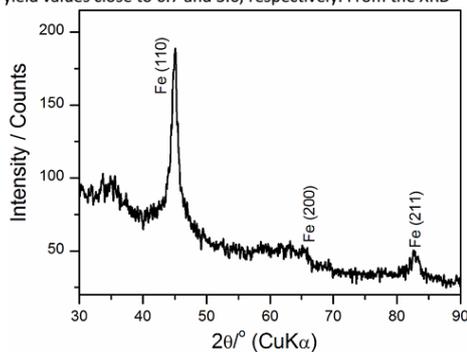


Fig. 2. Powder XRD pattern of α -Fe/a-Fe₂B composite nanosheets.

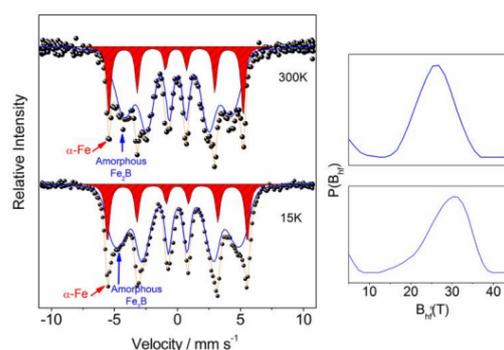


Fig. 3. ⁵⁷Fe Mössbauer spectra recorded at 300 and 15 K (left side), and the corresponding magnetic hyperfine field distribution (right side) of the α -Fe/a-Fe₂B nanosheets.

the XRD pattern of the nanosheets (Fig. 2), we found $I_{(100)}/I_{(200)} = 3.5$ and $I_{(100)}/I_{(211)} = 3.7$, indicative of a shortening along the *c* axis. These values suggest a degree of particle anisotropy, and that is also consistent with the nanosheet-like morphology pointed out by TEM images shown in Figs. 1 a-c. Moreover, compared with the intense and sharpening diffractions peaks of bulk iron, the broad diffraction peaks (assigned to metallic iron in Fig. 2) are characteristic of nanoparticles with low crystallinity. In addition, two new features should be noted in the XRD of Fig. 2: the broad peak at about 30–40° 2 θ , and the asymmetric background like to of the main Fe peak, which could suggest the presence of an amorphous-like Fe-rich phase in the nanosheets.²²

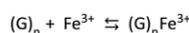
To better study the composition of the nanosheets and evaluate the nature of the amorphous phase proposed by XRD data, we have applied ⁵⁷Fe Mössbauer spectroscopy, which is an excellent tool to study Fe-based materials. Thus, we will be able to determine qualitatively and/or quantitatively the iron species compositions in the nanosheets. For that, ⁵⁷Fe Mössbauer spectra were collected at 300 and 15 K (Fig. 3). The 300 K spectrum exhibits two magnetic component/subspectra. The first component is the well-defined sextet (red subspectrum) with the magnetic hyperfine field (B_{hf}) of 33.0 T and isomer shift (δ) value near zero. These hyperfine parameters are typical of metallic α -Fe, as already verified by XRD. A second magnetic component (blue subspectrum), seen in this 300 K spectrum, is due to asymmetric and broadened resonance lines; features typically found in Fe-based ferromagnetic solids with atomically disordered arrangements.^{22, 23} Therefore, instead of a unique sextet as observed in metal iron, one follows a distribution of sextets; a feature that is often found in amorphous-like materials. The maximum probability of the magnetic field was found in B_{hf} of 26.0 T, which is in agreement with the B_{hf} values reported for the amorphous Fe₂B (called from now on as a-Fe₂B).^{22, 24} In addition, from the Fig.3, it can be observed that the distribution of B_{hf} broadens the outer spectral lines more than the inner ones, which is also a typical effect found in Fe-rich amorphous-like phases, confirming the amorphous nature of Fe₂B.

Mössbauer measurements were also carried out at different temperatures to investigate if the B_{hf} distribution has a somewhat

contribution of iron oxides due to the fact that at extremely low temperatures, the iron oxides superparamagnetic particles might be magnetically ordered. The Mössbauer spectrum recorded at 15 K (Fig. 3 – bottom) was very similar to that recorded at 300 K, except by the typical increase of the B_{hf} value (30.0 T) with decreasing temperature. The quantitative analysis obtained by Mössbauer spectroscopy indicated that the α -Fe/a-Fe₂B nanosheets are constituted of 21% of α -Fe and 79% of a-Fe₂B.

To determine whether glycerol was completely removed from the composite after the reaction, thermal analyzes were carried out by TGA and DSC measurements. The TGA curve of pure glycerol (Fig. S1a) showed two stages of mass loss: the first exhibited a small mass loss of 2.4 % up to 150 °C due to the water in glycerol, as well as the additional moisture that it had absorbed. This is proven by the endothermic peak at 103 °C seen in the curve from DSC (Fig. S2a). The second and extensive mass loss (97.6 %) was due the evaporation of the glycerol itself. This is supported by the strong endothermic peak at 283 °C seen in Fig. S2a. The TGA profile of α -Fe/a-Fe₂B nanosheets (Fig. S1b) showed two stages of mass losses (Fig. S3): the first exhibited a mass loss up to 200 °C of 12.4 % and the second showed a mass loss up to 320 °C of 5.4 %. Based on the endothermic peak up to 200 °C shown in DSC curves (Fig. S2b), the first process may be assigned to elimination of residual surface water and interlamellar water molecules in the nanosheets, whereas the second peak is an exothermic process related to the surface crystallization process of the a-Fe₂B phases previously verified by XRD, MS, and SAED. The absence of the endothermic peak at about 283 °C, in the DSC profile (Fig. S2b), suggests that the glycerol was completely removed after the nanosheets are washed with water. Moreover, after 400 °C it is noted a mass gain of 2.1%, which can be assigned to the oxidation of metallic α -Fe and/or metallic a-Fe₂B. It is supported by the strong exothermic peak centered at 448 °C in the DSC profile of the nanosheets (Fig. S2b). These data indicate that the α -Fe/a-Fe₂B nanosheets were thermally stable against air oxidation up to 400 °C. Finally, the nanosheets showed 87% residual inorganic content due to the α -Fe and a-Fe₂B in the sample.

A possible mechanism for the formation of glycerol-assisted α -Fe/a-Fe₂B nanosheets can be described as follows: Fe³⁺ could be complexed with glycerol (G) to produce a (G)_nFe³⁺ complex. Lohmann *et al.*²⁵ studied the complex formation between glycerol and metal ions by ESR, NMR, and optical absorption spectroscopy and concluded that Fe³⁺ forms a stable complex with glycerol in water. Therefore, the free Fe³⁺ ions in solution may be due to the following equilibrium reaction:



Furthermore, it should be noted that the (G)_nFe³⁺ complex, serving as an intermediate medium, plays a crucial role in successful fabricating the α -Fe/a-Fe₂B nanosheets. Upon the addition of NaBH₄ into the solution, the following reactions take place to produce Fe₂B and α -Fe, as verified by MS:

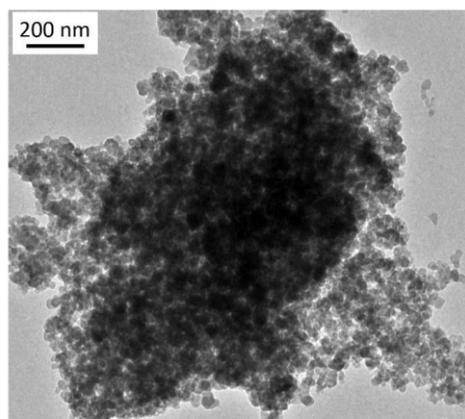
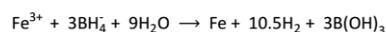
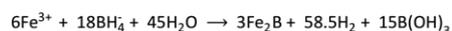


Fig. 4. TEM image of particles formed by the direct reaction between Fe³⁺ ions and NaBH₄.

For comparison, directly reacting Fe³⁺ and NaBH₄ under the same conditions only produced Fe oxides agglomerated particles with irregular spherical structures (Fig. 4). Consequently, the magnetic properties of the nanoparticles were strongly affected by the synthesis procedure. Fig. S4 shows the magnetic hysteresis loops at 300 K for the Fe oxides (control, without glycerol; Fig. S4a) and α -Fe/a-Fe₂B nanosheets (Fig. S4b). M_s values of the control and α -Fe/a-Fe₂B nanosheets were 12 and 48 emu g⁻¹, respectively. In the control, the M_s was due to the ferrimagnetic maghemite, whereas in the α -Fe/a-Fe₂B it was due to the ferromagnetic metal iron and iron boride. In addition, the α -Fe/a-Fe₂B nanosheets presented higher H_c field (335 Oe) and (M_r/M_s) remanence-to-saturation ratio (0.22) than that of the control ($H_c = 70$ Oe and $M_r/M_s = 0.10$). It suggests that the use of glycerol during the synthesis is essential for producing materials with high H_c and M_r/M_s values using borohydride as a reducing agent.

Thus, we designed a schematic illustration (Fig. 5) explaining the morphology variations of the products synthesized from FeCl₃ in pure water and glycerol/water mixture. Glavee *et al.*²⁶ studied the chemistry of borohydride reduction of Fe³⁺ in aqueous solutions and concluded that metallic Fe is the primary product of synthesis. Based on these findings, it is suggested that in pure water the free Fe³⁺ ions of the precursor are present in considerable concentrations, and therefore, the growth process of Fe particles after the direct Fe³⁺ reduction with NaBH₄ may be spontaneous and uncontrollable, which leads to the rapid nucleation and same growth rates of various planes of Fe particles, resulting in an irregular spherical shape (Fig. 4). Exposure of these Fe nanoparticles to the air caused their fast oxidation producing iron oxides (79% maghemite as the main product) and 21% Fe(OH)₂ (Fig. S5). In contrast, when the glycerol is added before the addition of NaBH₄, a complex of (G)_nFe³⁺ is formed *in situ*, and the free Fe³⁺ ions have been gradually released through the reduction reaction between Fe³⁺ and NaBH₄ to form α -Fe and a-Fe₂B (Fig. 5). Notably, NaBH₄ could control the release rate of Fe³⁺ ions and the growth of nanosheets, which promote the formation of specific planes of α -Fe/a-Fe₂B and cause the resultant products with uniform nanosheet

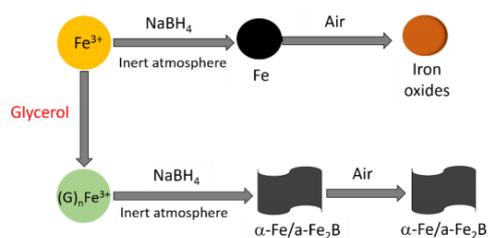


Fig. 5. Schematic illustration of the formation process of the α -Fe/a-Fe₂B nanosheets.

structures (Fig. 1). In addition, glycerol acts as a passivating agent by avoiding the fast oxidation of Fe and Fe₂B during the synthesis, thus stabilizing these magnetic nanoparticles. Mössbauer spectra of the fresh and after 60 days air exposure α -Fe/a-Fe₂B composite (Fig. S6) were quite similar, indicating that the use of glycerol during the synthesis was essential for producing α -Fe/a-Fe₂B nanosheets with remarkable stability against air oxidation even after the removal of glycerol from the composite.

Conclusions

We have developed a simple one-pot, "green" method for the synthesis of magnetic α -Fe/a-Fe₂B nanosheets in a glycerol-water system, using FeCl₃ as the precursor. It is found that the addition of glycerol to the reaction system plays a crucial role in the formation of a complex with Fe³⁺ *in situ*, thus retarding the fast and decontrolled growth of magnetic particles. Hence, the controlled release of Fe³⁺ ions result in the growth of particles of Fe/Fe₂B in specific planes, which caused the formation of nanosheets. This simple strategy of synthesis has the potential to be applied to others systems aiming to control the morphology of nanomaterials. In particular, because of its lamellar structure, the α -Fe/a-Fe₂B nanosheets, prepared in this work, have the potential to be tested as a magnetic recording media and as an electrode material for Li-ion batteries and supercapacitors.

Acknowledgements

The authors are grateful to CNPq, FAPES and FAPEMIG for the financial support.

References

- S. Polarz, *Adv. Funct. Mater.*, 2011, **21**, 3214-3230.
- L. Zhang, G. Feng, Z. Zeravcic, T. Brugarolas, A. J. Liu and D. Lee, *ACS Nano*, 2013, **7**, 8043-8050.
- C. X. Shi and H. T. Cong, *J Appl Phys*, 2008, **104**.
- M. Choi, S. Cho, Y. Song, D. Choi, S. Park and Y. Kim, *Mater Lett*, 2015, **139**, 292-295.
- W. S. Lin, H. M. Lin, H. H. Chen, Y. K. Hwu and Y. J. Chiou, *J. Nanomater.*, 2013, **2013**.
- R. B. Yang, W. F. Liang, S. T. Choi and C. K. Lin, *IEEE Trans. Magn.*, 2013, **49**, 4180-4183.
- L. Liu, J. Guan, W. Shi, Z. Sun and J. Zhao, *J. Phys. Chem. C*, 2010, **114**, 13565-13570.
- M. Alagiri and C. Muthamizhchelvan, *J. Mater. Sci. Mater. Electron.*, 2013, **24**, 1024-1027.
- R. Buckmaster, T. Hanada, Y. Kawazoe, M. W. Cho, T. Yao, N. Urushihara and A. Yamamoto, *Nano Lett.*, 2005, **5**, 771-776.
- J. Hu, T. W. Odom and C. M. Lieber, *Acc. Chem. Res.*, 1999, **32**, 435-445.
- C. Okelly, S. J. Jung, A. P. Bell and J. J. Boland, *Nanotechnology*, 2012, **23**.
- M. Osada and T. Sasaki, *Adv. Mater.*, 2012, **24**, 210-228.
- Y. Masuda and K. Kato, *J. Cryst. Growth*, 2009, **311**, 593-596.
- G. Zhao, J. Li, X. Ren, J. Hu, W. Hu and X. Wang, *RSC Adv.*, 2013, **3**, 12909-12914.
- G. Meng, Q. Yang, Y. Wang, X. Sun and J. Liu, *RSC Adv.*, 2014, **4**, 57804-57809.
- X. Huang, Z. Zeng and H. Zhang, *Chem. Soc. Rev.*, 2013, **42**, 1934-1946.
- R. Hudson, Y. Feng, R. S. Varma and A. Moores, *Green Chem.*, 2014, **16**, 4493-4505.
- V. Yathindranath, V. Ganesh, M. Worden, M. Inokuchi and T. Hegmann, *RSC Adv.*, 2013, **3**, 9210-9213.
- C. Long, T. Wei, J. Yan, L. Jiang and Z. Fan, *ACS Nano*, 2013, **7**, 11325-11332.
- M. L. Liu, H. L. Zhou, Y. R. Chen and Y. Q. Jia, *Mater. Chem. Phys.*, 2005, **89**, 289-294.
- A. McLaren, T. Valdes-Solis, G. Q. Li and S. C. Tsang, *J. Am. Chem. Soc.*, 2009, **131**, 12540-12541.
- E. C. Passamani, J. R. B. Tagarro, C. Larica and A. A. R. Fernandes, *J. Phys. Condens. Matter*, 2002, **14**, 1975-1983.
- P. S. Moscon, E. C. Passamani, C. Larica, A. Y. Takeuchi, F. H. Sanchez, P. M. Zelis and E. Baggio-Saitovitch, *J. Appl. Phys.*, 2008, **104**, 0539051-0539056.
- K. A. Murphy and N. Hershkovitz, *Phys. Rev. B*, 1973, **7**, 23-31.
- W. Lohmann, C. F. Fowler, A. J. Moss Jr and W. H. Perkins, *Experientia*, 1965, **21**, 31-32.
- G. N. Glavee, K. J. Klabunde, C. M. Sorensen and G. C. Hadjipanayis, *Inorg. Chem.*, 1995, **34**, 28-35.

ELECTRONIC SUPPLEMENTARY INFORMATION

ELECTRONIC SUPPLEMENTARY INFORMATION FOR

**A fast and simple method for template-free preparation of α -
Fe/a-Fe₂B nanosheets**

G. V. Loyola,^a M. C. Pereira,^b E.C. Passamani,^a P. S. Moscon,^c C. Larica,^a A. Y.
Takeuchi^a and A. L. Rossi^d

^a*Departamento de Física, Centro de Ciências Exatas, Universidade Federal do Espírito Santo, Campus de Goiabeiras, Vitória, 29075-910, ES, Brazil*

^b*Instituto de Ciência, Engenharia e Tecnologia, Universidade Federal dos Vales Jequitinhonha e Mucuri, Teófilo Otoni 39803-371, Minas Gerais, Brazil. Tel./Fax: +55-3522-6037; E-mail: mcpqui@gmail.com*

^c*Departamento de Ciências Naturais, CEUNES - Universidade Federal do Espírito Santo, São Mateus, 29932-540, ES, Brazil*

^d*Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas, Urca, 22290-180, RJ, Brazil*

***To whom correspondence should be addressed: mcpqui@gmail.com**

ELECTRONIC SUPPLEMENTARY INFORMATION

MATERIALS AND METHODS**-Materials synthesis**

All reactions and product isolations were carried out using an inert argon atmosphere in a glove box.

- Reaction of NaBH₄ and FeCl₃ in water/glycerol mixture

Glycerol (4 mL, 99.5% - Vetec) and FeCl₃·6H₂O (0.82 g, 3.0 mmol, 97% - Dinamica) were dissolved in 50 mL deionized water for 20 min at room temperature (RT ~ 25 °C). Then, powder NaBH₄ (0.76 g, 20 mmol, 98% - Dinamica) was slowly added to the solution with vigorous stirring for 5 min. The solution became colorless, and a vigorous gas evolution occurred with the precipitation of a black solid. The residue was magnetically separated from the suspension and washed several times with deionized water until reaches a pH 7; a process that aim to remove glycerol and by-products. Then, the water-washed precipitated was transferred to a 250 mL two-necked round-bottom flask attached to a vacuum line of approximately 10⁻³ Torr, and dried at 60 °C using a heater blanket (Fisatom) for 48 h. This procedure produced a metallic mixture of α-Fe and amorphous Fe₂B (α-Fe/a-Fe₂B) nanosheets, which are stable in air for several months.

- Reaction of NaBH₄ and FeCl₃ in pure water

FeCl₃·6H₂O (0.82 g, 3.0 mmol, 97% - Dinamica) was dissolved in 50 mL deionized water for 20 min at RT (~25 °C). Then, powder NaBH₄ (0.76 g, 20 mmol, 98% - Dinamica) was slowly added to the solution with vigorous stirring for 5 min. The solution became colorless, and a vigorous gas evolution occurred with the precipitation of a black solid. The residue was magnetically separated from the suspension and washed several times with deionized water until reaches a pH 7 in order to remove the

ELECTRONIC SUPPLEMENTARY INFORMATION

by-products. Then, the water-washed precipitated was transferred to a 250 mL two-necked round-bottom flask attached to a vacuum line of approximately 10^{-3} Torr, and dried at 60 °C using a heater blanket (Fisatom) for 48 h. The black solid was highly reactive, being completely oxidized into brown maghemite and $\text{Fe}(\text{OH})_2$ by air atmosphere.

-Materials characterization

$\alpha\text{-Fe/a-Fe}_2\text{B}$ composite was analyzed by powder X-ray diffraction (XRD), using a Rigaku Ultima IV, operating with Cu-K α radiation ($\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$) and equipped with a graphite diffracted-beam monochromator. The XRD patterns were collected at RT from 20-90° 2 θ at a step of 0.5° and with 10 s per step.

^{57}Fe Mössbauer spectra were collected in a broad temperature range (from 15 to 300 K) in a Janis closed-cycle system, with the drive operating in constant acceleration transmission mode and using a 50 mCi $^{57}\text{Co/Rh}$ matrix source. The Mössbauer data were stored in a 512-channel MCS memory unit and were numerically fitted, with NORMOS program [1], using basically two components, i.e., a hyperfine magnetic field distribution superimposed to a crystalline sextet. In Mössbauer experiments, the $^{57}\text{Co/Rh}$ source was kept at 300 K (RT), while the sample temperature was changed, which results in a second-order Doppler shift (SODS) effect in the Mössbauer spectra. The isomer shift (δ) values are quoted relative to metallic Fe at RT.

Transmission electron microscopy (TEM) was carried out on Jeol 2100F (TEM/STEM) instrument operating at an accelerating voltage of 200 kV. The $\alpha\text{-Fe/a-Fe}_2\text{B}$ nanosheets were dispersed in isopropyl alcohol, and a droplet was placed onto a carbon-coated copper grid and air-dried prior to analysis.

ELECTRONIC SUPPLEMENTARY INFORMATION

The thermogravimetric analysis was performed on a TA INSTRUMENTS Q600, with aluminum pans, a scanning rate of $10^{\circ}\text{K min}^{-1}$ in the air with a flow rate of 30 mL/min.

Differential scanning calorimetry (DSC) analysis was performed in a Shimadzu DSC-50. About 10 mg of material was enclosed in an aluminum pan covered with an aluminum lid (an empty pan with lid was used as reference). The signal was recorded in the heating ramps, with a heating rate of 20 K min^{-1} , under air flux of 30 mL min^{-1} .

Room temperature DC magnetization measurements were performed using a vibrating sample magnetometer (VSM) facility of the Quantum Design/Evercool-II Physical Property Measurement System (PPMS). $M(H)$ curves were recorded for a maximum applied field (H) of 10 kOe, with a step field of 100 Oe.

ELECTRONIC SUPPLEMENTARY INFORMATION

RESULTS AND DISCUSSION

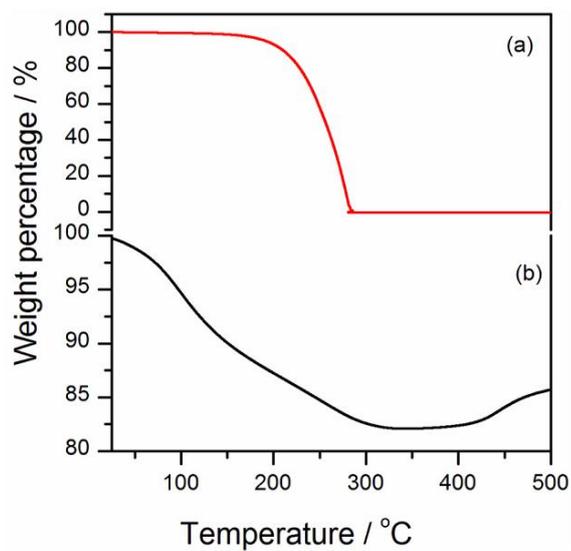


Fig. S1. TGA profiles of the (a) neat glycerol, and (b) α -Fe/a-Fe₂B nanosheets.

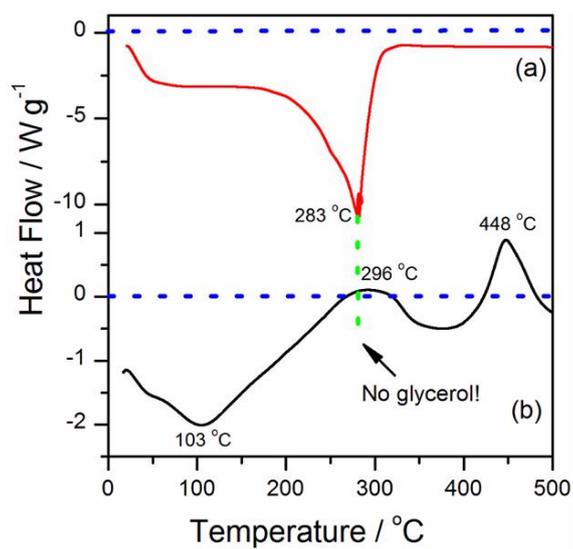


Fig. S2. DSC profiles of the (a) neat glycerol, and (b) α -Fe/a-Fe₂B nanosheets.

ELECTRONIC SUPPLEMENTARY INFORMATION

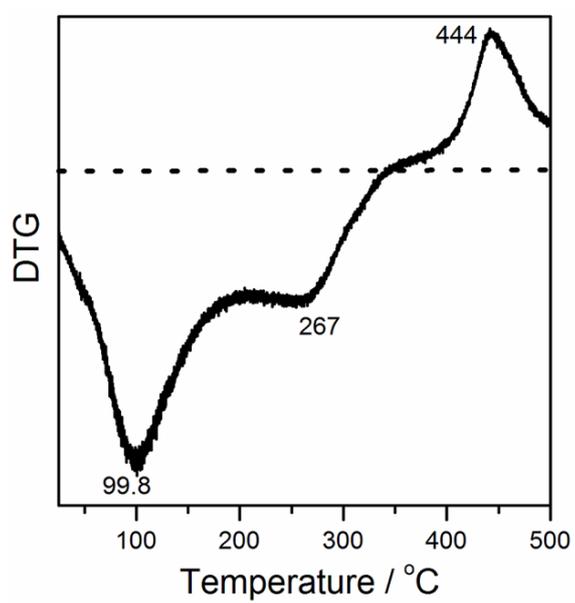
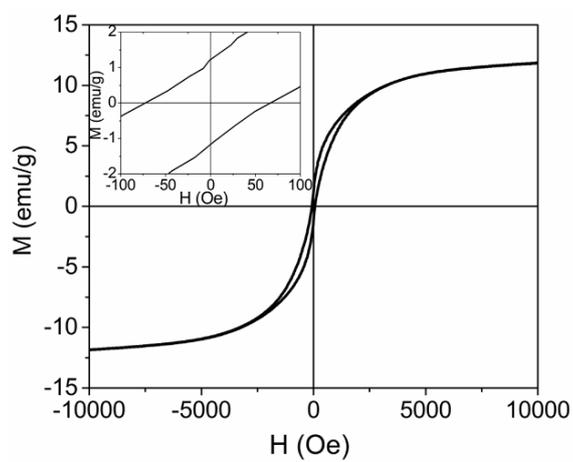
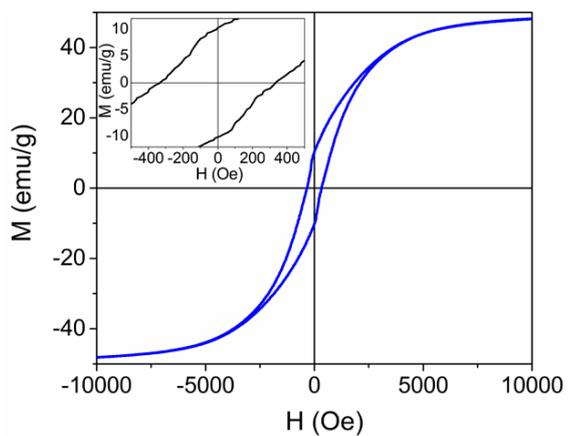


Fig. S3. DTG profiles of the α -Fe/a-Fe₂B nanosheets.

ELECTRONIC SUPPLEMENTARY INFORMATION



(a)



(b)

Fig. S4. Magnetic hysteresis loops of the samples (a) control (without glycerol), and (b) α -Fe/a- Fe_2B nanosheets collected at 300 K. The inset shows zoomed low-field region.

ELECTRONIC SUPPLEMENTARY INFORMATION

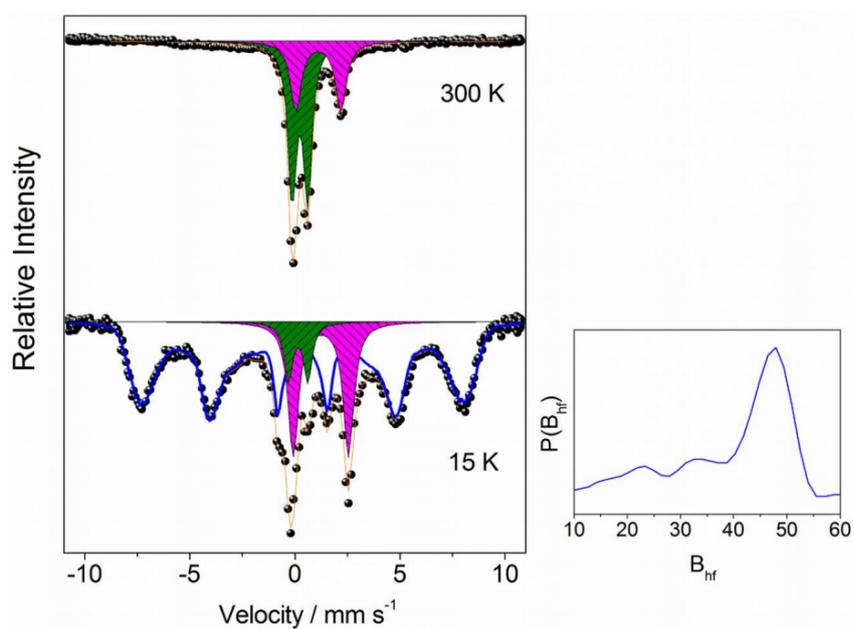


Fig. S5. ^{57}Fe Mössbauer spectra recorded at 300 and 15 K (left side), and the corresponding magnetic hyperfine field distribution (right side) of the sample prepared by direct Fe^{3+} reduction with NaBH_4 .

ELECTRONIC SUPPLEMENTARY INFORMATION

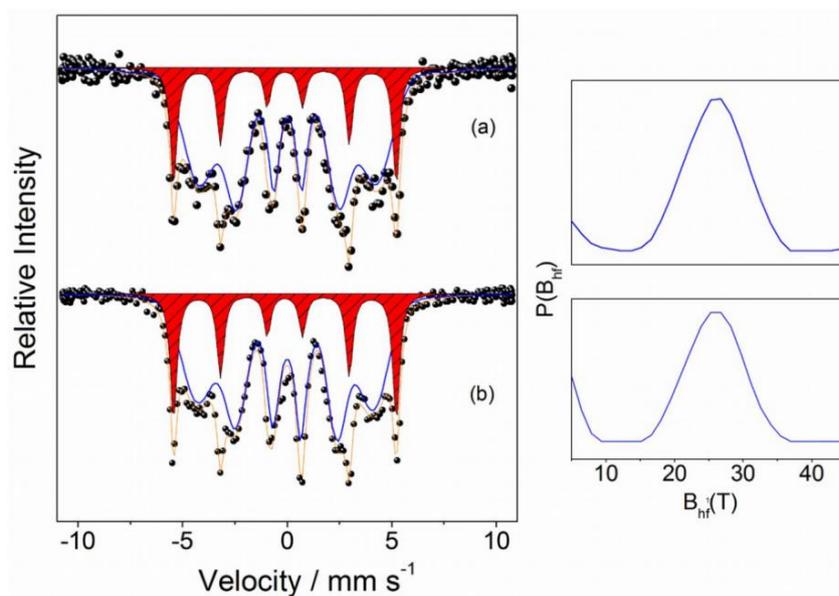


Fig. S6. ^{57}Fe Mössbauer spectra of the Fe/Fe₂B nanosheets (a) fresh, 0 days and (b) after 60 days air exposure, collected at 300 K.

References

- [1] R. A. Brand, Laboratorium für Angewandte Physik, Germany, 1992.

Elsevier Editorial System(tm) for Journal of Magnetism and Magnetic Materials
Manuscript Draft

Manuscript Number: MAGMA-D-15-01165

Title: Magnetic and hyperfine properties of Fe₂P nanoparticles dispersed in a porous carbon matrix

Article Type: Regular Submission

Keywords: Mössbauer spectroscopy; magnetic nanoparticles; magnetic properties

Corresponding Author: Prof. Edson Caetano Passamani, M.D

Corresponding Author's Institution: Universidade Federal do Espírito Santo

First Author: Gustavo L Viali, MSc

Order of Authors: Gustavo L Viali, MSc; Gustavo R Gonçalves, MSc; Edson Caetano Passamani, M.D; Jair Carlos C de Freitas, Prof. Dr.; Miguel A Schettino Jr, Dr; Armando Y Takeuchi, Prof. Dr.; Carlos Larica, Prof. Dr.

Abstract: Structural and magnetic properties of nanocomposite, consisting of Fe₂P particles dispersed in a porous carbon matrix, have fully been investigated using X-ray diffraction, Mössbauer and ac and dc magnetization measurements. Besides production of the nanocomposite, using an activated carbon (prepared by chemical activation of a char with H₃PO₄), impregnation with a Fe³⁺ salt in aqueous medium and subsequent heat treatments under N₂ flow, we found a formation of hexagonal Fe₂-xP and orthorhombic FeP in a mass ratio of 4:1, respectively. Low temperature Mössbauer spectra revealed that a large fraction (ca. 28 %) of the material is in the paramagnetic state, suggesting that part of the Fe₂-xP phase appears in the form of very small particles. A metamagnetic phase transition was also observed for non-stoichiometric Fe₂ xP nanoparticles. It is observed at about 150 K, well below the ordering temperature of the Fe₂P phase (230 K), and is dependent on the frequency of ac-field as well as dc-probe fields. Also, the Fe₂-xP nanoparticles were found to have a hard-like magnetic character at low temperatures, with coercive field H_C of 1.3 kOe. Considering these interesting magnetic and hyperfine properties and also the large specific surface area of the porous carbon matrix, which is not severely reduced after impregnation with the Fe-containing compounds, one may point to promising technological applications of the produced nanocomposite.

*Manuscript

[Click here to view linked References](#)

Magnetic and hyperfine properties of Fe₂P nanoparticles dispersed in a porous carbon matrix

G. L. Viali¹, G. R. Gonçalves², E. C. Passamani^{1*}, J. C. C. Freitas², M.A. Schettino Jr.², A. Y. Takeuchi¹ and C. Larica¹

¹Laboratory of Magnetometry and Mössbauer Effect, Department of Physics, Federal University of Espírito Santo, 29075-910, Vitória, ES, Brazil

²Laboratory of Carbon and Ceramic Materials, Department of Physics, Federal University of Espírito Santo, 29075-910, Vitória, ES, Brazil

*Author to whom correspondence should be addressed (edson@cce.ufes.br)

ABSTRACT

Structural and magnetic properties of nanocomposite, consisting of Fe₂P particles dispersed in a porous carbon matrix, have fully been investigated using X-ray diffraction, Mössbauer and *ac* and *dc* magnetization measurements. Besides production of the nanocomposite, using an activated carbon (prepared by chemical activation of a char with H₃PO₄), impregnation with a Fe³⁺ salt in aqueous medium and subsequent heat treatments under N₂ flow, we found a formation of hexagonal Fe_{2-x}P and orthorhombic FeP in a mass ratio of 4:1, respectively. Low temperature Mössbauer spectra revealed that a large fraction (ca. 28 %) of the material is in the paramagnetic state, suggesting that part of the Fe_{2-x}P phase appears in the form of very small particles. A metamagnetic phase transition was also observed for non-stoichiometric Fe_{2-x}P nanoparticles. It is observed at about 150 K, well below the ordering temperature of the Fe₂P phase (230 K), and is dependent on the frequency of *ac*-field as well as *dc*-probe fields. Also, the Fe_{2-x}P nanoparticles were found to have a hard-like magnetic character at low temperatures, with coercive field H_C of 1.3 kOe. Considering these interesting magnetic and hyperfine properties and also the large specific surface area of the porous carbon matrix, which is not severely reduced after impregnation with the Fe-containing compounds, one may point to promising technological applications of the produced nanocomposite.

1 - Introduction

The existence of size-dependent magnetic and catalytic properties in nanostructured materials has been extensively demonstrated in many studies [1–4]. Based on that, extensive efforts have been undertaken targeting the production of nanocatalysts, either non-supported (“free” particles) or supported in a specific matrix [5–8]. A class of materials that has systematically been studied from production as well as characterization viewpoints is that related to transition-metal (TM) compounds (e.g., oxides, carbides, nitrides, phosphides, etc.), since these TM-based products can catalyze many reactions [2,9–12], besides often presenting peculiar magnetic properties [1]. In particular, while the Ni₂P nanoparticle has been prepared by a wide variety of methods [13–18], the supported Fe₂P catalytic product has not received so far much attention as the previous one, mostly due to its poor activity in hydro-treating reactions [2,9]. Nevertheless, it was recently shown that the Fe₂P catalysts can favor reactions such as NO reduction and NH₃ decomposition [9,19], enhancing the potential of this material for technological applicability. These observations have motivated the search for alternative methods for the production of free or supported Fe₂P nanoparticles. An example is a recent report on a novel carbothermal route for the synthesis of Fe₂P nanoparticles supported in carbon nanotubes [2]. Other investigated synthesis methods include the reaction of Fe(CO)₅ with alkyl phosphine [20] and the solid-state reaction between FePO₄·2H₂O and KBH₄ [8].

Concerning the Fe-P system, nearly non-stoichiometric Fe_{2-x}P series has a hexagonal-type structure ($P\bar{6}2m$ space group) with lattice parameters close to $a = 5.852 \text{ \AA}$ and $c = 3.453 \text{ \AA}$. Consequently, from the crystallographic viewpoint, it is difficult to distinguish the pure Fe₂P compound from the rest of the series. In the hexagonal-like structure, the Fe atoms occupy two non-equivalent sites named hereafter as Fe-I and Fe-II. The Fe-I atoms are located at the corners of a distorted tetrahedron of four P atoms, while the Fe-II atoms occupy a site with pyramidal-like symmetry formed with five P atoms [21]. On the other hand, from the magnetic viewpoint, the non-stoichiometric Fe_{2-x}P series is very sensitive to the Fe-content [22,23]. Two important features should be addressed: (i) the paramagnetic-ferromagnetic ($T_C =$ Curie temperature) transition temperature of the ordered Fe₂P compound is reported to be in the interval of 215 to 235 K (it depends on sample preparation conditions, i.e., different crystal quality: amount of impurities, of defects, etc) [22,24,25]; (ii) for Fe-content in

the interval of $0.03 < x < 0.06$, the Fe_{2-x}P series shows a metamagnetic phase transition (MPT), with a first-order character and T_C -values much smaller than those found in the stoichiometric phase, i.e., ca. 150 K [23]. These magnetic features can be used to characterize the Fe_2P phase embedded in a desired matrix (support) and consequently to improve their interest from basic as well as from technological viewpoints.

Here we report on the preparation and characterization (of structural, magnetic and hyperfine aspects) of a nanocomposite consisting of Fe_2P nanoparticles dispersed in a porous carbon support. The chosen support was an activated carbon (AC) prepared from the chemical activation (with H_3PO_4) of the endocarp of babassu coconut (scientific name: *Orbigny aphalerata Martius*). This lingocellulosic material is an abundant solid residue of the production of babassu oil in Brazil, presenting high lignin content and leading to the production of activated carbons with high porosity (mostly due to micro-pores) [26,27]. After chemical activation with H_3PO_4 , a large amount of P-containing groups remain in the AC structure, mainly as phosphate [28]. In the method here described, the P-rich AC is impregnated with an aqueous solution of Fe^{3+} ions, leading to the production of nanostructured iron oxides embedded in the porous AC structure [29]. The reaction at temperatures in the range 700-900 °C of these iron oxides with the P-containing groups present in the AC result in the formation of Fe phosphate and, at even higher temperatures (1000 °C), these are reduced to Fe_2P and FeP species.

Following this method, we were able to prepare Fe_2P particles with crystallite sizes of ca. 80 nm embedded in a porous carbon matrix with a specific surface area (SSA) of about 2000 m^2/g , a feature that enhances the technological applicability of the produced nanocomposite in catalysis, for example. Moreover, since the Fe_{2-x}P series has iron as one of its natural constituents, Mössbauer spectroscopy (MS) is the most suitable experimental method to determine hyperfine parameters (electron and spin densities at the Fe probe as well symmetry of the Fe-environment) and consequently to give information on the types and amounts of Fe phases present in the produced material. It is worth pointing out that despite the Fe_{2-x}P compounds having similar crystallographic and hyperfine parameters, MS is capable of identify different Fe-P phases that are formed after heat treatments at high temperatures. Moreover, since the magnetic properties of the Fe_{2-x}P series are sensitive to the Fe content, systematic magnetization measurements were performed, under applied magnetic fields and in a broad temperature range, in order to better characterize the material composition and their magnetic properties.

2 – Experimental procedure

Preparation of samples:

Production of the activated carbon (AC): First, the endocarp of babassu coconut (EBC) was cut in small fiber-like fragments (with ~1 cm length) and impregnated with phosphoric acid (H_3PO_4), following a standard chemical activation procedure [28,30,31]. Approximately 200 g of the EBC precursor were inserted into a beaker together with 85% H_3PO_4 in a molar C:P of 1:2. A volume of water, covering completely the EBC and the H_3PO_4 , was then added. This suspension was stirred during 24 h at room temperature (RT) and then dried at 110°C for 12 h. The H_3PO_4 -impregnated EBC powder was next submitted to a heat treatment at 700°C during 1 h under a controlled N_2 gas flow. After cooling down to RT, the resulting product was repeatedly washed with distilled water under vacuum in a glove box until a neutral pH was obtained. The AC obtained by this method exhibited a specific surface area (SSA) of about 2000 m^2/g , determined using the BET method [32].

Synthesis of the nanocomposites: The AC-supported Fe-containing nanoparticles were obtained following a precipitation method [33], using iron nitrate [$\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$] as the iron source and ammonium hydroxide (NH_4OH) as the precipitating agent. First, 133 g of AC, 57.7 g of $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ and 250 mL of distilled water were mixed in a beaker; these amounts were chosen to give ca. 6 wt. % of Fe in the nanocomposite. Next, an aqueous solution of NH_4OH (1.4 mol/L) was gradually added (~10 mL/min) and the mixture was stirred for a period of 24 h at RT, resulting in a gel-like product. The material was repeatedly washed with distilled water and filtered, until a neutral pH was obtained for the filtrate, and then it was dried for 2 h at 110 °C. This product was heat-treated under N_2 gas flow at a heating-rate of 5 °C/min at several temperatures from 700 up to 1000 °C, with a residence time of 2 h at each final temperature. The highest temperature (1000 °C) was chosen to stabilize the Fe-P compounds in the AC support, as shown below. The as-prepared nanocomposite is here referred to as Fe-P/AC and the products obtained after the heat treatments are named as Fe-P/AC-XX, where XX stands for the heat treatment temperature (in °C).

Characterization:

The as-prepared material was analyzed by thermogravimetry (TG) and differential thermal analysis (DTA), using an apparatus from TA Instruments Model 6000; the

experiments were conducted from RT to 1100 °C, with a heating-rate of 10 °C/min and a N₂ flow of 50 mL/min. The iron content in the nanocomposites was determined by atomic absorption spectrophotometry of Analytic Jena, operating at the mode of atomization of flame (the used resonance line was of 248.3 nm). The specific surface area of the samples was obtained by physisorption of N₂ at 77 K (Autosorb-1, Quantachrome Instruments), using the BET method with 11 points. The powders (with ca. 0.2 g) were purged under vacuum during 2-3 h at 200 °C previous to the beginning of the adsorption experiment. The nanocomposites were analyzed by powder X-ray diffraction (XRD), using a Shimadzu diffractometer, model XRD-6000, operating with Cu-K_α radiation ($\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$) and equipped with a graphite diffracted-beam monochromator. The XRD patterns were collected at RT from 20-90° 2 θ at a step of 0.5° and with 10 s per step. The XRD profile was fitted using the MAUD (Materials Analysis Using Diffraction) software (freeware) [34]. ⁵⁷Fe Mössbauer spectra were collected in a broad temperature range (from 15 to 300 K) in a Janis closed-cycle system, with the drive operating in constant acceleration transmission mode with a 50 mCi⁵⁷Co/Rh matrix source. The Mössbauer data were stored in a 512-channel MCS memory unit and numerically fitted using the NORMOS program [35], as will be discussed below. In Mössbauer experiments, the ⁵⁷Co/Rh source was kept at 300 K (RT), while the sample temperature was changed, which results in a second-order Doppler shift (SODS) effect in the Mössbauer spectra. The isomer shift (δ) values are quoted relative to metallic Fe at RT. Magnetic data were measured using a vibrating sample magnetometer (VSM) facility adapted in the Quantum Design/Evercool-II Physical Property Measurement System (PPMS). Magnetization *versus* temperature [M(T)] and magnetization *versus* applied field [M(H)] curves were recorded within a broad temperature interval (10 – 400 K) for different applied magnetic fields (H_{app}). Specifically, M(T) curves were obtained using two different protocols: field cooling (FC) and field heating (FH). In the FC-protocol, at 300 K, a magnetic field value is applied and the magnetization data are recorded while the sample is cooled down to 10 K. In the FH-protocol, the M(T) data are obtained starting from the lowest temperature, while the sample is warmed up under an applied magnetic field, which usually has the same value as that applied during the FC- protocol. Any thermal hysteresis observed during the FC- and FH-protocols may be associated with first-order-type magnetic transitions, such as those found in non-stoichiometric Fe_{2-x}P compounds [23]. Alternating current (ac) magnetic susceptibility (χ) experiments were also done using

the PPMS setup over the same temperature interval. In these experiments, a static magnetic field (dc), with a magnitude in the range from 50 Oe up to 10 kOe, was applied in addition to the probe ac-field (with magnitude of 10 Oe and frequency of 1 or 10 kHz).

3 - Results and Discussions

We first show the properties of the composite materials obtained after different stages of heat treatment. In the sequence, we will discuss the magnetic and hyperfine characteristics of the Fe-P nanoparticles formed after annealing at 1000 °C under a N₂ gas flow. The Fe-content and the SSA of the as-prepared nanocomposite are equal to 5.7 wt.% and 1600 m²/g, respectively, evidencing that this is a highly porous material, presenting good dispersion of the Fe-containing species [29]. The TG and DTA curves recorded for the as-prepared material are shown in Figure 1. After a strong initial weight loss around 100 °C, associated with the release of water adsorbed in the porous carbon support and also eventually bound to the synthesized iron oxides, a broad endothermic event is observed, starting at 300 °C and accompanied by a smooth weight reduction. Then, a steep weight loss is detected just above 900 °C, matching a DTA endothermic peak at 950 °C. As it will be detailed below, these events are mainly attributed to the process of reduction of the iron oxides and iron phosphate, in agreement with previous findings on similar carbon-based nanocomposites containing nanostructured iron oxides [29].

Figure 2 (a) and (b) display the XRD patterns and the Mössbauer spectra, respectively, of the as-prepared sample and of the nanocomposites obtained after heat treatments performed at 800 and 1000 °C (results of the samples annealed at temperatures close to 800 °C are similar to those present for the 800 °C sample). From Fig. 2(a), Bragg peaks are found at angular positions corresponding to the SiPO₇ compound in the XRD pattern of the as-prepared material, indicating the occurrence of a chemical reaction between the activating agent (H₃PO₄) and the Si-containing groups naturally present in the endocarp of babassu coconut [36]. The heat treatments performed up to 800 °C do not lead to substantial structural changes; the only noticeable feature is a slight narrowing of the peak at 2θ ~ 43°, which is (together with the peak at 2θ ~ 25°), associated with the turbostratic structure of the carbon matrix [37], pointing to a moderate carbon crystallite growth. It is worth mentioning that the main Bragg

peaks, due to common Fe oxides, also appear in this angular range ($2\theta \sim 43^\circ$) and thus the presence of nanocrystals of these oxides in the heat-treated nanocomposites cannot be disregarded [29,38].

When the as-prepared nanocomposite is heat-treated at 1000 °C in an oxygen-free atmosphere, a set of well-defined Bragg peaks emerges in the XRD pattern, as shown in Fig. 2(a). The presence of these peaks indicates the formation of a new crystalline phase, as a consequence of thermal evolution and possible chemical reactions involving the Fe- and P-containing species present in the nanocomposites. Since the chemical activation with H_3PO_4 led to the production of a highly porous support, it can be inferred that the Fe-P phases are well dispersed within the pore network of the activated carbon matrix.

The RT Mössbauer spectra of the nanocomposites, shown in Fig. 2(b), suggest that all Fe-containing phases are in a paramagnetic or superparamagnetic (SPM) state. For the as-prepared nanocomposite, a doublet component (indicated as A in Fig. 2(b)), with hyperfine parameters typical of Fe^{+3} -oxides ($\delta = 0.38$ mm/s and quadrupole splitting (ΔQ) = 0.74 mm/s), was used to fit its spectrum. The hyperfine parameters of the A-component suggest that initially the decomposition of the $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ compound leads to the formation of Fe_2O_3 nanoparticles, according to the hyperfine parameters reported in Ref. [39]. When the heat treatment temperature rises to equal and above 700 °C, two new paramagnetic RT contributions (B and C) appears in the spectra and their fractions enhance at the expense of the A-component. The B- and C-components have hyperfine parameters ($\delta^B = 0.37$ mm/s and $\Delta Q^B = 0.92$ mm/s and $\delta^C = 1.1$ mm/s and $\Delta Q^C = 2.58$ mm/s) close to those found in $FePO_4$ and $Fe_2P_2O_7$ compounds [40], respectively. The results observed for the C-component indicate a reduction process of the Fe^{+3} -phases as the temperature increases in an oxygen-free and carbon-rich environment. At 1000 °C, the spectrum is completely different from those obtained for samples annealed at lower temperatures. This spectrum is formed, at least, by two other paramagnetic components. In fact, it was fitted using the two known quadrupolar doublets (D1 and D2), originated from both iron sites of the Fe_2P crystal structure [Fe-I (pyramidal site) with $\delta = 0.17$ mm/s and $\Delta Q = 0.10$ mm/s and Fe-II (tetrahedral site) with $\delta = 0.47$ mm/s and $\Delta Q = 0.50$ mm/s] [24,41,42]. It is important to note that all (A, B, C, D1 and D2) components have their line widths broader ($\Gamma \sim 0.68$ mm/s) than those expected for related crystalline phases [24,41,42]. Thus, this line broadening effect can indirectly be attributed to the nanoscale character of the Fe-containing phases in the

nanocomposites, including the material heat-treated at the highest temperature (1000 °C). For this reason, a systematic characterization on the structural, hyperfine and magnetic properties of this nanocomposite (here referred to as Fe-P/AC-1000 sample) has been done and presented below.

Figure 3 shows the fitted XRD pattern of the Fe-P/AC-1000 sample. Two crystalline Fe-P phases (Fe_2P and FeP compounds) were used in this fitting, as indicated in the figure. The fitting results allow us to estimate that 80% of the diffracting phases are associated with non-stoichiometric Fe_{2-x}P -like compounds, whereas 20% are due to the FeP phase. The calculated average crystallite size of the Fe_2P is about 80 nm, a value larger than that the 40 nm reported by Yao *et al.* for Fe_2P nanocrystals supported in carbon nanotubes [2]. A positive aspect about the Fe_2P -based nanocomposite (here described in terms of possible technological applications) is that the volume of Fe_{2-x}P nanoparticles dispersed in the carbon support can easily be increased, by changing the amount of Fe salt used in the synthesis. Considering that the surface area of the support is still very high ($\sim 1600 \text{ m}^2/\text{g}$), there seems to be plenty of room for increasing the Fe loading in these nanocomposites, while keeping the high dispersion of the nanoparticles.

Temperature-dependent Mössbauer spectra of the Fe-P/AC-1000 sample are plotted in Figure 4. As reported in the literature [24,41–46], for temperatures lower than $T_C = 230 \text{ K}$, the two Fe sites of the Fe_2P structure have different magnetic hyperfine fields (B_{hf}): $B_{\text{hf}}^{\text{Fe-I}} = 11.7 \text{ T}$ and $B_{\text{hf}}^{\text{Fe-II}} = 18.1 \text{ T}$, for the pyramidal (Fe-I) and tetrahedral (Fe-II) sites, respectively. In addition, it is reported that low temperature Mössbauer spectra of an Fe_2P single crystal exhibits reduced line width ($\Gamma \sim 0.32 \text{ mm/s}$) [42] and the presence of non-stoichiometric Fe_{2-x}P contributions may change the spectra line shapes [46]. The 15 K-spectrum exhibited in Figure 4 can only be fitted with four components (subspectra), whose hyperfine parameters are listed in Table 1. Two of these components are magnetically ordered subspectra with hyperfine parameters similar to those found in Fe_2P [24,41,42,44–46], except for their large Γ -values; these magnetic components are therefore associated with ordered Fe_{2-x}P compounds. The other subspectra are two doublets, which suggest the occurrence of paramagnetic phases in the studied material, even at 15 K. Two possible models can be assumed to explain the existence of the doublets at 15 K: either the SPM effect of magnetically ordered Fe_{2-x}P small particles and/or the presence of the FeP phase, also seen in the XRD data above discussed and commonly found when Fe-P systems are synthesized [41]. The following parameters of the doublets are obtained from the fitting of the 15 K-spectrum: $\delta = 0.26$

mm/s and $\Delta Q = 0.30$ mm/s and $\delta = 0.47$ mm/s and $\Delta Q = 0.70$ mm/s. Considering the SODS effect, which causes a shift of the spectrum to more positive velocities when the temperature is reduced [47], as clearly seen from the δ -values of the two magnetic subspectra displayed in Table 1, a pure attribution of these two doublets to the Fe_{2-x}P compounds cannot fully describe our experimental data. Thus, we may also consider the presence of the FeP phase in agreement with the XRD data. However, the total fraction of these doublets is slightly larger (28 % of Fe-containing phases) than the value obtained from the XRD data (20 %). The apparent discrepancy in these fraction values could be an indication of the presence of SPM Fe_{2-x}P phases even at temperatures as low as 15 K, contributing to the relative areas associated with the doublets in the Mössbauer spectra, but not distinguished in the XRD pattern (it basically increases the diffraction line associated with the Fe_{2-x}P phases). In brief, the two broad doublets used to fit the RT Mössbauer spectrum of the Fe-P/AC-1000 sample are, in fact, due to Fe_2P as well as FeP phases, both in paramagnetic state at 300 K.

As the sample temperature increases, two effects can be noted from the Mössbauer spectra: (i) The B_{hf} -values of the Fe-I and Fe-II sites gradually reduce, as expected for conventional ferromagnets (see Table 1); (ii) The contribution associated with the paramagnetic phases (RA – in Table 1) enhances, which is an experimental evidence that part of the Fe_{2-x}P compounds is magnetically disordered below the T_C value (~ 230 K) of the pure Fe_2P compound [23,46]. Therefore, the fractions of the non-stoichiometric Fe_{2-x}P and the pure Fe_2P compounds can now be estimated. In other words, at 180 K we would expect that the Fe_2P phase would be still magnetically ordered, but the fractions of the doublets have increased from 28 % at 15 K to 44 % at 180 K. Consequently, the increase of the doublets fraction with the temperature should be related to the paramagnetic character of non-stoichiometric Fe_{2-x}P compounds and/or to the occurrence of SPM Fe_2P nanoparticles. Thus, from the temperature-dependent Mössbauer data, it can be inferred that the Fe-P-containing particles in the Fe-P/AC-1000 sample are formed by a broad distribution of magnetic ordering temperatures and/or particle sizes. It is important to note that the Mössbauer spectra recorded at 220 and 230 K (T_C of the Fe_2P compound) are not fitted due to the fact that magnetic and electric interactions are in the same order of magnitude. To fit these spectra, we would need to use a full Hamiltonian approach, which would not bring new features for the interpretation of these data, according to Ref. [44]. At 300 K, we recover the spectrum shown in Fig. 1(b), which was fitted with two broad doublets, now well characterized, i.

e., these two doublets should be attributed to Fe_{2-x}P and FeP phases with different particle sizes.

As mentioned above, nonstoichiometric Fe_{2-x}P compounds have similar crystallographic and hyperfine properties when compared with the stoichiometric Fe_2P phase [21,24,41,44], but they exhibit different magnetic behaviors. In particular, the non-stoichiometric Fe_{2-x}P compounds have lower T_C and presents the MPT feature at the interval $0.03 < x < 0.06$ [23]. Figure 5 presents a set of results of magnetic characterization of the Fe-P/AC-1000 sample, performed with ac- and dc-probe fields in a broad temperature range and with different frequencies (in the case of the ac-magnetic susceptibility data). The FC and FH $M(T)$ curves shown in Figure 5(a) display a thermal hysteresis in a temperature interval between 50 and 200 K, depending on the dc-probe field magnitude. At 10 kOe, this thermal hysteresis practically disappears. The presence of the thermal magnetic hysteresis in FC and FH protocols has frequently been found in non-stoichiometric Fe_{2-x}P compounds [23,46]. This effect is attributed to a MPT that is accomplished by a substantial change in c and a lattice parameters of the hexagonal structure at a defined temperature [23,46]. It is modified by applied field [43] and also by external pressure [46]. For the $\text{Fe}_{1.998}\text{P}$ compound, the MPT is observed in a relatively narrow temperature interval ($\Delta T = 1$ K) at about 214 K for a probe field of 5 Oe. However, we observed this $M(T)$ thermal hysteresis for FC and FH protocols in a broad temperature range, an evidence that may suggest a distribution of Fe_{2-x}P compounds with different Fe content and also with distinct particle sizes, also known to affect the temperature where the MPT occurs [48]. On the other hand, the $\chi(T)$ curves plotted in Fig. 5(b), display two peaks for zero dc-applied magnetic field: a broad peak centered at about 150 K and a narrower one at 230 K. The presence of the broad peak (T_{max}) at 150 K can be associated with the different T_C -values of Fe_{2-x}P phases and/or the blocking of the small Fe_{2-x}P particles, previously identified by Mössbauer spectroscopy. The peak at 230 K must be attributed to the magnetic ordering transition of the stoichiometric Fe_2P compound, according to its T_C -value reported in the literature [23]. As expected for a MPT, the T_{max} -value is field-dependent [48,49]; this behavior is evidenced in Fig. 5(c), where it can be seen that T_{max} increases as the magnitude of the dc-probe field rises. The frequency of the ac-probe field also has a strong influence on the T_{max} values, as shown in the inset of Fig. 5(c).

Isothermal $M(H)$ loops, at some representative temperatures, are shown as insets of Fig. 5(d). For temperatures below 90 K, these loops present high coercive field (H_C)

values, which is a typical behavior of nanocrystalline magnetic materials [50]. The non-saturation of magnetization in high fields (up to 50 kOe) and the large H_C -field are features that allow us to classify this nanocomposite as a hard magnet at low temperatures [51,52]. It is also noticed, for this temperature range, a steep reduction of the magnetization for low field regions (near to the point where the applied field direction is changed). This effect, shown in the 40 K $M(H)$ loop exhibited in the inset of Fig. 5(d), is attributed to the presence of a second magnetic phase that is magnetically softer. Considering that bulk FeP and Fe_2P are soft magnets, this knee in the $M(H)$ loops can be attributed to the occurrence of some large particles of either or both of these two phases [41,53]; another possible explanation would be the presence of small $Fe_{2-x}P$ particles that are ordered in the applied field but have their magnetization easily reversed with the field direction. As it can also be noted, above 160 K the H_C field is nearly null, indicating that the bulk Fe_2P particles are magnetically soft. Consequently, the non-stoichiometric $Fe_{2-x}P$ compounds in nanoscale are magnetically hard at low temperatures, a result not yet reported to the best of our knowledge.

4 - Conclusion

We have been able to prepare magnetic nanoparticles of $Fe_{2-x}P$ compounds dispersed in an activated carbon support, which was produced by chemical activation starting from a natural lignocellulosic precursor (the endocarp of babassu coconut). The Fe-containing nanocomposites, composed by nanostructured iron oxides dispersed over the porous support, were synthesized by precipitation in aqueous medium. After heat treatments performed in non-oxidizing atmosphere up to 900 °C, the reaction between these iron oxides and the P-containing groups present in the activated carbon resulted in the formation of Fe phosphate and, at 1000 °C, these were reduced to Fe_2P (with varied stoichiometry) and FeP species. The nanocomposites were characterized using X-ray diffraction, Mössbauer spectroscopy and magnetization experiments performed in ac- and dc-modes. The magnetic nanocomposite obtained after heat treatment at 1000 °C was identified as composed by a mixture of $Fe_{2-x}P$ and FeP phases, with a broad distribution of particle sizes. By XRD, it was possible to estimate the fractions of the contributions due to $Fe_{2-x}P$ (80 %) and FeP (20%) nanocrystalline phases (ratio of 4:1). From the magnetic viewpoint, 28 % of the Fe-containing phases were found by Mössbauer spectroscopy to be paramagnetic at 15 K, suggesting that part of the $Fe_{2-x}P$ nanoparticles is SPM even at such a low temperature due to their small sizes. Also, the

different magnetic features of the magnetically ordered and SPM Fe_{2-x}P particles were shown up when we changed external parameters such as magnetic field, temperature and frequency of the ac-field. We have shown that the synthesized nanoparticles exhibit a hard-like magnetic character. The magnetic nanocomposites were found to present large porosity, with high dispersion of the Fe-P phases over the porous support, pointing to promising applications of these materials in the field of catalysis.

5 – Acknowledgments

This work was supported by the following Brazilian agencies: CNPq, FAPES and CAPES.

References

- [1] S. P. Gubin, *Magnetic Nanoparticles* (Wiley-VCH, Moscow, 2009).
- [2] Z. Yao; H. Hai; Z. Lai; X. Zhang; F. Peng; C. Yan, *Top. Catal.* **55** (2012) 1040–1045.
- [3] K. K. Haldar; S. Kundu; A. Patra, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **6** (2014) 21946–21953.
- [4] A.H. Lu; E. L. Salabas; F. Schüth, *Angew. Chemie.* **46** (2007) 1222–1244.
- [5] E. Muthuswamy; P. R. Kharel; G. Lawes; S. L. Brock, *ACS Nano* **3** (2009) 2383–2393.
- [6] X. Huang; Q. Dong; H. Huang; L. Yue; Z. Zhu; J. Dai, *J. Nanoparticle Res.* **16** (2014) 2785–2791.
- [7] F. Luo; H. L. Su; W. Song; Z. M. Wang; Z. G. Yan; C. H. Yan, *J. Mater. Chem.* **14** (2004) 111-115.
- [8] Y. Wang; Y. Wang; L. Zhang; H. Li; L. Jiao; H. Yuan; L. Chen; H. Tang; X. Yang, *J. Power Sources.* **253** (2014) 360–365.
- [9] Z. W. Yao, *J. Alloys Compd.* (2009) L38–L41.
- [10] H. Y. Zhao; D. Li; P. Bui; S. T. Oyama, *Appl. Catal. A Gen.* **391** (2011) 305–310.
- [11] L. Song; S. Zhang; Q. Wei, *J. Solid State Chem.* **184** (2011) 1556–1560.
- [12] S. L. Brock; S. C. Perera; K. L. Stamm, *A Eur. J. Chem.* **10** (2004) 3364–3371.
- [13] A. Wang; L. Ruan; Y. Teng; X. Li; M. Lu; J. Ren; Y. Wang; Y. Hu, *J. Catal.* **229** (2005) 314–321.

- [14] P. A. Clark; S. T. Oyama, *J. Catal.* **218** (2003) 78–87.
- [15] D. C. Phillips; S. J. Sawhill; R. Self; M. E. Bussell, *J. Catal.* **207** (2002) 266–273.
- [16] S. J. Sawhill; D. C. Phillips; M. E. Bussell, *J. Catal.* **215** (2003) 208–219.
- [17] L. Song; W. Li; G. Wang; M. Zhang; K. Tao, *Catal. Today.* **125** (2007) 137–142.
- [18] S. Yang; R. Prins, *Chem. Commun.* **33** (2005) 4178–4180.
- [19] J. Donald; C. Xu; H. Hashimoto; E. Byambajav; Y. Ohtsuka, *Appl. Catal. A Gen.* **375** (2010) 124–133.
- [20] J. Park; B. Koo; K. Y. Yoon; Y. Hwang; M. Kang; J. G. Park; T. Hyeon, *J. Am. Chem. Soc.* **127** (2005) 8433–8440.
- [21] S. Chiba, *J. Phys. Soc. Japan.* **15** (1960) 581–585.
- [22] H. Fujii; T. Hokabe; T. Kamigaichi; T. Okamoto, *J. Phys. Soc. Japan.* **43** (1977) 41–46.
- [23] L. Lundgren; G. Tarmohamed; O. Beckman; B. Carlsson; S. Rundqvist, *Phys. Scr.* **17** (1978) 39–48.
- [24] M. Wautelet; A. Gérard; F. Grandjean; K. de Strooper; G. Robbrecht, *Phys. Status Solidi.* **39** (1977) 425–430.
- [25] A. Koumina; M. Bacmann; D. Fruchart; J. L. Soubeyroux; P. Wolfers; J. Tobola; S. Kaprzyk; S. Niziol; M. Mesnaoui; R. Zach; *Ann. Chim. Sci. Des Mater.* **23** (1998) 177–180.
- [26] F. G. Emmerich; C. A. Luengo, *Biomass and Bioenergy.* **10** (1996) 41–44.
- [27] E. F. Jaguaribe; L. L. Medeiros; M. C. S. Barreto; L. P. Araujo, *Brazilian J. Chem. Eng.* **22** (2005) 41–47.
- [28] A. M. Puziy; O. I. Poddubnaya; R. P. Socha; J. Gurgul; M. Wisniewski, *Carbon* **46** (2008) 2113–2123.
- [29] M. A. Schettino; J. C. C. Freitas; M. K. Morigaki; E. Nunes; A. G. Cunha; E. C. Passamani; F.G. Emmerich, *J. Nanoparticle Res.* **12** (2010) 3097–3103.
- [30] J. Donald; Y. Ohtsuka; C. C. Xu, *Mater. Lett.* **65** (2011) 744–747.
- [31] R. Fu; L. Liu; W. Huang; P. Sun, *J. Appl. Polym. Sci.* **87** (2003) 2253–2261.
- [32] S. Brunauer; P. H. Emmett; E. Teller, *J. Am. Chem. Soc.* **60** (1938) 309–319.
- [33] J. Schwarz; C. Contescu; A. Contescu, *Chem. Rev.* **95** (1995) 477–510.

- [34] N. Benslim; S. Mehdaoui; O. Aissaoui; M. Benabdeslem; A. Bouasla; L. Bechiri; A. Otmani; X. Portier, *J. Alloys Compd.* **489** (2010) 437–440.
- [35] R. A. Brand, *Laboratorium für Angewandte Physik*, Germany, 1992.
- [36] J. C. C. Freitas; F. G. Emmerich; T. J. Bonagamba, *Chem. Mater.* **12** (2000) 711–718.
- [37] Z. Q. Li; C. J. Lu; Z. P. Xia; Y. Zhou; Z. Luo, *Carbon* **45** (2007) 1686–1695.
- [38] A. Martinez, *Iron Oxides: Structure, Properties and Applications* (Nova Science Publishers, 2012).
- [39] M. Cornell; U. Schwertmann, *The iron oxides: structure, properties, reactions, occurrences and uses* (John Wiley, New York, 2006).
- [40] M. Gadgil; K. Kulshreshtha, *S, J. Solid State Chem.* **111** (1994) 357–364.
- [41] G. P. Felsher; F. Smith, *Phys. Rev. B.* **3** (1971) 3046–3052.
- [42] H. Kobayashi; J. Umemura; X.W. Zhang; Y. Uwatoko, *J. Phys. Conf. Ser.* **121** (2008) 032009–032013.
- [43] J. Hubsch; G. Gavaille, *J. Magn. Magn. Mater.* **66** (1987) 17–22.
- [44] T. Ericsson; L. Häggström; R. Wäppling; T. Methasiri, *Phys. Scr.* **21** (1980) 212–216.
- [45] R. E. Bailey; J. F. Duncan, *Inorg. Chem.* **481** (1966) 1444–1447.
- [46] H. Fujiwara; H. Kadomatsu; K. Tohma; H. Fujii; T. Okamoto, *J. Magn. Magn. Mater.* **21** (1980) 262–268.
- [47] N. N. Greenwood; T. C. Gibb, *Mossbauer Spectroscopy* (Chapman and Hall, London, 1971).
- [48] E. C. Passamani; V. P. Nascimento; C. Larica; A.Y. Takeuchi; A. L. Alves; J. R. Proveti; M. C. Pereira; J. D. Fabris, *J. Alloys Compd.* **509** (2011) 7826–7832.
- [49] E. C. Passamani; E. Lozano; C. Larica; C. A. C. Marcelo; W. L. Scopel; I. C. Merino; A. L. Alves; A. Y. Takeuchi; V. P. Nascimento, *J. Appl. Phys.* **112** (2012) 073921-0739216.
- [50] E. C. Passamani; B. R. Segatto; C. Larica; R. Cohen; J. M. Greneche, *J. Magn. Magn. Mater.* **322** (2010) 3917–3925.
- [51] E. C. Passamani; C. Larica; G. Viali; J. R. Andrez; A. Y. Takeuchi; V. P. Nascimento; V. A. P. Rodriguez; C. R. Ayala; E. B. Saitovitch, *J. Alloys Compd.* **628** (2015) 164–169.

Figure Captions

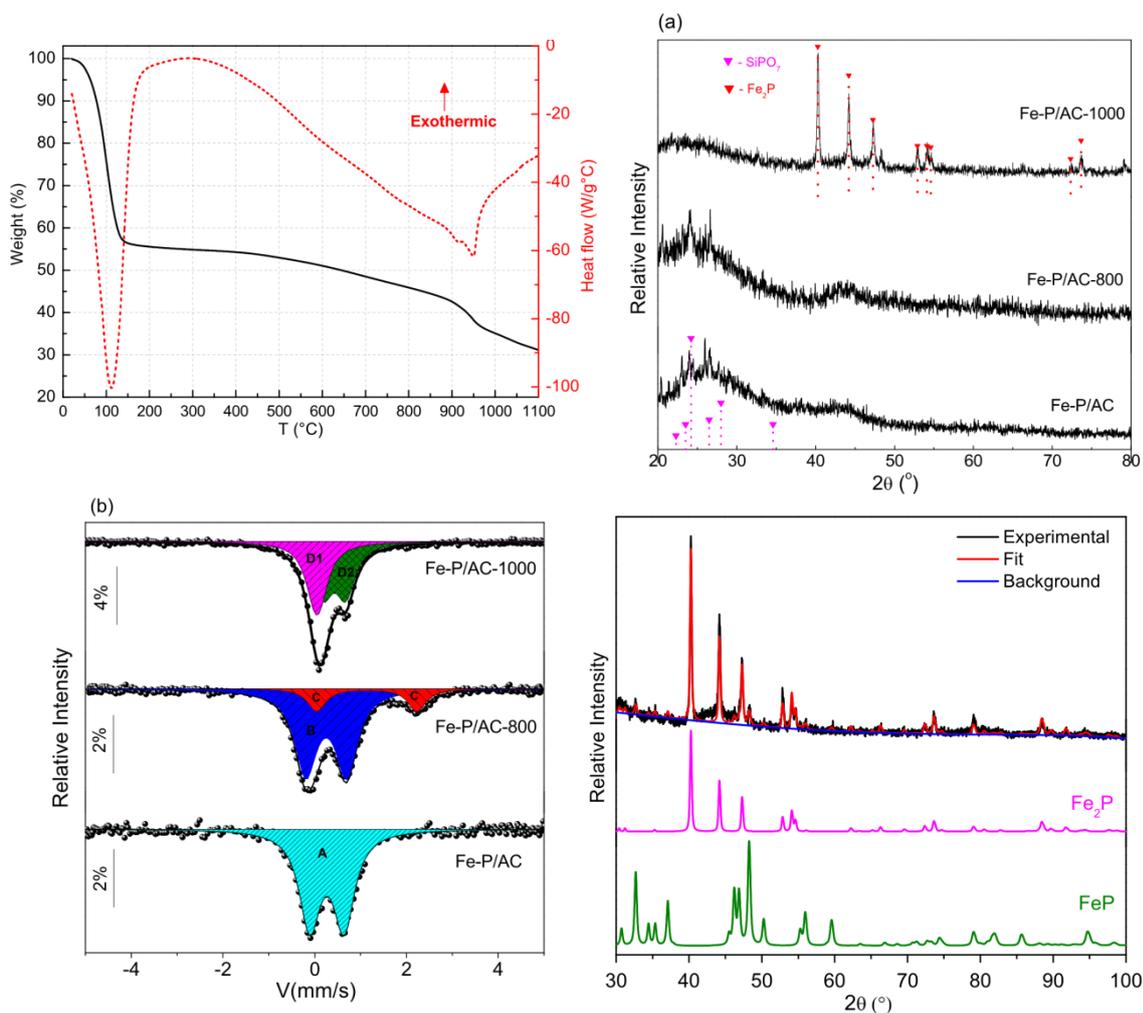
Figure 1: TG and DTA curves recorded for the as-prepared material.

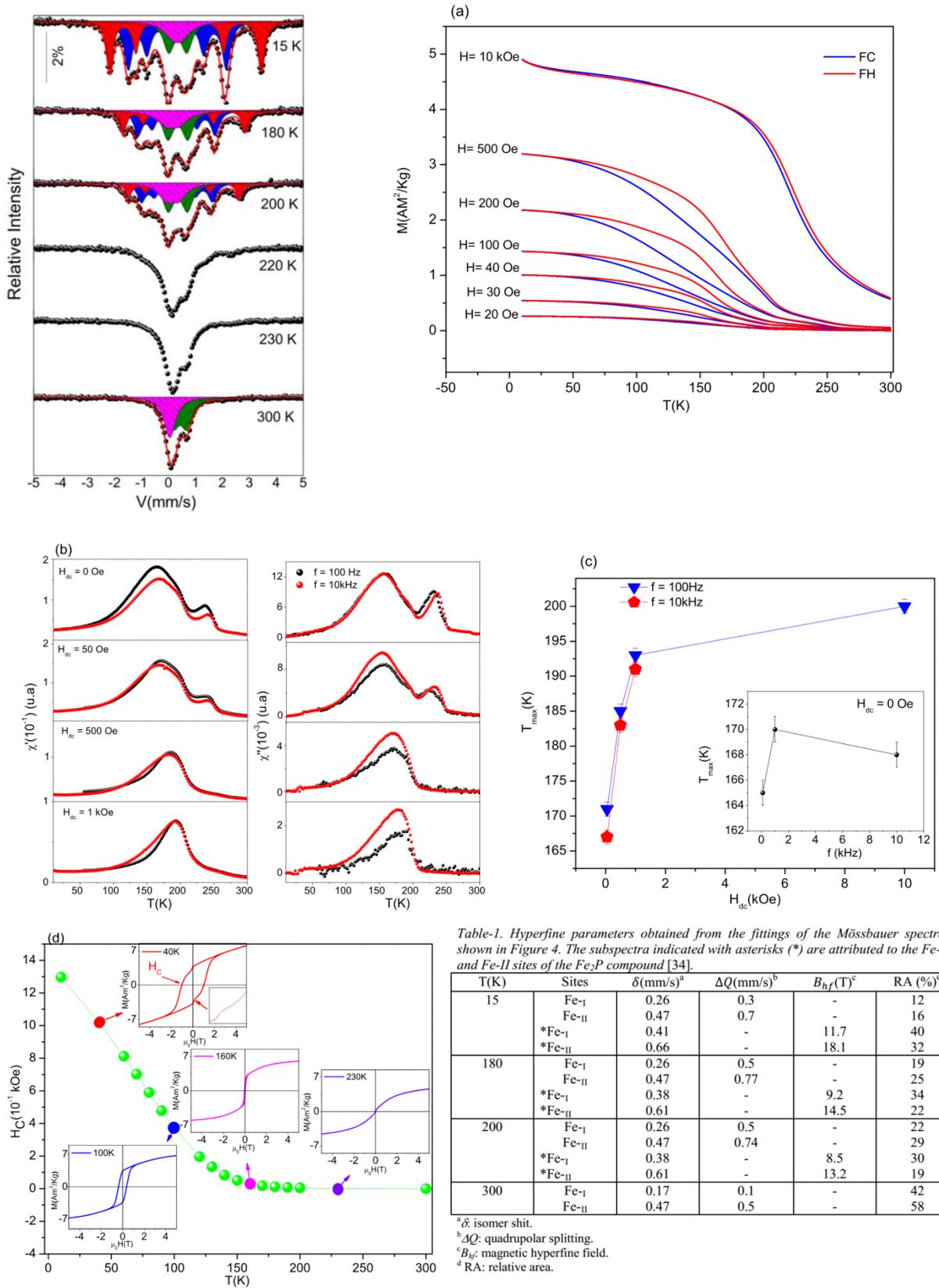
Figure 2: Room temperature XRD patterns (a) and Mössbauer spectra (b) recorded for the as-prepared and heat-treated nanocomposites at the indicated temperatures. The components used to fit the Mössbauer spectra A, B, C, D1 and D2 are also shown in (b) with different colors.

Figure 3: XRD pattern of the Fe-P/AC-1000 sample and the fitting obtained considering a mixture of the hexagonal structure of the Fe_2P phase[22] and the orthorhombic structure of the FeP phase [41].

Figure 4: Temperature-dependent Mössbauer spectra recorded for the Fe-P/AC-1000 sample. The components used to fit the spectra are also shown.

Figure 5: Magnetic characterization of the Fe-P/AC-1000 sample. (a) FC and FH $M(T)$ curves obtained for different dc-probe fields, as indicated; (b) temperature-dependent ac-magnetic susceptibility curves ($\chi(T)$) recorded with different frequencies and dc-probe fields; (c) behavior of the lower temperature peak of $\chi(T)$ as a function of the frequency and applied dc-fields and (d) temperature dependence of the coercive field (insets: $M(H)$ loops recorded with a scan field of ± 50 kOe).





Referências

- [1] Lu, A. H.; Schmidt, W.; Matoussevitch, N.; Bönemann, H.; Spliethoff, B.; Tesche, B., **Nanoengineering of a magnetically separable hydrogenation catalyst**, *Angew. Chemie - Int. Ed.* 43 (2004) 4303–4306.
- [2] Tsang, S. C.; Caps, V.; Paraskevas, I.; Chadwick, D.; Thompsett, D., **Magnetically separable, carbon-supported nanocatalysts for the manufacture of fine chemicals**, *Angew. Chemie - Int. Ed.* 43 (2004) 5645–5649.
- [3] Gupta, A. K.; Gupta, M., **Synthesis and surface engineering of iron oxide nanoparticles for biomedical applications**, *Biomaterials.* 26 (2005) 3995–4021.
- [4] Mornet, S.; Vasseur, S.; Grasset, F.; Veverka, P.; Goglio, G.; Demourgues, A.; et al., **Magnetic nanoparticle design for medical applications**, *Prog. Solid State Chem.* 34 (2006) 237–247.
- [5] Wang, A.; Ruan, L.; Teng, Y.; Li, X.; Lu, M.; Ren, J., **Hydrodesulfurization of dibenzothiophene over siliceous MCM-41-supported nickel phosphide catalysts**, *J. Catal.* 229 (2005) 314–321.
- [6] Hyeon, T., **Chemical synthesis of magnetic nanoparticles.**, *Chem. Commun.* 1 (2003) 927–934.
- [7] Elliott, D. W.; Zhang, W. X., **Field assessment of nanoscale bimetallic particles for groundwater treatment**, *Environ. Sci. Technol.* 35 (2001) 4922–4926.
- [8] Takafuji, M.; Ide, S.; Ihara, H.; Xu, Z., **Preparation of poly(1-vinylimidazole)-grafted magnetic nanoparticles and their application for removal of metal ions**, *Chem. Mater.* 16 (2004) 1977–1983.
- [9] Lu, A. H.; Salabas, E. L.; Schüth, F., **Magnetic nanoparticles: Synthesis, protection, functionalization, and application**, *Angew. Chemie.* 46 (2007) 1222–1244.
- [10] Gubin, S. P., **Magnetic Nanoparticles.** 1ª edição. Moscow, Rússia: WILEY-VCH, 2009.
- [11] Zhang, J.; Misra, R. D. K., **Magnetic drug-targeting carrier encapsulated with thermosensitive smart polymer: Core-shell nanoparticle carrier and drug release response**, *Acta Biomater.* 3 (2007) 838–850.
- [12] Xu, H.; Cheng, L.; Wang, C.; Ma, X.; Li, Y.; Liu, Z., **Polymer encapsulated upconversion nanoparticle/iron oxide nanocomposites for multimodal**

- imaging and magnetic targeted drug delivery**, *Biomaterials*. 32 (2011) 9364–9373.
- [13] Park, J. B.; Jeong, S. H.; Jeong, M. S.; Kim, J. Y.; Cho, B. K., **Synthesis of carbon-encapsulated magnetic nanoparticles by pulsed laser irradiation of solution**, *Carbon N. Y.* 46 (2008) 1369–1377.
- [14] Wang, Z.; Xiao, P.; He, N., **Synthesis and characteristics of carbon encapsulated magnetic nanoparticles produced by a hydrothermal reaction**, *Carbon N. Y.* 44 (2006) 3277–3284.
- [15] Ashtari, K.; Khajeh, K.; Fasihi, J.; Ashtari, P.; Ramazani, A.; Vali, H., **Silica-encapsulated magnetic nanoparticles: Enzyme immobilization and cytotoxic study**, *Int. J. Biol. Macromol.* 50 (2012) 1063–1069.
- [16] Lu, A. H.; Salabas, E. L.; Schüth, F., **Magnetic nanoparticles: Synthesis, protection, functionalization, and application**, *Angew. Chemie - Int. Ed.* 46 (2007) 1222–1244.
- [17] Fan, M.; Yuan, P.; Chen, T.; He, H.; Yuan, A.; Chen, K., **Synthesis, characterization and size control of zerovalent iron nanoparticles anchored on montmorillonite**, *Chinese Sci. Bull.* 55 (2010) 1092–1099.
- [18] Kassaei, M. Z.; Motamedi, E.; Mikhak, A.; Rahnemaie, R., **Nitrate removal from water using iron nanoparticles produced by arc discharge vs. reduction**, *Chem. Eng. J.* 166 (2011) 490–495.
- [19] Parimala, L.; Santh, J., **Studies on the Iron Nanoparticles Catalyzed Reduction of Substituted Aromatic Ketones to Alcohols**, *J. Nanoparticles*. 2014 (2014) 1–10.
- [20] Hudson, R.; Feng, Y.; Varma, R. S.; Moores, A. H., **Bare Magnetic Nanoparticles: Sustainable Synthesis and Applications in Catalytic Organic Transformations**, *Green Chem.* 16 (2014) 4493–4505.
- [21] Ravel, B.; Carpenter, E. E.; Harris, V. G., **Oxidation of iron in iron/gold core/shell nanoparticles**, *J. Appl. Phys.* 91 (2002) 8195–8197.
- [22] Lukashova, N. V.; Savchenko, G.; Yagodkin, Y.D.; Muradova, G.; Yurtov, E. V., **Investigation of structure and magnetic properties of nanocrystalline iron oxide powders for use in magnetic fluids**, *J. Alloys Compd.* 586 (2012) 10–12.
- [23] Alagiri, M.; Muthamizhchelvan, C., **Solvothermal preparation of iron nanosheets**, *J. Mater. Sci. Mater. Electron.* 24 (2013) 1024–1027.
- [24] Yathindranath, V.; Ganesh, V.; Worden, M.; Inokuchi, M.; Hegmann, T., **Highly crystalline iron/iron oxide nanosheets via lyotropic liquid crystal templating**, *RSC Adv.* 3 (2013) 9210.

- [25] Bodker, F.; Morup, S.; Linderoth, S., **Surface effects in metallic iron nanoparticles**, Phys. Rev. Lett. 72 (1994) 282–285.
- [26] Haneda, K.; Morrish, H., **Mössbauer study of Fe-oxide surface layers formed on small Fe particles**, Surf. Sci. 77 (1978) 584–590.
- [27] Bdker, F.; Morup, S.; Niemantsverdriet, J. W., **In situ Mossbauer spectroscopy of carbon-supported iron catalysts at cryogenic temperatures and in external magnetic fields**, Catal. Letters. 13 (1992) 195–202.
- [28] Linderoth, S.; Morup, S.; Bentzon, M. D., **Oxidation of nanometer-sized iron particles**, J. Mater. Sci. 30 (1995) 3142–3148.
- [29] Kuhn, L. T.; Bojesen, A.; Timmermann, L., **Structural and magnetic properties of core shell iron iron oxide nanoparticles**, J. Phys. Condens. Matter. 14 (2002) 13551–13567.
- [30] Xiong, H.; Huang, R.; Lu, Q.; Hsia, Y.; Liu, R.; Lu, H., **The recoilless fraction of the oxide surface layer formed on small iron particles**, Hyperfine Interact. 68 (1992) 401–404.
- [31] Gubin, S. P.; Koksharov, Y.; Khomutov, G. B.; Yurkov, G. Y., **Magnetic nanoparticles: preparation, structure and properties**, Russ. Chem. Rev. 74 (2007) 489–520.
- [32] Yao, Z.; Hai, H.; Lai, Z.; Zhang, X.; Peng, F.; Yan, C., **A novel carbothermal synthesis route for carbon nanotube supported Fe₂P nanoparticles**, Top. Catal. 55 (2012) 1040–1045.
- [33] Haldar, K. K.; Kundu, S.; Patra, A., **Core-Size-Dependent Catalytic Properties of Bimetallic Au/Ag Core–Shell Nanoparticles**, ACS Appl. Mater. Interfaces. 6 (2014) 21946–21953.
- [34] Muthuswamy, E.; Kharel, P.R.; Lawes, G.; Brock, S.L., **Control of Phase in Phosphide Nanoparticles Produced by Metal**, 3 (2009) 2383–2393.
- [35] Clark, P.; Oyama, S. T., **Alumina-supported molybdenum phosphide hydroprocessing catalysts**, J. Catal. 218 (2003) 78–87.
- [36] Phillips, D. C.; Sawhill, S. J.; Self, R.; Bussell, M.E., **Synthesis , Characterization , and Hydrodesulfurization Properties of Silica-Supported Molybdenum Phosphide Catalysts**, J. Catal. 207 (2002) 266–273.
- [37] Song, L.; Li, W.; Wang, G.; Zhang, M.; Tao, K., **A new route to prepare supported nickel phosphide/silica-alumina hydrotreating catalysts from amorphous alloys**, Catal. Today. 125 (2007) 137–142.

- [38] Yang, S.; Prins, R., **New synthesis method for nickel phosphide hydrotreating catalysts.**, Chem. Commun. 33 (2005) 4178–4180.
- [39] Yao, Z. W., **Exploration on synthesis of activated carbon supported molybdenum carbide, nitride and phosphide via carbothermal reduction route**, J. Alloys Compd. 1 (2009) L38–L41.
- [40] Donald, J.; (Charles) Xu, C.; Hashimoto, H.; Byambajav, E.; Ohtsuka, Y., **Novel carbon-based Ni/Fe catalysts derived from peat for hot gas ammonia decomposition in an inert helium atmosphere**, Appl. Catal. A Gen. 375 (2010) 124–133.
- [41] Park, J.; Koo, B.; Yoon, K. Y.; Hwang, Y.; Kang, M.; Park, J. G., **Generalized synthesis of metal phosphide nanorods via thermal decomposition of continuously delivered metal-phosphine complexes using a syringe pump**, J. Am. Chem. Soc. 127 (2005) 8433–8440.
- [42] Wang, Y.; Wang, Y.; Zhang, L.; Li, H.; Jiao, L.; Yuan, H., **Solid state synthesis of Fe₂P nanoparticles as high-performance anode materials for nickel-based rechargeable batteries**, J. Power Sources. 253 (2014) 360–365.
- [43] S. Chiba, **Magnetic Properties of Iron Phosphide Fe₂P**, J. Phys. Soc. Japan. 15 (1960) 581–585.
- [44] Fujii, H.; Hokabe, T.; Kamigaichi, T.; Okamoto, T., **Magnetic Properties of Fe₂P Single Crystal**, J. Phys. Soc. Japan. 43 (1977) 41–46.
- [45] Lundgren, L.; Tarmohamed, G.; Beckman, O.; Carlsson, B.; Rundqvist, S., **First Order Magnetic Phase Transition in Fe₂P**, Phys. Scr. 17 (1978) 39–48.
- [46] Wautelet, M.; Gérard, A.; Grandjean, F.; Strooper, K.; Robbrecht, G., **Magnetic properties of Fe₂P**, Phys. Status Solidi. 39 (1977) 425–430.
- [47] Koumina, A.; Bacmann, M.; Fruchart, D.; Soubeyroux, J. L.; Wolfers, P.; Tobola, J., **Crystallographic and magnetic properties of Fe₂P**, Ann. Chim. Sci. Des Mater. 23 (1998) 177–180.
- [48] Emmerich, F. G.; Luengo, C. A., **Babassu charcoal: A sulfurless renewable thermo-reducing feedstock for steelmaking**, Biomass and Bioenergy. 10 (1996) 41–44.
- [49] Jaguaribe, E. F.; Medeiros, L. L.; Barreto, M. C. S.; Araujo, L. P., **The performance of activated carbons from sugarcane bagasse, babassu, and coconut shells in removing residual chlorine**, Brazilian J. Chem. Eng. 22 (2005) 41–47.
- [50] Gadgil, M.; Kulshreshtha, S, K., **Study of FePO₄ Catalyst**, J. Solid State Chem. 111 (1994) 357–364.

- [51] Li, F.; Vipulanandan, C.; Mohanty, K. K., **Microemulsion and solution approaches to nanoparticle iron production for degradation of trichloroethylene**, *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.* 223 (2003) 103–112.
- [52] Huang, K. C.; Ehrman, S.H., **Synthesis of iron nanoparticles via chemical reduction with palladium ion seeds**, *Langmuir*. 23 (2007) 1419–1426.
- [53] Neveu, S.; Bee, A.; Robineau, M.; Talbot, D., **Size-selective chemical synthesis of tartrate stabilized cobalt ferrite ionic magnetic fluid.**, *J. Colloid Interface Sci.* 255 (2002) 293–298.
- [54] Sun, S.; Zeng, H., **Size-controlled synthesis of magnetite nanoparticles**, *J. Am. Chem. Soc.* 124 (2002) 8204–8205.
- [55] Huang, X.; Dong, Q.; Huang, H.; Yue, L.; Zhu, Z.; Dai, J., **Facile synthesis of iron phosphide Fe₂P nanoparticle and its catalytic performance in thiophene hydrodesulfurization**, *J. Nanoparticle Res.* 16 (2014) 2785–2791.
- [56] O'Brien, S.; Brus, L.; Murray, C. B., **Synthesis of monodisperse nanoparticles of barium titanate: Toward a generalized strategy of oxide nanoparticle synthesis**, *J. Am. Chem. Soc.* 123 (2001) 12085–12086.
- [57] Peng, X.; Wickham, J.; Alivisatos, A. P., **Kinetics of II-VI and III-V colloidal semiconductor nanocrystal growth: "Focusing" of size distributions [15]**, *J. Am. Chem. Soc.* 120 (1998) 5343–5344.
- [58] Langevin, D., **Micelles and Microemulsions**, *Annu. Rev. Phys. Chem.* 43 (1992) 341–369.
- [59] Carpenter, E. E.; Seip, C. T.; O'Connor, C. J., **Magnetism of nanophase metal and metal alloy particles formed in ordered phases**, *J. Appl. Phys.* 85 (1999) 5184–5186.
- [60] Wang, X.; Zhuang, J.; Peng, Q.; Li, Y., **A general strategy for nanocrystal synthesis.**, *Nature*. 437 (2005) 121–124.
- [61] Deng, H.; Li, X.; Peng, Q.; Wang, X.; Chen, J.; Li, Y., **Monodisperse magnetic single-crystal ferrite microspheres**, *Angew. Chemie - Int. Ed.* 44 (2005) 2782–2785.
- [62] Suryanarayana, C., **Mechanical alloying and milling**, *Prog. Mater. Sci.* 46 (2001) 1–184.
- [63] Woo, K.; Lee, H. J.; Ahn, J. P.; Park, Y. S., **Sol-Gel Mediated Synthesis of Fe₂O₃ Nanorods**, *Adv. Mater.* 15 (2003) 1761–1764.
- [64] Li, G.; Shi, N.; Xiong, M.; Ma, Z.; Bai, W.; Fang, Q., **X-ray diffraction investigation of native Si-Fe alloy minerals from Luobusha, Tibet**, *Front. Earth Sci. China.* 1 (2007) 21–25.

- [65] Seip, C. T.; O'Connor, C. J., **Fabrication and organization of self-assembled metallic nanoparticles formed in reverse micelles**, *Nanostructured Mater.* 12 (1999) 183–186.
- [66] Xiaomin, N.; Xiaobo, S.; Huagui, Z.; Dongen, Z.; Dandan, Y.; Qingbiao, Z., **Studies on the one-step preparation of iron nanoparticles in solution**, *J. Cryst. Growth.* 275 (2005) 548–553.
- [67] Yang, C.; Xing, J.; Guan, Y.; Liu, J.; Liu, H., **Synthesis and characterization of superparamagnetic iron nanocomposites by hydrazine reduction**, *J. Alloys Compd.* 385 (2004) 283–287.
- [68] Wang, C. B.; Zhang, W. X., **Synthesizing nanoscale iron particles for rapid and complete dechlorination of TCE and PCBs**, *Environ. Sci. Technol.* 31 (1997) 2154–2156.
- [69] Tsai, K.; Dye, J., **Nanoscale metal particles by homogeneous reduction with alkalides or electrides**, *J. Am. Chem. Soc.* 1 (1991) 1650–1652.
- [70] Sun, S. H.; Murray, C. B., **Synthesis of monodisperse cobalt nanocrystals and their assembly into magnetic superlattices (invited)**, *J. Appl. Phys.* 85 (1999) 4325–4330.
- [71] Oliveira, L., **Activated carbon/iron oxide magnetic composites for the adsorption of contaminants in water**, *Carbon N. Y.* 40 (2002) 2177–2183.
- [72] Gubin, S. P.; Koksharov, Y. A.; Khomutov, G. B.; Yurkov, G. Y., **Magnetic nanoparticles: preparation, structure and properties**, *Russ. Chem. Rev.* 74 (2007) 489–520.
- [73] Gillham, R. W.; O'Hannesin, S. F., **Enhanced Degradation of Halogenated Aliphatics by Zero-Valent Iron**, *Ground Water.* 32 (1994) 958–967.
- [74] Orth, W. S.; Gillham, R. W., **Dechlorination of Trichloroethene in Aqueous Solution Using Fe⁰**, *Environ. Sci. Technol.* 30 (1995) 66–71.
- [75] O'Hannesin, S. F.; Gillham, R. W., **Long-Term Performance of an In Situ "Iron Wall" for Remediation of VOCs**, *Ground Water.* 36 (1998) 164–170.
- [76] De Lima, S. V.; De Oliveira, H. P., **Determinação do ponto de névoa em surfactantes não iônicos por espectroscopia de impedância elétrica**, *Quim. Nova.* 33 (2010) 1928–1932.
- [77] Galatanu, A. N.; Chronakis, I. S.; Anghel, D. F.; Khan, A., **Ternary phase diagram of the triton X-100/poly(acrylic acid)/water system**, *Langmuir.* 16 (2000) 4922–4928.
- [78] Nadeem, K.; Krenn, H.; Traussnig, T.; Würschum, R.; Szabó, D. V.; Letofsky-Papst, I., **Spin-glass freezing of maghemite nanoparticles prepared by microwave plasma synthesis**, *J. Appl. Phys.* 111 (2012).

- [79] Wells, S.; Charles, S. W.; Morup, S.; Linderoth, S.; Wonterghem, J. van; Larsen, J., **A study of Fe-B and Fe-Co-B alloy particles produced by reduction with borohydride**, *J. Phys. Condens. Matter.* 1 (1989) 8199–8208.
- [80] Mustapi, M.; Novosel, N.; Babi, E.; Zadro, K., **Synthesis , Structural Characterization and Magnetic Properties of Iron Boride Nanoparticles with or without Silicon Dioxide Coating**, *Croat. Chem. Acta.* 83 (2010) 275–282.
- [81] Passamani, E. C.; Tagarro, B, R, J.; Larica, C.; Fernandes, A, A, R., **Thermal studies and magnetic properties of mechanical alloyed Fe 2 B**, *J. Phys. Condens. Matter.* 1975 (2002) 1975–1983.
- [82] Chien, C.; Musser, D.; Gyorgy, E.; Sherwood, R.; Chen, H.; Luborsky, F., **Magnetic properties of amorphous Fe-B and crystalline Fe₃B**, *Phys. Rev. B.* 20 (1979) 283–295.
- [83] Sánchez, F. H.; Fernández Van Raap, M. B.; Budnick, J. I., **Structural dependence on composition of rapidly quenched Fe-B alloys**, *Phys. Rev. B.* 46 (1992) 13881–13888.
- [84] Jing, J.; Calkn, A.; Campbell, S.J., **Mechanical alloying of Fe-B**, *J. Phys. Condens. Matter.* 3 (1999) 7413–7420.
- [85] Balogh, J.; Bujdosó, L.; Kemény, T.; Vincze, I., **Mechanical milling of Fe - B intermetallics**, *J. Phys. Condens. Matter.* 9 (1999) L503–L508.
- [86] Cornell, M.; Schwertmann, U., **The iron oxides: structure, properties, reactions, occurrences and uses**. 1^a edição. Freising: Germany: John Wiley, 2006.
- [87] Binfu, X.; Yilong, C., **Mossbauer study of brucite (Mg, Fe) (OH)₂**, *Wuhan Univ. J. Nat. Sci.* 4 (1999) 54–56.
- [88] Can, M. M.; Coşkun, M.; Fırat, T., **A comparative study of nanosized iron oxide particles; magnetite (Fe₃O₄), maghemite (γ-Fe₂O₃) and hematite (α-Fe₂O₃), using ferromagnetic resonance**, *J. Alloys Compd.* 542 (2012) 241–247.
- [89] Zakharova, I. N.; Shipilin, M.; Alekseev, V. P.; Shipilin, M., **Mössbauer study of maghemite nanoparticles**, *Tech. Phys. Lett.* 38 (2012) 55–58.
- [90] Moscoso, O.; Carriao, M. S.; Cosio, C.; Bilovol, V.; Cohen, R.; Nagamine, L. M., **Magnetic properties of γ-Fe₂O₃ nanoparticles at the verge of nucleation process**, *IEEE Trans. Magn.* 49 (2013) 4555–4558.
- [91] Wilkinson, C.; Wäppling, R.; Ziebeck, K. R., **Spin fluctuations in Fe₂P above its curie temperature**, *J. Magn. Mater.* 78 (1989) 269–278.

- [92] Carlsson, B.; Gölin, M.; Rundqvist, S., **Determination of the homogeneity range and refinement of the crystal structure of Fe₂P**, *J. Solid State Chem.* 8 (1973) 57–67.
- [93] Fruchart, R.; Roger, A.; Senateur, J. P., **Crystallographic and Magnetic Properties of Solid Solutions of the Phosphides M₂P, M = Cr, Mn, Fe, Co, and Ni**, *J. Appl. Phys.* 40 (1969) 1250–1257.
- [94] Sato, K.; Adachi, K.; Ando, E., **Mössbauer Effect of Fe₂P**, *J. Phys. Soc. Japan.* 26 (1969) 855–855.
- [95] Meyer, A. J. P.; Cadeville, M. C., **Erratum: “Magnetic Properties of Iron-Phosphorus Compounds,”** *J. Phys. Soc. Japan.* 19 (1964) 2247B–2247B.
- [96] Bailey, R. E.; Duncan, J. F., **Mossbauer and Nuclear Magnetic Resonance Studies of Several Iron Phosphides**, *Inorg. Chem.* 481 (1966) 1444–1447.
- [97] Bellavance, D.; Mikkelsen, J.; Wold, A., **Preparation and properties of Fe₂P**, *J. Solid State Chem.* 2 (1970) 285–290.
- [98] Wäppling, R.; Häggström, L.; Rundqvist, S.; Karlsson, E., **Mössbauer study of phosphides containing iron**, *J. Solid State Chem.* 3 (1971) 276–292.
- [99] Wäppling, R.; Häggström, L., **First order magnetic transition, magnetic structure, and vacancy distribution in Fe₂P**, *J. Solid State Chem.* 13 (1975) 258–271.
- [100] Rundqvist, S.; Yhland, M.; Dahlbom, R.; Sjövall, J.; Theander, O.; Flood, H., **X-Ray Investigations of Mn₃P, Mn₂P, and Ni₂P**, *Acta Chem. Scand.* 16 (1962) 992–998.
- [101] Rundqvist, S.; Hede, A.; Rundqvist, S.; Varde, E.; Westin, G., **The Structures of Co₂P, Ru₂P, and Related Phases**, *Acta Chem. Scand.* 14 (1960) 1961–1979.
- [102] Fujiwara, H.; Kadomatsu, H.; Tohma, K.; Fujii, H.; Okamoto, T., **Pressure-Induced Magnetic Transition in Fe₂P**, *J. Magn. Magn. Mater.* 21 (1980) 262–268.
- [103] ZADADSKII, E. A.; MEDVEDEVA, L. I.; FILIPOV, A. E., **Specific Character of Metamagnetic transitions in Fe₂P**, *J. Magn. Magn. Mater.* 43 (1984) 53–58.
- [104] Ericsson, T.; Häggström, L.; Wäppling, R.; Methasiri, T., **Mossbauer Spectroscopic Study of Fe₂P with Cu Impurities**, *Phys. Scr.* 21 (1980) 212–216.
- [105] Kobayashi, H.; Umemura, J.; Zhang, X. W.; Uwatoko, Y., **Magnetic properties of Fe₂P single-crystal under multi-extreme conditions**, *J. Phys. Conf. Ser.* 121 (2008) 032009.

- [106] Luo, F.; Su, H. L.; Song, W.; Wang, Z. M.; Yan, Z. G.; Yan, C. H., **Magnetic and magnetotransport properties of Fe₂P nanocrystallites via a solvothermal route**, *J. Mater. Chem.* 14 (2004) 111–115.
- [107] Hunger, C.; Ojo, W. S.; Bauer, S.; Xu, S.; Zabel, M.; Chaudret, B., **Stoichiometry-controlled FeP nanoparticles synthesized from a single source precursor.**, *Chem. Commun. (Camb)*. 49 (2013) 11788–90.
- [108] Zhang, Z.; Lu, B.; Hao, J.; Yang, W.; Tang, J., **FeP nanoparticles grown on graphene sheets as highly active non-precious-metal electrocatalysts for hydrogen evolution reaction**, *Chem. Commun.* 50 (2014) 11554–11557.
- [109] Liu, Y.; Xu, Y.; Han, X.; Pellegrinelli, C.; Zhu, Y.; Zhu, H., **Porous amorphous FePO₄ nanoparticles connected by single-wall carbon nanotubes for sodium ion battery cathodes**, *Nano Lett.* 12 (2012) 5664–5668.
- [110] Zhang, Z.; Hao, J.; Yang, W.; Lu, B.; Tang, J., **Modifying candle soot with FeP nanoparticles into high-performance and cost-effective catalysts for the electrocatalytic hydrogen evolution reaction**, *Nanoscale*. 7 (2015) 4400–4405.
- [111] Tian, J.; Liu, Q.; Liang, Y.; Xing, Z.; Asiri, A. M.; Sun, X., **FeP Nanoparticles Film Grown on Carbon Cloth: An Ultrahighly Active 3D Hydrogen Evolution Cathode in Both Acidic and Neutral Solutions**, *ACS Appl. Mater. Interfaces*. 6 (2014) 20579–20584.
- [112] Callejas, J. F.; McEnaney, J. M.; Read, C. G.; Crompton, J. C.; Biacchi, A. J.; Popczun, E. J., **Electrocatalytic and Photocatalytic Hydrogen Production from Acidic and Neutral-pH Aqueous Solutions Using Iron Phosphide Nanoparticles**, *ACS Nano*. 8 (2014) 11101–11107.
- [113] Tavares, L., **Estudo sobre composição de fases e propriedades de FePO₄ processado em altas pressões**, Dissertação (Mestrado em Física), UFRGS, 2008.
- [114] Millet, J. M.; Virely, C.; Forissier, M.; Bussi ere, P.; Vedrine, J. C., **M ossbauer spectroscopic study of iron phosphate catalysts used in selective oxidation**, *Hyperfine Interact.* 46 (1989) 619–628.
- [115] Meisel, W.; Mintjens, J.; Bosman, W. P., **Hyperfine interactions in an oxonium ferric orthophosphate**, *J. Phys. Chem. Solids*. 49 (1988) 157–164.
- [116] Hoggins, J. T.; Swinnea, J. S.; Steinfink, H., **Crystal structure of Fe₂P₂O₇**, *J. Solid State Chem.* 47 (1983) 278–283.
- [117] Ericsson, T.; Nord, A. G.; Ahmed, M. M. O.; Gismelseed, A.; Khangji, F., **Fe₂P₂O₇ e FePO₄O₁₂ studied between 5 - 800 K**, *Hiperfine Interact.* 57 (1990) 2179–2186.

- [118] Felsher, G. P.; Smith, F., **Magnetic Structure of Iron Monophosphide**, Phys. Rev. B. 3 (1971) 3046–3052.
- [119] Haggstrgm, L.; Narayanasamy, A., **Mossbauer Study of the Magnetic Structure of FeP**, J. Magn. Magn. Mater. 30 (1982) 249–256.
- [120] Kadirvelu, K.; Kavipriya, M.; Karthika, C.; Radhika, M.; Vennilamani, N.; Pattabhi, S., **Utilization of various agricultural wastes for activated carbon preparation and application for the removal of dyes and metal ions from aqueous solutions**, Bioresour. Technol. 87 (2003) 129–132.
- [121] Brasquet, C.; Le Cloirec, P., **Adsorption onto activated carbon fibers: Application to water and air treatments**, Carbon N. Y. 35 (1997) 1307–1313.
- [122] Sircar, S.; Golden, T. C.; Rao, M. B., **Activated carbon for gas separation and storage**, Carbon N. Y. 34 (1996) 1–12.
- [123] Tan, I. A. W.; Ahmad, A. L.; Hameed, B. H., **Adsorption of basic dye on high-surface-area activated carbon prepared from coconut husk: Equilibrium, kinetic and thermodynamic studies**, J. Hazard. Mater. 154 (2008) 337–346.
- [124] Ioannidou, O.; Zabaniotou, A., **Agricultural residues as precursors for activated carbon production-A review**, Renew. Sustain. Energy Rev. 11 (2007) 1966–2005.
- [125] Aygün, A.; Yenisoy, S.; Duman, I., **Production of granular activated carbon from fruit stones and nutshells and evaluation of their physical, chemical and adsorption properties**, Microporous Mesoporous Mater. 66 (2003) 189–195.
- [126] Wigmans, T., **Industrial aspects of production and use of activated carbons**, Carbon N. Y. 27 (1989) 13–22.
- [127] Schettino, M. A.; Freitas, J. C. C.; Morigaki, M. K.; Nunes, E.; Cunha, A. G.; Passamani, E. C., **High-temperature XRD study of thermally induced structural and chemical changes in iron oxide nanoparticles embedded in porous carbons**, J. Nanoparticle Res. 12 (2010) 3097–3103.
- [128] Sun, Y.; Zhang, J. P.; Yang, G.; Li, Z. H., **Production of activated carbon by H₃PO₄ activation treatment of corncob and its performance in removing nitrobenzene from water**, Environ. Prog. 26 (2007) 78–85.
- [129] Teng, H.; Yeh, T. S.; Hsu, L. Y., **Preparation of activated carbon from bituminous coal with phosphoric acid activation**, Carbon N. Y. 36 (1998) 1387–1395.
- [130] Hayashi, J.; Kazehaya, A.; Muroyama, K.; Watkinson, A. P., **Preparation of activated carbon from lignin by chemical activation**, Carbon. 38 (2000) 1873–1878.

- [131] Emmerich, F. G., **Modelo granular, percolação-resistividade, RSE e módulo de elasticidade de materiais carbonosos: Aplicação ao endocarpo de babaçu tratado termicamente até 2200°C**, (Doutorado em Física) - Universidade Estadual de Campinas, UNICAMP, Brasil., 1987.
- [132] Greenwood, N. N., **Chemistry of Elements**, 2^a ed., Boston, 1971.
- [133] Benslim, N.; Mehdaoui, S.; Aissaoui, O.; Benabdeslem, M.; Bouasla, A.; Bechiri, L., **XRD and TEM characterizations of the mechanically alloyed CuIn_{0.5}Ga_{0.5}Se₂ powders**, J. Alloys Compd. 489 (2010) 437–440.
- [134] Lohmann, W.; Fowler, C. F.; Jr, A. J. M.; Perkins, W. H., **Complex Formation Between Glycerol and Metal Ions as Studied by Means of ESR, NMR, and Optical Absorption Spectroscopy**, Experientia. 16 (1965) 31–32.
- [135] Yathindranath, V.; Rebbouh, L.; Moore, D. F.; Miller, D. W.; Van Lierop, J.; Hegmann, T., **A versatile method for the reductive, one-pot synthesis of bare, hydrophilic and hydrophobic magnetite nanoparticles**, Adv. Funct. Mater. 21 (2011) 1457–1464.
- [136] Danan, H.; Herr, A.; Meyer, A. J. P., **New determinations of the saturation magnetization of nickel and iron**, J. Appl. Phys. 39 (1968) 669–670.
- [137] Griffiths, C. H.; O'Horo, M. P.; Smith, T. W., **Structure, Magnetic Characterization, and oxidation of colloidal iron dispersions.**, J. Appl. Phys. 50 (1979) 7108–7115.
- [138] Gangopadhyay, S.; Hadjipanayis, G. C.; Dale, B.; Sorensen, C. M.; Klabunde, K. J.; Papaefthymiou, V., **Magnetic properties of ultrafine iron particles**, Phys. Rev. B. 45 (1992) 9778–9787.
- [139] Kodama, R.; Berkowitz, A., **Atomic-scale magnetic modeling of oxide nanoparticles**, Phys. Rev. B. 59 (1999) 6321–6336.
- [140] Tauxe, L.; Mullender, T. a. .; Pick, T., **Potbellies, wasp-waists, and superparamagnetism in magnetic hysteresis**, J. Geophys. Res. 101 (1996) 571–583.
- [141] Freitas, J. C. C.; Emmerich, F. G.; Bonagamba, T. J., **High-resolution solid-state NMR study of the occurrence and thermal transformations of silicon-containing species in biomass materials**, Chem. Mater. 12 (2000) 711–718.
- [142] Li, Z. Q.; Lu, C. J.; Xia, Z. P.; Zhou, Y.; Luo, Z., **X-ray diffraction patterns of graphite and turbostratic carbon**, Carbon N. Y. 45 (2007) 1686–1695.
- [143] Martinez, A., **Iron Oxides: Structure, properties and applications**, Nova Science Publishers, 2012.

- [144] Greenwood, N. N.; Gibb, T. C., **Mossbauer Spectroscopy**. 1^a edição., London, Inglaterra: Chapman and Hall 1971.
- [145] Kaneko, K.; Yamaguchi, K.; Ishii, C.; Ozeki, S.; Hagiwara, S.; Suzuki, T., **Size evaluation of graphitic crystallites in activated carbon fibers from diamagnetic susceptibility measurements**, Chem. Phys. Lett. 176 (1991) 75–78.
- [146] Rao, M.; Fung, W. P.; Dresselhaus, M. S.; Endo, M., **Structural characterization of heat-treated activated carbon fibers**, J. Mater. Res. 7 (1992) 1788–1794.
- [147] Hubsch, J.; Gavaille, G., **First order magnetic phase transition in GeCo₂O₄**, J. Magn. Magn. Mater. 66 (1987) 17–22.
- [148] Passamani, E. C.; Nascimento, V. P.; Larica, C.; Takeuchi, A. Y.; Alves, A. L.; Proveti, J. R., **The influence of chemical disorder enhancement on the martensitic transformation of the Ni₅₀Mn₃₆Sn₁₄ Heusler-type alloy**, J. Alloys Compd. 509 (2011) 7826–7832.
- [149] Passamani, E. C.; Lozano, E.; Larica, C.; Marcelo, C.; Scopel, W. L.; Merino, I., **Influence of chemical pressure in Sn-substituted Ni₂MnGa Heusler alloy: Experimental and theoretical studies**, J. Appl. Phys. 112 (2012) 073921.
- [150] Passamani, E. C.; Segatto, B. R.; Larica, C.; Cohen, R.; Greneche, J. M., **Magnetic hysteresis loop shift in NiFe₂O₄ nanocrystalline powder with large grain boundary fraction**, J. Magn. Magn. Mater. 322 (2010) 3917–3925.
- [151] Passamani, E. C.; Larica, C.; Viali, G.; Andrez, J. R.; Takeuchi, A. Y.; Nascimento, V. P., **In γ -Fe₂MnGa Heusler alloy do Fe and Mn sublattices magnetically couple parallel or antiparallel at low temperatures?**, J. Alloys Compd. 628 (2015) 164–169.
- [152] McCurrie, R. A., **Ferromagnetic Materials: Structure and Properties**. 1^a edição. London: Inglaterra: Academic Press, 1994.
- [153] Zhao, Y.; Peng, L.; Liu, B.; Yu, G., **Single-crystalline LiFePO₄ nanosheets for high-rate Li-ion batteries**, Nano Lett. 14 (2014) 2849–2853.
- [154] Teymourian, H.; Salimi, A.; Khezrian, S., **Fe₃O₄ magnetic nanoparticles/reduced graphene oxide nanosheets as a novel electrochemical and bioelectrochemical sensing platform**, Biosens. Bioelectron. 49 (2013) 1–8.
- [155] Li, Y.; Zhou, M.; Cui, X.; Yang, Y.; Xiao, P.; Cao, L., **Hierarchical structures of nickel, cobalt-based nanosheets and iron oxyhydroxide nanorods arrays for electrochemical capacitors**, Electrochim. Acta. 161 (2015) 137–143.