3 Revisão da literatura

Neste capítulo será apresentada uma breve revisão dos trabalhos que existem na literatura referente à síntese e caracterização do óxido de níquel, níquel metálico, óxido de ferro, ferro metálico e as ligas Fe-Ni nanoestruturadas.

3.1

Ferro, níquel e ligas ferroníquel

O ferro, níquel e as ligas ferroníquel, encontram-se dentro do grupo denominado "materiais ferromagnéticos".

Os materiais ferromagnéticos possuem uma característica marcante que é conhecida como magnetização espontânea, ou seja, eles apresentam uma magnetização não nula, mesmo na ausência de um campo externo aplicado. Este é o comportamento magnético típico de um material ferromagnético em estado convencional (*bulk*) [12]. A seguir conheceremos algumas características dos materiais em estudo.

3.1.1

Ferro

Pertencente ao grupo dos metais de transição, o ferro é o quarto elemento químico em abundância na crosta terrestre. É um sólido branco-cinza, de densidade 7,8 g.cm⁻³, que funde a cerca de 1530°C. O ferro está quase sempre associado ao oxigênio e a sílica. As jazidas de ferro foram formadas em períodos geológicos bastante antigos, podendo ser encontradas em todas as épocas geológicas. Os depósitos do pré-cambriano são os mais importantes. Não se apresenta naturalmente na forma de metal, sendo extraído de minérios encontrados em jazidas naturais [13].

Os principais minérios encontrados são:

- Hematita (Fe₂O₃) contém 69,9% em ferro, é o principal mineral no Brasil.
 Provém de sedimentos químicos que sofreram metamorfismo;
- Magnetita (Fe₃O₄) fortemente magnética contém 72% em Fe e é encontrada em jazidas de origem magmática;
- Limonita (Fe₂O₃.nH2O) é amorfa e formada pela alteração da magnetita e hematita;
- Siderita (FeCO₃) mineral raro como constituinte de minério;
- Pirita (FeS₂) é o mais comum;
- como impureza em muitos outros minerais.

a) Características:

É um metal maleável, tenaz, apresentando propriedades magnéticas e é ferromagnético a temperatura ambiente, assim como o níquel e o cobalto [14]. O ferro puro apresenta-se até 912°C sob a forma alotrópica alfa (α), a partir de 912°C até 1394°C no estado alotrópico gama (γ) e a partir de 1394°C até 1538°C no estado alotrópico delta (δ). Essas formas alotrópicas se caracterizam por possuírem reticulados cristalinos diferentes: o Ferro- α , reticulado cúbico de corpo centrado, o Ferro- γ reticulado cúbico de face centrada e o Ferro- δ , novamente reticulado cúbico de corpo centrado [15].

O ferro puro é um material ferromagnético de boa permeabilidade, ciclo de histerese estreita e baixa resistividade. Tais propriedades conferem-lhe boas características para a constituição de circuitos magnéticos, apenas com o inconveniente de permitirem elevadas correntes de Foucault quando em regime de magnetização variável, portanto, perdas de certo modo elevadas nestas circunstâncias, particularmente nas de magnetização alternada [16, 29]. Existem vários processos tecnológicos para a obtenção do ferro puro. Em qualquer dos casos, as propriedades magnéticas podem ser melhoradas por intermédio de um recozimento, tendo a respectiva temperatura importante influência no valor das características do material [17].

b) Aplicações:

O ferro é o metal mais usado, com 95% em peso da produção mundial de metal. É indispensável devido ao seu baixo preço e dureza,

especialmente empregado em automóveis, barcos e componentes estruturais de forma geral [18].

Utilizado por sua maleabilidade, sua pouca dureza, ou seu ferromagnetismo (permeabilidade, fraco campo coercitivo). Empregam-no, por exemplo, com finalidades eletromagnéticas (ferro doce para peças de eletroímãs, chapas de indução de motores) [19].

Na siderurgia, as ferro-ligas são matérias-primas fundamentais e sua falta impossibilitaria a produção de vários produtos siderúrgicos. As ferro-ligas convencionais são: ferro-manganês, ferro-silício, ferro-silício-manganês e ferro-cromo, presentes na quase totalidade dos processos de produção de ferro e aço comum ou especial. As ligas não convencionais, como ferroníquel, ferro-molibdênio e ferro-titânio, entre outras, servem como veículo para adição de elementos de liga na produção de aços especiais [20].

3.1.2

Níquel

Estima-se que na crosta terrestre o níquel não exceda os 0,01%, sendo o vigésimo quarto elemento mais abundante na Terra [21]. O níquel não ocorre como metal nativo, mas sob a forma de óxidos e sais. Seus principais minerais são Pentlandita ((Fe, Ni) $_9S_8$), Garnierita ((Ni, Mg) $_6(OH)_6Si_4O_{10}$.H2O), Nicolita (NiAs) e Pirrotita (Fe,Ni)S. O níquel também está presente em alguns meteoritos de ferro (até 20%) [22].

a) **Características**:

O níquel metálico é um material ferromagnético, quando apresenta estrutura cúbica de face centrada, e este metal em escala de tamanho nanométrica tem atraído muita atenção devido às aplicações em mídias magnéticas para gravação e como catalisadores em uma série de reações químicas [23].

A rede cristalina do níquel é cúbica de face centrada, mas em determinadas condições forma-se níquel com estrutura hexagonal (não ferromagnético) [24].

O níquel é um metal tenaz, dúctil, bom condutor de eletricidade, inoxidável a frio e não atacado pelos ácidos, exceto o nítrico. Absorve facilmente hidrogênio, quando pulverizado em finos grãos, e por isso é utilizado como catalisador nas reações de hidrogenação, como acontece nos processos de saturação de óleos vegetais [25].

b) Aplicações:

Na comercialização o níquel é encontrado em diversas formas: Ni eletrolítico, Ni contido em ligas, compostos químicos, Ni metálico, concentrado e seus manufaturados.

A maior parte da produção mundial é utilizada na fabricação de ligas, pois quando associado melhora a qualidade destas ligas. Por exemplo, aços inoxidáveis, aços especiais para a indústria aeronáutica, cobre-níquel para a cunhagem de moedas, cromo-níquel para cutelaria, ferro-níquel para magnetos, cobre-níquel-zinco para objetos decorativos e de uso doméstico. Também é utilizado no revestimento de peças metálicas (niquelagem) com fins decorativos ou como proteção contra a corrosão [26].

Existe interesse não somente no elemento níquel como em seus compostos. Entre os mais utilizados estão o sulfato de níquel, usado nas soluções de niquelagem, o acetato, usado como catalisador e mordente para a indústria têxtil, o formiato, intermediário na produção de catalisadores, o isodecilortofosfato e o naftenato, aditivos de óleos de motores e de lubrificantes [27].

Além disso, apresenta aplicação em laboratórios e na indústria química: na fabricação de baterias (Cd-Ni) (utilizadas em celulares), de pigmentos e produtos de petróleo [28].

3.1.3

Ligas Ferroníquel

a) Características:

As ligas de ferro-níquel apresentam larga variedade de propriedades magnéticas. Partindo do teor do níquel igual a zero, a permeabilidade aumenta ligeiramente à medida que aumenta a percentagem de níquel, para depois cair a

zero (material não-magnético) quando a liga contém 30% de níquel. Continuando a aumentar a percentagem deste metal, a permeabilidade cresce novamente ate cerca de 70%, para depois tornar a cair. Algumas dessas ligas têm aplicação em telefonia e rádio.

As ligas Fe-Ni com 78,5% Ni (*permalloy*) desenvolvidas nos laboratórios Bell, apresentam alta permeabilidade e baixa perda de histerese com forças magnetizantes fracas.

A liga Fe-Ni com 48% de Ni (*deltamax, orthonic*) convenientemente tratada possui alta permeabilidade e laço de histerese retangular na direção de laminação.

Ligas Fe-Ni com 40 a 55% Ni possuem permeabilidade magnética moderada, mas praticamente constante para uma larga faixa de densidade de fluxo (isoperm, conpernik). Perminvar é o nome de uma série de ligas Co-Ni-Fe que apresentam também essa característica de permeabilidade constante [29].

b) Aplicações:

A principal aplicação do ferro-níquel é no aço inoxidável, empregado na construção civil, indústria alimentícia, química e de higiene, fabricação de equipamentos de odontologia e medicina, ferramentas, indústria aeronáutica e na maioria dos produtos expostos à alta temperatura e à corrosão [30].

Para a maior parte das aplicações convém que as propriedades magnéticas dos materiais variem pouco com a temperatura. Há, porém casos particulares em que interessa obter, pelo contrário, a variação de uma característica magnética do material com a temperatura para efeitos de correção (*shunts* termomagnéticos) ou para efeitos de comando (relés termomagnéticos) [29,31].

3.2

Nanotecnologia

Em 1959, Richard Feynman pronunciava uma conferencia na reunião anual da Sociedade Americana de Física titulada "There's plenty of room at the bottom", na qual chamava aos físicos de todas as especialidades a entrar em um novo campo da física: o estudo das propriedades dos materiais de uns poucos nanômetros de tamanho (um nanômetro é a milionésima parte do milímetro).

Feynmam diz na sua conferencia que nesta escala descobrir-se-ia coisas surpreendentes; os sistemas deste tamanho não teriam as mesmas propriedades que os materiais com a mesma composição com tamanho maior, e que estas se veriam alteradas pelos fenômenos de escala [32].

Esta conferência é considerada o nascimento da nanociência e nanotecnologia. Naquela época não existiam as ferramentas necessárias para fabricar, manipular e estudar estes sistemas nanométricos, mas hoje em dia é possível fazer-lo, e nos últimos anos estamos assistindo à confirmação de tudo aquilo que Feynman predisse há quase 50 anos [33].

Durante os últimos anos, pesquisas envolvendo materiais em escala nanométrica ("nanomateriais") têm se tornado muito popular em vários campos da química, da física e da ciência dos materiais.

As nanotecnologias são tecnologias que permitem a manipulação da estrutura da matéria em pequeníssima escala, da ordem dos nanômetros, gerando assim materiais e estruturas com características diferentes de aqueles utilizados correntemente [34].

Na FIG. 3.1 apresenta-se esquematicamente uma comparação entre "nanomundo" e o "macromundo".



FIG. 3.1. Comparação esquemática das distintas escalas dimensionais [35].

Só reduzindo o tamanho e sem mudar a substância, os materiais podem exibir novas propriedades tais como condutividade elétrica, elasticidade, maior resistência ao desgaste, cor diferente e maior reatividade - características que essas mesmas substâncias não exibem em escala micro ou macro [36]. Por exemplo:

- O carbono na forma de grafite (como o do lápis) é macio e maleável; em nanoescala pode ser mais resistente do que o aço e seis vezes mais leve.
- O óxido de zinco é normalmente branco e opaco; em nanoescala ele se torna transparente.
- O alumínio material utilizado nas latinhas de refrigerante em nanoescala pode entrar em combustão espontânea e poderia ser utilizado como combustível para foguetes [37].

Na FIG. 3.2, pode-se observar a mudança da cor das soluções dos frascos contendo diferentes tamanhos de partículas nanométricas de ouro em água.



FIG. 3.2. - Solução de partículas nanométricas de ouro em água [38].

3.2.1

Materiais nanoestruturados

O estudo da síntese e caracterização de materiais nanoestruturados tem sido um dos temas mais atraentes da pesquisa fundamental e tecnológica nos últimos anos, devido às possibilidades de melhoria das diversas propriedades que os materiais nanoestruturados podem ter em comparação aos materiais obtidos pelos processos convencionais (FIG. 3.3) [39].



FIG. 3.3 - Visão do estudo dos materiais nanoestruturados [40].

Materiais nanoestruturados são caracterizados por uma estrutura com tamanho em dimensões nanométricas, que podem ser obtidos por diversos processos, tais como, solidificação rápida, processamento químico, moagem de alta energia entre outros. Os materiais nanoestruturados podem ser divididos em três categorias [41]:

- a) A primeira categoria compreende materiais com dimensões reduzidas e/ou dimensionalmente na forma de nanopartículas, fios, fitas ou filmes finos. Este tipo de estrutura pode ser obtido por varias técnicas, tais como deposição química ou física de vapor, condensação com gás inerte, precipitação de vapor, líquido supersaturado ou sólido.
- b) A segunda categoria compreende materiais em que a microestrutura é limitada por uma região superficial fina (nanométrica) do volume de material. Por exemplo, "nanoclusters" de grafite recoberto com uma camada de partículas de cobalto. Pode-se obter este tipo de estrutura por técnicas como deposição química ou física de vapor e irradiação laser. Sendo este último o procedimento

mais largamente aplicado para modificar a composição e/ou a estrutura atômica da superfície de um sólido em escala nanométrica.

c) A terceira categoria consiste de sólidos volumétricos com microestrutura na escala de nanômetros. A liga Ti₅Si₃ é um exemplo destes tipos de materiais. Existem varias técnicas para se obter este tipo de estrutura desde a mistura mecânica (moagem) até a deposição química ou física de vapor.

Pela forma dimensional, os materiais nanoestruturados se dividem em três classes:

- 1) Cristalitos em forma de camadas;
- Cristalitos em forma de barras de seção circular, com diâmetro em dimensões nanométricas;
- 3) Cristalitos de forma equiaxiais.

Uma outra classificação de materiais nanoestruturados é baseada no dimensionamento nanoestrutural, resultando em quatro classes: dimensionamento zero, unidimensional, bidimensional e tridimensional. De acordo com esta classificação, o dimensionamento zero corresponde a agrupamentos de átomos (*clusters*) e conjuntos de agrupamentos, unidimensional e bidimensional correspondem a multicamadas moduladas e camadas sobrepostas respectivamente, e tridimensional corresponde a estruturas nanocristalinas equiaxiais [42].

Os materiais nanoestruturados de forma unidimensional são de grande interesse para estudo e aplicação na área eletrônica, na forma bidimensional possuem uma alta densidade de contorno de grãos, com 50% dos átomos situados nestes contornos, de forma tridimensional vem sendo bastante estudados devido aos excelentes resultados no aumento das propriedades mecânicas, físicas, magnéticas e outras [43].

3.3

Aplicações dos materiais nanoestruturados magnéticos.

Umas séries de aplicações, nos mais diferentes campos, têm sido proposta para nanopartículas magnéticas. A seguir, alguns poucos exemplos que ilustram este comportamento.

Aplicações industriais de nanopartículas magnéticas cobrem várias áreas, como selos magnéticos em motores, tintas magnéticas para cheques de banco, mídias gravadoras magnéticas, dentre outras (FIG. 3.4). Cada aplicação potencial exige que as nanopartículas magnéticas tenham propriedades diferentes. Por exemplo, em armazenamento de dados, as partículas precisam ter estabilidade e não serem alteradas através de flutuações de temperatura [44].



FIG.3.4 - Exemplos de aplicação de materiais magnéticos [45].

A habilidade de certos materiais - notadamente o ferro, o níquel, o cobalto e algumas de suas ligas e compostos - de adquirir um alto e permanente momento magnético é de grande importância para a engenharia elétrica. As aplicações de materiais magnéticos são muitas e fazem uso de quase todos os aspectos do comportamento magnético [46].

As pesquisas por materiais magnéticos com melhores características são motivadas pela possibilidade de redução nas dimensões dos equipamentos e diminuição de limitações no desempenho devido à saturação e perdas [47].

Os materiais nanoestruturados magnéticos podem exibir propriedades superparamagnéticas, característica única em escala nanométrica, isto é, apresentam magnetização apenas na presença de um campo magnético sem, contudo, permanecerem magnéticas, quando da remoção do mesmo. As nanoparticulas magnéticas têm encontrado inúmeras aplicações nos campos da biomedicina, diagnóstico, biologia molecular, bioquímica, catálise, biosensores, etc.[48].

Entre as aplicações importantes das nanopartículas magnéticas na bionanotecnologia podemos citar: carregador de fármacos para áreas especifica do

corpo, tratamento por magnetohipertermia, separação e seleção de moléculas específicas, melhoria da qualidade de imagens por ressonância magnética nuclear, etc. Assim, partículas de ferro podem ser transportadas pelo corpo humano através do sistema vascular, e ficar concentradas em uma região de interesse através de um campo magnético (FIG. 3.5).

Esta característica faz com que a utilização de partículas magnéticas para transportar medicamentos ou anticorpos para tecidos ou órgãos doentes tenha sido bastante estudada. Por causa de sua grande necessidade de energia, as células cancerígenas absorvem as nanopartículas mais rapidamente que as células saudáveis. Assim, as nanopartículas podem ser aquecidas com a ajuda de campos magnéticos, o que leva à destruição do tumor [49].



FIG. 3.5. – Subministro local de fármacos mediante nanopartículas magnéticas [35]

Devido ao desenvolvimento da nanotecnologia muitas pesquisas têm como foco a busca de agentes que melhorem a eficiência dos tratamentos químicos no controle da poluição ambiental. A tecnologia que utiliza nanopartículas magnéticas funcionalizadas vem sendo considerada uma inovação tecnológica com um potencial significante na recuperação de metais, na descontaminação de efluentes, no tratamento de rejeitos, seja no processamento de materiais radioativos ou nos segmentos industriais [50]. O ferro metálico pode reduzir efetivamente uma variedade de compostos orgânicos, tais como alifáticos clorados, nitroaromáticos, bifenil policlorados (PCBs) e pesticidas. Portanto, sua aplicação na remediação de solos contaminados, sedimentos e aqüíferos (FIG. 3.6) tem recebido uma atenção especial [51].



FIG. 3.6. - Nanopartículas de ferro utilizadas para remediação de aqüíferos [38].

Entre outras varias indústrias nas quais as nanopartículas magnéticas poderiam encontrar aplicação temos: de cosméticos, de tintas, de revestimentos, de catalisadores, de galvanoplastia, têxtil, de mineração, nuclear, etc.[50]

3.4 Síntese para a obtenção de nanopartículas.

Em geral, para a obtenção de nanopartículas podemos utilizar dois grandes métodos de síntese: os métodos físicos ou os métodos químicos [52].

- Os métodos físicos são também conhecidos como top down, e são aqueles em que se manipula o material em escala macro e através de processos físicos, quebra-se as partículas até que estas fiquem em escala nanométrica.
- Os métodos químicos, conhecidos como *bottom up*, são os preferidos por se tratarem de métodos mais simples e eficazes, além de possibilitarem um maior controle sobre o processo. Tais métodos são baseados em reações

químicas e utilizam precursores moleculares ou atômicos para a obtenção das nanopartículas desejadas.

A seguir uma breve descrição de alguns métodos de síntese:

(a) Moagem mecânica: é usado para a manufatura de dispersões de sólidos. O processo envolve mistura vigorosa de pó que é o material de partida e bolas do moinho em um recipiente por várias horas. A agitação intensa permite que o material de interesse seja esmagado entre as bolas do moinho durante a colisão das mesmas. A repetição sucessiva das colisões gera energia suficiente para produzir estruturas não equilibradas, usualmente em estado amorfo ou quase cristalino dependendo do material [53].

(b) Método sonoquímico: métodos ultrasônicos (sonoquímicos) utilizam radiação ultrasônica poderosa (20 kHz-10MHz) para se obter uma reação química. Várias teorias têm sido desenvolvidas para explicar como a irradiação ultrasônica pode romper ligações químicas, mas todas concordam que o evento principal na sonoquímica é a cavitação acústica: criação, crescimento e colapso implosivo de bolhas de gás formadas em um líquido. Condições extremas são obtidas durante o colapso: temperaturas até 5000K, pressões de cerca de 500bar e taxas de resfriamento maiores do que 10⁹ K.s⁻¹. Por causa de este efeito único de reação, o método ultrasônico tem uma taxa de reação rápida, condições de reação controláveis, capacidade para formar nanopartículas, com formas uniformes, distribuição de tamanhos estreita e alta pureza [54].

(c) Método sol-gel: O sol é constituído de suspensão de partículas coloidais (dimensão entre 1 e 103 nm) em um líquido e o gel é formado pela estrutura rígida de partículas coloidais (gel coloidal) ou por cadeias poliméricas (gel polimérico) que imobilizam a fase líquida nos seus interstícios. As fases compreendidas como dispersa e dispersante estão distribuídas de forma homogênea no sistema. Os colóides que compõem o sol têm tamanho de 1-103 nm e o gel que eles formam pode apresentar dimensões de poros desde o tamanho nanométrico até o micrométrico. O processo sol-gel usualmente utiliza soluções aquosas de sais inorgânicos (base inorgânica) ou alcóxidos metálicos dissolvidos em solventes orgânicos (base alcóxida). Embora o método sol-gel possa gerar nanopartículas uniformes, a diferença em taxas de hidrólise dos precursores pode resultar em não homogeneidade química e pode levar as altas temperaturas de cristalização e fases cristalinas indesejáveis. Dependendo do método usado, a rachadura do gel e o

encolhimento dos poros podem ocorrer, tornando difícil obter nanopartículas no tamanho desejado [55].

(d) Micro emulsão: Um método considerado bom para sintetizar nanopartículas é a ser microemulsão. Ela pode definida uma dispersão como estável termodinamicamente de dois líquidos imiscíveis consistindo de microgotas de um ou de ambos líquidos estabilizado por um filme de surfactante interfacial. A microemulsão pode ser classificada como: (fase reversa) quando a água é dispersa em óleo ou (fase normal) quando o óleo é disperso em água, em ambos os tipos de microemulsão a quantidade de surfactante deve estar acima da concentração micelar crítica (CMC). O agregado de surfactantes forma micelas com 10-100 nm de diâmetro. Ambos os tipos de microemulsão (micela normal e reversa) podem gerar nanopartículas na faixa de tamanho de 2 a 100 nm [56].

(e) Método de nucleação por decomposição térmica: Consiste em sintetizar nanopartículas usando precursores metálicos coordenados em um processo não hidrofílico e então usar as partículas resultantes como sementes para posteriores nucleações. Ajustando-se a concentração do precursor pode-se produzir nanocristais monodispersos com 3-9 nm e, dependendo do tamanho do gérmen, estas partículas podem atingir ate 20 nm [57].

(f) Processo de coprecipitação: O processo de síntese de nanopartículas por coprecipitação homogênea pode resultar em nanopartículas com um largo espectro de tamanho de 5-180 nm. O processo é relativamente simples e consiste na mistura de sais inorgânicos em ambiente aquoso seguido de precipitação com hidróxido. O precipitado resultante é então digerido, filtrado e seco em estufa ou forno. O método de coprecipitação consiste de dois processos: a nucleação (formação de centros de cristalização) e o crescimento subseqüente das partículas. As taxas relativas desses dois processos determinam o tamanho e a polidispersão das partículas obtidas [58].

(g) Electrodeposição: A base deste processo é conhecida e aplicada há muito tempo em galvanoplastia. Trata-se de decompor uma solução mediante a passagem de uma corrente elétrica. Com um controle adequado do processo, o produto da decomposição obtido pode estar na forma de pó ou recobrimento nanoestruturado. Na medida em que se possa aplicar, esta técnica é pouco custosa e apropriada para produções em escala industrial [59].

(h) Spray pirólise: Esta técnica consiste na incidência de um spray – formado por uma solução precursora e um gás de arraste - contendo íons de interesse, sobre

substratos dispostos em uma chapa aquecida. No contato do spray com o substrato aquecido uma pirólise ocorre levando a formação de vários compostos, como óxidos e hidróxidos [60].

3.4.1 Síntese de nanopartículas de NiO, Fe₂O₃, Ni e Fe metálicos e as suas ligas

Através da revisão da literatura, observa-se a multiplicidade de métodos, características e de aplicações para a síntese de nanopartículas de NiO, Fe₂O₃, Ni, Fe e as suas ligas. Alguns estudos, no entanto, não se preocupam apenas com a síntese do material, mas também com seus aspectos morfológicos, cinéticos, termodinâmicos além de suas propriedades físicas, químicas e estruturais. A seguir será apresentada uma breve descrição de alguns estudos principalmente relacionados aos métodos de síntese a partir de nitratos.

Keely et al. [61], fizeram estudos de análises termogravimétrico (TGA) em ar, de nitrato de cobalto hexahidratado, nitrato cúprico hidratado, nitrato férrico nonahidratado e nitrato de níguel hexahidratado, na faixa de temperatura de 20 a 1040°C empregando uma taxa de aquecimento de 5-6 °C/min. Foi demonstrada a importância do tempo na decomposição dos nitratos hidratados. Os resultados do analises TGA indicaram a existência de um nitrato de níquel hidratado básico contendo 1,5 mols de água à temperatura de 210°C. Conforme calculado não foi observado nenhum composto intermediário nas decomposições dos nitratos de cobalto, cobre e ferro hidratados. Na FIG. 3.7 observa-se o gráfico do % de perda de peso em função da temperatura obtido nas análises de TGA. De acordo a este gráfico o nitrato de níquel hexahidratado precisa de uma temperatura de aproximadamente 400°C para atingir uma decomposição completa a óxido de níquel. No caso do nitrato férrico nonahidratado, a decomposição a αFe_2O_3 completa é atingida a aproximadamente 250°C. As amostras foram caracterizadas por difração de raios-X e a Tabela 3.1 apresenta os resultados das fases finais nos produtos. No caso do nitrato férrico nonahidratado não foi detectada a fumaça marrom avermelhada, característica do dióxido de nitrogênio, emitida durante a decomposição térmica. Eles concluíram que se o gás foi formado, este talvez tenha reagido com o excesso de vapor de água para produzir acido nítrico e óxido nítrico, de acordo à reação (1):



 $3 NO_2 + H_2O \rightarrow 2 HNO_3 + NO \dots (1)$

FIG.3.7. - Curvas TGA para os nitratos hidratados em ar [61].

Descrição da amostra	Produto final
Ni(NO ₃) ₂ .6H ₂ O, TGA em ar	NiO
desde 20°C a 1040°C a 20°C	
Co(NO ₃) ₂ .6H ₂ O, TGA em ar	Co ₃ O ₄
desde 20°C a 1010°C a 20°C	
Fe(NO ₃) ₂ .9H ₂ O, TGA em ar	$\alpha \operatorname{Fe_2O_3}$
desde 20°C a 1030°C a 20°C	
Cu(NO ₃) ₂ .3H ₂ O, TGA em ar	CuO
desde 20°C a 1040°C a 20°C	
Ni(NO ₃) ₂ .6H ₂ O, calcinado	NiO
19 horas a 996⁰C	

Tabela 3.1 – Resultados da difração de raios-X [61]

Elmasry et al. [62] estudaram a decomposição dos nitratos de níquel e ferro em função da temperatura. Eles utilizaram um analisador térmico simultâneo do tipo Netzsch STA 409 e foram aplicadas taxas de aquecimento na faixa de 1-20 K min⁻¹. Para verificar os resultados da análise térmica, os pós resultantes foram analisados por DRX, e eles identificaram as fases presentes e estabeleceram o grau de cristalinidade dos materiais iniciais e intermediários.

Para o caso da decomposição térmica do nitrato de níquel hexahidratado foi estabelecido o seguinte mecanismo de decomposição:

$$\operatorname{Ni}(\operatorname{NO}_{3})_{2}.5,4\operatorname{H}_{2}\operatorname{O} \xrightarrow{}_{-2,4\operatorname{H}_{2}\operatorname{O}} \operatorname{Ni}(\operatorname{NO}_{3})_{2}.3\operatorname{H}_{2}\operatorname{O} \xrightarrow{}_{-\operatorname{H}_{2}\operatorname{O}} \operatorname{Ni}(\operatorname{NO}_{3})_{2}.2\operatorname{H}_{2}\operatorname{O}$$
$$\xrightarrow{}_{-\frac{2}{3}\operatorname{N}_{2}\operatorname{O}_{5}} \frac{1/3[\operatorname{Ni}(\operatorname{NO}_{3})_{2}.2\operatorname{Ni}(\operatorname{OH})_{2}.4\operatorname{H}_{2}\operatorname{O}]}{\xrightarrow{}_{-\operatorname{H}_{2}\operatorname{O}} -\frac{1}{3}\operatorname{N}_{2}\operatorname{O}_{5}} \operatorname{Ni}(\operatorname{OH})_{2} \xrightarrow{}_{-\operatorname{H}_{2}\operatorname{O}} \operatorname{Ni}O$$

No caso da decomposição do nitrato de ferro nonahidradato estabeleceram as seguintes etapas:

$$\operatorname{Fe}(\operatorname{NO}_{3})_{3}.8,7\operatorname{H}_{2}\operatorname{O} \xrightarrow{}_{6,7\operatorname{H}_{2}\operatorname{O}} \operatorname{Fe}(\operatorname{NO}_{3})_{3}.2\operatorname{H}_{2}\operatorname{O} \xrightarrow{}_{-0,5\operatorname{H}_{2}\operatorname{O}-3(\operatorname{NO}_{3})} \operatorname{Fe}(\operatorname{OH})_{3} \xrightarrow{}_{-1.5\operatorname{H}_{2}\operatorname{O}} \operatorname{Fe}_{2}\operatorname{O}_{3}$$

As conclusões finais deste estudo foram:

- O produto final da decomposição térmica, para temperaturas acima de 623 K, do nitrato de níquel (II) hexahidratado é o NiO.
- O produto final da decomposição térmica, para temperaturas acima de 523K, do nitrato de ferro (III) nonahidratado é o Fe₂O₃.
- A composição inicial do nitrato de níquel hexahidratado foi o Ni(NO₃)₂.5,4H₂O e não o Ni(NO₃)₂.6H₂O.
- A composição inicial do nitrato de ferro (III) nonahidratado foi o Fe(NO₃)₃.8,7H₂O e não o Fe(NO₃)₃.9H₂O.
- A decomposição da mistura dos nitratos de níquel e ferro foi completa a 648 K.
- 6. Na curva DTA não foi detectada a presença dos picos da NiFe₂O₄.
- Segundo os resultados do DRX, os produtos da decomposição da mistura de nitratos a 773 K foram Fe₂O₃, NiFe₂O₄ e NiO.
- Para temperaturas acima de 1773 K foi observada a presença de uma única fase NiFe₂O₄.

Em outro estudo, Wieczorek-Ciurowa e Kozac [63] utilizaram análises termogravimétricas e medições gravimétricas isotérmicas para determinar a estabilidade térmica do nitrato de ferro (III) nonahidratado. Todos os testes foram efetuados considerando uma temperatura máxima de 773 K sob atmosfera de ar e com taxas de aquecimento de 1,2, 3,0 e 12° C min⁻¹. Os testes de gravimetría isotérmica foram baseados no aquecimento do nitrato inicial e/ou intermediários em temperaturas fixas de 348, 378, 473 e 673K durante diferentes períodos de tempo (de alguns dias até muitas semanas). Os resultados destes testes mostraram o α -Fe₂O₃ como único produto final da reação de decomposição do Fe(NO₃)₃.9H₂O na faixa de temperatura citada acima.

Baseados nos dados térmicos e analíticos dos seus estudos, os autores estabeleceram o seguinte mecanismo para a decomposição térmica para o nitrato de ferro (III) nonahidratado:

 $Fe(NO_3)_3.9H_2O \rightarrow liquefaçao \rightarrow evaporaçao + hidrolises(1^a etapa)$

 $- \{HNO_3 - H_2O(1:6)\}$ sistema Fe(OH)(NO₃)₂ : H₂O = 1:2 \rightarrow evaporação - H₂O

sistema Fe(OH)(NO₃)₂ : H₂O = 1 : 2 \rightarrow hidrolise (2^a etapa)

 $-HNO_3$ Fe(OH)₂NO₃ \rightarrow decomposição $-HNO_3$ FeOOH \rightarrow

dehidroxilação - $H_2O = \alpha - Fe_2O_3$

Llewellyn et al. [64] ressaltaram a influência da pressão sobre a decomposição térmica do nitrato de níquel hexahidratado para formar óxido de níquel. Para 5x10⁻² mbar foi obtido nitrato de níquel monohidratado, entanto que a 5 mbar eles conseguiram um sal básica. A 5x10⁻² mbar e 210 °C, a superfície especifica do NiO é 80 m²g⁻¹ e com o incremento da temperatura esta área diminui devido ao crescimento do grão. A 5 mbar e 240 °C, um óxido sub-estequiométrico é formado, entanto que a 450°C foi encontrado um composto estequiométrico. O óxido de níquel foi formado a 580°C sob a pressão de 100mbar.

Alymov et al. [65] estudaram a obtenção de pó ultrafino de níquel e ferro a partir da redução pelo hidrogênio de hidróxidos inicialmente obtidos por interações heterogêneas de sais sólidos (cloreto de níquel (II) e sulfato de ferro (II)). O método sugerido permite obter pós ultrafinos com uma distribuição de tamanho de partícula estreita (30-40 nm) e baixo conteúdo de impurezas. Os processos de redução e desidratação foram efetuados sob uma atmosfera de hidrogênio. Um processo de redução intenso ocorre na faixa de temperatura de 630-740K e 570-690K para os hidróxidos de Ni e Fe, respectivamente. Amostras baseadas na mistura de pós ultrafinos de Ni e Fe foram produzidos mediante dois métodos: HIP (*hot isostatic pressing*) e HTGE (*high-temperature gas extrusion*). O tamanho de grão das amostras produzidas pelo método HIP é muito maior que nas amostras produzidas pelo método HIP é muito maior que as partículas de Ni tinham uma geometria hexagonal e as partículas de Fe tinham forma agulhas.

Che et al. [66] sintetizaram partículas esféricas densas de Ni a partir do seu nitrato empregando o método spray pirolise, sob atmosfera de H_2 – N_2 . A baixa temperatura foram formadas partículas de NiO com superfícies rugosas e então estes óxidos foram reduzidos a Ni pelo H_2 acima de 300°C. A sinterização intrapartícula dos cristais de Ni conseguiu que as partículas de Ni aumentassem sua densificação com o aumento da temperatura até 1000°C. Mas, quando foi usada uma atmosfera de N_2 as partículas voltaram a sua geometría inicial, tornando impossível a sua densificação.

Wang et al. [67] sintetizaram nanopartículas de níquel a partir de $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ empregando o método "*low pressure spray pyrolysis*" (LPSP, spray pirólise a baixa pressão). Foram pesquisados os efeitos da pressão, fluxo de gás, concentração do precursor e tipo de agente redutor, sobre o tamanho, morfologia e cristalinidade das partículas de níquel. Neste trabalho foram usados como agentes redutores compostos co-solventes, tais como, acido fórmico e etanol, assim como H₂, na síntese das nanopartículas de níquel. A presença de picos de NiO junto aos picos de Ni nos difratogramas de raios-X, indicaram que as nanopartículas de Ni são facilmente oxidáveis devido a sua elevada área superficial.

Lenggoro et al. [68] também sintetizaram partículas de oxido de níquel (NiO) de tamanho nanométrico e submicrométrico empregando o sistema LPSP. Foram utilizados três tipos de precursores (Ni(NO₃)₂.6H₂O, NiCl₂, e Ni(HCO₂)₂.2H₂O) na faixa de temperatura de 400 a 900°C. Os resultados mostraram a grande influência do tipo de precursor e da temperatura sobre o controle do tamanho e morfologia das partículas finais. Assim, partículas de NiO de aproximadamente 20nm pode ser gerada sob condições apropriadas.

O controle da solubilidade do sal, a taxa de evaporação do solvente e a difusão no precipitado são muito importantes na obtenção das nanopartículas e também para evitar a aglomeração das partículas finais no processo LPSP. Parece que esta técnica constitui um dos métodos mais promissores para a síntese de nanopartículas em grande escala, pois permite ter controle sobre a morfologia e o tamanho das nanopartículas (FIG. 3.8).



FIG. 3.8. Diagrama esquemático do processo spray pirólise a baixa pressão (LPSP) [68].

Jun-Li et al. [69] conseguiram obter pó nanoestruturado de NiO por decomposição térmica a partir de nitrato de níquel hexahidratado, Ni(NO₃)₂.6H₂O, e $H_2C_2O_4.2H_2O$ em etanol. O tamanho médio da partícula foi de 8nm, obtida depois da calcinação a 400°C por 1 hr do precursor co-formado NiC₂O₄.2H₂O, observando-se uma leve aglomeração das partículas. Foi detectada a presença de uma única fase, NiO cúbico. Baseados nas características do pó de NiO estabeleceram que a

função do solvente, etanol, foi reduzir a aglomeração das partículas, que é um problema apresentado em outros métodos de síntese de NiO.

Dongliang Tao et al. [70] conseguiram obter nano partículas de NiO com uma distribuição de tamanho homogênea e dispersas. Foram obtidas nanopartículas de NiO de 30nm aproximadamente (FIG. 3.9). Neste método é usado como precursor uma mistura de acetato de níquel (Ni(OAc)₂.4H₂O) e PVP (poli(vinil) pilorridona) dissolvidos em água. A mistura é evaporada por aquecimento a 333K para eliminar a água. A mistura de sólido resultante é secada e calcinada em um forno tubular a 673K por 2 horas em ar. O produto final foi NiO e as partículas foram caracterizadas mediante Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET) e Difração por Raios-X (DRX).



FIG. 3.9.- Imagem MEV, das nanopartículas de oxido de níquel [70].

Zheng et al. [71] estudaram a síntese direta de óxido de níquel por sais fundidos usando uma quantidade apropriada de Ni(OH)₂ e NaCl. O Ni(OH)₂ foi facilmente fabricado por precipitação química empregando Ni(NO₃)₂ e NaOH na relação molar de 1:2 dissolvido em água até obter uma solução diluída de 0,1M. O NaOH foi adicionado gota a gota ao Ni(NO₃)₂ sob agitação magnética por 4 h. O precipitado precursor foi então filtrado, lavado com água destilada e secado até conseguir Ni(OH)₂. NaCl foi misturado com o Ni(OH)₂ (relação molar de 5:1) e a mistura foi aquecida até 1000°C sob atmosfera de hidrogênio por 10 h. As

nanoparticulas de NiO obtidas tinham uma morfologia uniforme de placas hexagonais. A análise por Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET) mostra a morfologia das partículas de NiO apresentando um tamanho de partícula de 50–80nm (FIG. 3.10).



FIG. 3.10- Micrografia do NiO obtido por síntese de sales fundidas a 1000 °C [71].

Mendoza et al. [72] fizeram a síntese de nanopartículas de α -Fe de aproximadamente 40nm a partir da hematita (α -Fe₂O₃). O precursor foi sintetizado mediante hidrólise de uma solução de Fe(ClO₄)₃ em presença de uréia com quantidades variadas de NaH₂PO₄. As partículas foram reduzidas a α -Fe metal empregando hidrogênio como gás redutor e estabeleceram as melhores condições de temperatura, fluxo de H₂ e tempo com o intuito de preservar a morfologia das partículas. Os autores estabeleceram uma temperatura mínima (400°C) e um fluxo mínimo de hidrogênio (20L/h) para reduzir as partículas de hematita a metal em um tempo razoável (4h), preservando a forma e o tamanho das partículas. A mudança principal do material esteve relacionada ao tamanho do cristalito das partículas metálicas, que aumentam com o avanço da redução.

Xiaomin et al. [73] sintetizaram nanopartículas de Fe em uma solução fortemente alcalina reduzindo sais de Fe com hidracina. A pressão no sistema confina a decomposição da hidracina e favorece a reação, resultando na formação de uma fase α -Fe pura. A alta concentração de álcalis foi favorável para a produção

do ferro. Concluíram que os solventes além de ter influência nas condições de reação, eles também influenciam na qualidade do produto, tal como no tamanho, na forma e as propriedades magnéticas. Quando comparada uma reação em solução aquosa com uma solução com solvente etanol, este última precisa de pouca quantidade de álcalis e menor temperatura. Na FIG. 3.11, pode-se observar que as partículas obtidas empregando com solvente o etanol apresentam um tamanho de partícula muito menor que as obtidas empregando o solvente aquoso.



FIG. 3.11. Imagens TEM de duas amostras preparadas em dois solventes diferentes: (a) amostra preparada em solvente aquoso e (b) amostra preparada em solvente etanol [73].

Duhamel et al. [74] estudaram a síntese de partículas ultrafinas de FeNi a partir do processo de evaporação e crio-condensação. A síntese de ligas nanoestructuradas mediante evaporação-condensação implica a co-evaporação de cada componente da liga. Como o Fe e o Ni têm pressões de vapor similares, os dois metais evaporam quase simultaneamente permitindo a formação das nanopartículas da liga. A tendência é que os pós são enriquecidos em Ni quando a composição das ligas máster é Fe_xNi_{1-x} com x < 0,295, e são enriquecidos em Fe com x > 0,295. A composição x = 0.295 é de interesse particular desde que este pode ser produzido em grandes quantidades sem desviar na sua composição. As técnicas de caracterização mostraram que os pós formados tinham partículas esféricas com um tamanho médio de 55 nm. Análise por EELS (*electron energy loss spectroscopia*) foi usada para confirmar a homogeneidade química dentro das partículas e para examinar a natureza da camada de óxido com respeito à composição da partícula. Como as partículas pequenas são pirofóricas no ar, eles estabilizaram os pós mediante uma leve oxidação.

Bose et al. [75] fizeram a caracterização macroestrutural da liga FeNi₃ nanocristalina empregando o método de Rietveld, o método de Warren–Averbach's e o método modificado de Williamson–Hall. Partículas de FeNi foram sintetizadas em uma matriz de sílica mediante o método sol-gel. Foram encontrados valores de tamanho de partícula de FeNi na faixa de 10–15 nm de natureza anisotrópica.

Liao et al. [76] apresentaram um método hidrotérmico fácil e de baixo custo para sintetizar nanopartículas estequiométricas da liga FeNi₃, reduzindo misturas de Ni(NO₃)₂.6H₂O e Fe(NO₃)₂.9H₂O com hidrazina em meio fortemente alcalino. Os padrões de difração de raios-X das amostras sintetizadas a 180°C e diferentes tempos de reação, revelaram que os produtos foram nanopartículas de FeNi₃ com estrutura cristalina cúbica bem definida, para tempo de reação de 2 h. Não foi possível detectar fase cristalina no produto obtido sob pressão ambiental em sistema aberto, nas mesmas condições operacionais de temperatura e tempo. As imagens de MET (microscopia de eletrônica de transmissão) mostraram que o tamanho das nanopartículas co-formadas aumenta com o aumento do tempo de reação. A caracterização magnética da liga co-formada apresenta uma curva de histerese simétrica típico dos materiais ferromagnéticos.

Kim et al. [77] estudaram o comportamento da redução com hidrogênio, da mistura Al₂O₃/NiO mediante análise por TG e higrometria. Para a preparação das misturas de pós utilizaram α -Al₂O₃ (0,2mm, 99,99%) e nitrato de Ni (Ni(NO₃)₂.6H₂O, 99,9%) como fonte de NiO. O conteúdo de Ni no compósito final foi fixado ser 5 vol%. Para obter um estudo mais preciso do mecanismo de formação do Ni nanoestruturado mediante redução pelo H₂, foram preparados amostras de NiO de 20 nm por moagem de partículas de NiO de 7 µm com 99,99% de pureza. Os testes de redução foram efetuados incrementando a temperatura até 500°C, com uma taxa de aquecimento de 10°C/min em atmosfera de H₂ com fluxo de 0,5L/min. A morfologia dos pós foi observada por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET). Na FIG. 3.12, pode-se observar a morfologia dos pós, antes e depois da redução com H₂. Como a fase Al₂O₃ é termodinamicamente estável na faixa de temperatura onde ocorre a redução do NiO, eles assumiram que a formação das partículas de Ni estão relacionados ao mecanismo NiO-Ni e não a alguma interação do Al₂O₃ com o NiO.

Revisão da literatura



FIG. 3.12. – Mudança morfológica das amostras (a) antes e (b) após a redução com H₂ [77].

Para analisar a influência do tamanho de partícula, foram efetuados testes de redução empregando dois tamanhos de partículas, 20nm e 7µm. Os resultados revelaram que o processo de redução da mistura de Al₂O₃/NiO depende fortemente do tamanho de partícula

Chen et al. [78] também estudaram o nanocompósito de Al₂O₃/Ni contendo 5 vol% de Ni preparado por sinterização a pressão a 1400°C por 2 horas. A maioria das inclusões de Ni, ao redor de 70% no nanocompósito sinterizado estava localizada nos sítios intergranulares, nas juntas triplas e nos limites de grãos Al₂O₃/Al₂O₃. A média do tamanho das inclusões de Ni nas juntas triplas, limites de grão e sítios intergranulares foram de 145, 131 e 73 nm, respectivamente. Na FIG. 3.13, pode-se observar uma micrografia do nano compósito (a) antes e (b) depois de sinterizar. A presença das inclusões de níquel possivelmente impede o crescimento dos grãos da matriz.



FIG.3.13 - Imagens TEM do nanocompósito Al₂O₃/Ni (a) antes e (b) depois da sinterização [78].

Motta,M. [79], na sua tese de doutorado fez o estudo da síntese e a caracterização microestrutural dos nano-compósitos Cu-Al₂O₃ e Ni-Al₂O₃. O método foi dividido em dois processos, ambos combinando as características de uma rota química para a preparação de uma mistura em pó de CuO ou NiO e Al₂O₃, com as vantagens do processamento in-situ de materiais, através da redução preferencial com H₂ do CuO ou NiO. No processo 1, o Al₂O₃ foi formado in-situ através da adição de uma solução de Al(NO₃)₃ ao pó de CuO ou NiO. No processo 2, tanto o CuO ou NiO como o Al₂O₃ são formados in-situ a partir de uma solução contendo os nitratos de Cu ou Ni e Al. Os estudos termodinâmicos e cinéticos apresentados mostraram que as reduções do CuO para Cu e do NiO para Ni são viáveis, mesmo em baixas temperaturas (200-400°C). Na FIG. 3.14 pode-se observar o nano-compósito Ni-Al₂O₃ (0,5% em peso)



FIG. 3.14 – Imagens obtidas no MET do Ni-Al₂O₃(0,5 %Peso). (a) imagem em campo claro mostrando cristais de Ni difratando; (b) imagem em campo escuro centrado, destacando um monocristal de Ni de mais ou menos 100 nm [79].

Effenberger et al. [80] empregaram uma metodologia que consiste na preparação de nanopartículas magnéticas monodispersas pelo método da decomposição térmica em presença de estabilizantes. Foram empregados o

precursor metálico acetilacetonato de ferro III (Fe(acac)₃), ácido oléico, oleilamina e difenil éter como solvente. A preparação se deu em uma única etapa onde os reagentes foram submetidos a refluxo sob agitação por 2 horas. A FIG. 3.15 apresenta uma imagem de MET de alta resolução (HRTEM), que permitiu através de Transformada de Fourier (Gatan software) calcular um valor de d= 2,6 Å que corresponde à distância interplanar (311) da magnetita.



FIG. 3.15.- HRTEM (Microscopia Eletrônica de Transmissão de Alta Resolução) das nanopartículas magnéticas [80]

Macedo, D. [81] estudou a síntese de uma liga de cobalto e níquel nanoestruturada. Esta rota teve como ponto de partida a obtenção de óxidos dos metais a partir da dissociação de seus respectivos nitratos e, subseqüente redução dos óxidos por hidrogênio. Os óxidos foram obtidos separadamente e também associados (co-formados) a partir da dissociação da mistura de seus nitratos a 400° C por três horas. Difração de raios-X foi utilizada para confirmar a formação de Co₃O₄ e NiO. Análises em MET (Microscópio Eletrônico de Transmissão) mostraram que, tanto o Co quanto o Ni, apresentavam partículas de dimensões nanométricas, com cerca de 20nm no caso do NiO (FIG. 3.16) e na faixa de 20-50 nm no caso do Co₃O₄. As partículas de óxidos co-formados observadas apresentaram dimensões na faixa de 10 a 50nm. Redução por H₂ foi utilizada para obtenção dos metais Ni e Co e da liga. As variáveis de processo analisadas foram temperatura (faixa de 200-500°C) e pressão parcial de H₂ (0,4- 1,0atm). A redução do NiO mostrou um

comportamento autocatalítico com energia de ativação igual 28,7kJ/mol, enquanto as reduções de Co_3O_4 e NiO+Co₃O₄ co-formados sugeriram modelo topoquímico, com energia de ativação igual 33,7kJ/mol e 29,7kJ/mol, respectivamente. Para a redução dos óxidos NiO+Co₃O₄ co-formados (obtenção da liga), a reação mostrou ser de 1^a ordem.



FIG 3.16 - Imagens em MET em campo claro (a), campo escuro centrado (b) de nanopartículas de NiO 20nm [81]

3.4.2 Propriedades magnéticas do Ni , Fe e suas ligas

A preparação de nanopartículas magnéticas tem despertado interesse devido às possíveis aplicações nas áreas biomédica e tecnológica. A seguir será apresentada uma breve revisão dos trabalhos que envolvem estudos de caracterização magnética do Ni, Fe metálicos e as suas ligas.

Yoon et al. [82] estudaram as propriedades magnéticas de nanopartículas de níquel sintetizadas através do processo de troca iônica em filme polimérico, usando uma membrana sulfonada. Os autores realizaram a troca do cátion H⁺ pelo Ni²⁺ com subseqüente redução do metal por NaBH₄. As partículas formadas apresentaram

Revisão da literatura

formato esférico, não aglomerado e são formadas homogeneamente dispersas no polímero. A distribuição de tamanho apresentou-se bastante estreita variando entre 1,5-3nm. As partículas apresentaram características superparamagnéticas.

Jartich et al. [83] sintetizaram ligas Fe-Ni mediante síntese mecânica pela moagem em alta e baixa energia. Foram estudadas as propriedades estruturais e magnéticas empregando difração de raios-X, Espectroscopia Mossbauer e medições de magnetização. Concluíram que o tratamento mecânico teve influência nas propriedades magnéticas das ligas Fe-Ni. A redução do tamanho de grão teve como resultado o aumento na magnetização de saturação.

Moustafa et al. [84] sintetizaram "*permalloy*", liga Fe-Ni de composição 20%Fe e 80%Ni, de tamanho nanométrico, utilizando um método de redução química por eletrólise, em um banho de tartarato alcalino usando hipofosfito como agente redutor. O pó resultante foi compactado a frio a 600MPa e sinterizado a 1050°C. O pó inicialmente tinha uma estrutura amorfa, a 550°C apareceu o FeNi₃ e à temperatura de 1050°C é formada uma solução sólida de FeNi cúbico. Medidas da permeabilidade magnética indicaram que a maior faixa de permeabilidade magnética no material sinterizado é alcançada aplicando um campo ótimo na faixa de 40 a 100 Oe (Oersted).

Li et al. [85] utilizando o método de reação plasma em hidrogênio (hydrogen plasma reaction) conseguiram sintetizar seis tipos de ligas Fe-Ni, com tamanhos de partículas ultrafinas (UFP, Ultra Fine Particles). As amostras UFP, foram caracterizadas por DRX, MET e propriedades magnéticas. As ligas UFP de Fe-Ni, esféricas, tiveram um tamanho médio de partícula de 35nm. A magnetização das ligas UFP obtidas por este método de síntese tiveram quase a mesma dependência com a temperatura, quando comparadas aos valores para as ligas convencionais. A magnetização de saturação das UFP foi muito menor que para as ligas convencionais.

Qin et al. [86] estudaram as propriedades magnéticas da liga γNi-46Fe sintetizado por um processo mecano-químico. O tamanho médio do grão obtido ficou na faixa de 20-200nm. As medições magnéticas indicaram um comportamento

ferromagnético, e não foi observado o fenômeno superparamagnético para a faixa de temperatura estudada (8,5-300K).

Através da revisão da literatura observa-se a multiplicidade de métodos de síntese, características dos produtos obtidos e o crescente interesse nas aplicações das nanopartículas magnéticas.