



**INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES**  
**Autarquia Associada à Universidade de São Paulo**

**Síntese de nanopartículas de Ni/Ni<sub>3</sub>C via decomposição térmica na presença dos pares ligantes oleilamina/ácido oleico e oleilamina/óleo de palmiste: um estudo comparativo através de técnicas de caracterização convencionais e análise local por espectroscopia de correlação angular  $\gamma$ - $\gamma$  perturbada.**

**CRYSTIAN WILLIAN CAMPOS DA SILVA**

**Dissertação apresentada como parte dos requisitos para obtenção do Grau de Mestre em Ciências na Área de Tecnologia Nuclear - Materiais**

**Orientadora:  
Profa. Dra. Larissa Otubo**

**São Paulo  
2023**

**INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES**  
**Autarquia Associada à Universidade de São Paulo**

**Síntese de nanopartículas de Ni/Ni<sub>3</sub>C via decomposição térmica na presença dos pares ligantes oleilamina/ácido oleico e oleilamina/óleo de palmiste: um estudo comparativo através de técnicas de caracterização convencionais e análise local por espectroscopia de correlação angular  $\gamma$ - $\gamma$  perturbada.**

**Versão Corrigida**

**Versão Original disponível no IPEN**

**CRYSTIAN WILLIAN CAMPOS DA SILVA**

**Dissertação apresentada como parte dos requisitos para obtenção do Grau de Mestre em Ciências na Área de Tecnologia Nuclear - Materiais**

**Orientadora:  
Profa. Dra. Larissa Otubo**

**São Paulo  
2023**

Fonte de Financiamento: Capes

Autorizo a reprodução e divulgação total ou parcial deste trabalho, para fins de estudo e pesquisa, desde que citada a fonte.

Como citar:

WILLIAN CAMPOS DA SILVA, C. ***Síntese de nanopartículas de Ni/Ni<sub>3</sub>C via decomposição térmica na presença dos pares ligantes oleilamina/ácido oleico e oleilamina/óleo de palmiste***: um estudo comparativo através de técnicas de caracterização convencionais e análise local por espectroscopia de correlação angular  $\gamma$ - $\gamma$  perturbada. 2023. 118 f. Dissertação (Mestrado em Tecnologia Nuclear), Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, IPEN-CNEN, São Paulo. Disponível em: <<http://repositorio.ipen.br/>> (data de consulta no formato: dd/mm/aaaa)

Ficha catalográfica elaborada pelo Sistema de geração automática da Biblioteca IPEN, com os dados fornecidos pelo(a) autor(a).

Willian Campos da Silva, Crystian  
Síntese de nanopartículas de Ni/Ni<sub>3</sub>C via decomposição térmica na presença dos pares ligantes oleilamina/ácido oleico e oleilamina/óleo de palmiste: um estudo comparativo através de técnicas de caracterização convencionais e análise local por espectroscopia de correlação angular  $\gamma$ - $\gamma$  perturbada / Crystian Willian Campos da Silva; orientadora Larissa Otubo. -- São Paulo, 2023.  
118 f.

Dissertação (Mestrado) - Programa de Pós-Graduação em Tecnologia Nuclear (Materiais) -- Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, São Paulo, 2023.

1. Nanopartículas. 2. Ligantes. 3. Estrutura. 4. Morfologia. 5. Correlação angular de raios gama. I. Otubo, Larissa, orient. II. Título.

## FOLHA DE APROVAÇÃO

Autor: Crystian Willian Campos da Silva

Título:

Síntese de nanopartículas de Ni/Ni<sub>3</sub>C via decomposição térmica na presença dos pares ligantes oleilamina/ácido oleico e oleilamina/óleo de palmiste: um estudo comparativo através de técnicas de caracterização convencionais e análise local por espectroscopia de correlação angular  $\gamma$ - $\gamma$  perturbada.

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-graduação em Tecnologia Nuclear da Universidade de São Paulo para obtenção do título de Mestre em Ciências.

Data: 26/04/2023.

### Banca Examinadora

Prof. Dra.: Larissa Otubo

Instituição: IPEN-USP Julgamento: \_\_\_\_\_

Prof. Dr.: Gabriel Adolfo Cabrera Pasca

Instituição: UFPA Julgamento: \_\_\_\_\_

Prof. Dr.: Odair Pastor Ferreira

Instituição: UNESLO Julgamento: \_\_\_\_\_

## **Agradecimentos.**

Meus sinceros agradecimentos a todos que de alguma forma contribuíram para elaboração deste trabalho. Gostaria de destacar o agradecimento:

À minha família, por toda compreensão, carinho e dedicação de uma vida.

À minha querida Katiusse Soares, pela cumplicidade, paciência, cuidados, sorrisos, auxílios durante a elaboração deste trabalho e dedicação dos últimos anos.

À Dra. Cleidilane Sena pela colaboração, pela obtenção do óleo de palmiste em colaboração com o Laboratório de Extrações (LabEx/UFPA).

À Dra. Dolores R.R. Lazzar pelo apoio, incentivo e disponibilidade dos laboratórios e equipamentos do laboratório de Insumos do CECTM.

Ao Dr. Artur Carbonari, por toda colaboração, apoio e disponibilidade dos laboratórios do grupo de Interações Hiperfinas do CERPQ para síntese das nanopartículas e caracterizações por espectroscopia CAP, fundamentais para este trabalho.

Ao LabEx/ UFPA.

Ao laboratório de análise térmica do CETER/IPEN pelas medidas de TGA/DSC e aos Drs. Pablo Vasquez, Maria José A. de Oliveira e Maria da Conceição C. Pereira pela disponibilidade.

Ao Centro do Reator de Pesquisas (CERPq) pelas medidas de difração de raios x.

Ao laboratório de Materiais Magnéticos do IFUSP pelas medidas de magnetização.

Ao Laboratório de Microscopia e Microanálise (LMM) do CECTM pelas análises de microscopia eletrônica de transmissão e disponibilidade do laboratório para preparação de amostras.

Ao grupo de materiais Micro e Nanoestruturados da Amazônia, da UFPA/Abaetetuba.

Ao Bruno Correa pelo apoio no laboratório, pelas colaborações, medidas e mais.

Aos amigos do LMM, Dra. Barbara Perez, Dr. Wellington, Dr. Glausson Ferreira, Dra. Flávia Rodrigues, pelos auxílios, disponibilidade, aprendizado, momentos de descontração, sorrisos e cafés.

Ao ilustríssimo Nildemar (“Cebola”) pela atenção nas medidas de transmissão, pelos empréstimos de livros e equipamentos durante o desenvolvimento do trabalho. Pelas conversas sobre os mais variados assuntos (filosofia, política, pesca, piadas, programação,...), e especialmente por apoiar minha opinião nas conversas com a Bárbara, após o almoço.

Ao IPEN, pela infraestrutura para realização deste trabalho.

À CAPES pelo suporte financeiro.

# Resumo

**WILLIAN CAMPOS DA SILVA, C. Síntese de nanopartículas de Ni/Ni<sub>3</sub>C via decomposição térmica na presença dos pares ligantes oleilamina/ácido oleico e oleilamina/óleo de palmiste: um estudo comparativo através de técnicas de caracterização convencionais e análise local por espectroscopia de correlação angular  $\gamma$ - $\gamma$  perturbada.** 2023. 118 f. Dissertação (Mestrado em Tecnologia Nuclear) - Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares - IPEN-CNEN/SP, São Paulo.

Nesta dissertação foi realizado um estudo sistemático e comparativo da influência dos pares ligantes oleilamina/ácido oleico e oleilamina/óleo de palmiste nas propriedades estruturais e morfológicas de nanopartículas de Ni/Ni<sub>3</sub>C sintetizadas via decomposição térmica. A investigação foi fundamentada em técnicas convencionais à caracterização de materiais e através da inspeção local por espectroscopia de correlação angular  $\gamma$ - $\gamma$  perturbada (CAP) utilizando a sonda <sup>111</sup>In(<sup>111</sup>Cd). Para abordagem experimental foram produzidas amostras radioativas (dopadas com radioisótopo <sup>111</sup>In(<sup>111</sup>Cd)) e não-radioativas (sem radioisótopos). As amostras não-radioativas foram produzidas através da decomposição de acetilacetato de Ni (II), em atmosfera inerte de nitrogênio, na presença dos pares ligantes como solventes, sendo adotada a temperatura de nucleação de 170 °C e temperatura de crescimento de 240 °C, respectivamente. Além disso, foram sintetizadas nanopartículas utilizando o par ligante oleilamina/ácido oleico a 290 °C, no intuito de averiguar a influência da temperatura de crescimento nas propriedades estruturais desses sistemas. A síntese das amostras radioativas seguiu as mesmas condições descritas para as amostras não-radioativas, apresentando como diferencial a inserção do núcleo sonda durante as etapas de nucleação e crescimento, através do mecanismo de difusão. Como parâmetro comparativo às nanopartículas sintetizadas, o núcleo sonda também foi difundido em fio de Ni cfc-de alta pureza a 620 °C, com intuito de investigar as interações hiperfinas ocorridas para o núcleo sonda neste ambiente cristalino. Assim, as amostras não-radioativas foram caracterizadas por DRX, TEM, magnetização, TGA/DSC e FTIR, enquanto as amostras radioativas foram caracterizadas por CAP em uma ampla faixa de temperatura -243 a 420 °C (30 a 693 K). Os resultados obtidos para as amostra não-radioativas mostraram a influência da temperatura de crescimento nas propriedades estruturais das amostras, propiciando a formação de nanopartículas de Ni/Ni<sub>3</sub>C a 240 °C e Ni<sub>3</sub>C a 290 °C. No âmbito da influência dos ligantes nas propriedades das nanopartículas, os resultados mostraram que nanopartículas obtidas utilizando óleo de palmiste apresentam

maior tamanho, maior fração de  $\text{Ni}_3\text{C}$  e menor magnetização de saturação, quando comparadas à nanopartículas sintetizadas com ácido oleico. Os parâmetros referentes às interações hiperfinas nas nanopartículas, não indicaram a presença das fases Ni-hcp e Ni-cfc nos espectros de rotação de spin, sugerindo a formação de nanopartículas do tipo “caroço-casca” para amostras contendo as fases Ni/ $\text{Ni}_3\text{C}$ . As análises térmicas (TGA/DSC) e medidas de CAP em atmosfera inerte, a altas temperaturas, indicaram o mecanismo de transição de fase das regiões de  $\text{Ni}_3\text{C}$  para Ni-cfc acima de  $330\text{ }^\circ\text{C}$  ( $\sim 600\text{ K}$ ), culminado na formação de nanopartículas do tipo Ni-cfc com invólucro grafítico. Os resultados de CAP mostraram ainda informações referentes às regiões de interfaces entre Ni e grafite, evidenciando a existência de regiões de magnetismo fraco e elevada frequência quadrupolar, após o tratamento térmico à  $420\text{ }^\circ\text{C}$  ( $693\text{ K}$ ). Estes aspectos indicam aplicabilidade do óleo de palmiste na síntese de nanopartículas, e mostram o poder de resolução da espectroscopia CAP na aquisição de informações indetectáveis por técnicas convencionais aplicadas na caracterização de materiais, de modo que as caracterizações obtidas no trabalho, foram complementares e fundamentais para a descrição do sistema de interesse.

**Palavras-chave:** Síntese, nanopartículas, Ni/ $\text{Ni}_3\text{C}$  , CAP.



# Abstract

**WILLIAN CAMPOS DA SILVA, C. Synthesis of Ni/Ni<sub>3</sub>C nanoparticles by thermal decomposition in the presence of ligand pairs oleylamine/oleic acid and oleylamine/palm kernel oil: a comparative study using conventional characterization techniques and local analysis by perturbed  $\gamma$ - $\gamma$  angular correlation spectroscopy.** 2023. 118 f. Dissertação (Mestrado em Tecnologia Nuclear) - Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares - IPEN-CNEN/SP, São Paulo.

In this dissertation, a systematic and comparative study of the influence of oleylamine/oleic acid and oleylamine/palm kernel oil ligand pairs on the structural and morphological properties of Ni/Ni<sub>3</sub>C nanoparticles synthesized by thermal decomposition was carried out. The investigation was based on conventional techniques for the characterization of materials and through local inspection by spectroscopy of perturbed  $\gamma$ - $\gamma$  angular correlation (PAC) using the <sup>111</sup>In(<sup>111</sup>Cd) probe. For the experimental approach, radioactive samples (doped with radioisotope <sup>111</sup>In(<sup>111</sup>Cd)) and non-radioactive (without radioisotopes) were produced. The non-radioactive samples were produced through the decomposition of Ni (II) acetylacetonate, in an inert nitrogen atmosphere, in the presence of ligand pairs as solvents, adopting a nucleation temperature of 170 °C and a growth temperature of 240 °C, respectively. Furthermore, nanoparticles were synthesized using the ligand pair oleylamine/oleic acid at 290 °C, in order to investigate the influence of growth temperature on the structural properties of these systems. The synthesis of the radioactive samples followed the same conditions described for the non-radioactive samples, presenting as a differential the insertion of the probe during the nucleation and growth stages, through the diffusion mechanism. As a comparative parameter to the synthesized nanoparticles, the probe was also diffused in high purity Ni-fcc wire at 620 °C, with the aim of investigating the hyperfine interactions that occurred for the probe in this crystalline environment. Thus, non-radioactive samples were characterized by XRD, TEM, magnetization, TGA/DSC and FTIR, while radioactive samples were characterized by PAC over a wide temperature range -243 to 420 °C (30 to 693 K). The results obtained for the non-radioactive samples showed the influence of the growth temperature on the structural properties of the samples, favoring the formation of Ni/Ni<sub>3</sub>C nanoparticles at 240 °C and Ni<sub>3</sub>C at 290 °C. In terms of the influence of ligands on the properties of nanoparticles, the results showed that nanoparticles obtained using palm kernel

oil are larger in size, with a higher Ni<sub>3</sub>C fraction and lower saturation magnetization, when compared to nanoparticles synthesized with oleic acid. The parameters referring to the hyperfine interactions in the nanoparticles did not indicate the presence of the Ni-hcp and Ni-fcc phases in the spin rotation spectra, suggesting the formation of nanoparticles of the “core-shell” type for samples containing the Ni/Ni<sub>3</sub>C phases. Thermal analyzes (TGA/DSC) and PAC measurements in an inert atmosphere, at high temperatures, indicated the phase transition mechanism from Ni<sub>3</sub>C to Ni-fcc regions above 330 °C (~600 K), culminating in the formation of Ni-fcc type nanoparticles with graphitic envelope. The PAC results also showed information regarding the regions of interfaces between Ni and graphite, evidencing the existence of regions of weak magnetism and high quadrupole frequency, after heat treatment at 420 °C (693 K). These aspects indicate the applicability of palm kernel oil in the synthesis of nanoparticles and show the resolution power of PAC spectroscopy in the acquisition of information undetectable by conventional techniques applied in the characterization of materials, so that the characterizations obtained in the work were complementary and fundamental for the description of the system of interest.

**Keywords:** Synthesis, nanoparticles, Ni/Ni<sub>3</sub>C, PAC.

## Lista de figuras

Figura 1-Esquema representativo das estruturas cristalinas de níquel e carbeto de níquel. Ni-cfc (ICSD: 162279), Ni-ccc(183264), Ni-hcp ( ICSD: 76668) e Ni <sub>3</sub> C ( ICSD:192546) .....	22
Figura 2-Formação de nanopartículas: (a) diagrama de LaMer e (b) estruturação de nanopartículas.....	24
Figura 3- Esquema representativo das etapas de obtenção do óleo de palmiste. ....	27
Figura 4-Processos de extração do óleo de palmiste. (a) Soxhlet, (b) aparato experimental para extração por fluído supercrítico (EFS): 1. tanque de CO <sub>2</sub> ; 2. banho de resfriamento; 3. Bomba; 4. Compressor; 5. Forno; 6. Célula extratora; 7. Monitor; 8. Frasco coletor; 9. Medidor de vazão; 10. Saída de CO <sub>2</sub> ; V1 - V6 Válvulas de controle de fluxo. ....	28
Figura 5-Representação da estrutura química dos ácidos graxos constituintes do óleo de palmiste.....	29
Figura 6- Esquema representativo de um núcleo-sonda em diferentes condições de simetria. (a) ambiente ausente de defeitos (simétrico), (b) defeito na rede cristalina aprisionado ao núcleo de prova, (c) ambiente assimétrico. ....	34
Figura 7: Desdobramentos nos níveis com spin 5/2 para o caso de interação magnética .....	36
Figura 8-Esquema representativo da detecção de raios gama para um decaimento em cascata. (a) esquema de decaimento em cascata, (b) detecção $\gamma_1$ e $\gamma_2$ por cap. ....	40
Figura 9-Esquema representativo da precessão de spin produzida por uma interação hiperfina, no contexto da espectroscopia de correlação angular $\gamma - \gamma$ perturbada. ....	42
Figura 10-Esquema de decaimento em cascata do núcleo <sup>111</sup> In( <sup>111</sup> Cd).....	43
Figura 11- Esquema representativo de um espectrômetro de correlação angular (configuração “lento-rápido” )......	44
Figura 12-Exemplo de um espectro de coincidências .....	45
Figura 13- Tratamento dos dados experimentais. (a) obtenção do espectro de perturbação (TDPAC), (b) ajuste dos espectros para obtenção dos parâmetros das interações hiperfinas (PACFIT), (c) obtenção das FFTs para dos sítios calculados (DEPACK).....	47
Figura 14-Esquema representativo DRX: (a) interação dos raios X com planos cristalinos, (b) interferência construtiva, (c) interferência destrutiva.....	48
Figura 15-Representação dos sinais gerados através da interação entre feixe de elétrons e amostra. ....	50
Figura 16- Microanálise por EDS utilizando MEV. (a) Micrografia, (b) Espectro de análise elementar por microrregião .....	52
Figura 17- Microscópio eletrônico de Transmissão. (a) esquema de funcionamento, (b) Microscopio de transmissão Jeol-2100 .....	52
Figura 18-Microscopia eletrônica de Transmissão. (a) interação entre elétron e amostra, (b) representação dos diferentes sinais selecionados através de variações na abertura da objetiva. ....	53
Figura 19-Identificação estrutural TEM. (a) obtenção de padrões de difração eletrônica (real e virtual), (b) indexação dos padrões de difração eletrônica usando software.....	54
Figura 20-Curvas de magnetização. (a) diamagnético, (b) paramagnético, (c) ferromagnético. ....	57
Figura 21- representação de um magnetômetro VSM. ....	58
Figura 22-Representação das etapas de obtenção de um espectro FTIR.....	59
Figura 23- modos de aquisição FTIR. (a) Transmissão, (b) ATR.....	60

Figura 24-Ilustração de um equipamento de análise termogravimétrica (TGA).....	61
Figura 25-Calorimetria Diferencial Exploratória (DSC). (a) equipamento DSC com fluxo de calor, (b) equipamento DSC com fluxo de calor com compensação de potência, (c) exemplo de curva de DSC.....	62
Figura 26-Síntese das nanopartículas.(a) Materiais, (b) etapas de síntese, (c) Lavagem, (d) nanopartículas sintetizadas.....	64
Figura 27- Síntese de amostras radioativas: (a) Nanopartículas , (b) Difusão de $^{111}\text{In}$ em Ni.....	65
Figura 28-Characterização por DRX. (a) difratômetro utilizado, (b) porta amostra do difratômetro, (c) ajuste utilizando GSAS EXPGUI.....	66
Figura 29-Characterização por TEM. (a) Microscópio eletrônico de transmissão Jeol-JEM 2100. (b) obtenção dos padrões de FFT utilizando o software Digital Micrograph, (c) indexação utilizando o software CrysTbox.....	67
Figura 30-magnetômetro VSM utilizado para as medidas de magnetização das amostras.....	68
Figura 31-FTIR. (a) equipamento de FTIR utilizado, (b) pastilhas das nanopartículas dispersas em KBr.....	69
Figura 32-equipamento utilizado para medidas de análise térmica.....	69
Figura 33-Espectrômetro CAP utilizado para as medidas.....	71
Figura 34- Esquema organizacional das caracterizações para as amostras. (a) amostras não-radioativas e (b) amostras radioativas.....	71
Figura 35- Resultados de DRX. (a) Amostra $A_1$ , (b) Ampliação do difratograma amostra $A_1$ , (c) deconvolução de fases para amostra $A_1$ , (d) Amostra $A_2$ , (e) Ampliação do difratograma da amostra $A_2$ , (f) deconvolução de fases para amostra $A_2$ , (g) amostra $A_3$ , (h) amostra $\text{Ni}_F$ .....	73
Figura 36- resultados de magnetização: Magnetização para $\text{Ni}_F$ , $A_1$ , $A_2$ e $A_3$ . (a) Curvas de magnetização obtidas para as amostras. (b) Ampliação da região central da imagem para dimensionamento da coercitividade magnética das amostras.....	74
Figura 37- Distribuição de tamanho obtida para as amostras por TEM: (a) amostra $A_1$ , (b) amostra $A_2$ , (c) amostra $A_3$ .....	75
Figura 38- Micrografias obtidas em diferentes aumentos, indicando nanopartículas recobertas. (a) Amostra $A_1$ , (b) amostra $A_2$ , (c) amostra $A_3$ .....	77
Figura 39: Resultados de análise elementar (EDS) e tratamento das imagens de alta resolução, obtidos para amostra $A_1$ .....	78
Figura 40- Resultados de análise elementar (EDS) e tratamento das imagens de alta resolução, obtidos para amostra $A_2$ .....	79
Figura 41- Resultados de análise elementar (EDS) e tratamento das imagens de alta resolução, obtidos para amostra $A_3$ .....	79
Figura 42- Espectros de FTIR para o óleo de palmiste e nanopartículas ( $A_1, A_2, A_3$ ).....	80
Figura 43- Resultados de análise termica para $A_1$ e $A_2$ . (a) Curvas TGA, (b) Curvas de DSC.....	81
Figura 44- Resultados de DRX após análise térmica para amostra $A_1$ e $A_2$ .....	82
Figura 45- Resultados de TEM para amostra $A_1$ após análise térmica. (a) distribuição de tamanho.(b) evidência de recobrimento grafítico, (c) análise elementar por EDS, (d) FFT referente a micrografia de alta resolução.....	84
Figura 46- Resultados de TEM para amostra $A_2$ após análise térmica. (a) distribuição de tamanho.(b) evidência de recobrimento grafítico, (c) análise elementar por EDS, (d) FFT referente a micrografia de alta resolução.....	85

Figura 47- Espectros de R(t) e suas FFTs associadas. (a) espectro obtido para Ni <sub>FCAP</sub> a 50 K com suas FFTs, e a representação esquemática do núcleo sonda em um sítio substitucional de Ni-cfc. (b) Espectro referente a amostra A <sub>1CAP</sub> mensurado a 40 K, suas FFTs e uma representação da provável posição dos núcleos sonda na amostra. (c) Espectro referente a amostra A <sub>2CAP</sub> mensurado a 30 K suas FFTs. (d) Espectro referente a amostra A <sub>3CAP</sub> mensurado a 100 K e suas FFTs, este espectro é representativo da fase Ni <sub>3</sub> C conforme mostrado no esquema ilustrativo. ....	86
Figura 48- Esquema do provável mecanismo de formação das nanopartículas. (a) formação das nanopartículas (b) representação esquemática da localização dos núcleos sonda nas nanopartículas. ....	89
Figura 49- Espectros de perturbação para A <sub>1CAP</sub> e A <sub>2CAP</sub> na faixa de 300 K a 693 K. (a) A <sub>1CAP</sub> , (b) A <sub>2CAP</sub> . ....	90
Figura 50- Parâmetros hiperfinos calculados A <sub>1CAP</sub> e A <sub>2CAP</sub> na faixa de 300 K a 693 K. Os parâmetros apresentados são: parâmetro de assimetria ( $\eta$ ), fração dos sítios (%), frequência quadrupolar ( $\nu_Q$ ), campo hiperfino magnético ( $B_{hf}$ ). (a) parâmetros referentes a amostras A <sub>1CAP</sub> . (b) referentes a amostras A <sub>2CAP</sub> . ....	91
Figura 51-espectros de R(t) e suas FFTs associadas na temperatura de 300 K. (a) espectro obtido para Ni <sub>FCAP</sub> a 300 K com suas FFTs e a representação esquemática do núcleo sonda em um sítio substitucional de Ni-cfc. (b) Espectro referente a amostra A <sub>1CAP</sub> mensurado a 300 K após recozimento, com suas FFTs e uma representação da provável posição dos núcleos sonda na amostra. (c) Espectro referente a amostra A <sub>2CAP</sub> a mensurado a 300 K após recozimento com suas FFTs, uma representação da provável posição dos núcleos sonda na amostra. ....	92

## Lista de siglas abreviaturas

ADC	Conversor analógico digital (do inglês, <i>Analog-to-Digital-Converter</i> ).
AO	Ácido oleico
Atm	Atmosfera.
ATR	Reflexão total atenuada (do inglês, <i>Attenuated Total Reflection</i> ).
BaF <sub>2</sub>	Fluoreto de bário.
CAP	Espectroscopia de correlação angular perturbada (do inglês, <i>perturbed angular correlation spectroscopy</i> ).
CCC	Cúbica de corpo centrado.
CCD	Dispositivo de carga acoplada (do inglês, <i>Charge-Coupled Device</i> ).
CFC	Cúbica de face centrada.
CFD	Discriminador por fração constante (do inglês, <i>Constant Fraction Discriminator</i> ).
CO <sub>2</sub>	Dióxido de carbono .
DRX	Difração de raios X (do inglês, <i>X-ray diffraction</i> ).
DSC	Calorimetria exploratória diferencial (do inglês, <i>Differential Scanning Calorimetry</i> ).
EDS	Espectroscopia de energia dispersiva (do inglês, <i>Energy Dispersive Spectroscopy</i> ).
EELS	Espectroscopia de perda de energia de elétrons (do inglês <i>electron energy-loss spectroscopy</i> ).
FFT	Transformada de Fourier Rápida (do inglês, <i>Fast Fourier Transform</i> ).
FTIR	Espectroscopia no infravermelho com transformadas de Fourier (do inglês, <i>Infrared spectroscopy with Fourier transforms</i> ).
GCE	Gradiente de campo elétrico .
HCP	Hexagonal compacta .
HV	Alta voltagem (do inglês, <i>high voltage</i> ).
IFUSP	Instituto de Física da Universidade de São Paulo.
InCl <sub>3</sub>	Cloreto de índio.
KBr	Brometo de potássio.
keV	Quiloelétron-volt.
MCA	Analisador multicanal (do inglês, <i>multichannel analyzer</i> ).
MEV	Microscopia eletrônica de varredura (do inglês, <i>scanning electron microscopy (SEM)</i> ).
Ni	Níquel .
Ni <sub>3</sub> C	Carbeto de níquel.

nm Nanômetro.

NPs Nanopartículas.

NPs-Ni Nanopartículas de níquel.

NPs-Ni<sub>3</sub>C Nanopartículas de carbeto de níquel .

OAM Oleilamina

OP Óleo de palmiste.

PM Fotomultiplicadora (do inglês, *photomultiplier*).

POME Efluente da fábrica de óleo de palma (do inglês, *Palm oil mill effluent* ).

RKKY (Rurdeman, Kittel, Kasuya, Yosida).

TAC Conversor de tempo e amplitude (do inglês, *time and amplitude converter*).

TEM Microscopia eletrônica de transmissão (do inglês, *transmission electron microscopy*).

TGA Análise termogravimétrica (do inglês, *Thermogravimetric Analyzer*) .

TSCA Analisador monocanal com marca de tempo (do inglês, *single channel analyzer with timetamp*).

VSM Magnetômetro de amostra vibrante (do inglês, *vibrating sample magnetometer*).

## Lista de símbolos

$\text{\AA}$	Angstrom
$H_Q$	Hamiltoniana da interação elétrica
$H_M$	Hamiltoniana da interação magnética
$\Phi(r)$	Potencial eletrostático
$\vec{E}$	Campo elétrico
$E_{el}$	Energia de interação eletrostática
$\vec{B}_{hf}$	Campo hiperfino magnético
$\vec{I}$	Momento angular total do núcleo
$g_N$	Fator g nuclear
$\mu_B$	Magneton de Bohr.
$\mu_N$	Magneton nuclear
$\omega_L$	Frequência de Larmor
$A_{22}$	Coeficiente de anisotropia
Q	Momento de quadrupólo elétrico
$\nu_M$	Frequência magnética
$\nu_Q$	Frequência quadrupolar elétrica
$\delta$	Distribuição de frequências
$\eta$	Parâmetro de assimetria
$T_b$	Temperatura de bloqueio
$T_C$	Temperatura de Curie
$T_N$	Temperatura de Néel



# Sumário

<b>CAPÍTULO 1</b> .....	<b>16</b>
INTRODUÇÃO .....	16
1.1. Objetivos.....	19
1.1.1. Objetivos específicos .....	19
1.2. Revisão da literatura .....	20
1.2.1. Considerações gerais níquel (Ni) e carbeto de níquel (Ni <sub>3</sub> C).....	20
1.2.2. Estrutura cristalina .....	20
1.2.3. Nanopartículas de Ni, Ni <sub>3</sub> C e Ni/Ni <sub>3</sub> C .....	23
1.2.4. Óleo de palmiste .....	26
<b>CAPÍTULO 2</b> .....	<b>31</b>
FUNDAMENTOS TEÓRICOS .....	31
2.1. Interações hiperfinas.....	31
2.1.1. Interações hiperfinas elétricas .....	32
2.1.2. Interações hiperfinas magnéticas.....	35
2.1.2.1. Contribuição orbital.....	36
2.1.2.2. Contribuição dipolar .....	37
2.1.2.3. Contribuição de contato de Fermi. ....	37
<b>CAPÍTULO 3</b> .....	<b>39</b>
TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO. ....	39
3.1. Espectroscopia de correlação angular $\gamma - \gamma$ . ....	39
3.1.1. Espectroscopia de correlação angular $\gamma - \gamma$ direcional.....	39
3.1.2. Espectroscopia de correlação angular $\gamma - \gamma$ perturbada (CAP).....	41
3.1.3. Aquisição de dados experimentais .....	42
3.1.4. Aparato experimental. ....	44
3.1.5. Tratamento dos dados espectroscopia CAP.....	47
3.2. Difração de raios x (DRX). ....	48
3.3. Microscopia eletrônica e espectroscopia por energia dispersiva (EDS) acoplada.	50
3.4. Magnetização.....	55
3.5. Espectroscopia no infravermelho com transformadas de Fourier (FTIR).....	58

3.6. Análises térmicas: análise termogravimétrica (TGA) e calorimetria diferencial exploratória (DSC) .....	61
<b>CAPÍTULO 4</b> .....	<b>63</b>
METODOLOGIA EXPERIMENTAL .....	63
4.1. Síntese das amostras não-radioativas e radioativas .....	63
4.1.1. Síntese das nanopartículas não-radiotivas .....	63
4.1.2. Síntese das nanopartículas e fio de Ni radioativos .....	65
4.2. Caracterização das amostras .....	66
4.2.1. Amostras não-radiotivas .....	66
4.2.1.1. Difração de raios X (DRX).....	66
4.2.1.2. Microscopia eletrônica de transmissão.....	67
4.2.1.3. Magnetização.....	68
4.2.1.4. Espectroscopia no infravermelho por transformadas de Fourier (FTIR) .....	68
4.2.1.5. Análises térmicas (TGA/DSC) .....	69
4.2.2. Amostras radioativas – espectroscopia de correlação angular $\gamma$ - $\gamma$ perturbada (CAP). .....	70
<b>CAPÍTULO 5</b> .....	<b>72</b>
RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	72
5.1. Amostras não-radioativas .....	72
5.1.1. Difração de Raios X .....	72
5.1.2. Magnetização.....	74
5.1.4. Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR). .....	80
5.1.5. Análises térmicas .....	81
5.2. Amostras radioativas .....	86
5.2.1. Espectroscopia de correlação angular $\gamma$ - $\gamma$ perturbada (CAP).....	86
<b>CAPÍTULO 6</b> .....	<b>94</b>
CONCLUSÕES .....	94
REFERÊNCIAS .....	96
<b>APÊNDICE</b> .....	<b>108</b>
APÊNDICE A- Resultados dos refinamentos Rietveld para as amostras de nanopartículas.....	108

APÊNDICE B- Determinação da entalpia de cristalização para as amostras A1 e A2, através da integração de área para os picos exotérmicos.....	113
APÊNDICE C- Processamento das micrografias (TEM).....	114
APÊNDICE D- Resultados de espectroscopia de correlação angular perturbada (CAP) .....	117

# Capítulo 1

## Introdução

Um enorme esforço tem sido feito nos últimos anos na síntese e caracterização de nanopartículas (NPs) de metais de transição e carbetos de metais de transição como: cobalto, ferro, cromo e níquel (1). Em dimensões nanométricas, esses materiais podem exibir propriedades singulares como: elevado momento magnético (2), super-paramagnetismo (3), propriedades catalíticas (4), dentre outras, que favorecem sua utilização em novos dispositivos opto-eletrônicos (5)(6), novos catalisadores (7) dentre outras aplicações.

Entre os estudos envolvendo nanopartículas de metais de transição, os voltados para nanopartículas de níquel (NPs-Ni) e carbeto de níquel (Nps-Ni<sub>3</sub>C) mostram-se recorrentes nas últimas décadas, especificamente pelas propriedades catalíticas e magnéticas que estes materiais apresentam (5–8). Neste sentido, uma série de protocolos de síntese foram desenvolvidos e aplicados para obtenção parametrizada desses sistemas. Embora métodos físicos (“top down”) sejam reportados (9), protocolos químicos (“botton-up”) como poliol (10), sonoquímica (11) e decomposição térmica (12) são amplamente empregados, por representarem alternativas economicamente viáveis para obtenção desses materiais.

Em geral, a obtenção de NPs de Ni e Ni<sub>3</sub>C por rotas químicas, ocorre através da decomposição de precursores metálicos (sais de níquel) na presença de solventes e ligantes (13), que promovem a redução do precursor metálico e estabilização das nanopartículas. Além disso, parâmetros como proporção dos ligantes, atmosfera e temperatura reacional, são importante para o controle das propriedades estruturais e morfológicas das nanopartículas (14).

Em nanopartículas sintetizadas por rotas químicas, na presença de solventes e ligantes ricos em hidrocarbonetos, tornou-se recorrente a discussão sobre a cristalização da fase Ni<sub>3</sub>C ou Ni-hcp (15). A grande dificuldade na distinção dessas duas fases cristalinas está associada à suas similaridades estruturais. O Ni<sub>3</sub>C apresenta estrutura romboédrica (grupo espacial R $\bar{3}$ c), sendo definida como uma estrutura de Ni-hcp com uma superestrutura

intersticial de carbono. Essa característica, propicia a obtenção de padrões de DRX muito similares, quase indistinguíveis para essas estruturas (12). Esse aspecto, somado ao caráter metaestável da estrutura Ni-hcp e fácil contaminação de Ni por átomos de C, H, N sugere a indexação equivocada de Ni<sub>3</sub>C como Ni-hcp em trabalhos já publicados, o que favoreceu divergências quanto às propriedades magnéticas de nanopartículas de Ni-hcp na literatura (15) (13).

Diante dessas dificuldades, alguns trabalhos têm usados diferentes metodologias afim de distinguir essas duas fases, mostrando que o maior teor de carbono em nanopartículas de Ni<sub>3</sub>C pode provocar mudanças sutis nos padrões de DRX e magnetização dessas nanopartículas (16)(17). Neste aspecto, por atuarem como fonte de carbono ativo durante a formação de Ni<sub>3</sub>C, algumas características dos ligantes empregados na síntese, podem influenciar nas propriedades estruturais e morfológicas dessas nanopartículas, como: tipo de ligantes (tióis, alquilaminas e ácido carboxílicos), comprimento de cadeia, grau de saturação e potencial redutor (18)(19). Frequentemente o par ligante oleilamina/ácido oleico é empregado em rotas químicas, por ser economicamente acessível e pela atuação sinérgica dos ligantes, que possibilita o crescimento de nanopartículas funcionais, com morfologia bem definida (14). Devido ao diferente potencial redutor desses ligantes, a oleilamina normalmente atua como agente redutor enquanto o ácido oleico atua como surfactante, formando um recobrimento orgânico nas nanopartículas (19).

Embora o potencial desses ligantes tenha sido extensivamente explorado, a crescente tendência de aplicação biotecnológica de nanopartículas de Ni ou Ni<sub>3</sub>C tem impulsionado, a utilização de solventes e ligantes de origem verde na síntese dessas nanopartículas (9)(20), devido às características funcionais e biocompatíveis que estas substâncias podem propiciar às nanopartículas (3)(21). Entre os materiais com potencial aplicação na obtenção desses sistemas pode ser destacado o óleo de palmiste, extraído da semente do fruto da Palma (*Elaeis guineensis*)(22). Além possuir grande valor comercial como matéria-prima para as indústrias alimentícia, química e cosmética, o óleo de palmiste é composto por ácidos graxos saturados e insaturados de cadeias carbônicas curtas e longas (ácido láurico, ácido palmítico, oleico e mirístico, por exemplo), ideais para recobrimento e funcionalização da superfície de nanopartículas (22)(23).

Diante das dificuldades na identificação estrutural de nanopartículas de Ni e Ni<sub>3</sub>C e potencial de aplicação do óleo de palmiste, para a síntese dessas nanopartículas, nesta dissertação apresentamos um estudo sistemático e comparativo de nanopartículas de Ni/Ni<sub>3</sub>C e Ni<sub>3</sub>C, obtidas na presença dos pares ligantes oleilamina/ácido oleico e oleilamina/óleo de

palmiste. As propriedades desses sistemas foram investigadas por técnicas convencionais aplicadas a caracterização de materiais (difratometria de raios X-DRX, microscopia eletrônica de transmissão-TEM, análise termogravimétrica e calorimetria exploratória diferencial-TGA/DSC, espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier-FTIR). Além disso, as características estruturais foram investigadas a nível local através da técnica nuclear de espectroscopia de correlação angular perturbada (CAP).

A espectroscopia CAP é uma técnica nuclear não ressonante, que permite a investigação das interações hiperfinas ocorridas em um material (1)(24). As grandezas avaliadas nessas interações hiperfinas, como gradiente de campo elétrico e campo hiperfino magnético são dependentes do grupo de simetria pontual, densidade de carga no entorno do núcleo sonda e ligações ao longo das coordenações, trazendo informações valiosas sobre a natureza das ligações químicas do sistema, defeitos, transições de fase e interface entre dois compostos. Embora a investigação de interações hiperfinas em níquel, em dimensão bulk sejam reportadas na literatura (25), os resultados de interações hiperfinas em nanopartículas de Ni/Ni<sub>3</sub>C e Ni<sub>3</sub>C, apresentados nesta dissertação, são inéditos.

Ao longo do desenvolvimento do capítulo 1 é apresentado o estado da arte, evidenciando aspectos gerais de NPs-Ni e Ni<sub>3</sub>C e sua obtenção via decomposição térmica. Ainda neste capítulo, é apresentada uma descrição do processo de extração do óleo de palmiste e suas características químicas estruturais.

No capítulo 2 é apresentada uma revisão teórica dos conceitos relevantes de interações hiperfinas, fundamentais para a compreensão da espectroscopia CAP, sendo destacados conceitos referentes às interações hiperfinas elétrica e magnética.

O capítulo 3 aborda conceitos teóricos relacionados às técnicas de caracterização utilizadas no trabalho. Por tanto é feita a descrição da técnica de espectroscopia de correlação angular, sendo abordadas suas discretizações (direcional e perturbada), aparato experimental, núcleos sonda, aquisição e tratamento de dados, por exemplo. Além das demais técnicas empregadas, como DRX, microscopia eletrônica, magnetização, FTIR e análise térmica. Neste capítulo também são citados alguns aspectos relacionados à análise de dados experimentais do trabalho, como método de Rietveld, por exemplo.

No capítulo 4 são descritas estratégias aplicadas para o desenvolvimento desta dissertação, tanto na perspectiva experimental, sendo abordados os processos de síntese de amostras (radioativas e não-radioativas), parâmetros de caracterização e metodologia de tratamento dos dados experimentais.

No capítulo 5 são discutidos os resultados experimentais obtidos, sendo feita uma comparação detalhada com os resultados contidos na literatura, além da comparação dos resultados obtidos entre si. Por fim, no capítulo 6, são apresentadas as principais conclusões e perspectivas futuras do trabalho.

## 1.1. Objetivos

Este trabalho teve como objetivo sintetizar nanopartículas de níquel e carbeto de níquel ( $\text{Ni}_3\text{C}$ ), por decomposição térmica, na presença dos pares ligantes oleilamina/ácido oleico e oleilamina/óleo de palmiste, no intuito de um estudo sistemático e comparativo.

### 1.1.1. Objetivos específicos

- Sintetizar nanopartículas radioativas e não-radioativas, usando os pares ligantes: oleilamina/ácido oleico e oleilamina/óleo de palmiste e inserir o núcleo-sonda  $^{111}\text{In}$  ( $^{111}\text{Cd}$ ) em fio de Ni-cfc de alta pureza por difusão.
- Caracterizar as amostras não-radioativas por: difração de raios X (DRX), microscopia eletrônica de transmissão (TEM), magnetização, espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) e análise térmica (análise termogravimétrica (TGA), calorimetria exploratória diferencial (DSC)).
- Caracterizar as amostras radioativas por espectroscopia de correlação angular  $\gamma$ - $\gamma$  perturbada, em uma ampla faixa de temperatura (30 a 695 K) para a obtenção de informações das interações hiperfinas ocorridas.
- Realizar um estudo comparativo das propriedades globais e locais das nanopartículas sintetizadas empregando os pares ligantes oleilamina/ácido oleico e oleilamina/óleo de palmiste.

## 1.2. Revisão da literatura

### 1.2.1. Considerações gerais níquel (Ni) e carbeto de níquel (Ni<sub>3</sub>C).

O níquel é um metal de transição, lustroso, com aspecto branco-prateado encontrado como mineral na crosta terrestre, meteoritos e no fundo do oceano. Por apresentar significativa propensão a se ligar com outros metais como ferro, cromo, cobre e zinco, o níquel é aplicado principalmente na elaboração de ligas metálicas, tendo destaque na metalurgia moderna (26).

As ligas de níquel se destacam por serem duras, fortes e resistentes à corrosão. Além disso, no ramo da metalurgia, o níquel é aplicado como catalisador para uma gama de processos metalúrgicos como galvanoplastia, produção de aço inoxidável e produção de baterias (27). Também é reportada sua aplicação no campo da engenharia de materiais devido a suas propriedades magnéticas, elétricas e catalíticas. Essas propriedades são úteis na elaboração de fluidos magnéticos (28) e sensores eletroquímicos (29) e cerâmicas avançadas (30), por exemplo. Além dessa gama de aplicações industriais, o níquel desempenha papel importante em processos biológicos como crescimento saudável de plantas, animais e microorganismos do solo e água (31)(26).

Devido ao seu comportamento catalítico, o níquel é facilmente contaminado por átomos como C, N, B e H, propiciando a formação de carbeto de níquel (Ni<sub>3</sub>C) e nitreto de Níquel (Ni<sub>3</sub>N)(32), por exemplo. Esses compostos de níquel têm atraído atenção recentemente por sua aplicabilidade em ligas metálicas (33), crescimento de nanoestruturas de carbono (34) e eletrodos avançados (35,36). Todas essas propriedades e aplicações, para o níquel e seus compostos, estão diretamente associadas à estrutura cristalina desses materiais.

### 1.2.2. Estrutura cristalina

Em sua forma elementar, o níquel apresenta estrutura cúbica de face centrada (Ni-fcc)(13). Todavia, outras estruturas cristalinas, com caráter metaestável, são previstas teoricamente para o Ni, sendo elas cúbica de corpo centrado (Ni-ccc) e hexagonal compacta (Ni-hcp) (37,38). As propriedades dessas estruturas foram estudadas nos últimos anos, utilizando abordagens teóricas e experimentais. Os resultados teóricos sugerem que todas as fases previstas para o níquel, exibem comportamento ferromagnético (15). Todavia no âmbito experimental, os resultados obtidos para as fases metaestáveis, particularmente para o Ni-hcp, são divergentes (39).



## CAPÍTULO 1. REVISÃO DA LITERATURA

Por ser a estrutura mais estável, o Ni-cfc é frequentemente obtido, tanto em dimensão bulk, quanto em dimensão nanométrica (12)(20). Esta estrutura apresenta grupo de simetria  $Fm\bar{3}m$ , com parâmetros de rede  $a = b = c = 3.52 \text{ \AA}$ , sendo previsto o comportamento ferromagnético, com valor teórico dos momentos magnéticos de  $0,6 \mu\text{B}$ , por átomo (15). Entre protocolos aplicados para a cristalização desse sistema, são reportados métodos top-down, aplicados principalmente na elaboração de ligas metálicas (40)(41), e protocolos bottom-up, aplicados na obtenção de nanopartículas (13). A estrutura Ni-ccc, com parâmetros de rede de  $a = b = c = 2.80 \text{ \AA}$  tem sido sintetizada experimentalmente em filmes ultrafinos de Ni, suportados em substratos de Fe (42). O comportamento magnético obtido é característico de materiais ferromagnéticos, com momentos magnéticos de  $0,55 \mu\text{B}$  por átomo. Esses resultados apresentam boa concordância com cálculos teóricos, que adicionalmente, indicam a coexistência do estado paramagnético para constantes de rede menores que  $2.69 \text{ \AA}$  (16).

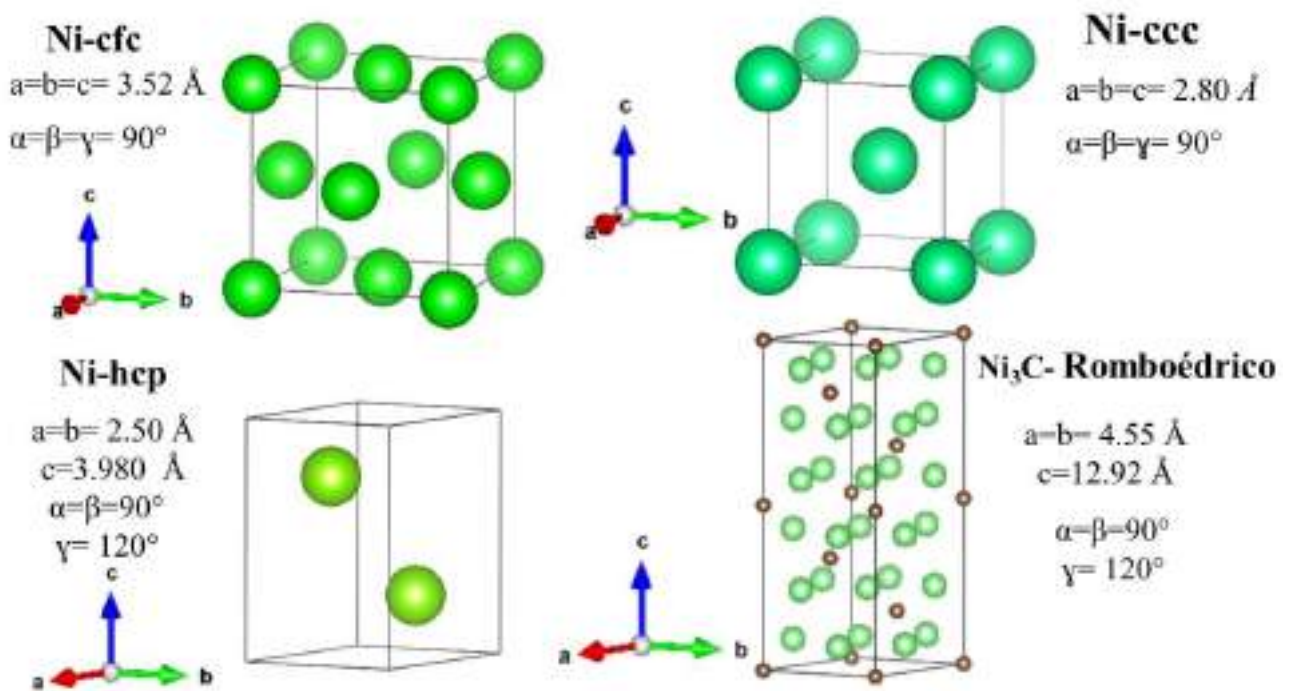
A estrutura Ni-hcp, com parâmetros de rede teóricos  $a = b = 2.500 \text{ \AA}$  e  $c = 3.980 \text{ \AA}$  e grupo espacial  $P6_3/mmc$ , tem sido alvo de profunda investigação nos últimos anos, especialmente devido às propriedades magnéticas dessa estrutura, sendo previsto momento magnético de  $0,59 \mu\text{B}$  por átomo (32). Sua obtenção tem sido reportada através de processos top-down, como têmpera de água e deposição a laser pulsado (43)(44), assim como por rotas químicas (45,46). Todavia, os resultados obtidos para as propriedades estruturais e magnéticas de Ni-hcp mostraram-se divergentes na literatura (13)(15).

Por exemplo, a estrutura Ni-cfc apresenta parâmetros de rede muito similares aos do Co-cfc, o que torna plausível que o Ni-hcp tenha parâmetros de rede similares aos do Co-hcp, devido a semelhança dos raios atômicos de Ni e Co (consequentemente, volume atômico semelhante) (39). No entanto, os parâmetros estruturais atribuídos a Ni-hcp obtidos por rotas químicas ( $a = 2,648\text{--}2,660 \text{ \AA}$  e  $c = 4,328\text{--}4,339 \text{ \AA}$ ), apresentam maior proximidade com os parâmetros de rede do  $\text{Ni}_3\text{C}$  ( $a = 2,628 \text{ \AA}$  e  $c = 4,306 \text{ \AA}$ ), com estrutura romboédrica (grupo espacial  $R\bar{3}c$ ), e pode ser definida como uma estrutura de Ni-hcp com uma superestrutura intersticial de carbono (13). Além dessas similaridades estruturais, as descrições atribuídas ao caráter magnético do Ni-hcp, variam entre magnético fraco e não-magnético, que também podem ser atribuídos  $\text{Ni}_3\text{C}$  e  $\text{Ni}_3\text{C}$  com deficiência de carbono (47).

CAPÍTULO 1. REVISÃO DA LITERATURA

O  $\text{Ni}_3\text{C}$  é o único carbeto encontrado no sistema níquel-carbono sendo formado pela difusão de carbono para os intertícios octaédricos de Ni(48). Segundo as previsões teóricas, o  $\text{Ni}_3\text{C}$  apresenta comportamento diamagnético devido à forte hibridização de entre os orbitais de Ni e C (49). Todavia defeitos associados a vacâncias de carbono nessa estrutura, podem propiciar o surgimento de magnetismo fraco (47). Essas similaridades entre Ni-hcp e  $\text{Ni}_3\text{C}$ , além da fácil contaminação de Ni por átomos de C, N, B e H, sugerem a indexação equivocada de  $\text{Ni}_3\text{C}$  como Ni-hcp em alguns relatórios (13). A figura 1 apresenta o esquema representativo das estruturas cristalinas descritas anteriormente.

Figura 1-Esquema representativo das estruturas cristalinas de níquel e carbeto de níquel. Ni-cfc (ICSD: 162279), Ni-ccc(183264), Ni-hcp (ICSD: 76668) e  $\text{Ni}_3\text{C}$  (ICSD:192546)



Fonte: Autor da dissertação.

## CAPÍTULO 1. REVISÃO DA LITERATURA

### 1.2.3. Nanopartículas de Ni, Ni<sub>3</sub>C e Ni/Ni<sub>3</sub>C

Diante da acessibilidade de protocolos químicos para obtenção de nanopartículas, a obtenção de nanopartículas de Ni, Ni<sub>3</sub>C e Ni/Ni<sub>3</sub>C tem sido significativamente explorada nos últimos anos. Nanopartículas de Ni-cfc têm se destacado por seu caráter ferromagnético, alta reatividade e recentemente por sua biocompatibilidade e propriedades antibacterianas (20). Nanopartículas de Ni<sub>3</sub>C têm se destacado pelo seu comportamento catalítico, com aplicação no crescimento de nanoestruturas de carbono, por exemplo (50).

Além da obtenção dessas fases de forma discreta, nanopartículas do tipo Ni/Ni<sub>3</sub>C são interessantes por apresentar aspectos das duas fases cristalinas, que não são alcançáveis individualmente (8). As principais aplicações para estes sistemas estão associadas a novos processos de catálise com custo acessível (51), separação eletroquímica da água por reação de evolução de oxigênio (OER) (18) e sensores eletroquímicos (52).

As propriedades estruturais e morfológicas dessas nanopartículas são diretamente influenciadas pelos parâmetros adotados durante a síntese, como: solventes, ligantes, atmosfera e temperatura. Aspectos como a proporção de fases cristalinas, tamanho e morfologia são determinantes na aplicação desses sistemas. Por exemplo, Xing et. al 2018 evidenciou mudanças nas propriedades magnéticas de acordo com o teor de carbono intersticial em nanopartículas de Ni<sub>3</sub>C com diferentes teores de carbono intersticial (17). Chiang et al. 2014, mostraram a transição de fase do Ni<sub>3</sub>C através do recozimento em atmosfera inerte, em temperaturas a cima de 300 °C, indicando mudanças em suas características estruturais (39).

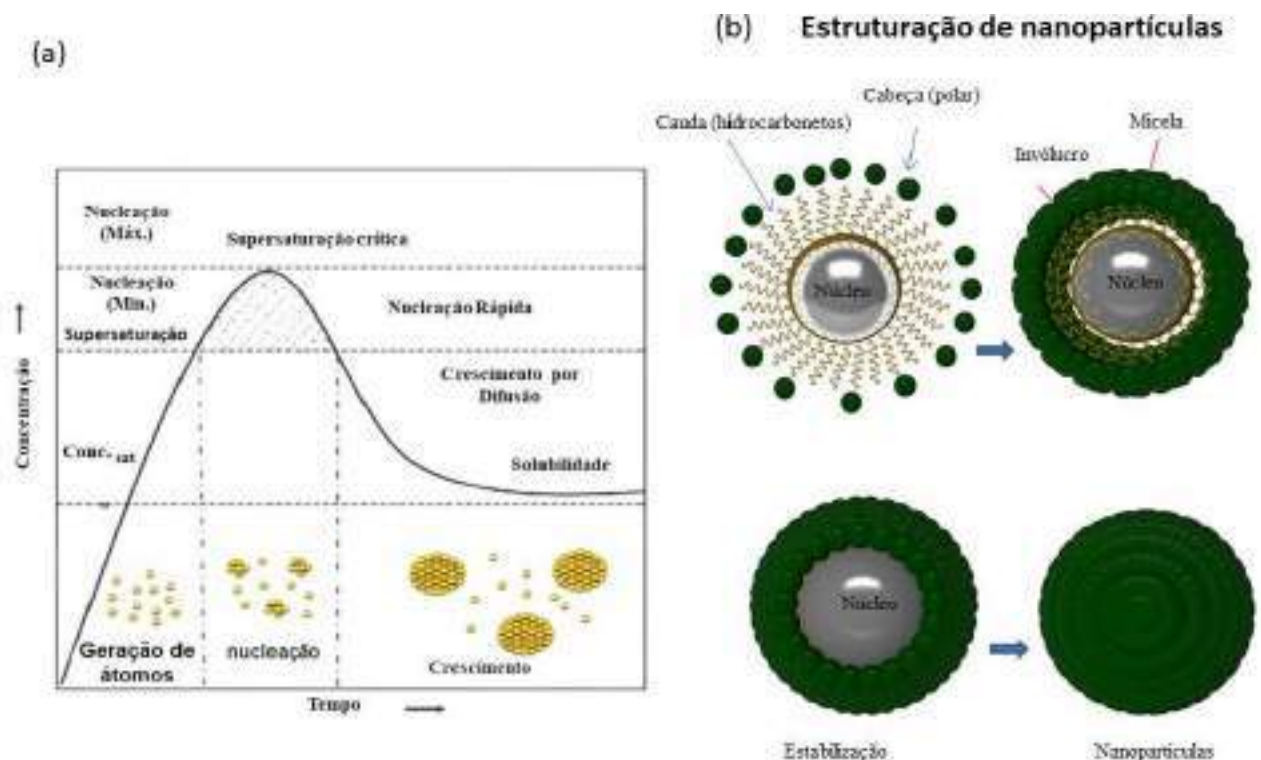
Assim, a rota de síntese empregada, desempenha papel importante nas características finais destas nanopartículas. Na literatura, são frequentemente reportados protocolos químicos como poliol (52), sonoquímica (53) e decomposição térmica (12). Entre estes, o método de decomposição térmica pode ser destacado por fornecer amplo controle estrutural e morfológico, através da variação de parâmetros como temperatura, tipo de ligantes e atmosfera (13)(16).

O método de decomposição térmica fundamenta-se na decomposição de sais metálicos em presença de ligantes e solventes orgânicos com ponto de ebulição elevado, em atmosfera controlada para que ocorra a nucleação e o crescimento de nanoestruturas por meio de variações de temperatura (54). Os parâmetros cruciais para esse processo estão associados à separação controlada das etapas de nucleação e crescimento, uma vez que estes processos devem acontecer de forma discreta, a fim de evitar novas nucleações durante a fase de

CAPÍTULO 1. REVISÃO DA LITERATURA

crescimento. O modelo clássico de LaMer, mostra os estágios ideais para o crescimento de nanopartículas em solução (55). Após atingir uma concentração crítica, ocorre a micelização, ou seja, a formação de núcleos em um espaço curto de tempo, este processo é impulsionado pela supersaturação de monômeros. Após nucleação máxima, a concentração cai abaixo do nível crítico, a etapa de nucleação é finalizada e começa a fase de crescimento. Nesta etapa, os ligantes e surfactantes, desempenham papel fundamental, essas moléculas normalmente, apresentam uma cabeça hidrofílica polar e uma cadeia de hidrocarbonetos hidrofóbica. Esta configuração viabiliza a adsorção dessas moléculas à superfície dos núcleos, diminuindo a energia livre de superfície, controlando tamanho e morfologia das nanopartículas (56). A figura 2 mostra o esquema representativo do processo de formação de nanopartículas, por decomposição térmica.

Figura 2-Formação de nanopartículas: (a) diagrama de LaMer e (b) estruturação de nanopartículas.



Fonte: Adaptado de (55).

Frequentemente o par ligante oleilamina/ácido oleico é utilizado para a síntese controlada de nanopartícula (14). Esses ligantes podem ser destacados por apresentarem alto ponto de ebulição, serem líquidos a temperatura ambiente, apresentarem modos de ligação diferentes e diferente potencial redutor. No contexto da obtenção de nanopartículas de Ni, Ni<sub>3</sub>C e Ni/Ni<sub>3</sub>C, por decomposição térmica, na presença de sais metálicos, a utilização

## CAPÍTULO 1. REVISÃO DA LITERATURA

conjunta desses ligantes é frequentemente reportada (19). Devido a seu maior potencial redutor, e menor temperatura de decomposição (aproximadamente 240 °C) a oleilamina atua como agente redutor, enquanto o ácido oleico atua como surfactante (14). Portanto, após a redução do precursor e a formação dos núcleos de Ni, a oleilamina se decompõe em carbono ativo, que sob condições adequadas, difunde para os interstícios octaédricos de Ni, formando regiões de Ni<sub>3</sub>C. Por outro lado, devido sua maior temperatura de decomposição (280 °C), o ácido oleico atua como surfactante, regulando o crescimento, além de contribuir para a formação de um revestimento orgânico para as nanopartículas (18)(19)(57).

O capeamento orgânico de nanopartículas, desempenha papel fundamental nas propriedades e conseqüentemente aplicações desses sistemas (58). Por exemplo, o potencial terapêutico de nanopartículas e sua interação com organismos celulares, tem sido objeto de interesse de algumas pesquisas, os relatórios demonstraram que as propriedades biológicas de nanopartículas são aprimoradas pelo capeamento de superfície (59). Estes aspectos, impulsionam uma série de estudos sobre a obtenção de nanopartículas, em ligantes biodegradáveis. Em geral, esses agentes devem ter boa dispersividade, biossolubilidade e biocompatibilidade. Esse conjunto de aspectos, propicia menor toxicidade às nanopartículas e viabiliza sua aplicação biológica (58).

Neste sentido, alguns trabalhos tem reportado os efeitos do capeamento de nanopartículas, sintetizadas na presença de surfactantes de origem vegetal (60). Por exemplo, Côrrea et al. 2020 utilizaram óleo de Açaí (*Euterpe oleracea* Mart.), Ucuúba (*Virola surinamensis*) e Bacaba (*Oenocarpus bacaba* Mart.) extraídos por CO<sub>2</sub> supercrítico como alternativa verde no método de decomposição térmica e conseguiram potencializar o comportamento superparamagnético, com uma maior magnetização de saturação, em nanopartículas de Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> (3). No contexto da obtenção de nanopartículas de níquel, a utilização de extratos vegetais (ricos em fénois) viabilizou a formação de NPs-Ni magnéticas, com menor toxicidade quando comparada à nanopartículas obtidas por métodos químicos convencionais. Além disso, essas nanopartículas apresentaram maior potencial antioxidante e antibacteriano (60). Esses aspectos sugerem que o capeamento orgânico por surfactantes de origem vegetal, podem influenciar na estrutura, morfologia e química da superfície dessas nanopartículas (21).

Entre os ligantes de origem vegetal, com potencial aplicação na síntese de nanopartículas de Ni e compostos (Ni/Ni<sub>3</sub>C), pode ser destacado o óleo de palmiste. Pois, além de seu amplo uso industrial, como matéria-prima para as indústrias alimentícia, química

## CAPÍTULO 1. REVISÃO DA LITERATURA

e cosmética, esse óleo apresenta em sua composição ácidos graxos ideais para a formação e funcionalização de nanopartículas.

### 1.2.4. Óleo de palmiste

O palmiste pode ser definido como uma semente oleaginosa encontrada no fruto *Elaeis guineenses Jacqn*, nativa da África ocidental e adaptada às condições climáticas de países tropicais, com clima quente e úmido. Entre estes países destacam-se como Indonésia, Malásia, Tailândia e Brasil. Esta espécie é catalogada cientificamente como pertencente ao reino Plantae, divisão Magnoliophyta, classe Liliopsida, ordem Arecales, família Areaceae, subfamília Arcoideae, tribo Cocoseae, subtribo Elaeidina e gênero *Elaeis*. Todavia, vulgarmente é conhecida como dendeneiro, palma-de-guiné, dendem, palmeira dendem e coqueiro-de-dendê (61).

Em geral, para cultivo dessa espécie condições climáticas como temperatura, regime de chuvas e horas de luz solar, são relevantes. A temperatura média ideal para o cultivo está entre 24 e 32 °C, sem a ocorrência de quedas a baixo de 19°C por períodos prolongados. Esses parâmetros tornam-se relevantes, pois são influentes no número de folhas, número de cachos e teor de óleo presente nos frutos. A precipitação mínima de chuvas deve ser de 2000 mm e 100 mm, sendo influente na quantidade de cachos que a espécie produz. A incidência solar ideal é de 1.500 a 2.000 horas/luz/ano com mínimo de 5 horas/luz solar/dia e a umidade relativa do ar deve estar em torno de 80%. Estes parâmetros, fundamentais para cultivo e bom rendimento, tornam algumas regiões do Brasil (região amazônica e região nordeste) propícias para o cultivo dessa espécie (62).

A produção comercial, seguindo os parâmetros ideais para cultivo, ocorre após 3 anos de plantio, com ápice a partir do oitavo ano e declínio ao fim da vida útil do dendeneiro (25 anos). A produção de óleo nesta espécie ocorre inicialmente na amêndoa, 70 dias após a formação do cacho, sendo sucedida pela formação de óleo no mesocarpo aproximadamente 120 dias após a formação do cacho. O valor econômico atribuído a essa espécie, está associado aos óleos vegetais extraídos desta palmeira, que possuem ampla aplicação nos mais diversificados setores econômicos como, alimentício e cosmético, por exemplo. Além dos resíduos de biomassa que podem ser aproveitados durante o processamento dos frutos e, posteriormente em outros setores (63).

Neste panorama, podem ser destacados o óleo de palma e o óleo de palmiste. O óleo de palma é obtido a partir do processamento do mesocarpo dos frutos, sendo rico em ácido

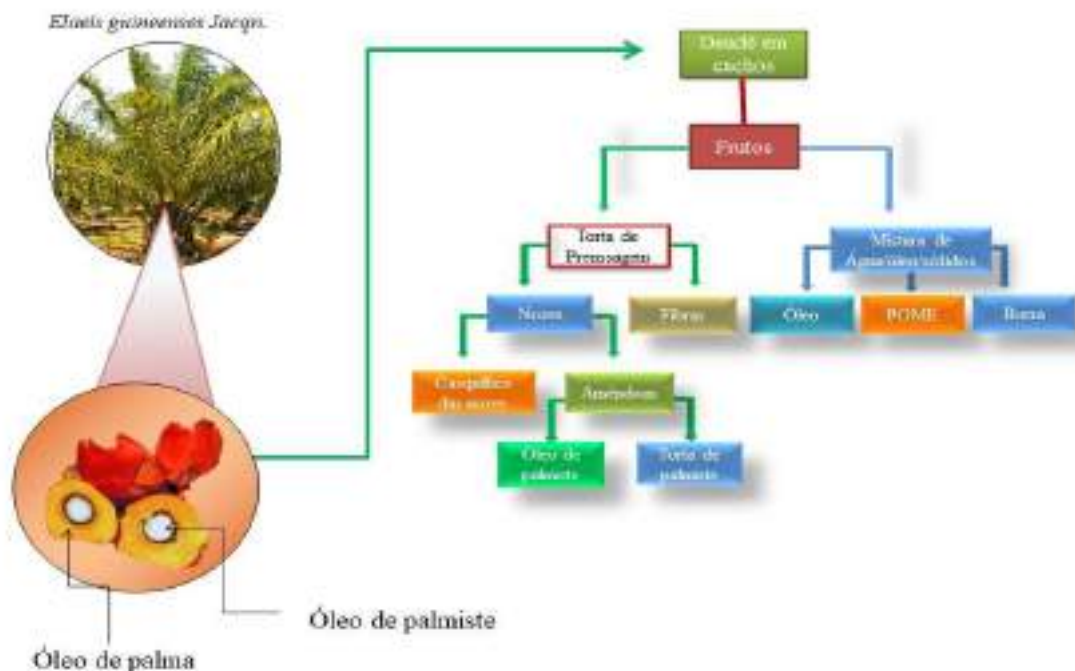
## CAPÍTULO 1. REVISÃO DA LITERATURA

oleico e linoleico, com aplicação na produção de cosméticos, ceras, lubrificantes, biodiesel e outros produtos, além da indústria alimentícia, conhecido como azeite de dendê. O óleo de palmiste é extraído das amêndoas dos frutos, sendo constituído principalmente por ácido láurico e ácido mirístico, sendo útil como alimento e base para cosméticos (62)(63).

Para o processo de extração desses óleos, os cachos contendo os frutos são colhidos e encaminhados mecanicamente a uma caldeira industrial com capacidade de 3 toneladas, onde são aquecidos a 130 °C com uma pressão de 3 atm, por 30 minutos para separação dos frutos do cacho. Após a etapa de separação dos frutos, ocorre a etapa de prensagem. Nela são obtidas duas misturas, uma mistura de nozes e fibras e uma mistura de sólidos, água e óleo (63).

A mistura de sólidos, água e óleo é separada por centrifugação. Neste processo é obtido uma fase líquida oleosa denominada POME (em inglês, “palm oil mill effluent”) e resíduos sólidos que podem ser secos (“borra”) e usados para alimentação animal (64). A mistura de nozes e fibras são separadas por separação pneumática. As fibras de prensagem são utilizadas como biomassa para produção de energia térmica nas usinas, enquanto as nozes passam por um processo de trituração mecânica que resulta na separação de amêndoas e casquilhos. As amêndoas serão utilizadas na extração do óleo de palmiste. A figura 3 mostra o esquema de processamento descrito anteriormente (63).

Figura 3- Esquema representativo das etapas de obtenção do óleo de palmiste.

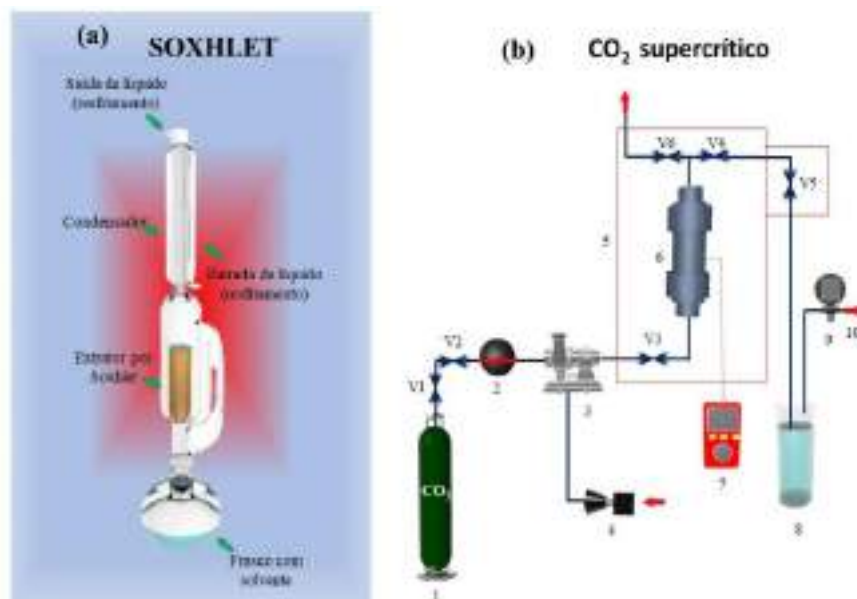


## CAPÍTULO 1. REVISÃO DA LITERATURA

A extração do óleo de palmiste convencionalmente empregada é por Soxhlet. Normalmente durante este processo são empregados solventes como: hexano, n-hexano, pentano, etanol e éter de petróleo. As vantagens do emprego deste método estão associadas à simplicidade do processo e custo acessível, temperatura de extração relativamente alta e nenhuma filtragem é necessária após o processo (65). Por outro lado, as desvantagens associadas ao processo incluem longo tempo de extração, a possibilidade de redução na qualidade do produto por recuperação do solvente, a possibilidade de decomposição térmica das substâncias (62)(66).

Esses aspectos têm impulsionado a exploração de novos métodos de extração para óleo de palmiste. Uma alternativa explorada é extração por fluido supercrítico (EFS)(67). Neste método um fluido é aquecido à condições de temperatura e pressão em que a densidade de vapor e a densidade de líquido sejam equivalentes, de modo que o limite entre as duas fases desaparece, as condições em que isso ocorre são denominadas de temperatura crítica ( $T_c$ ) e pressão crítica ( $P_c$ ). Neste sentido, as propriedades físico-químicas deste fluido como viscosidade, difusividade podem ser alteradas por parâmetros como temperatura e pressão. Assim, as principais vantagens deste método estão associadas à operação em baixa temperatura, alta seletividade, recuperação de componentes de interesse, além de ser considerado um processo verde (68). A figura mostra 4 ilustra o aparato experimental utilizado em ambos métodos.

Figura 4-Processos de extração do óleo de palmiste. (a) Soxhlet, (b) aparato experimental para extração por fluido supercrítico (EFS): 1. tanque de CO<sub>2</sub>; 2. banho de resfriamento; 3. Bomba; 4. Compressor; 5. Forno; 6. Célula extratora; 7. Monitor; 8. Frasco coletor; 9. Medidor de vazão; 10. Saída de CO<sub>2</sub>; V1 - V6 Válvulas de controle de fluxo.



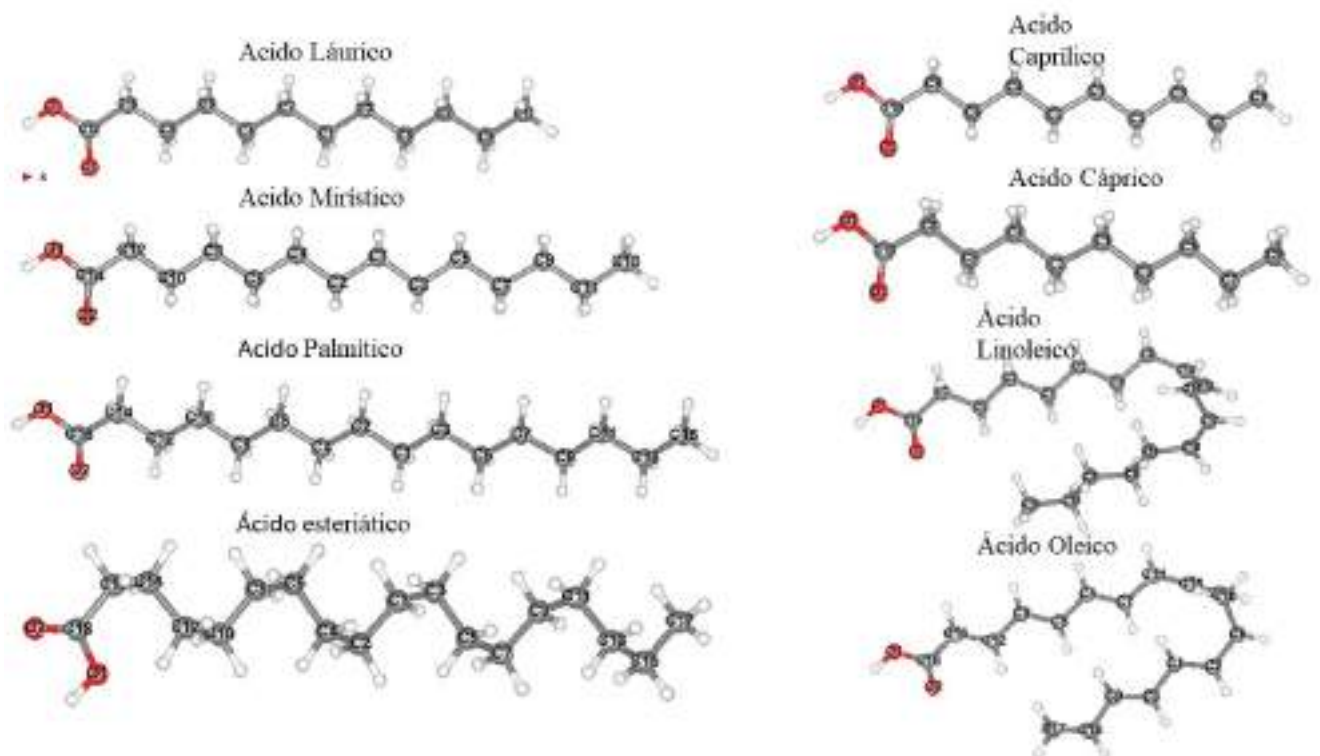
Fonte: Autor da dissertação.



## CAPÍTULO 1. REVISÃO DA LITERATURA

O dióxido de carbono ( $\text{CO}_2$ ) tem sido amplamente empregado em processos de extração devido à sua baixa pressão e temperatura crítica (73,74 bar e 31,1 °C), não apresenta toxicidade, não é inflamável e possibilita a extração de componentes polares e apolares (66). A obtenção do óleo de palmiste por  $\text{CO}_2$  supercrítico, tem sido explorado em inúmeros trabalhos (65,67,69,70). A extração normalmente utiliza como fonte de óleo subprodutos da indústria do óleo de palma (como a torta de palmiste, por exemplo), possibilitando a extração do óleo residual de etapas precedentes. Em sua pesquisa Costa et al. (2018), realizou um estudo comparativo entre os métodos Soxhlet e  $\text{CO}_2$  supercrítico na extração de óleo da torta de palmiste, mostrando que o método de extração utilizando  $\text{CO}_2$  supercrítico apresenta vantagens (extração verde com rendimento equivalente) quando comparado ao método convencional (66). Norulaini et al.(2004), buscou quantificar a proporção de ácido láurico (C12:0) e ácido oleico (C18:1), presente no óleo de palmiste extraído por este método. Além da predominância de ácido láurico (60-53%) e ácido oleico (24-9%), esses relatórios mostram a existência ácido caprílico (C8:0), ácido cáprico (C10:0), ácido mirístico (C14:0), ácido palmítico (C16:0), ácido esteárico (C18:0) e ácidos linoléico (C18:2) (70). A figura 5 mostra a representação da estrutura química desses ácidos.

Figura 5-Representação da estrutura química dos ácidos graxos constituintes do óleo de palmiste.



Fonte: Autor da dissertação.

*CAPÍTULO 1. REVISÃO DA LITERATURA*

Esta série de ácidos graxos, tornam o óleo de palmiste potencial para a síntese verde de nanopartículas funcionais. Por exemplo, Ngnintedem Yonti et al (2021) utilizaram óleo de palmiste para a síntese verde de nanopartículas de óxido de cobalto dopadas com ferro (71). Em sua pesquisa Zakaria et al.(2022) mostrou a obtenção de nanoestruturas de carbono a partir de subprodutos do óleo de palma, indicando que este óleo também pode ser útil precursor de polímeros e na síntese de nanopartículas (72). Todas estas características, tornam o óleo de palmiste atraente para o desenvolvimento de protocolos de síntese sustentáveis para obtenção de nanopartículas de Ni e seus compostos.

## Capítulo 2

### Fundamentos teóricos

Diante da perspectiva de uma caracterização abrangente para nanopartículas de Ni e Ni<sub>3</sub>C, técnicas locais baseadas na interação dos momentos magnéticos nucleares de um determinado núcleo sonda, com a carga eletrônica e distribuição de spin de um material hospedeiro, possibilitam obter informações importantes de suas propriedades estruturais, elétricas e magnéticas, imperceptíveis a técnicas convencionais de caracterização (73). Neste âmbito podem ser explicitadas técnicas como espectroscopia Mossbauer e espectroscopia CAP, por exemplo (74). Entre estas, a espectroscopia CAP se destaca por seu caráter não ressonante, possibilitando o mapeamento dessas interações em uma ampla faixa de temperatura. Essas interações denominadas de interações hiperfinas, são fundamentais para a compreensão da espectroscopia CAP, sendo alvo deste capítulo, seus aspectos teóricos são abordados no tópicos subsequentes.

#### 2.1. Interações hiperfinas.

As interações entre núcleos atômicos e campos elétricos e magnéticos gerados por elétrons (que podem ser de átomos vizinhos, átomos sonda), têm sido objeto de interesse de muitas pesquisas, em particular, a interação desses campos com a distribuição de cargas e momentos dipolares de um núcleo sonda, que causa a perturbação de seus estados nucleares (75). Essa perturbação, denominada interação hiperfina promove desdobramentos nos estados degenerados de energia que são domínio da interação quadrupolar elétrica e interação dipolar magnética. Neste sentido, a descrição física da interação hiperfina ( $H_{HF}$ ) pode ser dada pela hamiltoniana apresentada na equação 1, que é representada em termos de duas componentes, uma magnética ( $H_M$ ) e outra elétrica ( $H_Q$ ) (76).

$$H_{HF} = H_M + H_Q \quad (1)$$

Diante da relevância dessas interações para uma análise local da estrutura cristalina, os tópicos subsequentes apresentarão os conceitos fundamentais inerentes a cada uma delas.

### CAPÍTULO 3. TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO

#### 2.1.1. Interações hiperfinas elétricas

No contexto dos sólidos cristalinos, as interações hiperfinas elétricas estão associadas ao arranjo não simétrico da distribuição de cargas, devido ao grupo pontual da simetria de um cristal, ou a presença de defeitos cristalinos. Dessa forma, considerando um núcleo sonda localizado no interior de um cristal, temos que a distribuição de carga nuclear está sob a influência de um potencial externo gerado pelos elétrons e cargas de átomos vizinhos (75)(76). Assim, a energia de interação eletrostática pode ser descrita seguindo o formalismo clássico (equação 2):

$$E_{el} = \int \rho(\vec{r})\phi(\vec{r})d^3r \quad (2)$$

Sendo  $\rho(r)$  a densidade de carga num ponto  $r$ , com coordenadas  $\vec{r} (x_1, x_2, x_3)$  e  $\phi(r)$  é o potencial eletrostático gerado por todas as cargas (a constante elétrica  $k = \frac{1}{4\pi\epsilon_0}$  é omitida). O termo  $d^3r$  é relativo à integração no elemento de volume ( $dx_1, dx_2, dx_3$ ). Nesta perspectiva, o potencial pode ser descrito em série de Taylor em torno de  $r = 0$  (equação 3).

$$\phi(\vec{r}) = \phi_0 + \sum_{i=1}^3 \left( \frac{\partial \phi}{\partial x_i} \right)_0 x_i + \frac{1}{2} \sum_{ij=1}^3 \left( \frac{\partial^2 \phi}{\partial x_i \partial x_j} \right)_0 x_i x_j + \dots \quad (3)$$

Substituindo o potencial expandido, na equação da energia (equação 4), temos:

$$E_{el} = \phi_0 \int \rho(\vec{r})\phi(\vec{r})d^3r + \sum_{i=1}^3 \left( \frac{\partial \phi}{\partial x_i} \right)_0 \int \rho(\vec{r})x_i\phi(\vec{r})d^3r + \frac{1}{2} \sum_{ij=1}^3 \left( \frac{\partial^2 \phi}{\partial x_i \partial x_j} \right)_0 \int \rho(\vec{r})x_i x_j \phi(\vec{r})d^3r \dots \quad (4)$$

$$= E_0 + E_1 + E_2 \dots \quad (5)$$

Desta forma, o primeiro termo da expansão  $E_0$  (equação 6) é relativo à energia de Coulomb para uma carga pontual  $E_0 = \phi_0 Ze$ , como este termo apresenta apenas contribuição para energia potencial da rede cristalina (mesmo valor para qualquer isótopo do elemento) é irrelevante no contexto de estudo das interações hiperfinas (77).

$$E_0 = \phi_0 \int \rho(\vec{r})\phi(\vec{r})d^3r = \phi_0 Ze \quad (6)$$

O segundo termo  $E_1$  descreve a interação entre o campo elétrico  $\vec{E} = -\nabla\phi$  e o momento de dipolo elétrico ( $\vec{p}$ ) da distribuição de carga nuclear. O caráter nulo do momento de dipolo elétrico nuclear devido a paridade, implica que este termo é nulo (equação 7).

$$E_1 = \sum_{i=1}^3 \left( \frac{\partial \phi}{\partial x_i} \right)_0 \int \rho(\vec{r}) x_i \phi(\vec{r}) d^3r = 0 \quad (7)$$

Neste sentido, o termo importante para a descrição das interações hiperfinas elétricas é o terceiro termo da equação 4 (note que os termos superiores aos de segunda ordem, são desprezados, uma vez que as energias a serem descritas são de ordem infinitesimal). A equação 8 apresenta o termo da energia associado a interação hiperfina elétrica.

$$E_2 = \frac{1}{2} \sum_{ij=1}^3 \left( \frac{\partial^2 \phi}{\partial x_i \partial x_j} \right)_0 \int \rho(\vec{r}) x_i x_j \phi(\vec{r}) d^3r \quad (8)$$

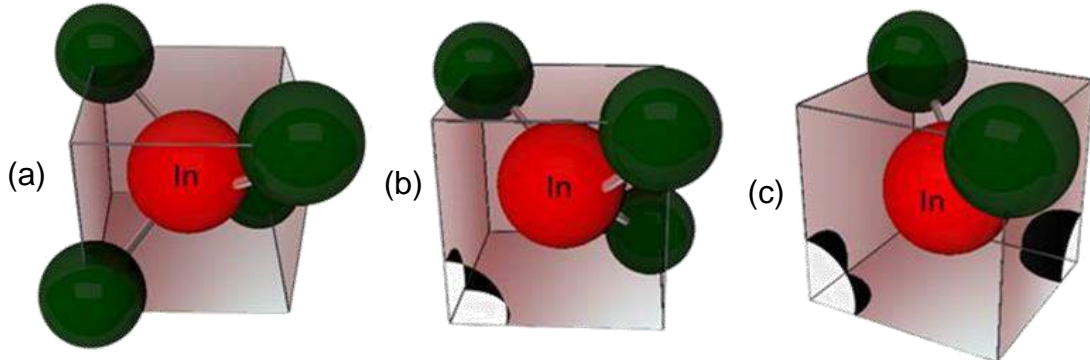
Onde o termo  $\left( \frac{\partial^2 \phi}{\partial x_i \partial x_j} \right)$  representa o tensor gradiente de campo elétrico, que pode ser representado em uma matriz 3x3, sendo consideradas as três componentes principais (não nulas), que são representadas pelos elementos  $V_{xx}$ ,  $V_{yy}$ ,  $V_{zz}$ . Essas três componentes não são independentes, obedecendo a equação de Laplace  $V_{xx} + V_{yy} + V_{zz} = 0$ , para regiões onde a densidade de carga é não nula (75)(77). Adotando a convenção  $|V_{xx}| \geq |V_{yy}| \geq |V_{zz}|$ , pode-se expressar o gradiente de campo elétrico em termos de sua maior componente ( $V_{zz}$ ) e do parâmetro de assimetria ( $\eta$ ), que descreve como o GCE se desvia de sua simetria axial, conforme a equação 9.

$$\eta = \frac{v_{xx} + v_{yy}}{v_{zz}} \quad (9)$$

A figura 6, mostra um esquema representativo de 3 ambientes possíveis para um núcleo de prova em uma rede cristalina. O primeiro exemplo mostra um ambiente ausente de defeitos na vizinhança imediata do núcleo de prova, por simetria, as 3 componentes do GCE são idênticas, o que implica em  $V_{zz} = 0$ . No segundo exemplo, temos um ambiente com defeito aprisionado ao núcleo de prova. Nesse caso obtém-se um valor para  $V_{zz}$ , com simetria axial ( $\eta = 0$ ). No caso de dois defeitos aprisionados ao núcleo de prova, obtém-se um valor para o GCE com alto parâmetro de assimetria ( $\eta \approx 1$ )(75)(77).

CAPÍTULO 3. TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO

Figura 6- Esquema representativo de um núcleo-sonda em diferentes condições de simetria. (a) ambiente ausente de defeitos (simétrico), (b) defeito na rede cristalina aprisionado ao núcleo de prova, (c) ambiente assimétrico.



Fonte: Autor da dissertação.

Portanto, podemos escrever a hamiltoniana da interação hiperfina elétrica em termos do GCE ( $V_{zz}$ ), conforme a equação 10.

$$H_Q = \frac{eQV_{zz}}{4I(2I-1)} \left[ I_z^2 - I(I+1) + \frac{\eta}{2} (I_+^2 + I_-^2) \right] \quad (10)$$

Onde  $e$  é a carga elementar eletrônica,  $Q$  é o momento de quadrupolo nuclear,  $I_+$  e  $I_-$  são os operadores de momento angular do núcleo, definidos como:  $I_{\pm} = I_x \pm iI_y$ . Ao considerar o exemplo de uma distribuição de cargas simétricas (Figura 6.(a)) com  $V_{zz}$  e  $\eta$  iguais a 0, os autovalores resultam em energia e podem ser descritos conforme a equação 11(76).

$$E_m = \left[ 3m^2 - I(I+1) \frac{eQV_{zz}}{4I(2I-1)} \right] \quad (11)$$

Nesta perspectiva, a equação pode ser simplificada e escrita em termos da diferença de dois níveis energéticos, resultando na frequência quadrupolar de cada transição, conforme mostrado pela equação 12.

$$\omega_Q = \frac{eQV_{zz}}{4I(2I-1)\hbar} \quad (12)$$

Essa interação provoca desdobramentos dos níveis de energia do núcleo, onde cada desdobramento apresenta uma frequência de precessão associada (78). Assim, é possível definir o valor mínimo da frequência de transição ( $\omega_0$ ) entre dois subníveis  $m$  sendo (equação 13):

$$\text{Para } I \text{ (inteiro)} \rightarrow \omega_0 = 3\omega_Q \quad (13)$$

CAPÍTULO 3. TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO

$$\text{Para } I \text{ (Semi - inteiro)} \rightarrow \omega_0 = 6\omega_Q \quad (14)$$

As demais frequências prováveis são múltiplos inteiros desses valores. Portanto a frequência quadrupolar ( $\nu_Q$ ) pode ser definida através do GCE (equação 15), de modo que conhecendo o momento de quadrupolo nuclear (Q), é possível determinar o GCE ( $V_{ZZ}$ ) que atua em um sítio sob análise (76).

$$\nu_Q = \frac{eQV_{ZZ}}{\hbar} \quad (15)$$

2.1.2. Interações hiperfinas magnéticas

Devido à natureza magnética do sistema de interesse para esse trabalho, as interações hiperfinas magnéticas são fundamentais. Define-se interação hiperfina magnética, a interação entre o campo hiperfino magnético ( $\vec{B}_{hf}$ ) e o momento de dipolo magnético nuclear ( $\vec{\mu} = \mu_N g_N \vec{I}$ ). Onde  $\mu_N$  é o magneton nuclear,  $g_N$  é fator g nuclear,  $\vec{I}$  é o momento angular total do núcleo (77,78). Desta forma, a hamiltoniana da interação magnética é expressa conforme a equação 16.

$$H_M = -\vec{\mu} \vec{B}_{hf} \quad (16)$$

A interação magnética produz desdobramentos no nível de energia do núcleo denominado de efeito Zeeman (77). Neste sentido, os autovalores de hamiltoniana podem ser descritos em termo de energia (equação 17):

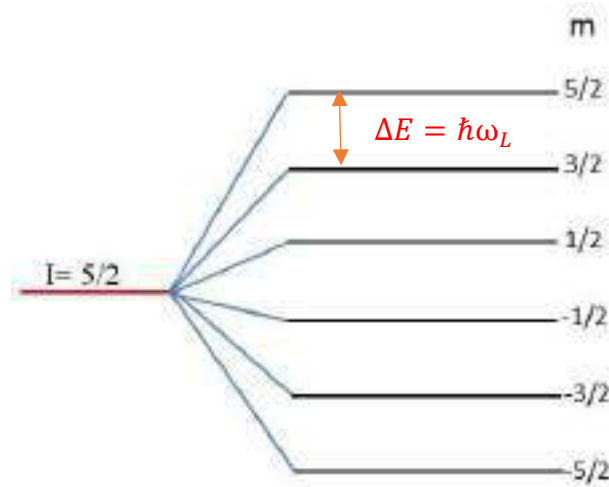
$$E_m = -\mu_N g_N B m \quad (17)$$

Desta forma para cada valor de  $m$  existe uma energia associada a uma frequência. A diferença de energia entre os subníveis, dada em termos da frequência de transição de subníveis é representada pela frequência de Larmor ( $\omega_L$ ) (78), conforme a equação 18.

$$\omega_L = \frac{\Delta E}{\hbar} = -g \frac{\mu_N B_{hf}}{\hbar} \quad (18)$$

A figura 7 mostra o esquema representativo dos desdobramentos nos níveis de energia (efeito Zeeman) para o núcleo  $^{111}\text{In}$  ( $^{111}\text{Cd}$ ), onde o valor do spin no estado intermediário  $I = \frac{5}{2}$ .

Figura 7: Desdobramentos nos níveis com spin 5/2 para o caso de interação magnética



Fonte: Autor da dissertação.

Assim, no contexto das possíveis fontes de contribuição para o campo hiperfino magnético, podem ser citadas a contribuição orbital ( $B_{hf}^{orb}$ ), a contribuição dipolar ( $B_{hf}^{dip}$ ) e a contribuição do campo de contato de Fermi ( $B_{hf}^c$ ) (76,78). Portanto, o campo hiperfino magnético pode ser escrito conforme a equação 19.

$$B_{hf} = B_{hf}^{orb} + B_{hf}^{dip} + B_{hf}^c \quad (19)$$

Essas contribuições serão abordadas de forma sucinta a seguir:

#### 2.1.2.1. Contribuição orbital.

Partindo da perspectiva clássica, pode-se dizer que a contribuição orbital está associada ao fato de que elétrons de camadas parcialmente preenchidas, ao orbitarem o núcleo promovem a geração de uma corrente, que conseqüentemente produz um campo magnético nesse núcleo (78). Este campo magnético pode ser representado de acordo com a lei de Bio-savart (equação 20).

$$B_{hf}^{orb} = \frac{\mu_0}{4\pi} 2\mu_B \frac{-e\vec{r} \times \vec{v}}{r^3} \quad (20)$$

Que pode ser reduzida à,

$$B_{hf}^{orb} = \frac{\mu_0}{4\pi} 2\mu_B \frac{\vec{I}}{r^3} \quad (21)$$

Nesta perspectiva,  $e$  representa a carga elétrica,  $\vec{I}$  representa o momento angular da camada,  $\vec{r}$



### CAPÍTULO 3. TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO

é o raio da orbita,  $\mu_B$  é o magneton de Bohr.

#### 2.1.2.2. Contribuição dipolar

A contribuição dipolar, também conhecida como contribuição dipolo-dipolo é resultante da interação entre o momento magnético nuclear e o momento magnético de spin (77). Esta contribuição esta associada à elétrons desemparelhados e sua dedução é realizada a través do potencial vetor  $\vec{A}$  produzido por um dipolo magnético ( $\vec{\mu}_s = -\mu_B g_s \vec{s}$ ) associado ao spin intrínseco do elétron ( $\vec{s}$ ) a uma distância  $\vec{r}$  do núcleo de modo que temos:

$$\vec{A} = \frac{\mu_0}{4\pi} \vec{\mu}_s \times \frac{\vec{r}}{r^3} \quad (22)$$

A densidade de fluxo correspondente pode ser expressa por  $\vec{B} = \text{rot}\vec{A}$ , sendo equivalente ao campo dipolar hiperfino (equação 23). De modo que a contribuição dipolar pode ser escrita como:

$$B_{hf}^{dip} = \frac{\mu_0}{4\pi} 2\mu_B \left[ -\frac{\vec{s}}{r^3} + \frac{\vec{r}(\vec{r} \cdot \vec{s})}{r^5} \right] \quad (23)$$

#### 2.1.2.3. Contribuição de contato de Fermi.

Esta contribuição está relacionada à elétrons de condução do tipo  $s$  que podem introduzir uma densidade de spin não nula na posição do núcleo. Sendo dividida em polarização do caroço e interação RKKY (Rurdeman, Kittel, Kasuya, Yosida)(76).

A polarização do caroço pode ser descrita como a polarização dos elétrons  $s$  do caroço (camadas internas e fechadas) por camadas incompletas  $d$  ou  $f$  do mesmo átomo. Devido à interação de troca, os elétrons de condução podem atrair ou repelir elétrons  $s$ , de acordo com o caráter do spin (atração para spins paralelos e repulsão para antiparalelos, empurrando-os para o núcleo). Este processo causa uma polarização das camadas  $s$  do caroço e aumento na densidade de spins do núcleo, gerando uma descompensação na densidade de spins (“up” e “down”) do volume nuclear. Essa descompensação provoca um crescimento na magnetização do núcleo contrário ao momento magnético local do átomo, ampliando negativamente o campo de contato de Fermi (76)(78).

A interação RKKY pode ser definida como uma forma direta de polarizar elétrons de condução, sendo bastante eficiente na descrição de materiais com alta concentração de portadores deslocalizados, como metais, por exemplo. Este modelo, descreve a interação entre

### *CAPÍTULO 3. TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO*

um íon magnético localizado sozinho e elétrons deslocalizados na banda de condução (79). O acoplamento entre este íon e a banda de condução, produz uma magnetização nos elétrons de condução que passam a atuar como um campo efetivo, que pode ser influente na polarização de íons magnéticos próximos. Dessa forma, os elétrons de condução tornam-se mediadores de uma interação efetiva entre dois estados adjacentes (78).

Portanto, diante da importância das interações hiperfinas elétricas e magnéticas para a descrição do sistema de interesse neste trabalho, os conceitos explorados neste capítulo serão correlacionados com a caracterização por espectroscopia CAP e seus respectivos resultados, apresentados nos próximos capítulos.

## Capítulo 3

### Técnicas de caracterização.

Neste capítulo, serão apresentados conceitos teóricos fundamentais das técnicas de caracterização e métodos de análise empregados neste trabalho. Os tópicos subsequentes apresentarão de forma objetiva conceitos fundamentais de espectroscopia CAP, difração de raios X (DRX), microscopia eletrônica de transmissão (TEM), espectroscopia no infravermelho por transformadas de Fourier (FTIR), análises térmicas (TGA/DSC) e magnetização.

#### 3.1. Espectroscopia de correlação angular $\gamma - \gamma$ .

A técnica de CAP consiste na investigação das interações hiperfinas ocorridas em núcleo radioativo inserido em uma rede cristalina. O mapeamento dessas interações, permite obter informações sobre os campos magnéticos e elétricos gerados nas proximidades do núcleo de prova. Fundamentalmente, a técnica pode ser avaliada em duas perspectivas, clássica e quântica. Na perspectiva clássica, a técnica mede a dependência temporal do padrão de emissão dos raios gama sucessivos. Esta dependência pode ser criada por uma rotação ou precessão da distribuição angular da radiação gama, originada a partir de uma interação hiperfina. Quanticamente, a técnica de CAP mensura os desdobramentos dos níveis intermediários para um decaimento gama em cascata (78).

Portanto, considerando que um núcleo radioativo está inserido em uma amostra, que decai por uma cascata gama via estado intermediário, a probabilidade de ser emitido um raio gama, em uma determinada direção, depende do ângulo entre o eixo do spin do núcleo e da direção de emissão da radiação característica, sendo descrita por uma função de probabilidade de emissão  $W(\theta)$ . Neste sentido, a espectroscopia de correlação angular pode ser direcional ou perturbada (80).

##### 3.1.1. Espectroscopia de correlação angular $\gamma - \gamma$ direcional

Na espectroscopia de correlação angular direcional, é possível obter informações sobre a orientação dos spins de um núcleo radioativo, ao relacionar a direção de emissão de

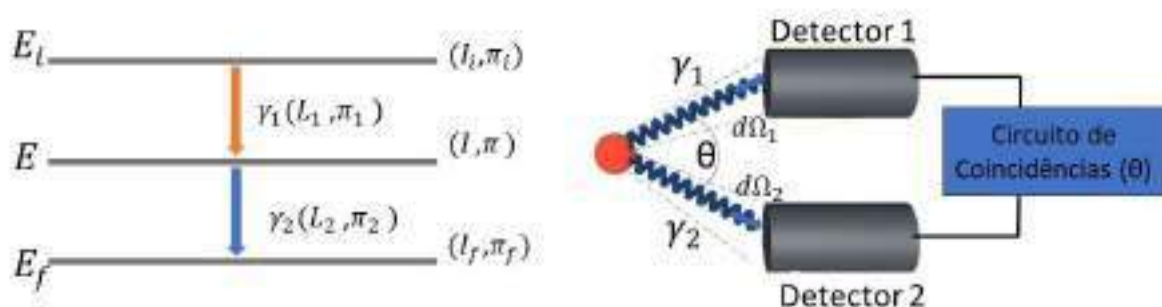
### CAPÍTULO 3. TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO

um raio gama e o spin nuclear. Ao considerar um material com um grande número de átomos, a orientação espacial dos spins nucleares é aleatória, logo a emissão de radiação é isotrópica. Para obtenção de dados sobre essa orientação, seria necessário o alinhamento dos spins nucleares, que pode ser obtido sob campo magnético intenso ou baixas temperaturas. Todavia, esse processo apresenta limitações tanto em elaboração, quando em aplicabilidade. Desta forma, a espectroscopia de correlação angular direcional utiliza-se de um núcleo excitado com capacidade de desexcitar-se através da emissão de dois fótons gama sucessivos, possibilitando através desses fótons a obtenção de um padrão anisotrópico de radiação (76).

Portanto, considerando uma cascata gama  $\gamma_1$  e  $\gamma_2$  que passa por um estado energético intermediário com spin  $I$ , ao fixar a observação da primeira radiação ( $\gamma_1$ ), é possível selecionar um subconjunto com spins, com mesma direção, obtendo o estado intermediário. Neste contexto a radiação  $\gamma_2$  emitida por esse subconjunto de núcleos, poderá apresentar um padrão de emissão anisotrópico, e uma correlação angular com a direção de emissão de gama  $\gamma_1$  (76,80).

Na perspectiva da detecção desses fótons, a radiação  $\gamma_1$  será emitida em uma direção  $\vec{k}_1$  e será detectada por um detector 1, a radiação  $\gamma_2$  será emitida em uma direção  $\vec{k}_2$ , e será detectada por um detector 2, posicionado no mesmo plano que o detector 1 em um ângulo  $\theta$  com relação a  $\vec{k}_1$ . Conforme ilustrado na figura 8.

Figura 8-Esquema representativo da detecção de raios gama para um decaimento em cascata. (a) esquema de decaimento em cascata, (b) detecção  $\gamma_1$  e  $\gamma_2$  por cap.



Fonte: autor da dissertação

Portanto, a distribuição angular formada entre essas emissões é denominada de correlação  $\gamma$ - $\gamma$ . Considerando esses aspectos, a função de probabilidade de emissão  $W(\theta)$  para detectar a coincidência de dois fótons considerando que após a emissão do fóton ( $\gamma_1$ ), a

### CAPÍTULO 3. TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO

emissão do fóton ( $\gamma_2$ ) ocorra dentro de um elemento de ângulo sólido  $d\Omega$  é descrita conforme a equação 24 (78).

$$W(\theta) = \sum_k A_{kk} P_k(\cos(\theta)) \quad (24)$$

Sendo  $A_{kk}$  os coeficientes de correlação angular e  $P(\cos(\theta))$  os polinômios de Legendre de ordem  $k$ . O índice duplo em  $A_{kk}$  é decorrente do produto das duas transições  $A_{kk} = A_k(\gamma_1)A_k(\gamma_2)$ . Considerando a paridade em transições eletromagnéticas, tem-se apenas termos com  $k$  par. Desta forma, o coeficiente  $k$  é variável entre  $0 < k < \min(2I, 2L_1, 2L_2)$ , onde  $L_1$  e  $L_2$  são os momentos angulares de  $\gamma_1$  e  $\gamma_2$ , respectivamente (76,78). Geralmente, dois coeficientes são utilizados na descrição da função de probabilidade de emissão equação 25.

$$W(\theta) = 1 + A_{22}P_2(\cos(\theta)) + A_{44}P_4(\cos(\theta)) \quad (25)$$

#### 3.1.2. Espectroscopia de correlação angular $\gamma - \gamma$ perturbada (CAP).

No contexto da espectroscopia de correlação angular  $\gamma - \gamma$  perturbada (CAP), os processos ocorridos no método direcional, são ajustados para um estudo de interações hiperfinas. Quando o núcleo de prova (emissor da cascata gama) está inserido dentro de um material, atuando como uma impureza ou mesmo um núcleo do próprio sistema cristalino, os momentos nucleares interagem com os campos eletromagnéticos gerados pela distribuição de cargas na vizinhança. A interação hiperfina, neste contexto, provoca um novo alinhamento dos spins durante a permanência do núcleo no estado intermediário. Com a modificação de direção do spin, a população dos subestados magnéticos é alterada, provocando mudanças na direção da emissão de  $\gamma_2$ , o que causa uma modulação na função correlação angular, que sofreu uma perturbação pela interação hiperfina. Considerando amostras policristalinas, a função de probabilidade de emissão é mostrada na equação 26 (76).

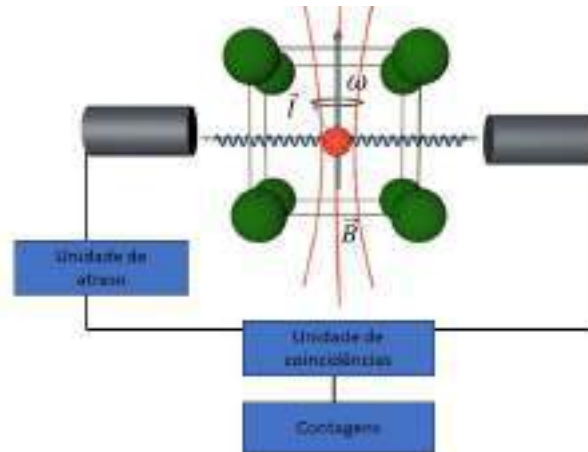
$$W(\theta) = \sum_k A_{kk} G_{kk}(t) P_k(\cos(\theta)) \quad (26)$$

Para este caso,  $G_{kk}(t)$  é o coeficiente (ou fator) de perturbação, que contém informações importantes sobre as interações eletromagnéticas ocorridas, os demais termos seguem os aspectos descritos para a espectroscopia direcional. A influência de um campo extranuclear em uma cascata gama pode ser representado conforme a figura 9, para diferentes interações

### CAPÍTULO 3. TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO

ocorridas. Para interação estática a frequência de precessão é dada como  $\omega$ , para o caso de interação hiperfina magnética,  $\omega$  é dado em termos da frequência de Larmor  $\omega_L$ . Para interação quadrupolar é dada em termos da frequência quadrupolar elétrica  $\nu_Q$ .

Figura 9-Esquema representativo da precessão de spin produzida por uma interação hiperfina, no contexto da espectroscopia de correlação angular  $\gamma$ - $\gamma$  perturbada.



Fonte: autor da dissertação

Portanto, de acordo com o tipo de interação magnética, ou características parâmetros associados ao GCE (parâmetro de assimetria, por exemplo), condições de contorno são implementadas aos formalismos explicitados anteriormente para melhor descrição do sistema de estudo.

#### 3.1.3. Aquisição de dados experimentais

No contexto de uma investigação estrutural por espectroscopia CAP um núcleo-sonda é inserido artificialmente em uma rede cristalina. Neste sentido, aspectos como o método de inserção e características dos núcleos-sonda são relevantes. O processo de inserção de núcleos-sonda na rede cristalina pode ocorrer através de implantação iônica ou difusão (78). A implantação iônica consiste no processo, no qual, um feixe iônico de átomos ou moléculas são acelerados e implantados num material alvo (amostra). Além de exigir um amplo aparato experimental, a interação entre feixe e amostra pode promover mudanças estruturais, alterando as propriedades mecânicas, ópticas, magnéticas e elétricas da amostra, o que restringe este método de acordo com as características da amostra (78). O processo de difusão consiste na adição de uma solução contendo o núcleo de prova ( $\text{InCl}_3$ , por exemplo) à

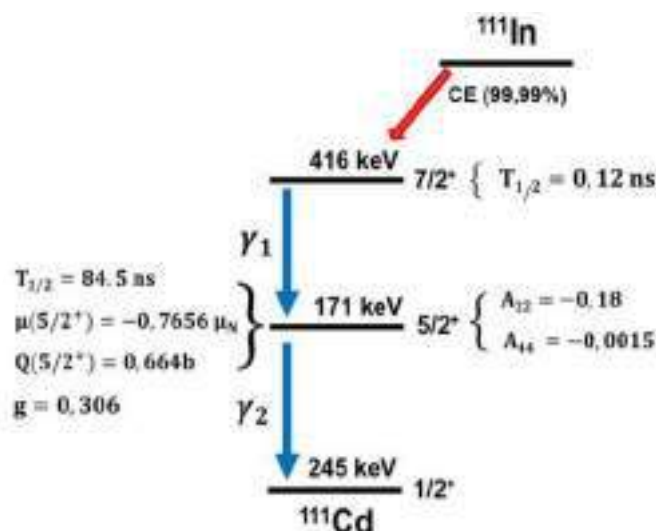
### CAPÍTULO 3. TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO

amostra durante o processo de síntese, seguida de tratamento térmico para a difusão intersticial ou substitucional do núcleo sonda na estrutura cristalina (80).

Quanto às características dos núcleos sonda, eles devem decair através de uma cascata gama com nível intermediário isomérico com meia vida entre nanossegundos e alguns micro segundos. O momento de quadrupolo nuclear e a magnitude do momento dipolar magnético desses núcleos devem ser altas, o que viabiliza a detecção de campos de baixa intensidade. O valor do coeficiente de anisotropia ( $A_{22}$ ) deve ser grande, pois este fator é influente na amplitude da modulação espectral, importante na detecção da perturbação. O spin intermediário não deve apresentar valores superiores a  $5/2$  (caso semi-inteiro) ou inferiores  $3/2$ , uma vez que valores altos contribuem para aumento rápido dos termos referentes a perturbação para a interação quadrupolar, dificultando a análise dos resultados. Por outro lado, valores a baixo do limite, impossibilitam a determinação do parâmetro de assimetria para amostras policristalinas (81). Considerando esses aspectos, frequentemente são utilizados:  $^{111}\text{In}(^{111}\text{Cd})$ ,  $^{181}\text{Hf}(^{181}\text{Ta})$  e  $^{140}\text{La}(^{140}\text{Ce})$  (76).

Neste panorama, o núcleo  $^{111}\text{In}(^{111}\text{Cd})$  tem sido bastante utilizado, devido às suas ótimas propriedades nucleares e características radiotivas do núcleo pai  $^{111}\text{In}$  (1). Este isótopo apresenta meia vida 2,83 dias e decai para estados excitados de  $^{111}\text{Cd}$ , populando o nível de energia 416 keV. Posteriormente decaindo para o estado fundamental através de uma cascata gama (171-245 keV). A meia vida do estado intermediário é de 84,5 ns. O spin neste estado é  $5/2$ , com momento de quadrupólo elétrico  $Q = 0,664$  b e fator  $g = 0,306$  (no estado intermediário de 245 keV da cascata  $^{111}\text{Cd}$ ) (76). Essas informações são ilustradas na figura 10.

Figura 10-Esquema de decaimento em cascata do núcleo  $^{111}\text{In}(^{111}\text{Cd})$ .



Fonte: adaptado de (76).

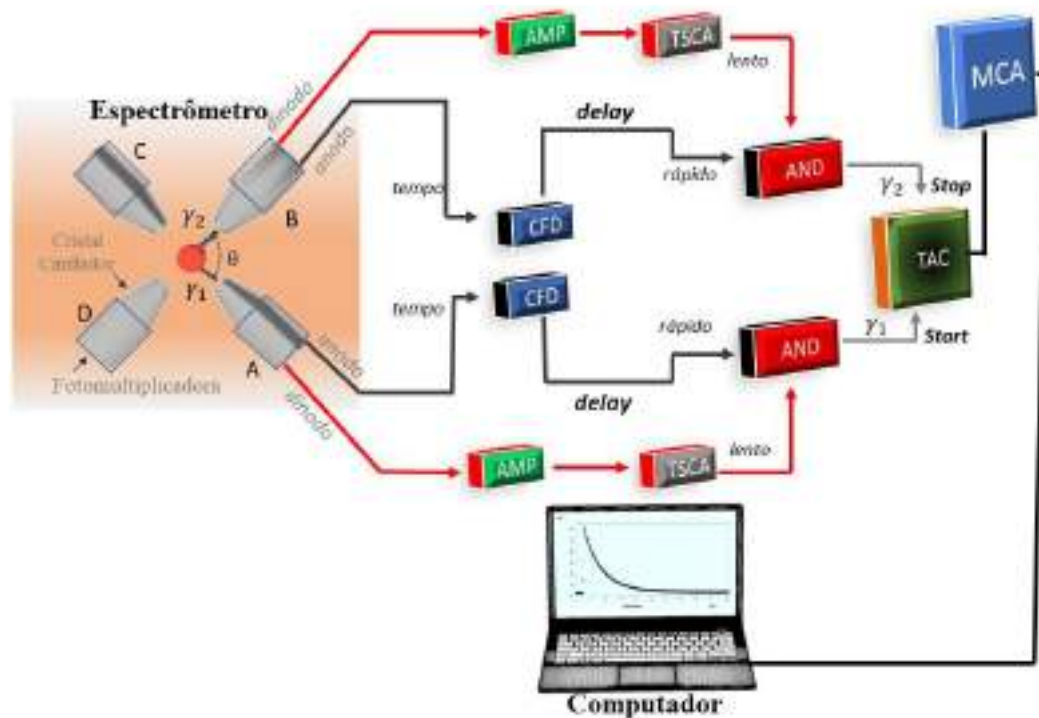
### CAPÍTULO 3. TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO

#### 3.1.4. Aparato experimental.

Após o processo de inserção do núcleo sonda na rede cristalina, as amostras ativas são levadas a um espectrômetro CAP para obtenção de dados experimentais. Este equipamento possui um sistema de detectores, constituídos de cristais cintiladores (normalmente BaF<sub>2</sub>) acoplados a fotomultiplicadoras (PM), alimentadas por fontes de alta voltagem (HV). Estes sistema de detecção tem a função de captar informações referentes a energia e tempo de emissão das radiações  $\gamma_1$  e  $\gamma_2$ . Neste sentido, o método de validação dos sinais de “energia” (“lento”) e “tempo” (“rápido”) pode ter quatro configurações distintas (de acordo com o espectrômetro) essas configurações são: lento-rápido, rápido-lento, rápido-rápido, digital (81). Visando uma melhor descrição será abordada a configuração “lento-rápido” devido à sua importância para o trabalho.

Na configuração “lento-rápido” é feita a coincidência entre os sinais de energia e tempo para cada uma das radiações gama. A figura 11 apresenta uma exemplificação de um sistema com 2 detectores, com configuração “lento-rápido”.

Figura 11- Esquema representativo de um espectrômetro de correlação angular (configuração “lento-rápido”).



Fonte: autor da dissertação

O detector A detecta a radiação  $\gamma_1$  e o detector B detecta a radiação  $\gamma_2$ . O sinal captado no ânodo da fotomultiplicadora é encaminhado a um discriminador de função



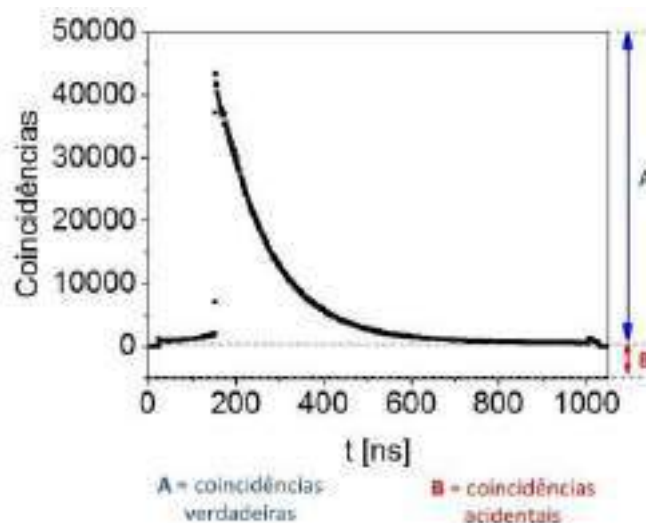
### CAPÍTULO 3. TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO

constante (CFD), responsável pela criação de uma marca de tempo precisa da emissão do raio gama (pulso rápido). O sinal amplificado e formatado (dinodo), proveniente da válvula fotomultiplicadora é encaminhado a um analisador monocanal com marca de tempo (TSCA), responsável pela atribuição de uma janela em torno de uma das energias das cascatas. Para efetuação da coincidência é necessário um atraso de 2,5  $\mu$ s no sinal do ramo rápido, este atraso de sinal é equivalente ao tempo de processamento do TSCA (81)(78).

O pulso registrado de cada coincidência representa uma descrição fiel da emissão gama e sua energia associada, sendo denominado pulso “gama-start” para  $\gamma_1$  e o “gama-stop” para  $\gamma_2$ . O conversor de tempo em amplitude (TAC) é responsável pela produção de um pulso analógico cuja altura é proporcional ao tempo entre “gama-start” e “gama-stop”. Este pulso analógico é direcionado para um analisador multicanal (MCA) que gera um espectro de coincidências entre  $\gamma_1$  e  $\gamma_2$  dentro de uma faixa de tempo  $T_c$  definida pela meia vida do núcleo sonda no estado intermediário ( $T_{1/2}$ ), de modo que  $T_c \gg 10 (T_{1/2})$  (81).

Considerando um espectrômetro com quatro detectores (A,B,C, D) temos que 12 espectros de coincidência são gerados (4 de  $180^\circ$  e 8 de  $90^\circ$ ), e armazenados em um computador. Esses espectros são histogramas representativos de  $\gamma_1$  e  $\gamma_2$  originados do mesmo núcleo e correspondem a um intervalo de tempo definido de acordo com a calibração de tempo, estabelecida no MCA. Todavia, coincidências acidentais representativas de  $\gamma_1$  e  $\gamma_2$  originados de núcleos distintos podem ocorrer, sendo influenciadas pelo tipo de núcleo e pela distância entre a amostra e os detectores, por exemplo. A figura 12 apresenta um exemplo de espectro de coincidência obtido por cap.

Figura 12-Exemplo de um espectro de coincidências



CAPÍTULO 3. TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO

Para obtenção dos espectros de coincidência, é feita a média geométrica das contagens armazenadas nos canais calibrados para os detectores com ângulos de  $90^\circ$  e  $180^\circ$  entre si é dada conforme as equações 27 e 28.

$$N_{av}(90^\circ, t) = \sqrt[8]{\prod_{i=1}^8 C_i(90^\circ, t)} \quad (27)$$

$$N_{av}(180^\circ, t) = \sqrt[4]{\prod_{i=1}^4 C_i(180^\circ, t)} \quad (28)$$

Durante o tratamento dos dados, as coincidências acidentais são subtraídas. Nesta perspectiva, é possível obter o espectro apenas para  $\gamma_1$  e  $\gamma_2$  originados do mesmo núcleo, conforme a função de perturbação  $R(t)$  mostrada na equação 29.

$$R(t) = A_{22}G_{22} = 2 \frac{N_{av}(180^\circ, t) - N_{av}(90^\circ, t)}{N_{av}(180^\circ, t) + 2 N_{av}(90^\circ, t)} \quad (29)$$

Um parâmetro de suma importância apresentado na função de perturbação (equação 31) é o fator de perturbação  $G_{kk}(t)$ , que apresenta informações das interações hiperfinas ocorridas. Portanto, esse fator é descrito de diferentes formas de acordo com a interação hiperfina ocorrida (78). No caso da interação quadrupolar elétrica, o fator de perturbação é dado conforme a equação 30.

$$G_{kk}(t) = \sum_{n=0}^{n=máx} S_{kn} \cos(n\omega_0 t) \quad (30)$$

Onde  $S_{kn}$  representa as amplitudes associadas às frequência de transição  $\omega_0$ , cujo valor apresenta dependência direta com o spin do estado intermediário. Por exemplo, se  $I$  apresenta valor semi-inteiro  $n = \frac{|m^2 - m'^2|}{2}$ , se  $I$  apresenta valor inteiro  $n = |m^2 - m'^2|$ . Para o caso das interações hiperfinas magnéticas (sem campo externo aplicado), o fator de perturbação é descrito teoricamente pela equação 31 (78).

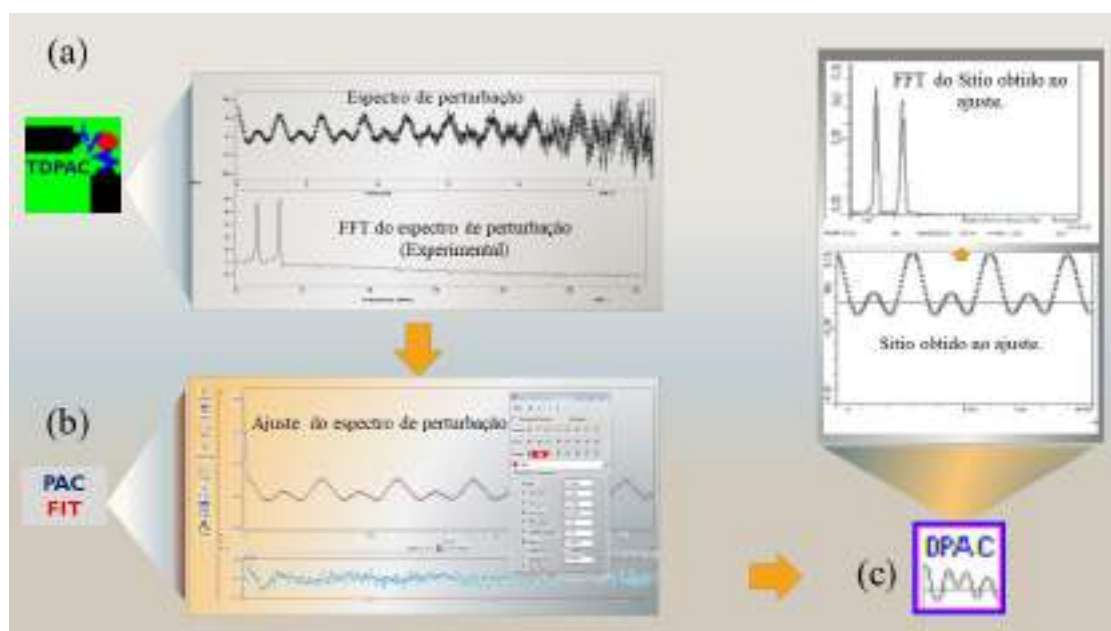
$$G_{22}(t) = \frac{1}{5} (1 + 2 \cos \omega_L t + 2 \cos 2\omega_L t) \quad (31)$$

### CAPÍTULO 3. TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO

#### 3.1.5. Tratamento dos dados espectroscopia CAP.

Os dados adquiridos no espectrômetro são sequencialmente tratados. Inicialmente são definidos os tempos iniciais de cada pico, usando o software TDPAC<sup>1</sup>. Deste modo, os 12 espectros (gerados por um espectrômetro de 4 detectores), podem ser alinhados em tempo, com ajuste de linha de base (background) automático. O espectro de perturbação resultante é tratado por softwares como Nigthmare<sup>2</sup> ou PACFIT<sup>3</sup>, por exemplo. No contexto da utilização do PACFIT, o espectro de perturbação é ajustado considerando os prováveis sítios cristalinos onde o núcleo-sonda está alojado, dessa forma um padrão calculado (ajuste) é simulado, através da variação dos parâmetros hiperfinos associados a cada sítio. Podem ser destacados os parâmetros: frequência quadrupolar elétrica ( $\nu_Q$ ), frequência de lamor ( $\nu_M$ ), parâmetro de assimetria ( $\eta$ ), distribuição de frequência ( $\delta$ ) e fração de sítios ( $f$ ) ocupados pelo núcleo sonda. Um fator qui-quadrado ( $\chi^2$ ) é responsável pela validação da qualidade do ajuste.

Figura 13- Tratamento dos dados experimentais. (a) obtenção do espectro de perturbação (TDPAC), (b) ajuste dos espectros para obtenção dos parâmetros das interações hiperfinas (PACFIT), (c) obtenção das FFTs para dos sítios calculados (DEPACK).



Fonte: autor da dissertação

<sup>1</sup> Dr. Rajendra Narain Saxena, Dr. Artur Wilson Carbonari, Dr. José Mestnik Filho. Universidade de São Paulo, v. 11/2002.

<sup>2</sup> Autoria do grupo do Dr. Reiner Vianden e Ronan Nédélec. Universidade de Bonn, v. RC 3 (1.2.0.247).

<sup>3</sup> Dr. J. Cavalcante e Dr. M. Forker. V. 2.0.0.

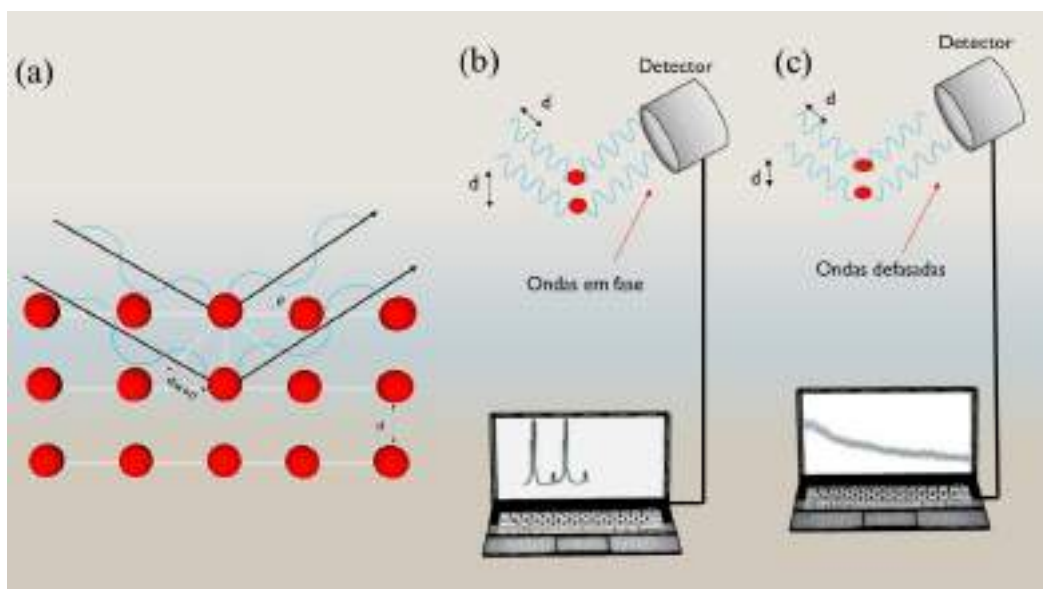
### CAPÍTULO 3. TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO

No âmbito da representação dos espectros de perturbação em termos das suas frequências, podem ser empregadas Transformadas de Fourier Rápidas (FFTs). Esses espectros podem ser obtidos através do software TDPAC e do software DEPACK<sup>4</sup>. Com a utilização do DEPACK pode ser obtida a FFT de um espectro experimental (proveniente do TDPAC, por exemplo) ou dos ajustes gerados pelo PACFIT, o que pode fornecer parâmetros comparativos entre ambos.

#### 3.2 Difração de raios x (DRX).

A técnica de Difração de raios X (DRX) fundamenta-se na interação entre a radiação eletromagnética com comprimentos de onda da ordem  $1\text{\AA}$  ( $10^{-10}m$ ) e os planos cristalinos de um material. A equivalência entre a ordem de grandeza da distância interplanar atômica e comprimento de onda dos raios X, possibilita a verificação de fenômenos de difração (interferência construtiva e destrutiva) (82,83). Portanto, considerando ondas de raios x coincidentes sobre uma rede atômica regular, podemos determinar a natureza cristalina ou amorfa de um material de acordo com o padrão de interferência (83). A figura 14 mostra um esquema ilustrativo da difração de raios x em um material.

Figura 14-Esquema representativo DRX: (a) interação dos raios X com planos cristalinos, (b) interferência construtiva, (c) interferência destrutiva.



Fonte: autor da dissertação.

<sup>4</sup> Dr. Bengt Lindgren. Instituto de Física, universidade de Uppsala, 1980.

### CAPÍTULO 3. TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO

Diante da ocorrência desses fenômenos, em 1913, William Lawrence Bragg e William Henry Bragg modelaram uma descrição física da difração de raios X, que ficou conhecida como lei de Bragg (84). (equação 32).

$$n\lambda = 2d_{hkl}\sin\theta \quad (32)$$

Onde  $\lambda$  é o comprimento de onda da radiação incidente (nm),  $n$  é um número inteiro (1, 2, 3,...),  $\theta$  é o ângulo de difração entre o feixe incidente e plano espalhador,  $d_{hkl}$  é a distância interplanar da rede cristalina considerando os índices de Miller (hkl). Portanto, se a diferença de caminho entre as ondas de raios X forem equivalentes a um múltiplo inteiro de comprimento de onda, será obtida interferência construtiva, característica de materiais cristalinos. Caso a diferença de caminho entre as duas ondas seja proporcional a um número semi-inteiro de comprimento de onda, será obtida interferência destrutiva, característica de materiais amorfos (76). Desta forma, as medidas da direção de espalhamento dos feixes difratados possibilitam a determinação de propriedades fundamentais de materiais cristalinos, como propriedades da unidade celular e sua simetria. Além disso, conhecendo comprimento de onda incidente, podem ser determinados os planos que causam a difração, e suas respectivas distâncias interplanares. Nesta técnica também é possível a determinação do tamanho médio do cristalito de uma amostra, aplicando a equação de Scherrer (equação 33).

$$D = \frac{K\lambda}{B \cos \theta} \quad (33)$$

Onde B é o alargamento da linha de difração medida à meia altura, K é definida como uma constante de proporcionalidade relativa a geometria da partícula, cujo valor para geometrias desconhecidas é 0,91 (relativo a medida para geometria esférica) e  $\lambda$  é o comprimento de onda da radiação incidente (nm). Através de uma média dos valores obtidos para os picos de maior intensidade, é determinado o tamanho médio do cristalito (85).

No âmbito da aplicação da técnica de difração de raios X para a caracterização estrutural de materiais, pode ser destacado o método de Rietveld. Este é um método computacional elaborado por Hugo Rietveld em 1969, cujo objetivo é a minimização das diferenças entre um difratograma experimental e um padrão calculado (ajuste) através da aplicação do método dos mínimos quadrados em ciclos de refinamento (83). De modo geral, para elaboração de um ajuste compatível com o experimental, são feitas variações controladas em parâmetros globais (perfil instrumental, assimetria do perfil, linha de base (background),

### CAPÍTULO 3. TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO

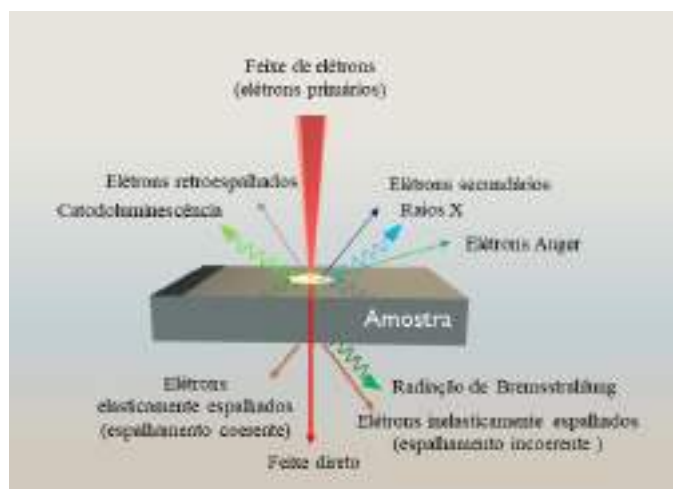
comprimento de onda, deslocamento da amostra, transparência da amostra e absorção) e locais (posições dos átomos na célula cristalina, fator de escala, orientação preferencial, parâmetro termal anisotrópico individual e tamanho do cristalito, por exemplo), a qualidade dos ajustes é definida por índice qui-quadrado ( $\chi^2$ )(82). Assim, ajustes otimizados possibilitam a identificação e quantificação das fases cristalinas em uma amostra.

#### 3.3. Microscopia eletrônica e espectroscopia por energia dispersiva (EDS) acoplada.

A microscopia eletrônica fundamenta-se na utilização de elétrons como fonte de iluminação para observação de fenômenos, onde seja necessária uma resolução superior a 0,5  $\mu\text{m}$  atribuída a microscópios de luz visível (86). Em geral, o elevado poder de resolução de microscópios eletrônicos está associado ao caráter dual do elétron (onda-partícula), onde o comprimento de onda de De Broglie do elétron é muito menor, que os comprimentos de onda contidos no espectro visível. A alta energia associada ao comprimento de onda dos elétrons, propicia a distinção de objetos em escala muito menor, de acordo com o tipo de interação estabelecida entre os elétrons e a matéria (87)(86).

Para observação de um objeto por microscopia eletrônica, um feixe de elétrons sob alto vácuo é incidido sob a amostra de interesse. Devido ao caráter ionizante dos elétrons, uma série de fenômenos físicos podem ocorrer devido a interação entre elétrons e matéria, podendo ser citadas interações elásticas e inelásticas (87)(88). A figura 15 mostra uma representação esquemática dos sinais obtidos nessas interações.

Figura 15-Representação dos sinais gerados através da interação entre feixe de elétrons e amostra.



Fonte: Autor da dissertação.

A interação (ou espalhamento) elástica ocorre quando ao interagir com a matéria, os elétrons do feixe primário têm sua direção alterada, mas não há perda de energia. No caso

### CAPÍTULO 3. TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO

da microscopia eletrônica de varredura (MEV), estes elétrons podem ser retroespalhados e trazem informações de contraste de composição da amostra. Para a microscopia eletrônica de transmissão (TEM), o espalhamento elástico pode ocorrer como coerente e incoerente, e é o que mais contribui na formação de contraste de imagem em TEM. Os espalhamentos elásticos coerentes acontecem pela difração dos elétrons pelos átomos do material da amostra, e podem fornecer padrões com informações sobre a estrutura cristalina do mesmo, também respeitando a lei de Bragg. Os espalhamentos elásticos incoerentes ocorrem em maior ângulo, chamados de espalhamento Rutherford, e são utilizados na formação de imagens com contraste de composição no TEM modo varredura (STEM) (89). No espalhamento inelástico, ocorre a perda de energia devido à interação entre feixe primário e os átomos constituintes da amostra, este tipo de interação propicia a geração de elétrons secundários, catodoluminescência, raios x característicos e elétrons Auger (88).

Os elétrons secundários são elétrons da banda de valência ou condução dos átomos da amostra, que são ejetados e possuem energia menor que 50 eV. Eles são gerados em grande quantidade e possibilitam a obtenção de informações topológicas da amostra sendo aplicados na microscopia eletrônica de varredura. Os elétrons Auger e os raios X característicos são fundamentais para a microanálise composicional da amostra. Os raios X característicos são gerados quando o feixe de elétrons incidentes excita os elétrons de camadas internas dos átomos da amostra, promovendo a ocupação de um nível de maior energia (86). A vacância deixada por este elétron tende a ser ocupada por elétrons de outras camadas de maior energia. Ao mudar de nível para ocupar a vacância, o elétron emite um raios X com energia característica dessa transição (90). A diferença energética entre as camadas é dada pela equação 34.

$$h\nu = E_2 - E_1 = \Delta E \quad (34)$$

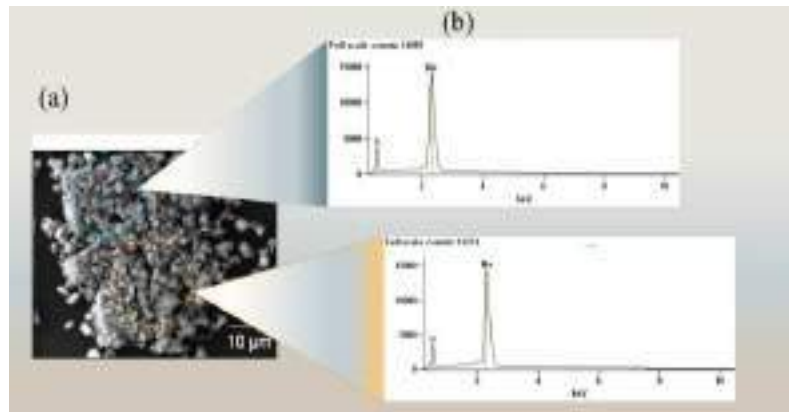
Onde  $h$  é a constante de Planck.

Cada elemento da tabela periódica tem seu espectro de energias definidas de forma que ao discriminar a energia de cada transição é possível identificar o comprimento de onda associado aos elementos constituintes da amostra (90)(91). Este princípio é a base para microanálise elementar por Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS). Um processo similar ocorre para os elétrons Auger, a reorganização dos elétrons de um átomo ao interagir com o feixe de elétrons pode culminar na emissão de um elétron com energia definida, de

### CAPÍTULO 3. TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO

acordo com o tipo de átomo (92). A figura 16 apresenta o exemplo de uma análise elementar por EDS através de microscopia eletrônica de varredura.

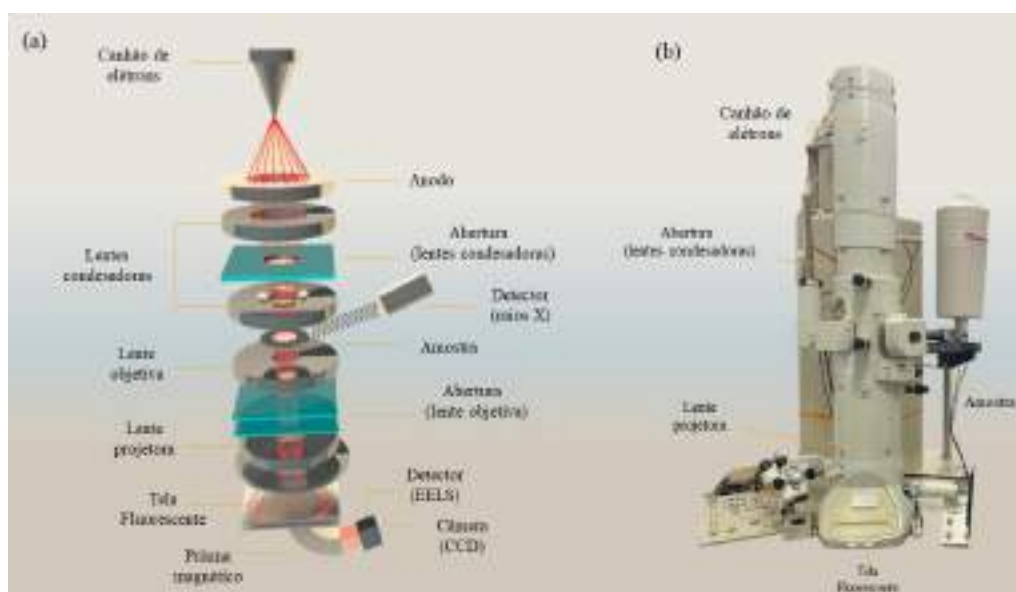
Figura 16- Microanálise por EDS utilizando MEV. (a) Micrografia, (b) Espectro de análise elementar por microrregião



Fonte:Autor da dissertação.

A microscopia eletrônica de transmissão é fundamentada nas interações ocorridas em elétrons transmitidos através da amostra. Neste sentido, um feixe de elétrons (acelerado com energia desde 80 keV até 1000 keV, sob alto vácuo) é incidido em amostras com espessuras de aproximadamente 300 nm. Para a focalização e ajuste do feixe eletrônico é utilizado um sistema de lentes (eletrostáticas e eletromagnéticas) e detectores que constituem o microscópio eletrônico de transmissão (87). A figura 17 apresenta o esquema simplificado de um microscópio eletrônico de transmissão.

Figura 17- Microscópio eletrônico de Transmissão. (a) esquema de funcionamento, (b) Microscopio de transmissão Jeol-2100



Fonte:Autor da dissertação.

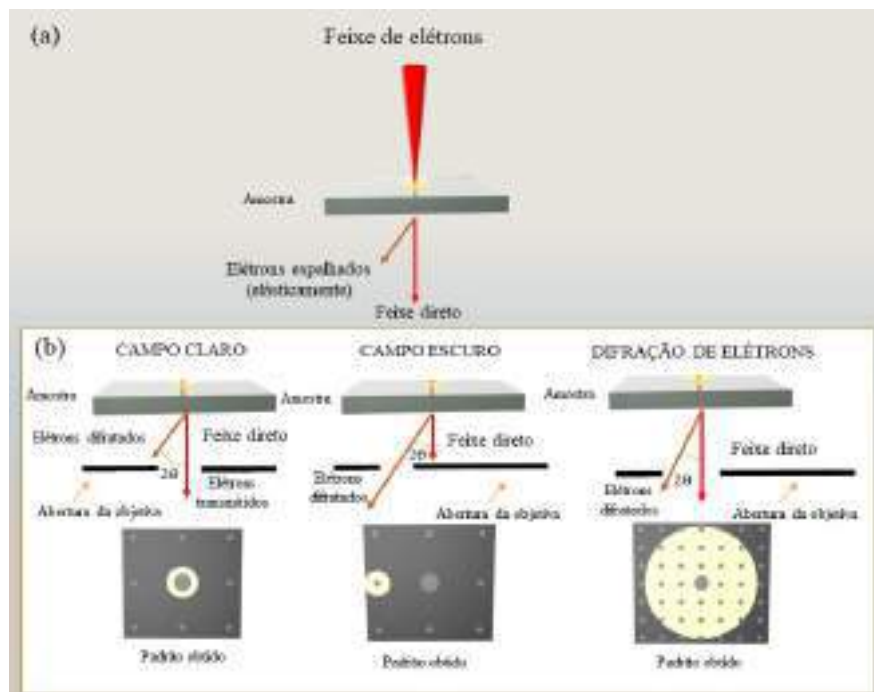


### CAPÍTULO 3. TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO

Após sua emissão, o feixe de elétrons passa pelas lentes condensadoras e atinge a amostra. O feixe emergente é encaminhado a uma lente objetiva onde é produzida uma imagem de dimensão reduzida. O processo de magnificação da imagem é feito pela lente projetora. Ao final, a imagem real amplificada, é mostrada em um anteparo (tela fluorescente) e digitalizada em uma câmera CCD. Assim podem ser obtidas imagens com aumento de até 1.000.000 de vezes com resolução da ordem de 0,2 nm (93).

No contexto da microscopia eletrônica de transmissão, ao interagir com a amostra o feixe eletrônico pode sofrer espalhamento elástico, conforme mencionado anteriormente e mostrado na figura 18. Este espalhamento é caótico para amostras amorfas, mas para amostras cristalinas, a periodicidade da rede cristalina torna válida a lei de Bragg, de modo que é possível determinar a estrutura de um material por meio da análise do padrão de difração de elétrons obtido (89)(94). Dessa forma, imagem e padrão de difração eletrônica coexistem. Para a seleção desses “modos” específicos, são feitas variações na abertura da lente objetiva, sendo obtidas imagens de campo claro, campo escuro e o padrão de difração de elétrons (87). Conforme ilustrado na figura 18(b).

Figura 18-Microscopia eletrônica de Transmissão. (a) interação entre elétron e amostra, (b) representação dos diferentes sinais selecionados através de variações na abertura da objetiva.



Fonte: autor da dissertação.

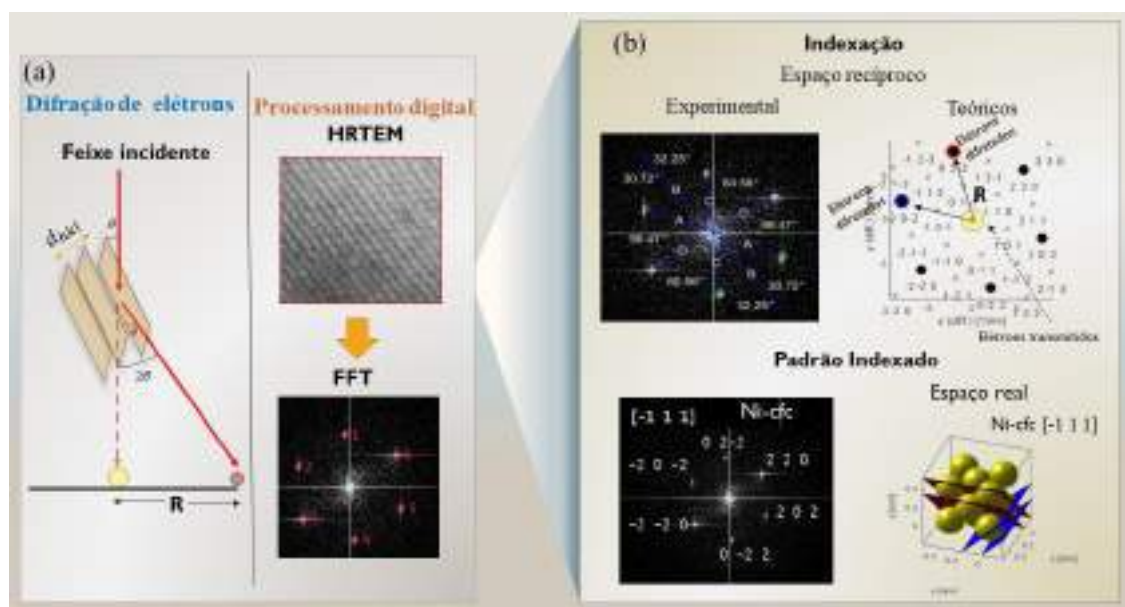
Na microscopia eletrônica de transmissão, a análise de composição de uma amostra pode ser feita por técnicas espectroscópicas como EELS (do inglês *electron energy-loss spectroscopy*) e EDS, enquanto a análise estrutural pode ser realizada por difração de

### CAPÍTULO 3. TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO

elétrons (88). Uma alternativa para obtenção de padrões de difração virtuais é através do processamento de imagens de alta resolução, onde padrões de interferência (máximos e mínimos de contraste) obtidos para amostras cristalinas, podem ser compreendidos como consequência direta da estrutura cristalina que os gerou (87). O método para obtenção de periodicidade de uma imagem é o seu processamento através da aplicação de uma Transformada de Fourier Rápida (FFT, Fast Fourier Transform). Através deste método, é possível obter o espaço recíproco ou espaço de fases de uma imagem, e representá-lo através de um diagrama, equivalente a uma difração de elétrons real (95).

A indexação de padrões de difração de elétrons, tanto para diagramas reais quanto virtuais, é baseada na representação de planos cristalinos reais como pontos no espaço recíproco. A partir da indexação, é determinado o eixo zonal de um padrão de difração, através da correspondência entre padrões experimentais e padrões cristalográficos teóricos. Atualmente, o advento de tecnológico tem possibilitado a utilização de metodologias de indexação através de softwares (96). Esses softwares empregam algoritmos que reconhecem os padrões de difração experimentais e simulam a partir de fichas cristalográficas teóricas o eixo zonal correspondente (97) (98). Podem ser explicitados neste âmbito os softwares *JEMS*<sup>5</sup> (*Java Electron Microscopy Software*) e *CrysTBox*<sup>6</sup>.

Figura 19-Identificação estrutural TEM. (a) obtenção de padrões de difração eletrônica (real e virtual), (b) indexação dos padrões de difração eletrônica usando software.



Fonte: autor da dissertação.

<sup>5</sup> Autoria Dr. Pierre Stadelmann, Suíça, 2004

<sup>6</sup> Autoria Dr. Miloslav Klínger. Instituto de Física, academia de ciências da República Tcheca, 2017.

### 3.4. Magnetização

Em regime nanométrico, as propriedades magnéticas dos materiais tendem a ser afetadas por fatores como tamanho, forma, efeitos de superfície, cristalinidade e interações estabelecidas. De modo que uma correlação entre as propriedades estruturais e morfológicas desses sistemas com suas propriedades magnéticas, podem ser determinantes para uma compreensão de fenômenos físicos locais (99).

De modo geral, o magnetismo é uma característica intrínseca dos materiais. Para alguns materiais as propriedades magnéticas podem ser descritas em termos dos momentos magnéticos de seus átomos componentes. Embora a origem do momento magnético seja quântica, em um material composto por uma grande quantidade de átomos é possível avaliar o comportamento magnético do sistema como um todo e classificá-lo de acordo com sua resposta a um campo magnético externo aplicado. Assim, algumas das classificações atribuídas aos materiais podem ser: ferromagnético, antiferromagnético, ferrimagnético, paramagnético e diamagnético (100,101).

Materiais ferromagnéticos apresentam spins alinhados paralelamente, e possuem momento magnético total não nulo em regiões de pequeno volume, denominadas de domínios magnéticos (101). Estes spins altamente correlacionados provocam o surgimento de uma magnetização espontânea nesses materiais, a baixo da temperatura de Curie ( $T_C$ ), fazendo que exista um campo interno, sem um campo externo (102).

No ordenamento antiferromagnético, os spins possuem a mesma magnitude, todavia são alinhados antiparalelamente, o que culmina em um momento magnético total nulo. Nestes materiais, a medida que a temperatura diminui, ocorre um aumento na suscetibilidade magnética. Todavia, este aumento na suscetibilidade magnética sofre saturação à uma temperatura crítica denominada temperatura de Néel ( $T_N$ ). Desta forma, em temperaturas superiores a temperatura Néel, o material exibe comportamento paramagnético, em temperaturas inferiores exibe comportamento antiferromagnético, com magnetização nula (103)(104).

No ordenamento ferrimagnético, os spins estão alinhados de forma antiparalela e apresentam magnitude distinta. O que culmina em um domínio com momento magnético total não nulo. Embora o alinhamento dos spins seja semelhante ao de materiais antiferromagnéticos, as magnitudes diferentes dos spins fazem permanecer uma magnetização espontânea em materiais com este ordenamento (103).

### CAPÍTULO 3. TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO

Em materiais paramagnéticos, a orientação dos spins é aleatória. Todavia na presença de um campo magnético externo, os momentos magnéticos tendem a se orientar na direção do campo aplicado. A magnetização nestes materiais ocorre apenas na presença de um campo externo, tendo forte influência da temperatura (104)(105).

O estado diamagnético está presente em todos os materiais, porém é observado apenas na ausência de outros ordenamentos. Neste estado, os átomos e moléculas não apresentam um momento magnético total. Todavia os elétrons de materiais diamagnéticos, na presença de um campo externo, tendem a gerar uma corrente em torno do átomo, que se opõe ao sentido do campo aplicado o que culmina no mais fraco tipo de magnetismo (78).

Portanto, na presença de campos magnéticos externos os materiais se comportam de forma específica, conforme as propriedades de átomos e moléculas individuais. Desta forma, a magnetização de um material ( $M$ ), é representativa de seu estado magnético (99)(103). Sendo definida com forme a equação 35.

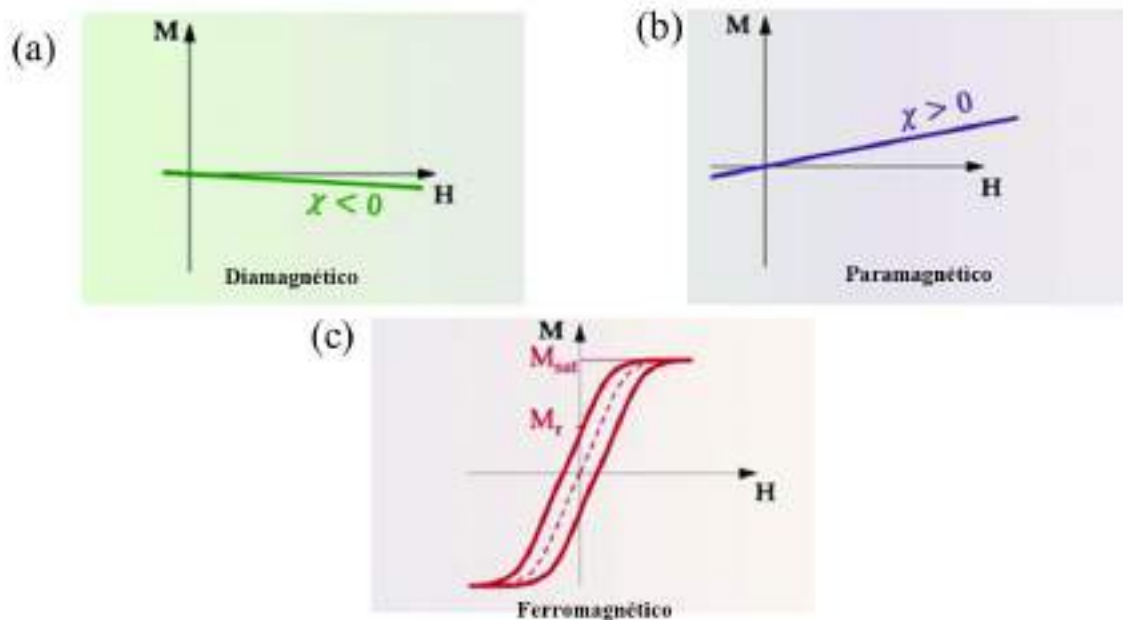
$$\vec{M} = \lim_{\Delta V \rightarrow 0} \frac{1}{\Delta V} \sum_{i=1}^n \vec{\mu}_i \quad (35)$$

Neste contexto,  $\Delta V$  é um elemento pequeno de volume,  $\vec{\mu}_i$  é o momento magnético do átomo de índice  $i$ , com somatório aplicado a todo a todo volume de átomos de uma amostra (103). Assim através de medidas de magnetização é possível obter informações referentes ao momento magnético de um material. Essas medidas podem ser realizadas sob condições distintas como: medidas em função da temperatura e com campo magnético externo aplicado. As medidas em função da temperatura propiciam a identificação de características térmicas importantes de uma amostra, como temperatura de bloqueio ( $T_b$ ), temperatura de Néel ( $T_N$ ) e temperatura de Curie ( $T_C$ ). Enquanto as medidas com campo aplicado, são usadas para identificar o tipo de magnetismo (ou ordenamento magnético). Nessas medidas um campo ( $H$ ) é aplicado até que os momentos magnéticos se orientem na direção deste campo e ocorra a magnetização de saturação. Após esta etapa, o campo aplicado é reduzido gradativamente, sendo avaliados os efeitos da desmagnetização na curva de magnetização do material. De modo geral, através da curva de magnetização é possível além do tipo de magnetismo, avaliar aspectos específicos de um material, como: magnetização de saturação, coercitividade e existência de magnetismo remanente (105)(103). A figura 20

### CAPÍTULO 3. TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO

mostra o exemplo das curvas de magnetização para os diferentes tipos de materiais magnéticos.

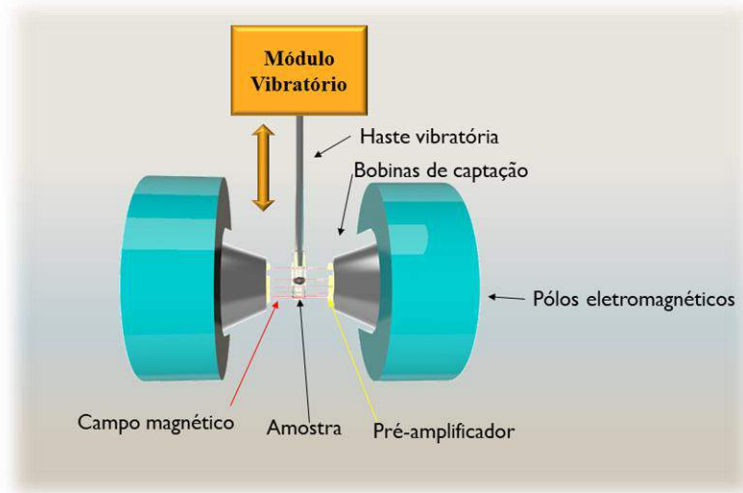
Figura 20-Curvas de magnetização. (a) diamagnético, (b) paramagnético, (c) ferromagnético.



Fonte: adaptado de (106)

Para obtenção de medidas de magnetização, podem ser utilizados dispositivo de interferência quântica (SQUID na sigla em inglês) e magnetômetro de amostra vibrante (VSM na sigla em inglês), sendo este aparelho utilizado neste trabalho. O VSM opera através de oscilador, com frequência entre 50 e 100 Hz, onde uma haste contendo a amostra é conectada. A amplitude de vibração para amostra varia entre 1 e 3 milímetros, a medida que a amostra se move sob a atuação de um campo magnético, segundo a lei de Faraday, uma corrente elétrica proporcional ao momento magnético da amostra é gerada, sendo registrada pelas bobinas de captação. Para otimização do sinal, o aparato experimental possui amplificadores que viabilizam a eliminação de ruído durante a aquisição, o que propicia a determinação eficaz das propriedades magnéticas da amostra (107)(108). A figura 21 mostra a representação simplificada de um magnetômetro VSM.

Figura 21- representação de um magnetômetro VSM.



Fonte: autor da dissertação.

### 3.5. Espectroscopia no infravermelho com transformadas de Fourier (FTIR)

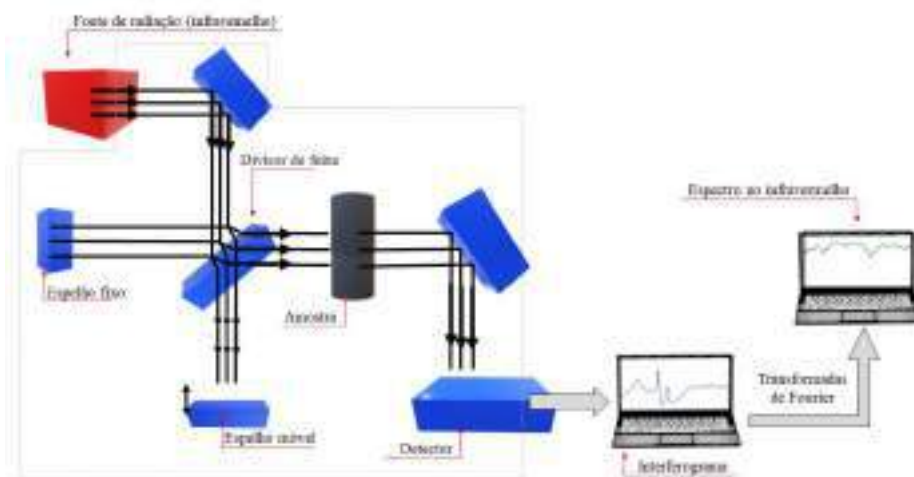
A espectroscopia é definida por utilizar a interação da radiação eletromagnética com a matéria para obter informações físicas e químicas de um determinado material. Tratando da espectroscopia no infravermelho com transformadas de Fourier, são utilizados comprimentos de onda que correspondem à  $0,7 \mu\text{m} \geq 1 \mu\text{m}$ . Estes comprimentos de onda não promovem transição eletrônica no material devido à sua baixa energia (energia de um fóton característico é inversamente proporcional ao seu comprimento de onda) (109).

As moléculas que constituem a matéria estão em constante movimento de vibração e rotação, logo estas possuem frequências associadas a estes movimentos naturais, cada molécula apresenta um momento de dipolo intrínseco referente às ligações químicas que a compõem, este momento de dipolo pode variar de acordo com a vibração molecular (110). Ao incidirmos uma radiação eletromagnética, cujo comprimento de onda possa interagir com o momento de dipolo das moléculas, o resultado dessa interação será o aumento de amplitude da vibração molecular devido a energia da radiação incidente ser absorvida via ressonância. Devido à compatibilidade entre moléculas e a radiação na região do infravermelho, os modos vibracionais moleculares podem ser analisados pela espectroscopia de absorção no infravermelho (109,111).

### CAPÍTULO 3. TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO

Assim, no intuito de obter o espectro característico de uma determinada amostra são utilizados espectrômetros de infravermelho. Estes equipamentos são baseados no princípio interferométricos, no qual, há um aumento da razão sinal-ruído, maior velocidade de varredura e aquisição de espectro, o que permite maior resolução e qualidade espectral (111). O funcionamento deste equipamento está baseado na incidência de um feixe infravermelho sobre a amostra. Seguindo o princípio interferométrico, ao sair da fonte de radiação o feixe é dividido em duas partes por um divisor de feixe. A divisão do feixe ocorre para que cada parte possa ser enviada para dois braços do equipamento (fixo e o outro móvel), ambos com refletores. Os feixes refletidos incidem na amostra e posteriormente no detector. A diferença de caminho óptico entre os feixes, pode propiciar interferência construtiva ou destrutiva. Esses padrões de interferência são analisados por programa computacional que aplica transformadas de Fourier para a geração do espectro no infravermelho do material, que pode ser adquirido em razões de absorção ou transmitância por número de onda (111)(112). A figura 22 ilustra o funcionamento de um espectrômetro de infravermelho com transformadas de Fourier.

Figura 22-Representação das etapas de obtenção de um espectro FTIR.



Fonte: autor da dissertação.

O modo aquisição de dados varia de acordo com a natureza da amostra (111). As configurações do equipamento permitem a escolha do modo de aquisição, estes podem ser: transmissão, transflexão, refletância difusa e reflexão total atenuada (da sigla em inglês ATR) (111). Neste sentido, podemos destacar os modos de transmissão e reflexão total atenuada (ATR), devido à sua utilização no presente trabalho.

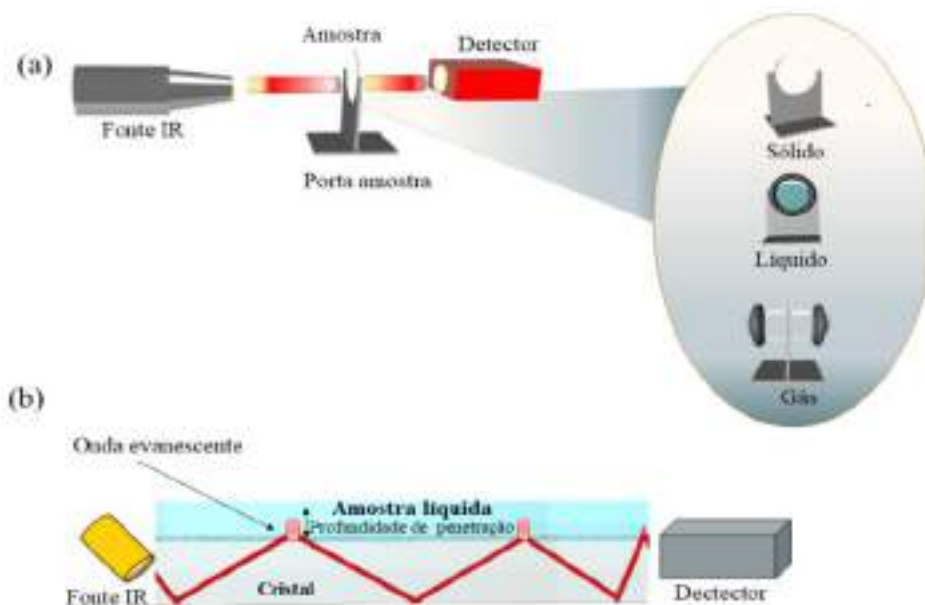
O modo operacional de aquisição de transmissão é a técnica utilizada para análise de amostras nos três principais estados da matéria (sólido, líquido ou gasoso). Esta técnica

### CAPÍTULO 3. TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO

analisa a quantidade de radiação que foi transmitida/absorvida após a interação entre feixe e amostra. Para isso é incidido um feixe no infravermelho na amostra, sendo a transmissão/absorção mensurada por um detector (112), como ilustra a figura 23 (a).

A utilização do modo ATR, possibilita a investigação qualitativa dos grupos funcionais de filmes finos e amostras biológicas, cuja análise pode ser dificultada pela forte absorção de radiação eletromagnética na região do infravermelho para materiais hidratados (113). Neste modo, é utilizado como base o fenômeno da reflexão interna total (TIR na sigla em inglês). Assim, um feixe interno entra em um elemento de reflexão interna (geralmente um cristal de Ge, Si ou ZnSe) a um determinado ângulo, correspondendo ao ângulo crítico entre o elemento de reflexão (ATR) e a amostra, sofrendo várias reflexões dentro do cristal. A reflexão interna cria uma onda evanescente que se estende além do elemento ATR. Esta onda evanescente decai de forma exponencial com a distância da interface, a profundidade de penetração será uma fração de seu comprimento de onda. Em condições de contato entre a amostra e o elemento ATR, a onda evanescente perderá sua energia em frequências idênticas à absorbância da amostra (113). O feixe resultante é utilizado para gerar o espectro de absorção da amostra, conforme ilustrado na figura 23 (b).

Figura 23- modos de aquisição FTIR. (a) Transmissão, (b) ATR.



Fonte: autor da dissertação.

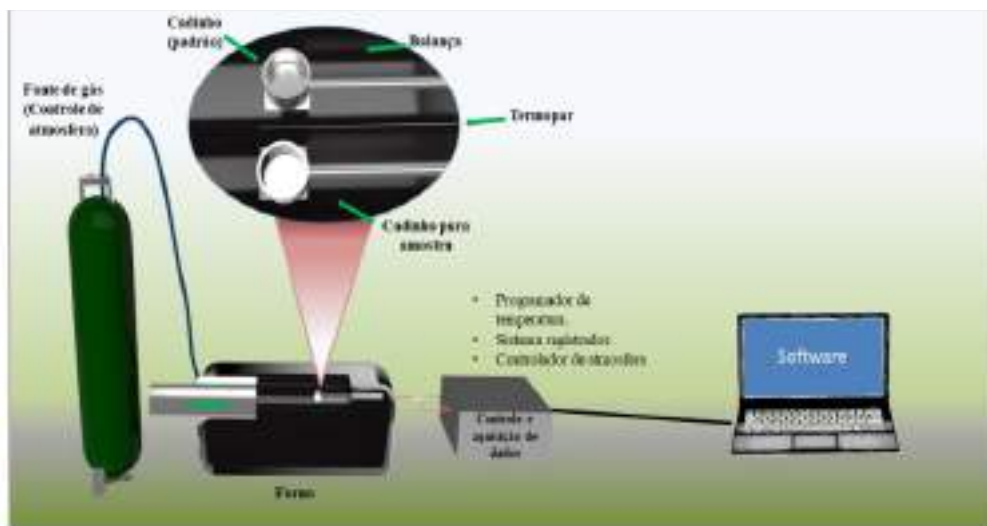


### CAPÍTULO 3. TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO

#### 3.6. Análises térmicas: análise termogravimétrica (TGA) e calorimetria diferencial exploratória (DSC)

A análise termogravimétrica (sigla em inglês TGA) pode ser definida como uma técnica termoanalítica, onde é determinada a perda de massa em função da variação de temperatura. A termogravimetria derivada (sigla em inglês DTG) pode ser definida como uma representação diferencial da variação de massa em relação ao tempo  $\left(\frac{dm}{dt}\right)$ . Portanto, a DTG pode ser descrita como a primeira derivada da TGA. No âmbito do equipamento para realização das análises, é utilizada uma termobalança que permite a mensuração contínua da massa de uma amostra, sob condições de temperatura (aquecimento ou resfriamento) e atmosfera controladas (114). Podem ser citados os componentes de um equipamento de análise termogravimétrica: balança registradora, forno, sensor de temperatura (termopar), programador de temperatura, sistema registrador e um controlador de atmosfera. Normalmente todos esses sistemas são integrados a um software, que possibilita a definição das condições de operação (115). A figura 24 mostra o diagrama de um equipamento de termogravimetria genérico.

Figura 24-Ilustração de um equipamento de análise termogravimétrica (TGA).



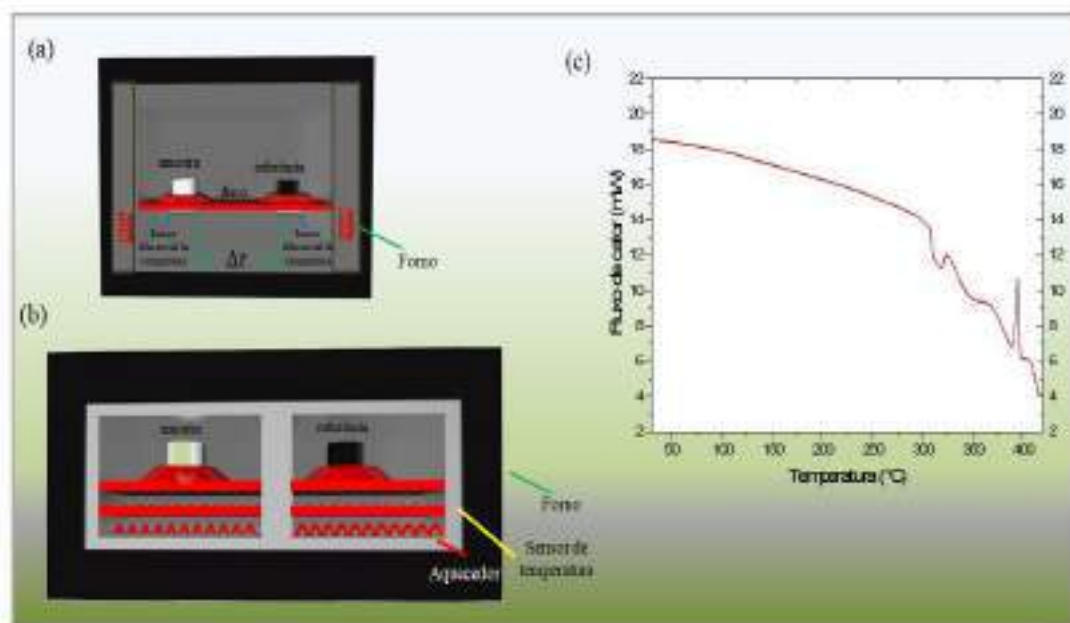
Fonte: autor da dissertação.

A calorimetria diferencial exploratória (DSC) pode ser caracterizada como uma técnica termoanalítica onde são monitoradas as variações de entalpia de uma amostra com relação a uma amostra padrão (inerte). Através desta análise é obtido um gráfico de fluxo de calor em função da temperatura, que fornece informações sobre os processos térmicos ocorridos (endotérmicos ou exotérmicos)(116). Em geral esses processos podem estar

### CAPÍTULO 3. TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO

associados a alterações físicas como, por exemplo, processos de mudança de fase, mudanças na estrutura cristalina; e químicas como, oxidação, redução e desidratação (116)(115). A aquisição desses dados podem ser feitas por DSC com fluxo de calor, ou DSC com compensação de potência, o que varia nestes modos é o aparato experimental, mas o princípio da técnica e os resultados são semelhantes. A figura 25 ilustra equipamentos de DSC genéricos e o exemplo de uma curva de DSC (116) (115).

Figura 25-Calorimetria Diferencial Exploratória (DSC). (a) equipamento DSC com fluxo de calor, (b) equipamento DSC com fluxo de calor com compensação de potência, (c) exemplo de curva de DSC.



Fonte: autor da dissertação.

## Capítulo 4

### Metodologia experimental.

Neste capítulo, será apresentada a metodologia experimental aplicada na elaboração de nanopartículas de Ni/Ni<sub>3</sub>C e Ni<sub>3</sub>C por decomposição térmica, utilizando os pares ligantes oleilamina/ácido oleico e oleilamina/óleo de palmiste. Para a caracterização por CAP foi introduzido o núcleo <sup>111</sup>In(<sup>111</sup>Cd) por difusão durante síntese das nanopartículas. Além disso, visando obter informações do núcleo sonda em um ambiente cristalino de Ni-cfc, para fins comparativos, foi feita a difusão de <sup>111</sup>In(<sup>111</sup>Cd) em um fio de Ni de alta pureza. Portanto, as amostras de nanopartículas podem ser divididas em dois grupos: amostras radiotivas e amostras não-radiotivas (tabelas 1 e 2).

#### 4.1. Síntese das amostras não-radioativas e radioativas.

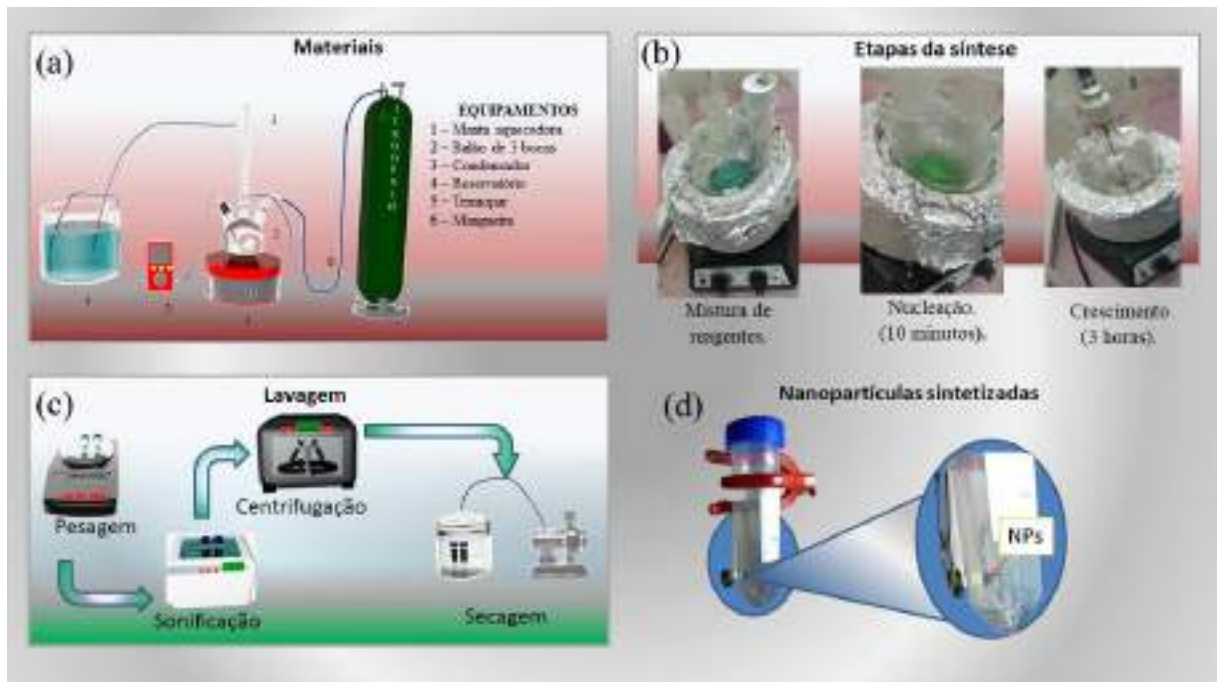
##### 4.1.1. Síntese das nanopartículas não-radiotivas.

As nanopartículas não-radiotivas, foram sintetizadas utilizando o método de decomposição térmica descrito por Chiang et al (2014) (39). No processo foi utilizado como precursor metálico acetilacetato de níquel II (Merck, 98%). Como ligantes/surfactantes utilizou-se oleilamina (Merck, 70%) somada a 10% (volume) de um ligante secundário (surfactante), sendo escolhidos ácido oleico (Labsynth, >98%) ou óleo de palmiste (extraído pelo método de CO<sub>2</sub> supercrítico) e fornecido pelo Laboratório de Extrações (LaBeX/UFPA) (66). Para a síntese, foram utilizados 500 mg do precursor, 36 mL de oleilamina e 4mL de ácido oleico ou óleo de palmiste. Estes foram adicionados em um balão de três bocas e a solução foi homogeneizada em sonificação. Após a homogeneização, a solução foi aquecida a uma taxa de aquecimento de 10°C.min<sup>-1</sup> até a temperatura de 170 °C (443 K), sendo mantida nessas condições por 0,16 horas (10 minutos) para a nucleação das nanopartículas. Posteriormente, a temperatura foi elevada para 240 °C (513 K) para etapa de crescimento, onde permaneceu por três horas. Destaca-se que toda reação ocorreu em atmosfera de nitrogênio, sob fluxo constante. Após esta etapa, as nanopartículas foram precipitadas e separadas por centrifugação a 7000 rpm por 20 minutos. Este último processo foi repetido três

*CAPÍTULO 4. METODOLOGIA EXPERIMENTAL*

vezes, sendo utilizados tolueno, acetona e isopropanol a cada lavagem, respectivamente. O precipitado foi seco sob baixa pressão (cerca de 1 kPa) por 24 h e um pó foi obtido. Além da variação do tipo de par ligante, também variou-se a temperatura de crescimento para nanopartículas obtidas utilizando o par ligante oleilamina/ácido oleico (290°C). A figura 26 ilustra a metodologia utilizada para a síntese das nanopartículas não-radioativas.

Figura 26-Síntese das nanopartículas.(a) Materiais, (b) etapas de síntese, (c) Lavagem, (d) nanopartículas sintetizadas.



Fonte: autor da dissertação

Para a melhor descrição ao decorrer do trabalho, foi atribuída uma nomenclatura para as nanopartículas sintetizadas. A tabela 1 mostra a nomenclatura adotada e os parâmetros de síntese para cada amostra.

Amostra	Par ligante	Temperatura. Nucl. (°C)	Tempo Nucl. (horas)	Temperatura Cresc. (°C)	Tempo Cresc. (horas)
A <sub>1</sub>	OAM/AO	170	0,16	240	3
A <sub>2</sub>	OAM /OP	170	0,16	240	3
A <sub>3</sub>	OAM/AO	170	0,16	290	3

Tabela 1: Nomeclaturas e parâmetros de síntese para as NPs.

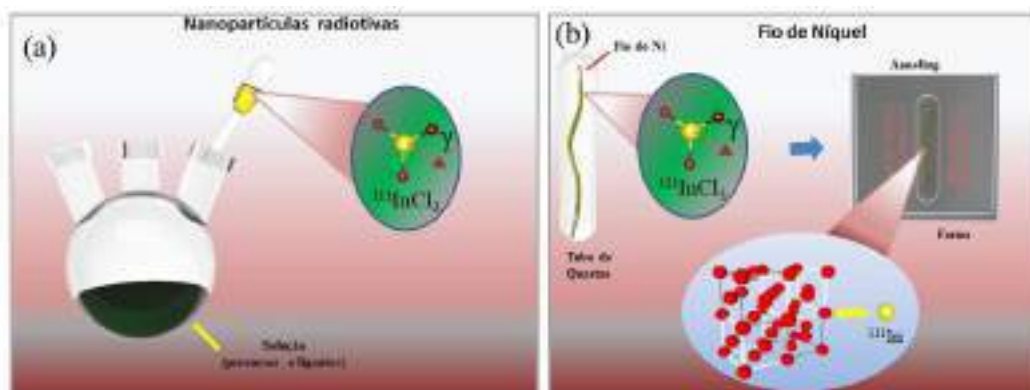
## CAPÍTULO 4. METODOLOGIA EXPERIMENTAL

### 4.1.2. Síntese das nanopartículas e fio de Ni radioativos

Para a síntese das amostras radioativas, os núcleos de prova foram inseridos por difusão, através da adição de um pequeno volume de  $\text{InCl}_3$  radioativo durante a síntese das nanopartículas (seguindo os parâmetros adotados para amostras não-radioativas do item 4.1.1). Além disso, no intuito de obter parâmetros comparativos, buscou-se investigar como o núcleo de prova se comportaria em um ambiente de Ni-cfc. Para tal, foi difundido  $\text{InCl}_3$  radiativo em um fio de Ni de Alta pureza (99,999%). No processo, o fio de Ni embebido em uma solução de  $\text{InCl}_3$ , foi inserido num tubo de quartzo e selado em baixa atmosfera de He (cerca de 2 atm), colocado num forno, com controle de temperatura a  $620\text{ }^\circ\text{C}$  (893 K) por 12 horas, para o processo de difusão. A síntese destas amostras foi realizada no laboratório de preparação de amostras radiotivas, do grupo de interações hiperfinas, seguindo as normas de proteção radiológica.

A figura 27 mostra uma representação esquemática do processo de obtenção das amostras radioativas e a tabela 2 mostra a nomenclatura adotada e os parâmetros de síntese para cada amostra, onde adotou-se a notação “CAP” relativo às amostras radioativas..

Figura 27- Síntese de amostras radiotivas: (a) Nanopartículas , (b) Difusão de  $^{111}\text{In}$  em Ni.



Fonte: autor da dissertação.

Amostra	Par Ligante	Temperatura. Nucl. ( $^\circ\text{C}$ )	Tempo Nucl.(horas)	Temperatura Cresc. ( $^\circ\text{C}$ )	Tempo Cresc. (horas)
<b>A<sub>1</sub>CAP</b>	OAM/AO	170	0,16	240	3
<b>A<sub>2</sub>CAP</b>	OAM/OP	170	0,16	240	3
<b>A<sub>3</sub>CAP</b>	OAM/AO	170	0,16	290	3
<b>NiFCAP</b>	Solução de $\text{InCl}_3$ (difusão à $620\text{ }^\circ\text{C}$ por 12 horas)				

Tabela 2: Nomeclaturas e parâmetros de síntese para as NPs radioativas.

## 4.2. Caracterização das amostras

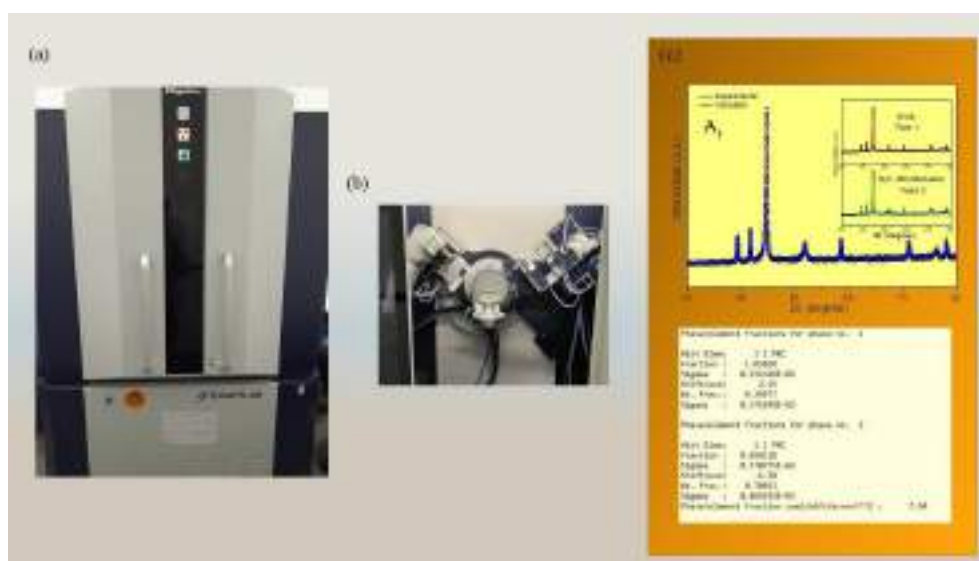
Para a caracterização das amostras foi considerado o caráter radioativo e não-radioativo. O grupo de amostras não-radioativas foi caracterizado por difração de raios X (DRX), microscopia eletrônica de transmissão (TEM), magnetização, espectroscopia no infravermelho por transformadas de Fourier (FTIR) e análises térmicas (análise termogravimétrica (TGA), calorimetria exploratória diferencial (DSC)). O grupo de amostras radioativas foi caracterizado espectroscopia de correlação angular perturbada (CAP).

### 4.2.1. Amostras não-radiotivas.

#### 4.2.1.1. Difração de raios X (DRX)

As medidas de DRX foram realizadas utilizando o difratômetro de raios X Rigaku, modelo SmarLab, com detector HPAD 2D de alta resolução, localizado no Centro do Reator de Pesquisas (CERPq/IPEN). Para as mensurações foi utilizada radiação Cu K $\alpha$  ( $\lambda = 1,54056 \text{ \AA}$ ) a 40 kV e 40 mA, sendo adotado um passo  $0,01^\circ$  para a coleta dos dados em uma faixa angular de  $30$  a  $80^\circ$ , o tempo por passo foi  $1^\circ/\text{minuto}$ . Os difratogramas, foram ajustados através do método de Rietveld em ciclos de refinamento, utilizando o programa *GSAS EXPGUI*, como padrões comparativos foram utilizadas as fichas cristalográficas Ni<sub>3</sub>C-Romboédrico (ICSD-192545) e Ni-cfc (ICSD-162279). O índice de qui-quadrado ( $\chi^2$ ) obtido para refinamentos variou entre 1 e 2, configurando ajustes otimizados (apêndice A). A figura 28 apresenta a imagem do equipamento utilizado e um exemplo do tratamento dos dados experimentais.

Figura 28- Caracterização por DRX. (a) difratômetro utilizado, (b) porta amostra do difratômetro, (c) ajuste utilizando GSAS EXPGUI.



Fonte: autor da dissertação.

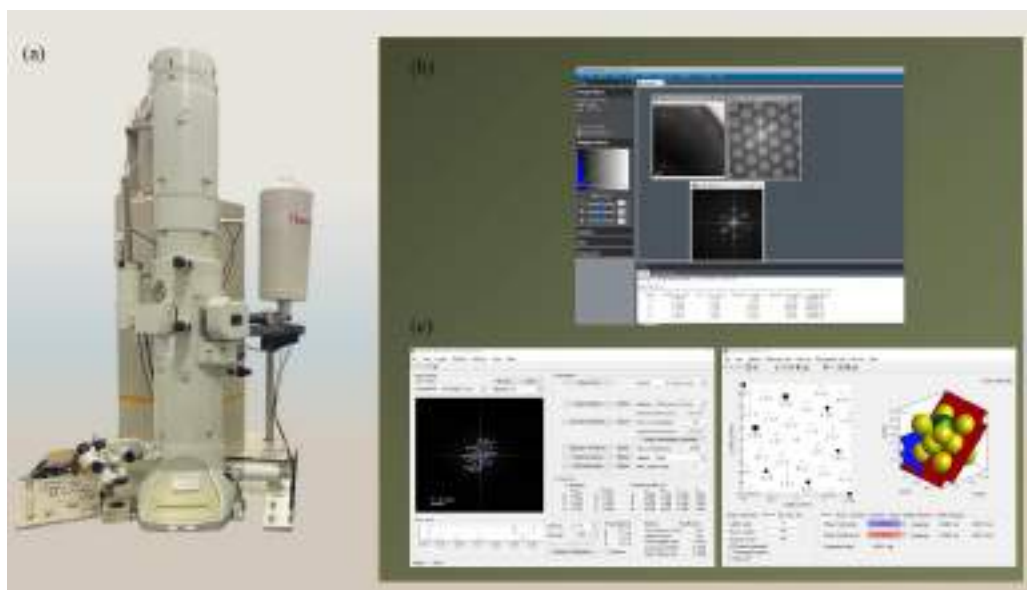
## CAPÍTULO 4. METODOLOGIA EXPERIMENTAL

### 4.2.1.2. Microscopia eletrônica de transmissão.

Para avaliação das propriedades morfológicas e estruturais das nanopartículas, foi realizada a caracterização por microscopia eletrônica de transmissão. Para tal, foi utilizado o microscópio eletrônico de transmissão Jeol-JEM 2100, com tensão de aceleração de 200 kV, disponível no Laboratório de Microscopia e Microanálise (LMM) no Centro de Ciência e Tecnologia de Materiais (CECTM/IPEN). As amostras na forma de pó foram preparadas em dispersão em isopropanol, em banho ultrassônico, seguida do seu gotejamento sobre grade de cobre recoberta com filme de collodion© e seca ao ar. As imagens foram obtidas em diferentes magnificações visando a mensuração da distribuição de tamanho e morfologia das nanopartículas. Para análise elementar foram feitas medidas de EDS-TEM ao longo de um caminho linear passando pela parte central e periférica das nanopartículas. Para identificação estrutural foram obtidas micrografias em alta resolução, sendo aplicadas FFTs, utilizando o software *Digital Micrograph*.

Os padrões obtidos na FFT foram analisados com o software *CrysTbox* e a indexação dos planos cristalográficos foi feita aplicando o algoritmo *Ransac* para simulação de um padrão de pontos compatível com os contidos nas FFTs. Assim, foi feita a minimização entre o padrão experimental e o padrão calculado pelo software através das fichas cristalográficas Ni<sub>3</sub>C-Romboédrico (ICSD-192545) e Ni-cfc (162279). A figura 29 ilustra o esquema da metodologia adotada na caracterização dos dados de microscopia eletrônica de transmissão.

Figura 29- Caracterização por TEM. (a) Microscópio eletrônico de transmissão Jeol-JEM 2100. (b) obtenção dos padrões de FFT utilizando o software Digital Micrograph, (c) indexação utilizando o software CrysTbox.



Fonte: autor da dissertação

## CAPÍTULO 4. METODOLOGIA EXPERIMENTAL

### 4.2.1.3. Magnetização

Para averiguação do comportamento magnético das amostras foram realizadas medidas de magnetização com campo aplicado em temperatura ambiente (300 K). As medidas foram feitas utilizando o magnetômetro de amostra vibrante (VSM), modelo 7404, *Lakeshore*, do Laboratório de Materiais magnéticos do IFUSP. A figura 30 mostra o equipamento utilizado para as medidas de magnetização.

Figura 30-magnetômetro VSM utilizado para as medidas de magnetização das amostras.



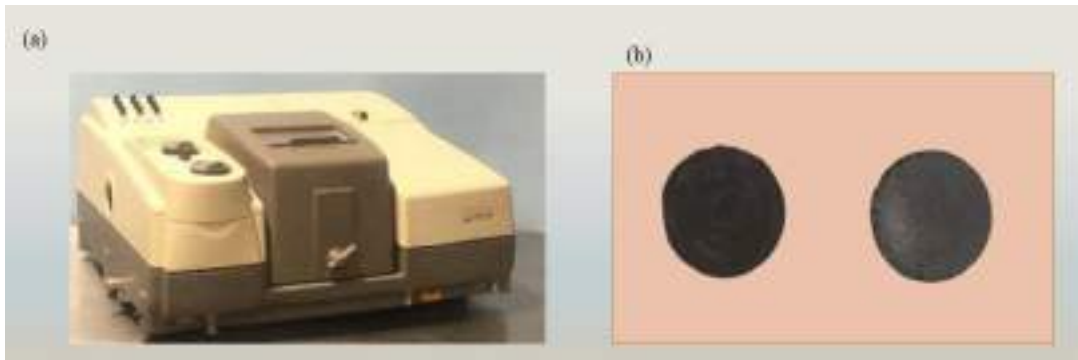
Fonte: adaptado de (117)

### 4.2.1.4. Espectroscopia no infravermelho por transformadas de Fourier (FTIR)

No âmbito das caracterizações por FTIR, foi feita a caracterização do óleo de palmiste empregado na síntese e das nanopartículas sintetizadas. O espectro de FTIR do óleo de palmiste foi obtido por ATR enquanto o espectro das nanopartículas foi mensurado em transmissão. As mensurações foram feitas, utilizando o espectrômetro Thermo Nicolet Nexus 670, com resolução espectral de  $0,125\text{ cm}^{-1}$ , disponível no CECTM/IPEN. Nesta perspectiva, as medidas por ATR foram feitas em um filme fino de óleo de palmiste sob um lâmina de vidro, enquanto para as medidas no modo transmissão, as amostras de nanopartículas foram dispersas KBr e prensadas a vácuo no formato de pastilhas. Os espectros de FTIR foram obtidos na faixa de  $700\text{ a }4000\text{ cm}^{-1}$ . A figura 31 mostra o equipamento utilizado e as pastilhas de nanopartículas dispersas em KBr.



Figura 31-FTIR. (a) equipamento de FTIR utilizado, (b) pastilhas das nanopartículas dispersas em KBr.



Fonte: Adaptado de (118)

#### 4.2.1.5. Análises térmicas (TGA/DSC)

Buscando investigar a influência da temperatura nas características estruturais e morfológicas das nanopartículas, foram realizadas medidas de TGA e DSC simultaneamente, para as amostras A<sub>1</sub> e A<sub>2</sub>. As medidas foram realizadas na faixa de 30 a 600 °C (300 a 837 K), com taxa de aquecimento de 10°C.min<sup>-1</sup>, sob fluxo constante de nitrogênio de 100 mL/m, sendo utilizando o Equipamento SDT-Q600 (*TA instruments*), mostrado na figura 32, disponível no Laboratório de Análise Térmica do Centro de Tecnologia das Radiações (CETER/IPEN).

Figura 32-equipamento utilizado para medidas de análise térmica.



Fonte: adaptado de (119)

Após a análise térmica, as amostras A<sub>1</sub> e A<sub>2</sub> foram caracterizadas novamente por DRX e TEM, para avaliar as mudanças ocorridas.

#### CAPÍTULO 4. METODOLOGIA EXPERIMENTAL

##### 4.2.2. Amostras radioativas – espectroscopia de correlação angular $\gamma$ - $\gamma$ perturbada (CAP).

O grupo de amostras radiotivas foi caracterizado por espectroscopia CAP, sendo composto pelas amostras  $A_{1CAP}$ ,  $A_{2CAP}$  e  $A_{3CAP}$  e  $Ni_{FCAP}$ . Os processos de síntese e caracterização dessas amostras foram realizadas nos laboratórios do grupo de Interações Hiperfinas, do CERPq/IPEN. Para as caracterizações por CAP, as amostras radiotivas, foram colocadas individualmente no porta-amostras de um refrigerador de ciclo fechado de He para realização de medidas na faixa de  $-253\text{ }^{\circ}\text{C}$  a  $26\text{ }^{\circ}\text{C}$  (30K a 300K). Essas medições foram realizadas para investigar o comportamento das amostras em baixas temperaturas. Portanto todos os espectros e parâmetros hiperfinos na faixa de  $-253\text{ }^{\circ}\text{C}$  à  $-173\text{ }^{\circ}\text{C}$  (30 K a 100 K) são representativos das amostras  $A_{1CAP}$ ,  $A_{2CAP}$ ,  $A_{3CAP}$  e  $Ni_{FCAP}$ . Após as medidas em baixas temperaturas, as amostras de nanopartículas ( $A_{1CAP}$ ,  $A_{2CAP}$ ) foram seladas dentro de um tubo de quartzo sob baixa pressão de nitrogênio (cerca de 2 atm) e colocadas dentro de um pequeno forno para realização de medidas CAP durante o tratamento térmico. Neste tratamento com medidas de CAP simultâneas, as mensurações foram efetuadas na faixa de  $26\text{ }^{\circ}\text{C}$  à  $420\text{ }^{\circ}\text{C}$  (300 K até 693 K). Cada etapa de medida teve permanência de 12 horas onde os espectros de rotação de spin ( $R(t)$ ) foram obtidos na temperatura associada. Após as medidas em altas temperaturas  $420\text{ }^{\circ}\text{C}$  (693 K) e arrefecimento do sistema até a temperatura ambiente. Os espectros de rotação de spin  $R(t)$  foram novamente obtidos a temperatura ambiente de  $26\text{ }^{\circ}\text{C}$  (300 K) para a verificação das transições de fases ocorridas após o tratamento térmico. Todos os resultados de CAP foram obtidos utilizando o espectrômetro CAP com quatro detectores  $BaFe_2$  do Laboratório de Interações Hiperfinas. O sistema possui geometria planar para a geração dos espectros de coincidência de forma simultânea, sendo gerados 8 espectros com a formação de  $90^{\circ}$  entre os detectores, e 4 espectros com ângulo de  $180^{\circ}$ , formando assim 12 espectros de coincidência simultânea. Para a medidas em variadas temperaturas, é acoplado um forno, que dispõem de sistema de refrigeração com o fluxo constante de água. Além disso, este equipamento possibilita o monitoramento e controle das taxas de temperatura de forma remota, o que garante a eficácia das medidas diante de possíveis problemas técnicos, como ausência de energia, por exemplo (76). A figura 33 mostra o esquema espectrômetro de CAP utilizado.

CAPÍTULO 4. METODOLOGIA EXPERIMENTAL

Figura 33-Espectrômetro CAP utilizado para as medidas..



Fonte: adaptado de (76)

Diante das caracterizações descritas para amostras radioativas e não-radioativas neste capítulo, a figura 34 mostra o esquema organizacional das caracterizações de acordo com o tipo de amostra.

Figura 34- Esquema organizacional das caracterizações para as amostras. (a) amostras não- radioativas e (b) amostras radioativas.



Fonte: autor da dissertação

## Capítulo 5

### Resultados e discussões

Diante dos processos de síntese e caracterização das amostras descritos no capítulo anterior, Neste capítulo são apresentados os resultados e discussões obtidos para amostras radioativas e não-radioativas.

#### 5.1. Amostras não-radioativas.

##### 5.1.1. Difração de Raios X

Os resultados de DRX forneceram informações das características cristalinas das amostras. Na figura 35 são mostrados os difratogramas para as amostras A<sub>1</sub>, A<sub>2</sub>, A<sub>3</sub> e Ni<sub>F</sub>, refinados pelo método de Rietveld com o programa GSAS via interface EXPGUI.

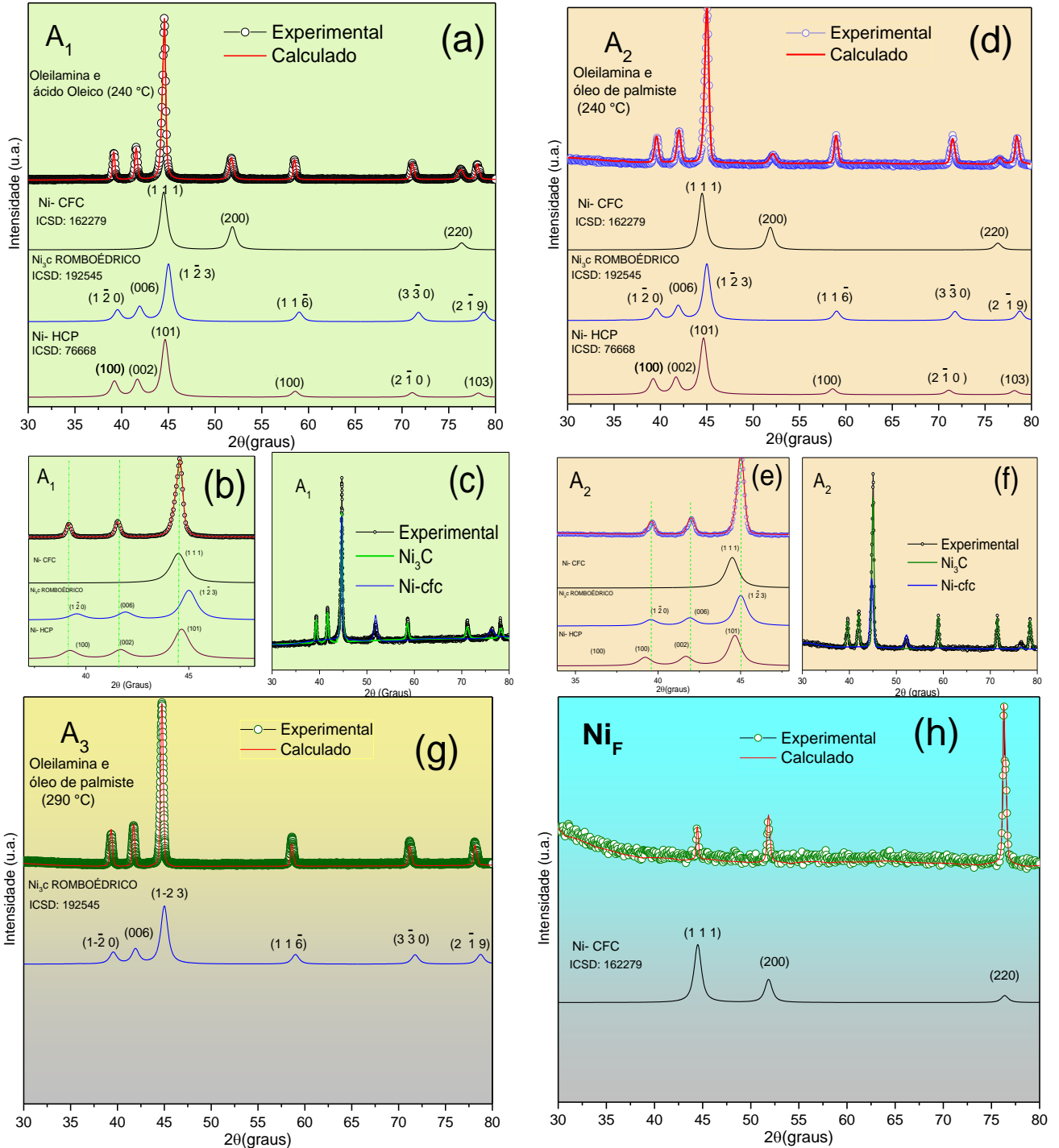
Os padrões de DRX obtidos para as amostras A<sub>1</sub> e A<sub>2</sub> figura 35 (a) e (d), podem ser atribuídos a planos cristalinos de Ni<sub>3</sub>C-romboédrico e Ni-cfc, indicando a obtenção de ambas as fases nas amostras. Ao comparar os difratogramas experimentais referentes às amostras A<sub>1</sub> e A<sub>2</sub> com os padrões teóricos utilizados para os refinamentos, é possível verificar que a amostras obtida empregando ácido oleico (A<sub>1</sub>) apresenta maior similaridade com a estrutura Ni-hcp, enquanto a amostras obtida utilizando óleo de palmiste (A<sub>2</sub>) apresenta maior similaridade com Ni<sub>3</sub>C, conforme mostrado na figura 35 (b) e (e). O deslocamento para ângulos maiores, observado para a amostra A<sub>2</sub>, pode ser um indicativo de um maior teor de carbono intersticial conforme mostrado por Xing et al 2018 (28). Esses resultados foram corroborados pela proporção das fases obtidas através do refinamento de Rietveld, que mostraram a fração de 30% de Ni-fcc e 70% Ni<sub>3</sub>C para amostra A<sub>1</sub>, e 12% de Ni-Fcc e 88 % de Ni<sub>3</sub>C para A<sub>2</sub> (Apêndice A), indicando que a utilização do óleo de palmiste para síntese propicia a cristalização da fase Ni<sub>3</sub>C. Esses resultados são ilustrados na figura 35 (c) e (f) que mostra a deconvolução de fases para os padrões calculados. Os tamanhos médios de cristalito calculados através da equação de Scherrer para as amostras A<sub>1</sub> e A<sub>2</sub> foram de 15 nm e 19 nm, respectivamente.

Para a amostra A<sub>3</sub>, sintetizada utilizando ácido oleico a 290 °C, foi obtida uma única fase, que pode ser atribuída a Ni<sub>3</sub>C (figura 35 (g)). A obtenção desta fase, indica que à 290 °C ocorre a difusão total de carbono na estrutura Ni-cfc durante a síntese. Os resultados apresentados na figura 35 (h) são referentes a amostra e Ni<sub>F</sub> e evidenciam a estrutura Ni-cfc com orientação preferencial ao longo do plano (220), o que pode ser associado a própria

## CAPÍTULO 5. RESULTADOS

característica geométrica da amostra (31). Os tamanhos médios de cristalito para as amostras  $A_3$  e  $Ni_F$  foram de 23 nm e 13 nm, respectivamente.

Figura 35- Resultados de DRX. (a) Amostra  $A_1$ , (b) Ampliação do difratograma amostra  $A_1$ , (c) deconvolução de fases para amostra  $A_1$ , (d) Amostra  $A_2$ , (e) Ampliação do difratograma da amostra  $A_2$ , (f) deconvolução de fases para amostra  $A_2$ , (g) amostra  $A_3$ , (h) amostra  $Ni_F$ .



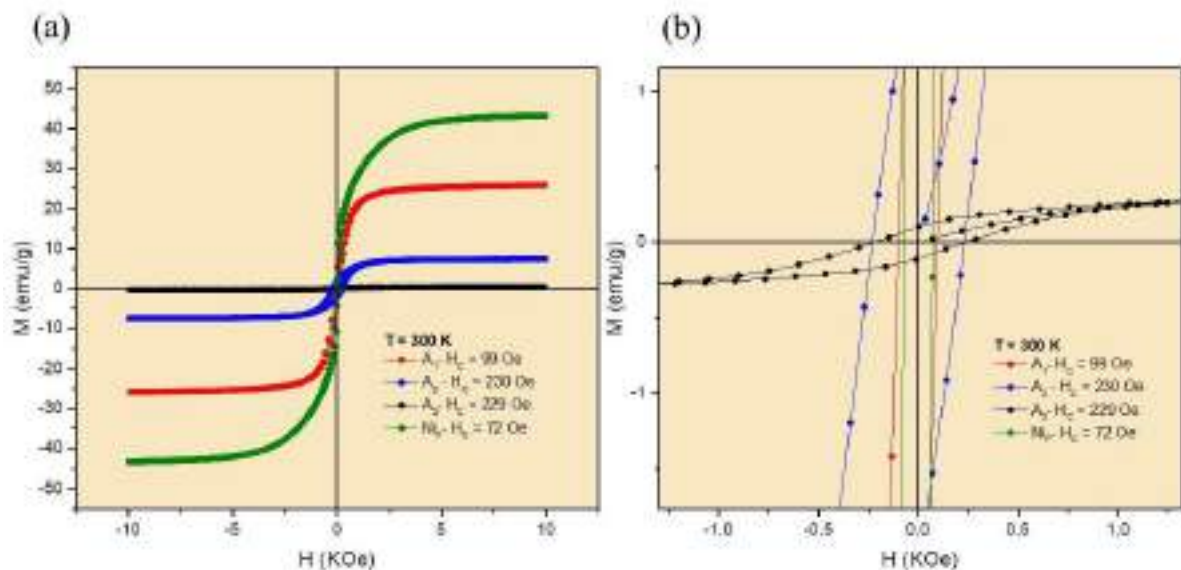
Fonte: autor da dissertação

## CAPÍTULO 5. RESULTADOS

### 5.1.2. Magnetização

A figura 36 apresenta as curvas de magnetização ( $M(H)$ ) mensuradas para as amostras a temperatura ambiente a ( $T= 300$  K). Os resultados mostrados na figura 36(a) indicam que a amostra NiF apresentou a maior magnetização de saturação (43,25 emu/g) atribuída à estrutura Ni-cfc constituinte da amostra. Para as nanopartículas, os valores das magnetizações de saturação foram 25,80 (emu/g) e 7,40 (emu/g), 0,4 (emu/g) para  $A_1$ ,  $A_2$  e  $A_3$ , respectivamente. A diminuição significativa na magnetização de saturação para  $A_2$  (com relação a  $A_1$ ) pode estar associada ao maior teor de  $Ni_3C$ , conforme mostrado na análise de DRX, indicando uma diminuição na interação de átomos níquel devido a presença de átomos intersticiais de carbono (concentração de spin não compensada) (17). Este aspecto se torna mais relevante ao avaliarmos o comportamento das curvas de magnetização das amostras NiF e  $A_3$ . Outro aspecto importante, está associado à magnetização de saturação da amostra  $A_3$ . Embora a magnetização de saturação apresente um valor baixo, ela não é nula. Este resultado sugere a existência de regiões de  $Ni_3C$  com deficiência de carbono, implicando em uma magnetização fraca, proveniente de regiões de Ni-cfc residual, conforme mostrado na literatura (13,120). A figura 36 (b) apresenta uma ampliação das curvas de magnetização, os resultados sugerem a influência da estrutura cristalina e tamanho do cristalito, na coercitividade magnética das amostras, indicando uma aumento da coercividade magnética de acordo com o teor de  $Ni_3C$  e tamanho de cristalito das amostras (121).

Figura 36- resultados de magnetização: Magnetização para NiF,  $A_1$ ,  $A_2$  e  $A_3$ . (a) Curvas de magnetização obtidas para as amostras. (b) Ampliação da região central da imagem para dimensionamento da coercitividade magnética das amostras.



Fonte: autor da dissertação

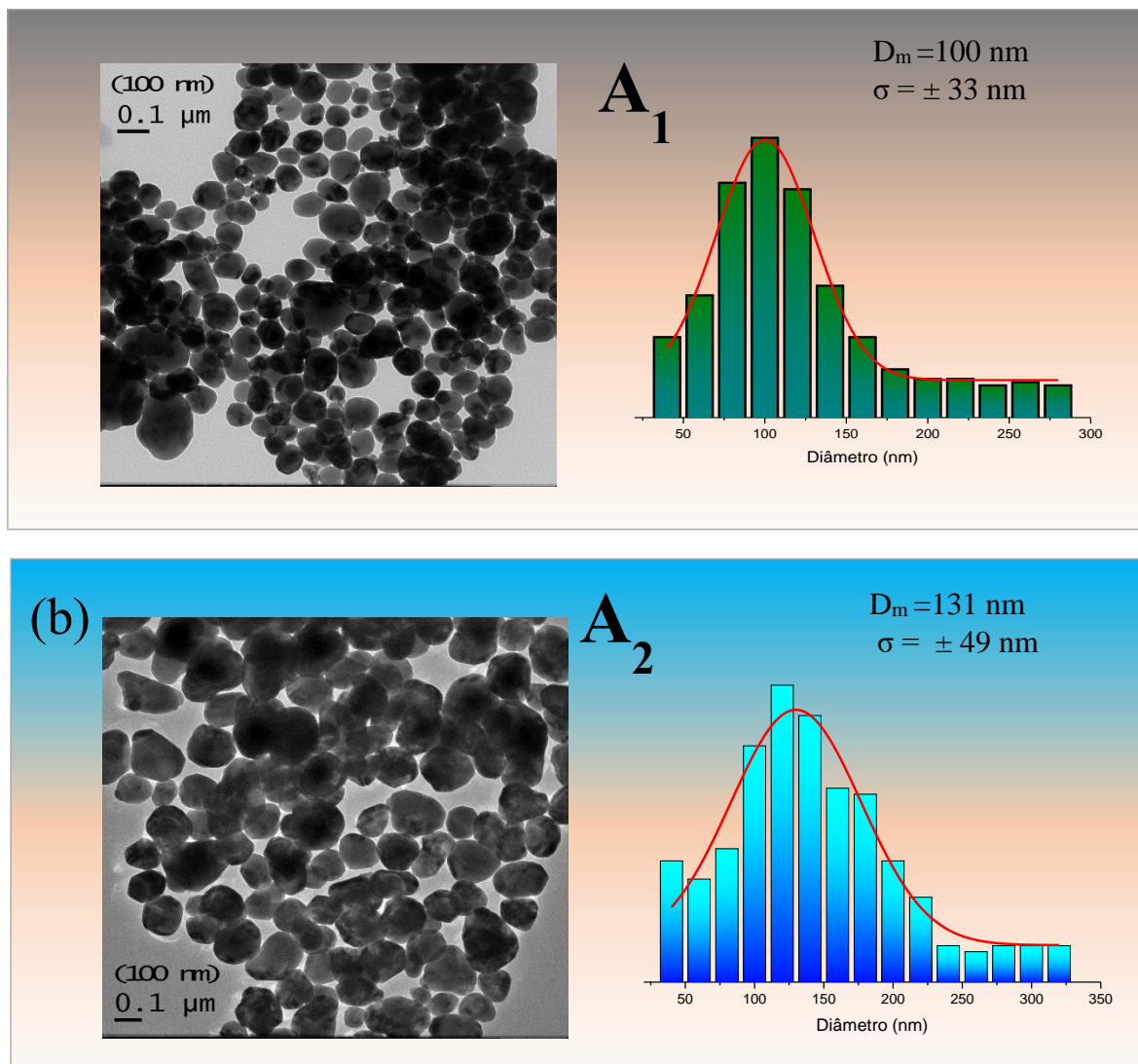
## CAPÍTULO 5. RESULTADOS

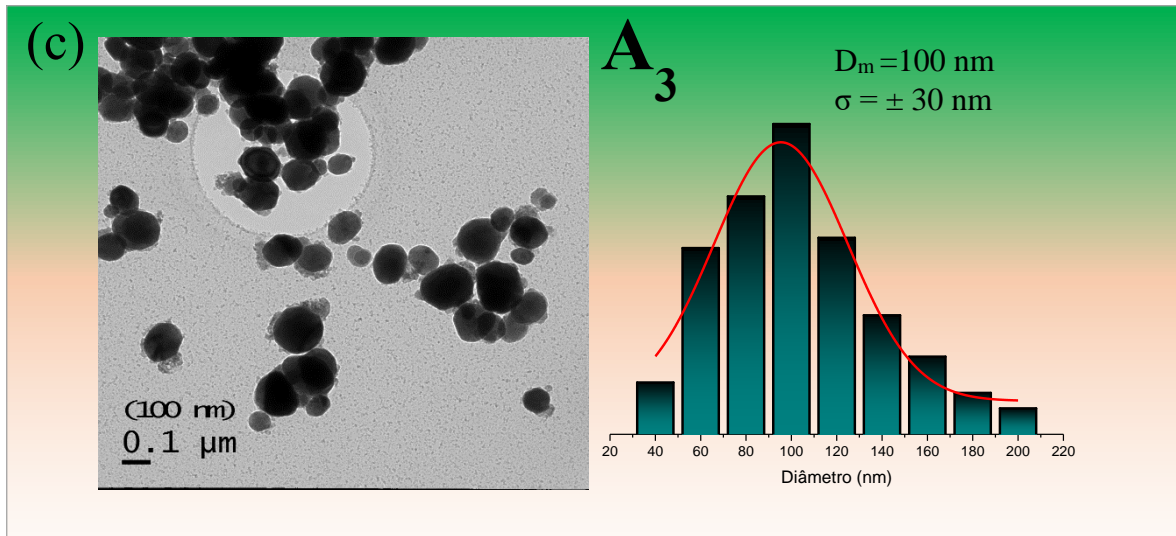
### 5.1.3. Microscopia eletrônica de transmissão

A figura 37 mostra os resultados de TEM para as amostras A<sub>1</sub>, A<sub>2</sub> e A<sub>3</sub>, respectivamente. As micrografias indicam a formação de nanopartículas esféricas com distribuição de tamanho gaussiana, sendo explicitado o diâmetro médio ( $D_m$ ) e desvio padrão ( $\sigma$ ) calculados para cada amostra. Para A<sub>1</sub> (figura 37(a)) foi obtido  $D_m=100$  nm e  $\sigma = \pm 33$  nm. Para A<sub>2</sub> (figura 37 (b)) foi obtido  $D_m=131$  nm e  $\sigma = \pm 49$  nm e para amostra A<sub>3</sub> (figura 37 (c)) foi obtido  $D_m=100$  nm e  $\sigma = \pm 30$  nm.

Na perspectiva da determinação do diâmetro médio, foi considerada a distribuição estatística de 200 nanopartículas para cada amostra. Os resultados mostram que óleo de palmiste propicia obtenção de nanopartículas com maior diâmetro médio (A<sub>2</sub>) quando comparado a nanopartículas obtidas utilizando ácido oleico (A<sub>1</sub> e A<sub>3</sub>).

Figura 37- Distribuição de tamanho obtida para as amostras por TEM: (a) amostra A<sub>1</sub>, (b) amostra A<sub>2</sub>, (c) amostra A<sub>3</sub>.





Fonte: autor da dissertação

A influência do ácido oleico e óleo de palmiste no tamanho das partículas pode ser associado a atuação desses ligantes como surfactantes durante a formação das nanopartículas. Os resultados contidos na literatura mostram que a utilização de ácido oleico como surfactante, favorece significativo controle no tamanho e recobrimento das nanopartículas, conforme observado para as amostra A<sub>1</sub> e A<sub>3</sub> (14)(122). No contexto da utilização do óleo de palmiste, a obtenção de nanopartículas maiores pode ser atribuída a um processo de nucleação e crescimento heterogêneo devido à diversidade de ácidos graxos constituintes do óleo de palmiste e suas diferentes características (grau de saturação e comprimento de cadeia, por exemplo). Na literatura, os ácidos graxos saturados constituintes do óleo de palmiste (ácido cáprico, ácido láurico, ácido mirístico e ácido palmítico) apresentam temperatura de decomposição térmica média entre 223 °C e 231 °C a uma taxa de aquecimento 10°C.min<sup>-1</sup>, enquanto os ácidos graxos insaturados como ácido oleico e ácido linoleico apresentam temperatura de decomposição térmica média de 240°C e 288°C, respectivamente (123). Essas diferenças sugerem a decomposição inicial dos ácidos graxos saturados cadeia curta (ácido caprílico (C8:0) e ácido cáprico (C10:0), por exemplo), que atuaram como fonte de carbono ativo durante a reação, propiciando o maior teor de Ni<sub>3</sub>C observado para amostra A<sub>2</sub>. Enquanto ácidos saturados remanescentes e os ácidos graxos insaturados, atuaram como surfactantes. A diferença na proporção desses ácidos, como o elevado teor de ácido láurico e baixo teor de ácido oleico, propiciaram a coalescência das

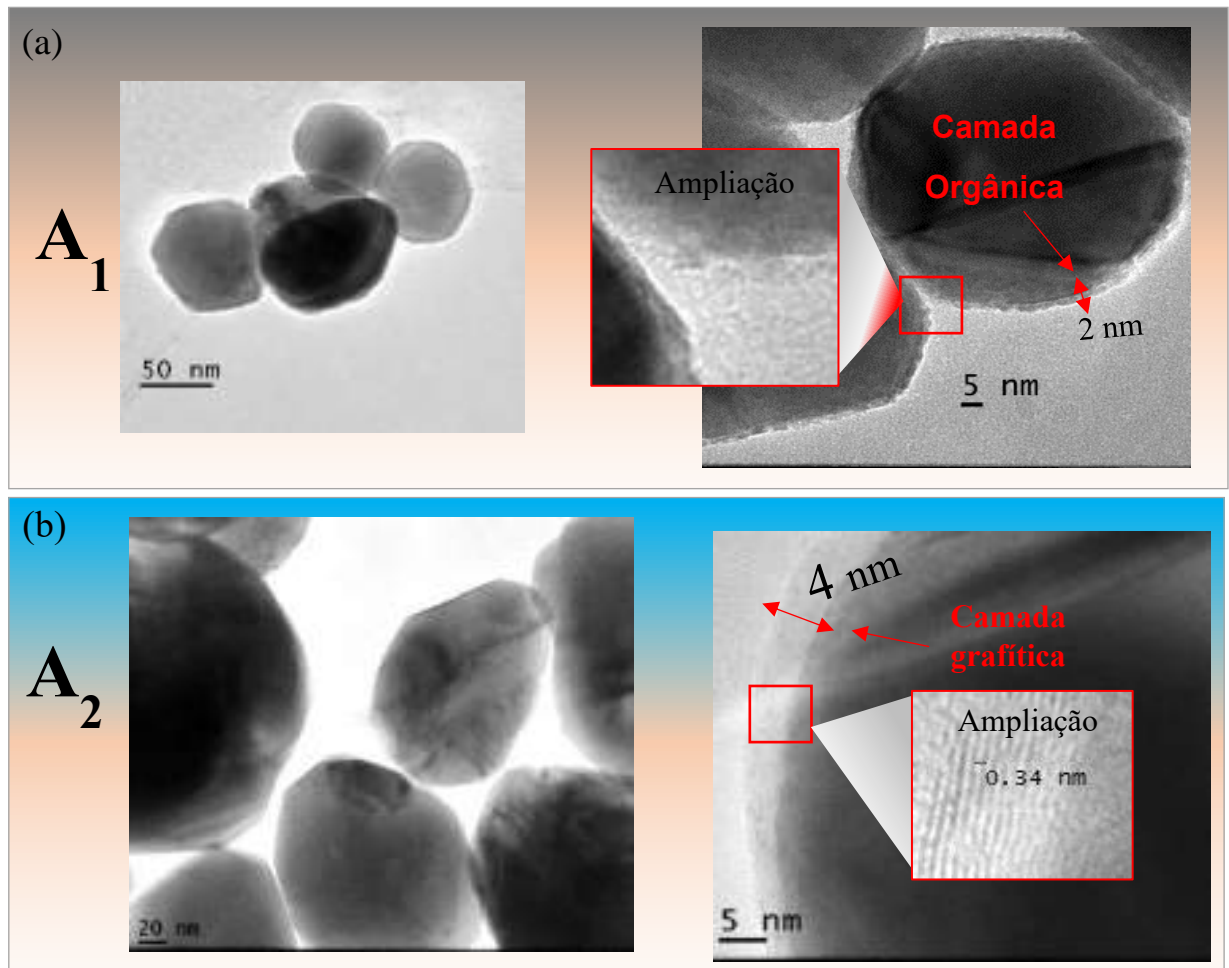


## CAPÍTULO 5. RESULTADOS

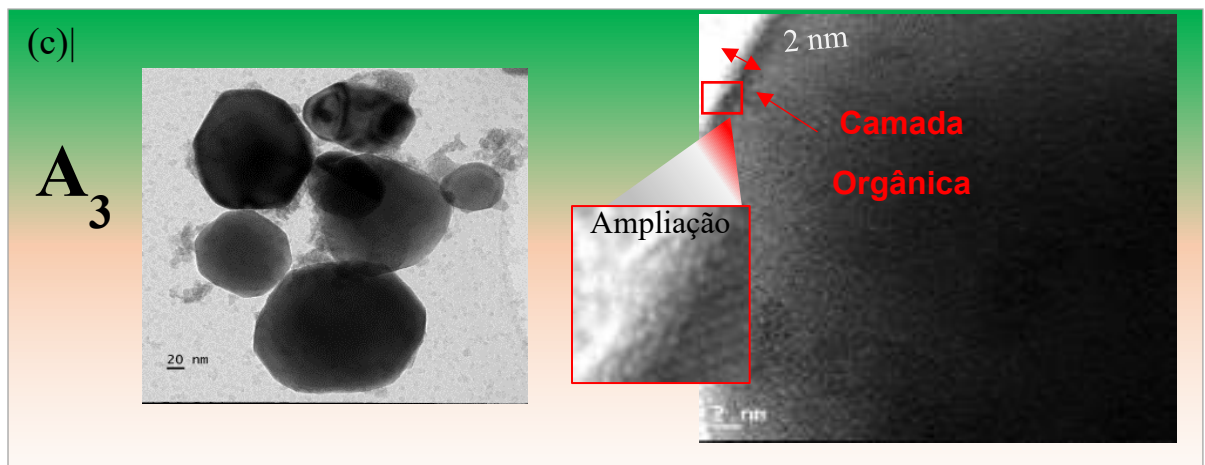
nanopartículas durante a etapa de crescimento, resultando em nanopartículas com maior diâmetro.

A influência dos surfactantes também é observada no recobrimento das nanopartículas, conforme apresentado na figura 38. Para amostras obtidas utilizando ácido oleico ( $A_1$  e  $A_3$ ) é possível observar o revestimento das nanopartículas por uma camada amorfa (~2 nm), conforme apresentado nos itens (a) e (c). Para as nanopartículas sintetizadas utilizando óleo de palmiste ( $A_2$ ), observou-se a formação de uma camada orgânica (~4 nm) que sofreu grafitização após exposição ao feixe de elétrons, a distância interplanar medida para os planos grafíticos foi de 0,34 nm sendo compatível com o plano (002) do grafite (figura 38 (b)). A ocorrência da grafitização nessas nanopartículas é favorecida devido ao comportamento catalítico do Ni e  $Ni_3C$ , que proporciona uma diminuição na energia necessária para que o processo de grafitização ocorra, promovendo a cristalização do carbono amorfo na superfície (124). A rápida formação dessa camada grafítica para amostra  $A_2$  pode ser um indício que o maior teor de  $Ni_3C$  nas regiões superficiais das nanopartículas sintetizadas com óleo de palmiste contribuiu para a eficiência das propriedades catalíticas dessas nanopartículas.

Figura 38- Micrografias obtidas em diferentes aumentos, indicando nanopartículas recobertas. (a) Amostra  $A_1$ , (b) amostra  $A_2$ , (c) amostra  $A_3$ .



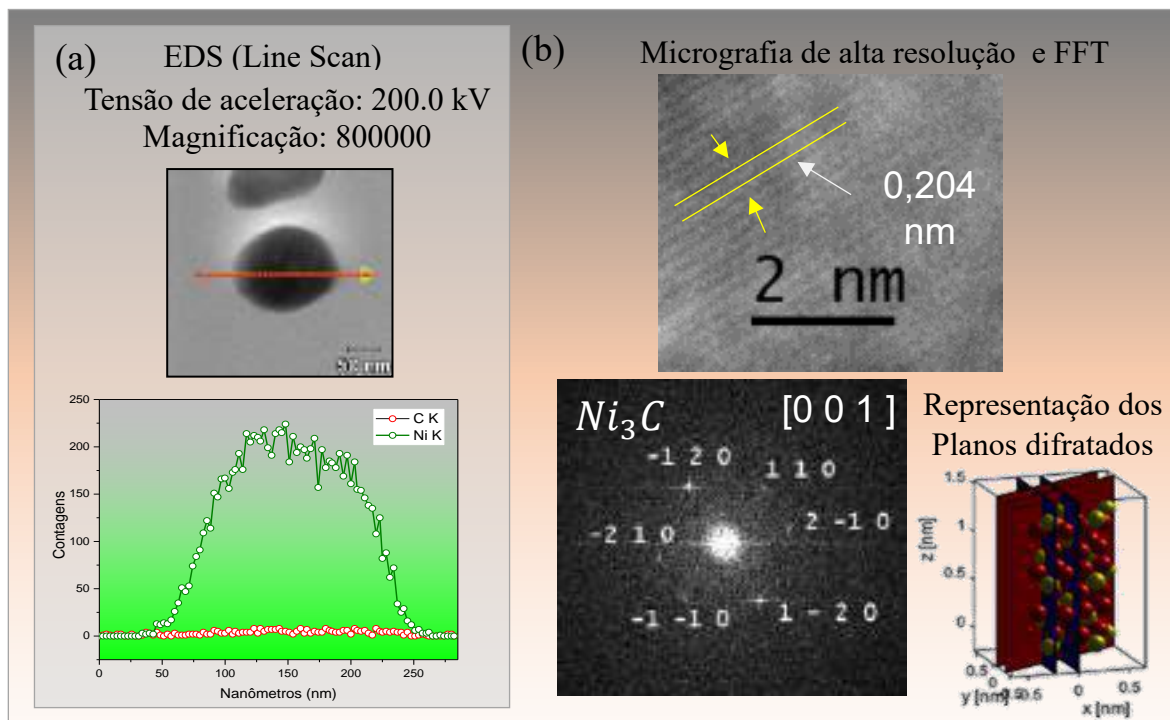
## CAPÍTULO 5. RESULTADOS



Fonte: autor da dissertação.

O resultados da análise elemental e estrutural das nanopartículas são apresentados nas figuras 39, 40 e 41. Os resultados de EDS indicam apenas sinais fortes de Ni-K nas regiões centrais nas amostras, conforme mostrado no item (a) das figuras. Por outro lado, os padrões das FFTs obtidos para as nanopartículas não apresentam planos correspondentes ao Ni-cfc, sendo compatíveis com planos de  $Ni_3C$  nos eixos zonais  $[001]$ ,  $[10\bar{3}]$  e  $[2\bar{2}1]$ , para  $A_1$ ,  $A_2$  e  $A_3$  (apêndice C) respectivamente.

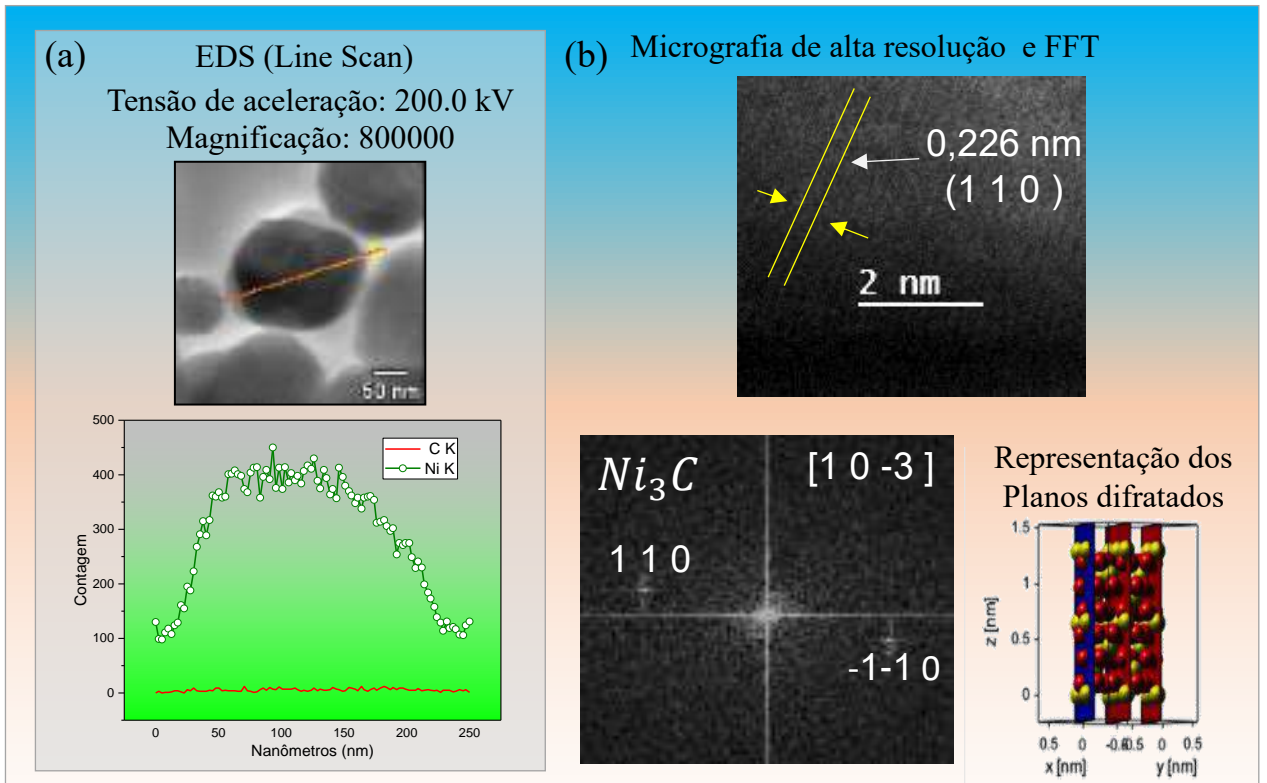
Figura 39: Resultados de análise elemental (EDS) e tratamento das imagens de alta resolução, obtidos para amostra  $A_1$ .



Fonte: autor da dissertação

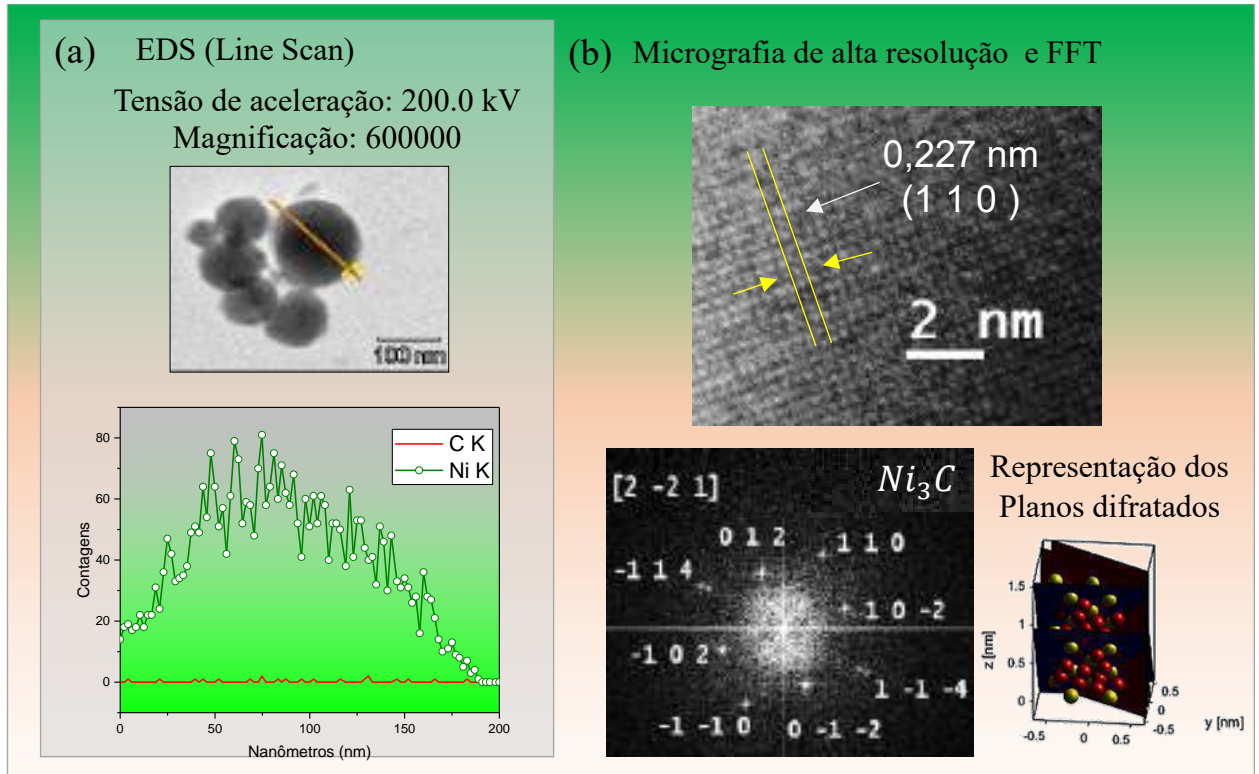
CAPÍTULO 5. RESULTADOS

Figura 40- Resultados de análise elementar (EDS) e tratamento das imagens de alta resolução, obtidos para amostra A2.



Fonte: autor da dissertação.

Figura 41- Resultados de análise elementar (EDS) e tratamento das imagens de alta resolução, obtidos para amostra A3.



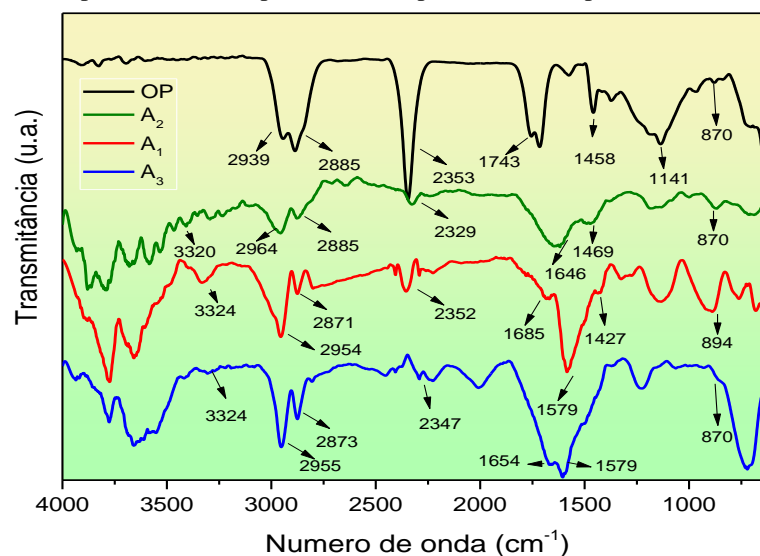
Fonte: autor da dissertação.

## CAPÍTULO 5. RESULTADOS

### 5.1.4. Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR).

As medidas de espectroscopia no infravermelho (FTIR) foram realizadas para investigação do capeamento das nanopartículas. A figura 42 apresenta os resultados obtidos para as mostras. Todas as amostras apresentaram bandas correspondentes aos modos de estiramento (ou alongamento) simétrico e assimétrico de  $\text{CH}_2$ , localizados na faixa de  $2871$  a  $2885\text{ cm}^{-1}$  e  $2939$  a  $2964\text{ cm}^{-1}$ , respectivamente. Estas bandas são comuns ao grupo oleil (constituído de ácidos graxos saturados e insaturados) (125). O espectro obtido para o óleo de palmiste, apresenta bandas características correspondentes ao estiramento  $\text{C}=\text{O}$  ( $1743\text{ cm}^{-1}$ ), deformação  $\text{CH}_2$  ( $1458\text{ cm}^{-1}$ ) e estiramento  $\text{C}-\text{O}$  ( $1141\text{ cm}^{-1}$ ) (126)(127). Além dessas bandas, é observada uma forte absorção em  $2340\text{ cm}^{-1}$  característica do estiramento  $\text{O}=\text{C}=\text{O}$ , que pode ser atribuída a utilização de  $\text{CO}_2$  como fluido supercrítico para extração do óleo (66). Os espectros obtidos para as nanopartículas ( $A_1$ ,  $A_2$  e  $A_3$ ), apresentaram uma banda fraca na faixa de  $3320$  a  $3334\text{ cm}^{-1}$  que é característica do modo estiramento de  $\text{N}-\text{H}$  do grupo amina, da oleilamina utilizada (125). Além disso, esses espectros apresentaram bandas largas na faixa do  $1579$  a  $1685\text{ cm}^{-1}$  que são atribuídas sobreposição de bandas referentes à deformação tesoura de  $\text{NH}_2$ , característica do grupo amina e a banda associada ao grupo carboxilato, que ao se ligar com metais de transição, apresenta banda de absorção na faixa entre  $1600$  e  $1650\text{ cm}^{-1}$  aproximadamente (128). A banda apresentada em  $870-894\text{ cm}^{-1}$  é característica da deformação fora do plano  $\text{O}-\text{H}$ , presente nos ácidos carboxílicos utilizados nas sínteses (126). Neste âmbito, as medidas de FTIR forneceram evidências experimentais da presença de um capeamento orgânico nas nanopartículas, conforme observado por TEM.

Figura 42- Espectros de FTIR para o óleo de palmiste e nanopartículas ( $A_1, A_2, A_3$ )



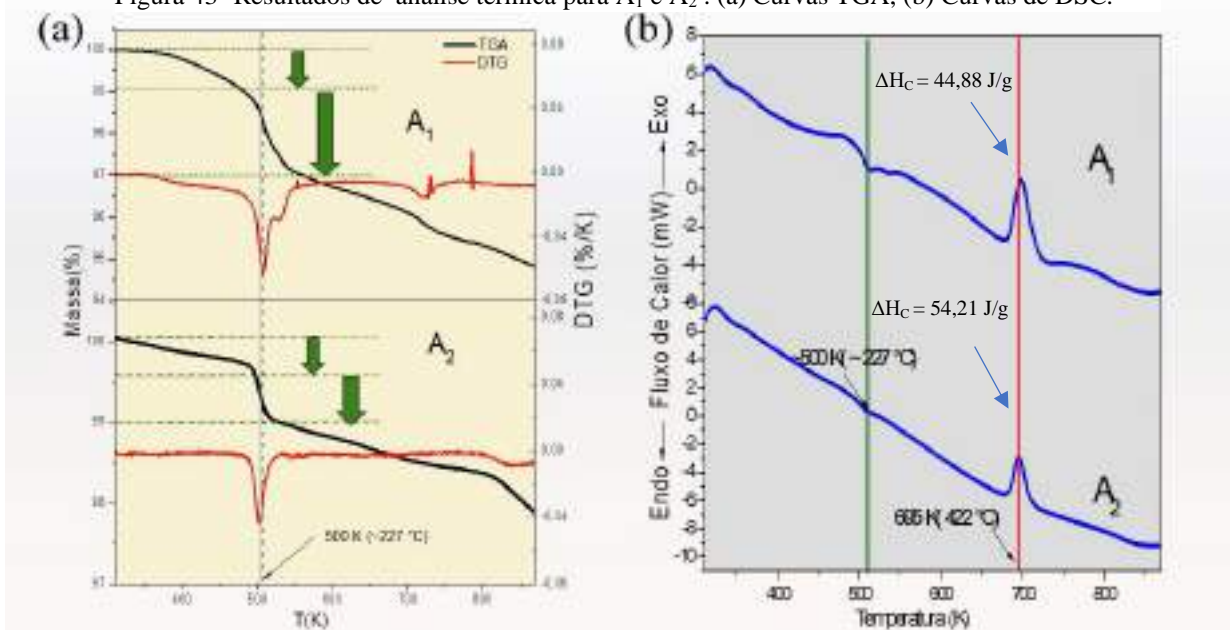
Fonte: autor da dissertação.

## CAPÍTULO 5. RESULTADOS

### 5.1.5. Análises térmicas

A figura 43 apresenta os resultados das análises térmicas para as amostras A<sub>1</sub> e A<sub>2</sub>. A figura 43 (a) mostra as curvas da TGA/DTG, enquanto a figura 43 (b) mostra as curvas DSC obtidas. Os resultados da TGA mostram perdas iniciais de massa em temperaturas próximas a 100°C (400 K) para ambas as amostras. Esta perda inicial pode ser associada a materiais voláteis adsorvidos (resíduo de produtos de processos de lavagem, por exemplo). Em seguida, observou-se perda de massa entre 220 °C e 280 °C (493 e 553 K), com pico de DTG em torno de 227 °C (500 K) conforme mostrado nos resultados do DTG e DSC. Essa perda pode ser atribuída à decomposição das camadas secundárias fisicamente adsorvidas de ácidos graxos que envolvem as nanopartículas, uma vez que a temperatura observada é próxima a temperatura de decomposição térmica reportadas para os ligantes utilizados na síntese (14) (123). Neste âmbito, a perda em percentual de massa é maior para A<sub>1</sub> (~2%). A menor perda de massa observada para A<sub>2</sub> (~1%) pode ser atribuída à rápida cristalização das camadas de carbono amorfo ao redor da partícula, devido ao seu maior teor de Ni<sub>3</sub>C, proporcionando maior estabilidade para as nanopartículas. As curvas de DSC apresentadas na figura 43(b) mostram um pico exotérmico em torno de 420°C (695 K) com entalpia de cristalização ( $\Delta H_c$ ) de 44,88 J/g para A<sub>1</sub>, e 54,21 J/g para A<sub>2</sub> (apêndice B). Esse comportamento é indicativo da ocorrência de transformação de fase, conforme o comportamento de transformação de fase observado na decomposição de nanopartículas de Ni<sub>3</sub>C na literatura (39).

Figura 43- Resultados de análise térmica para A<sub>1</sub> e A<sub>2</sub>. (a) Curvas TGA, (b) Curvas de DSC.

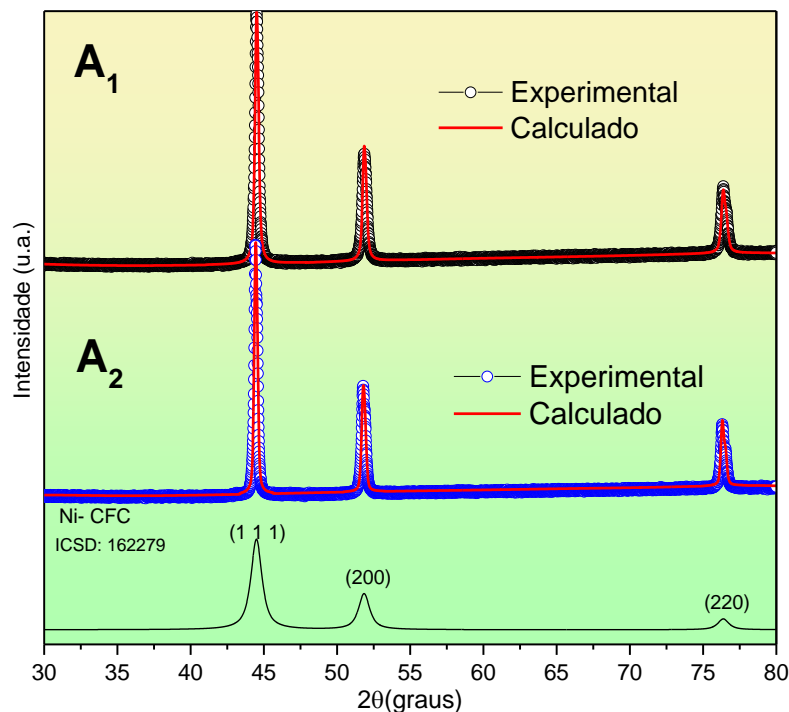


Fonte: autor da dissertação.

## CAPÍTULO 5. RESULTADOS

Após as medidas de análise térmica e conseqüente tratamento térmico até 700 °C, as mostras foram avaliadas novamente por DRX e TEM. Os difratogramas da figura 44 mostram que após submetidos à análise térmica, as amostras A<sub>1</sub> e A<sub>2</sub> apresentaram apenas picos de difração correspondentes aos planos (111) (200) e (220) do Ni-cfc, indicando que o pico exotérmico observado nas análises de DSC a 420 °C (695 K ) pode ser atribuídos à transição de fase das amostras A<sub>1</sub> e A<sub>2</sub> para Ni-cfc. Os tamanhos médios de cristalito obtidos segundo a equação de Scherrer após o tratamento térmico tiveram leve crescimento de 15 nm e 19 nm, para 26 nm e 29 nm, para as amostras A<sub>1</sub> e A<sub>2</sub>, antes e após análise, respectivamente.

Figura 44- Resultados de DRX após análise térmica para amostra A<sub>1</sub> e A<sub>2</sub>.



Fonte: autor da dissertação.

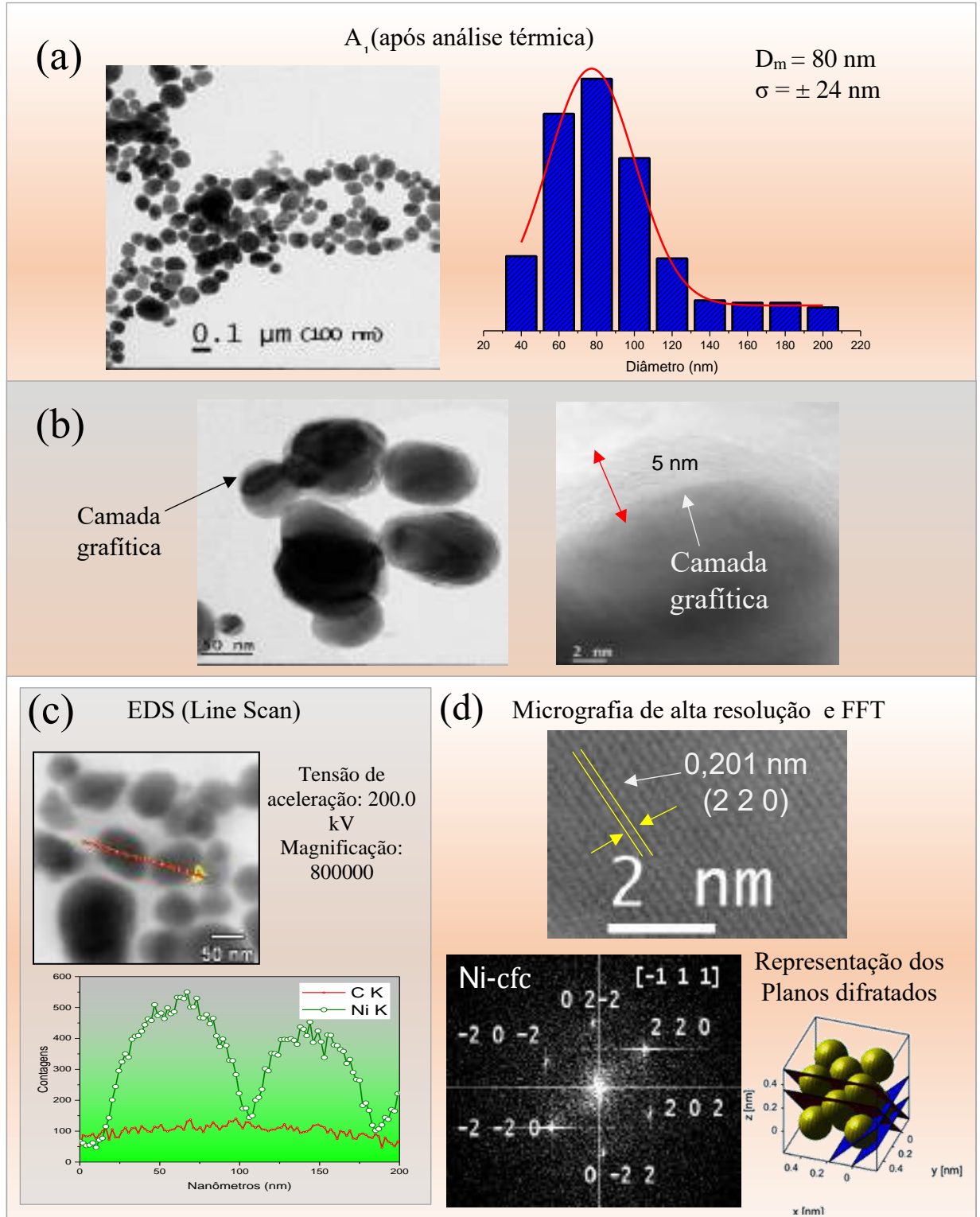
As figuras 45 e 46 apresentam os resultados de TEM para as amostra A<sub>1</sub> e A<sub>2</sub> após a análise térmica. Nota-se que as nanopartículas mantiveram morfologia esférica. No caso da amostra A<sub>1</sub>, houve redução no seu diâmetro médio ( $D_m$ ), inicialmente de 100 nm, para 80 nm ( $\sigma = \pm 24$  nm). Já a amostra A<sub>2</sub>, manteve seu diâmetro médio ( $D_m$ ) quase inalterado, inicialmente de 126 nm, para 129 nm ( $\sigma = \pm 41$  nm). Esses resultados sugerem a maior estabilidade no diâmetro médio da mostra A<sub>2</sub> após tratamento térmico.

As imagens de microscopia eletrônica de transmissão das figuras 45 (b) e 46 (b) mostram a presença de um invólucro graffítico em ambas amostras após o tratamento térmico,

## CAPÍTULO 5. RESULTADOS

sendo a espessura das camadas grafiticas de aproximadamente 4 nm para A<sub>1</sub> e 6 nm para A<sub>2</sub>. A grafitação em nanopartículas de Ni<sub>3</sub>C durante o processo de tratamento térmico é reportada na literatura (39)(124). Neste processo a difusão de carbono para fora da rede cristalina nessas, começa a ocorrer em temperaturas superiores a 300 °C (39). O carbono difundido para regiões externas forma um invólucro grafitico que envolve a partícula devido a ação catalítica do Ni, favorecendo a maior estabilidade das nanopartículas. O maior conteúdo de fase Ni<sub>3</sub>C presente em A<sub>2</sub> calculado por Rietveld pode ser associado à formação de uma camada grafitica de maior espessura devido ao seu maior teor de carbono e dessa forma, sua maior estabilidade térmica frente à mudança de tamanho de diâmetro médio. A análise elementar por EDS apresentada no item (c) das figuras 45 e 46, corroboram com este aspecto, pois mostram sinais de C-K mais intensos nas regiões periféricas das nanopartículas para amostra A<sub>2</sub> com relação a amostra A<sub>1</sub>. Os padrões de FFT obtidos para as regiões centrais de A<sub>1</sub> e A<sub>2</sub> após o recozimento, apresentados na figura 45 (d) e 46 (d), são compatíveis com planos de Ni-cfc no eixo zonal [-1 1 1], indicando que todas as regiões de Ni<sub>3</sub>C foram convertidas em Ni-cfc após o tratamento térmico, promovendo a formação de NPs-Ni recobertas por um invólucro grafitico.

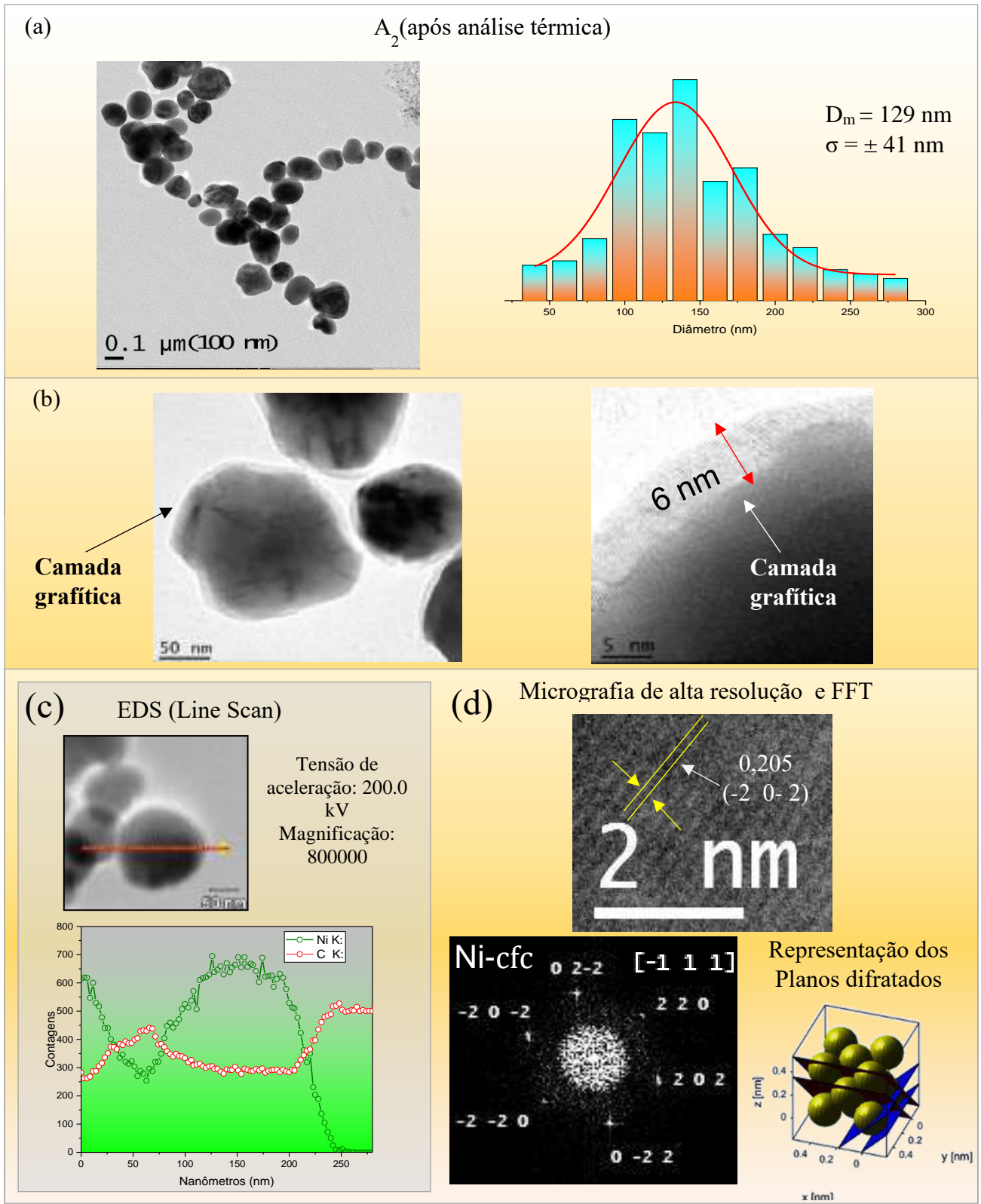
Figura 45- Resultados de TEM para amostra A<sub>1</sub> após análise térmica. (a) distribuição de tamanho.(b) evidência de recobrimento gráfico, (c) análise elementar por EDS, (d) FFT referente a micrografia de alta resolução.





CAPÍTULO 5. RESULTADOS

Figura 46- Resultados de TEM para amostra A<sub>2</sub> após análise térmica. (a) distribuição de tamanho.(b) evidência de recobrimento grafítico, (c) análise elementar por EDS, (d) FFT referente a micrografia de alta resolução.



Fonte: autor da dissertação.

## CAPÍTULO 5. RESULTADOS

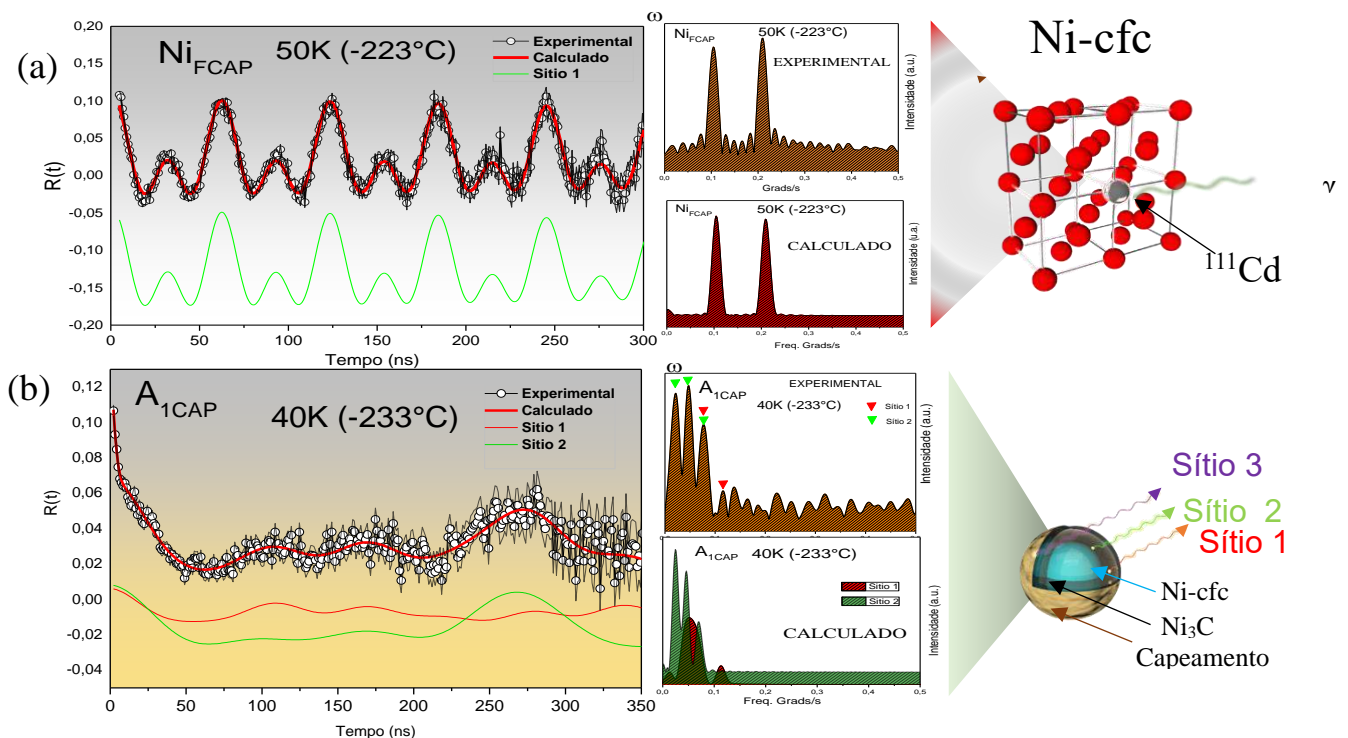
### 5.2. Amostras radioativas

#### 5.2.1. Espectroscopia de correlação angular $\gamma$ - $\gamma$ perturbada (CAP).

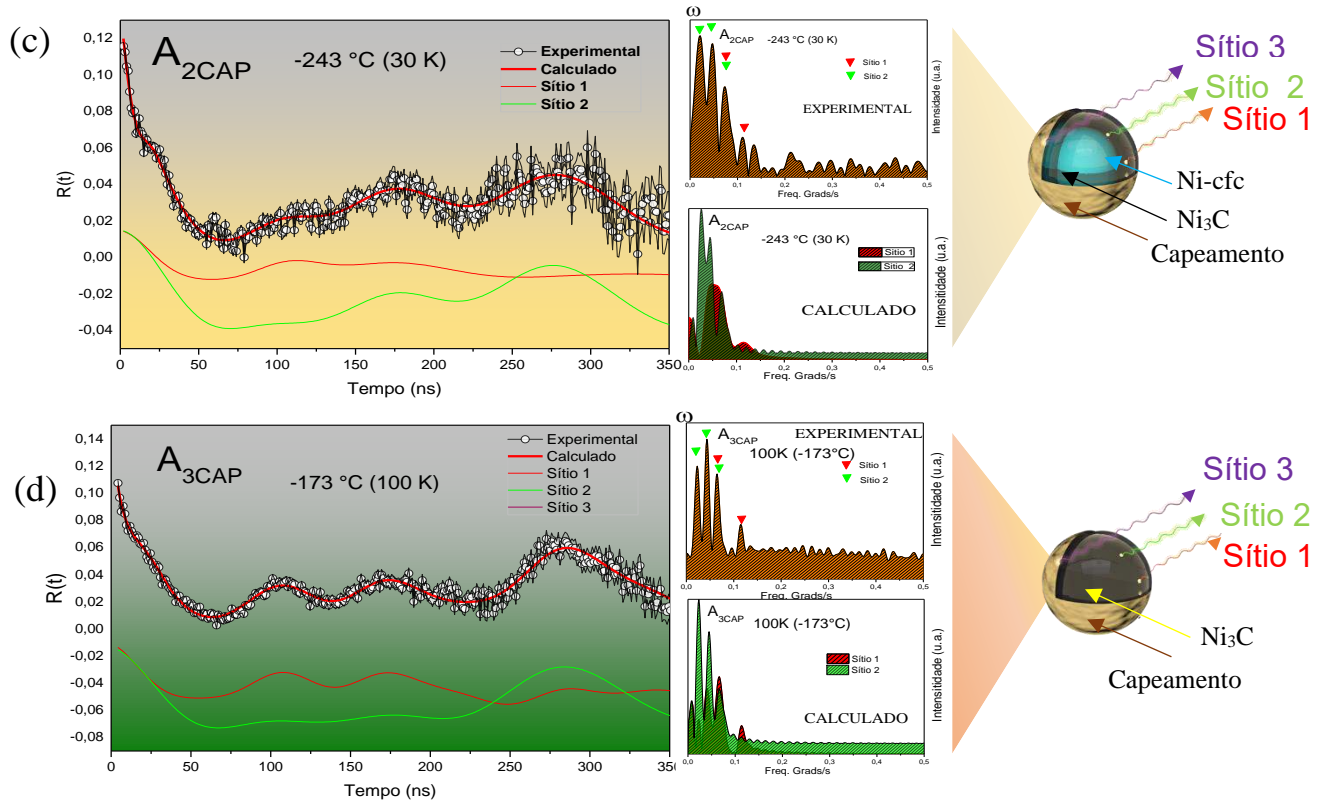
Diante da caracterização por CAP para as amostras radioativas, o tratamento dos dados experimentais foi realizado utilizando os programas TDPAC, PACFIT e DPAC. Neste contexto, os espectros de rotação de spin  $R(t)$  foram obtidos e ajustados para cada amostra. Para o fio de níquel de alta pureza ( $\text{Ni}_{\text{FCAP}}$ ), o ajuste dos espectros foi feito considerando um sítio onde núcleo sonda apresenta o comportamento substitucional na rede de Ni-cfc. Para as nanopartículas (amostras  $A_{1\text{CAP}}$ ,  $A_{2\text{CAP}}$  e  $A_{3\text{CAP}}$ ), o ajuste dos espectros foi feito considerando três sítios, denominados de sítio 1, sítio 2 e sítio 3. Todavia, apenas os parâmetros hiperfinos obtidos para o sítios 1 e sítio 2, são relevantes para a discussão, pois devido à sua ampla distribuição de frequências ( $\delta_3 = 70\%$ ), o sítio 3 é representativo de regiões de pouca simetria, relacionadas a núcleos de prova provavelmente adsorvidos à regiões superficiais ou capeamento das nanopartículas. Enquanto os sítio 1 ( $\delta_1=1\%$ ) e sítio 2 ( $\delta_2=7\%$ ) são representativos de núcleos num sitio periódico da rede cristalina.

A figura 47 apresenta o espectro de rotação de spin  $R(t)$  para as amostras radioativas na faixa de  $-243\text{ °C}$  a  $-173\text{ °C}$  (30K a 100 K), as FFTs associadas a cada espectro experimental e cada ajuste realizado, os esquemas da provável posição do núcleo-sonda nas nanopartículas também são mostrados na figura.

Figura 47- Espectros de  $R(t)$  e suas FFTs associadas. (a) espectro obtido para  $\text{Ni}_{\text{FCAP}}$  a 50 K com suas FFTs, e a representação esquemática do núcleo-sonda em um sítio substitucional de Ni-cfc. (b) Espectro referente a amostra  $A_{1\text{CAP}}$  mensurado a 40 K, suas FFTs e uma representação da provável posição dos núcleos sonda na amostra. (c) Espectro referente a amostra  $A_{2\text{CAP}}$  mensurado a 30 K suas FFTs, (d) Espectro referente a amostra  $A_{3\text{CAP}}$  mensurado a 100 K e suas FFTs, este espectro é representativo da fase  $\text{Ni}_3\text{C}$  conforme mostrado no esquema ilustrativo.



## CAPÍTULO 5. RESULTADOS



Fonte: autor da dissertação.

A figura 47(a) apresenta o espectro para a amostra Ni<sub>FCAP</sub> a 50 K e suas FFTs associadas. Os resultados obtidos com o ajuste são representativos apenas de interações hiperfinas magnéticas, com frequência magnética bem definida ( $\nu_M$ ) de 16 MHz, parâmetro de assimetria ( $\eta$ ) igual a 0, correspondente a campo magnético hiperfino ( $B_{hf}$ ) de 7,1 T. Estes resultados apresentam boa concordância com a literatura, sendo característicos do núcleo sonda <sup>111</sup>Cd substitucional, em uma rede de Ni-cfc (129) (81).

Na figura 47 (b), (c) e (d) são apresentados os espectros obtidos para as  $A_{1CAP}$ ,  $A_{2CAP}$  e  $A_{3CAP}$ , os parâmetros hiperfinos foram calculados para os sítios 1 e 2 dessas amostras. A figura 47 (b) apresenta o espectro obtido para  $A_{1CAP}$  a 40 K, o sítio 1 foi ajustado com uma frequência quadrupolar ( $\nu_{Q1}$ ) de 29,85 MHz e uma frequência magnética ( $\nu_{M1}$ ) de 2,25 MHz correspondente ao campo magnético hiperfino ( $B_{hf}$ ) de 1T, com parâmetro de assimetria nulo ( $\eta=0$ ). Para o sítio 2 foi obtida apenas um frequência quadrupolar ( $\nu_{Q2}$ ) de 24,40 MHz, com parâmetro de assimetria  $\eta$  igual a 0,20. A contribuição desses sítios no espectro  $R(t)$  da amostra  $A_{1CAP}$ , foi de 20% para o sitio 1 e 43 % para o sítio 2.

A figura 47 (c) mostra o espectro referente a amostra  $A_{2CAP}$  medido a 30 K. Através do ajuste do espectro foi obtida uma frequência quadrupolar ( $\nu_{Q1}$ ) de 26,75 MHz, uma frequência magnética ( $\nu_{M1}$ ) de 2,45 MHz ( $B_{hf}=1,05$  T) e parâmetro de assimetria nulo ( $\eta=0$ ), para o sítio 1. Para o sítio 2, foi obtida uma frequência quadrupolar ( $\nu_{Q2}$ ) de 23 MHz,

## CAPÍTULO 5. RESULTADOS

sendo o parâmetro de assimetria ( $\eta$ ) igual a 0,40. As frações desses sítios obtidas para o espectro experimental foram de 19% e 33%, para o sítio 1 e sítio 2, respectivamente.

Para o espectro referente a amostra  $A_{3CAP}$ , apresentado na figura 47 (d) o sítio 1 foi ajustado com uma frequência quadrupolar ( $\nu_{Q1}$ ) de 27,20 MHz e uma frequência magnética ( $\nu_{M1}$ ) de 2,52 MHz ( $B_{hf} = 1,05$  T) e parâmetro de assimetria nulo ( $\eta = 0$ ), para o sítio 1. Para o sítio 2, foi obtida uma frequência quadrupolar ( $\nu_{Q2}$ ) de 23 MHz, sendo o parâmetro de assimetria ( $\eta$ ) igual a 0,2. As frações desses sítios obtidas para o espectro experimental foram de 27 % e 26%, para o sítio 1 e sítio 2, respectivamente.

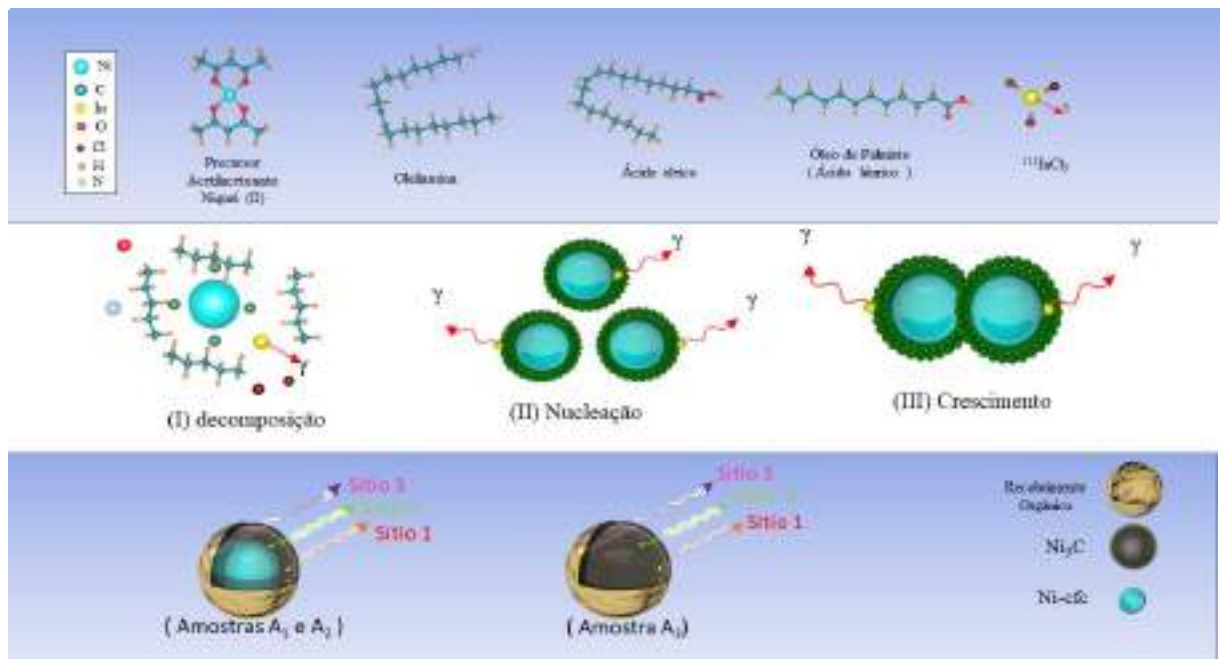
Os gráficos de rotação de spin  $R(t)$  e parâmetros hiperfinos obtidos para as amostras de nanopartículas radioativas apresentaram espectros e valores similares. Todavia, esses parâmetros diferem significativamente dos obtidos para o  $^{111}\text{Cd}$  em um sítio substitucional de Ni-cfc (mostrado na figura 47 (a) ) e dos reportados na literatura para  $^{111}\text{Cd}$  em um intersticial de Ni-cfc (129) (130).

Sabendo que as medidas de CAP são representativas da simetria cristalina em torno do núcleo sonda, os resultados indicam a ausência de núcleos sonda nas regiões de Ni-cfc, observadas por DRX para as amostras  $A_1$  e  $A_2$ . Por outro lado, os parâmetros hiperfinos medidos para estas amostras são compatíveis com os obtidos para amostra  $A_{3CAP}$ , que apresenta apenas a fase  $\text{Ni}_3\text{C}$ , conforme mostrado por DRX para amostra  $A_3$ . As informações referentes a interações hiperfinas magnéticas observadas para as nanopartículas sugerem núcleos sonda localizados em regiões de  $\text{Ni}_3\text{C}$  puro e regiões de  $\text{Ni}_3\text{C}$  com deficiência de carbono. Por não apresentar frequência magnética, o sítio 2 pode ser atribuído a núcleos sonda localizados em regiões de  $\text{Ni}_3\text{C}$  puro, que não apresenta comportamento magnético segundo a literatura (13). O sítio 1, possui frequência magnética fraca com campo magnético hiperfino ( $B_{hf}$ ) de aproximadamente 1T, e pode ser atribuídos a regiões deficientes em carbono, caracterizadas por um magnetismo fraco conforme previsto na literatura (13), e observado para amostra  $A_3$  através dos ensaios de magnetização.

A ausência de núcleos sonda em regiões de Ni-cfc para as nanopartículas de  $A_{1CAP}$  e  $A_{2CAP}$ , comparada a detecção de Ni-cfc por DRX e a observação de planos referentes a  $\text{Ni}_3\text{C}$  para as amostras  $A_1$  e  $A_2$ , por TEM, sugerem que as nanopartículas sintetizadas em mesma temperatura de crescimento (240 °C) formaram uma estrutura tipo “caroço-casca”, com núcleo de Ni-cfc revestido por  $\text{Ni}_3\text{C}$ . Desse modo, a correlação entre os resultados obtidos para amostras não-radioativas e radioativas possibilita a elucidação do provável mecanismo de formação das nanopartículas, conforme proposto na figura 48.

## CAPÍTULO 5. RESULTADOS

Figura 48- Esquema do provável mecanismo de formação das nanopartículas. (a) formação das nanopartículas (b) representação esquemática da localização dos núcleos sonda nas nanopartículas.

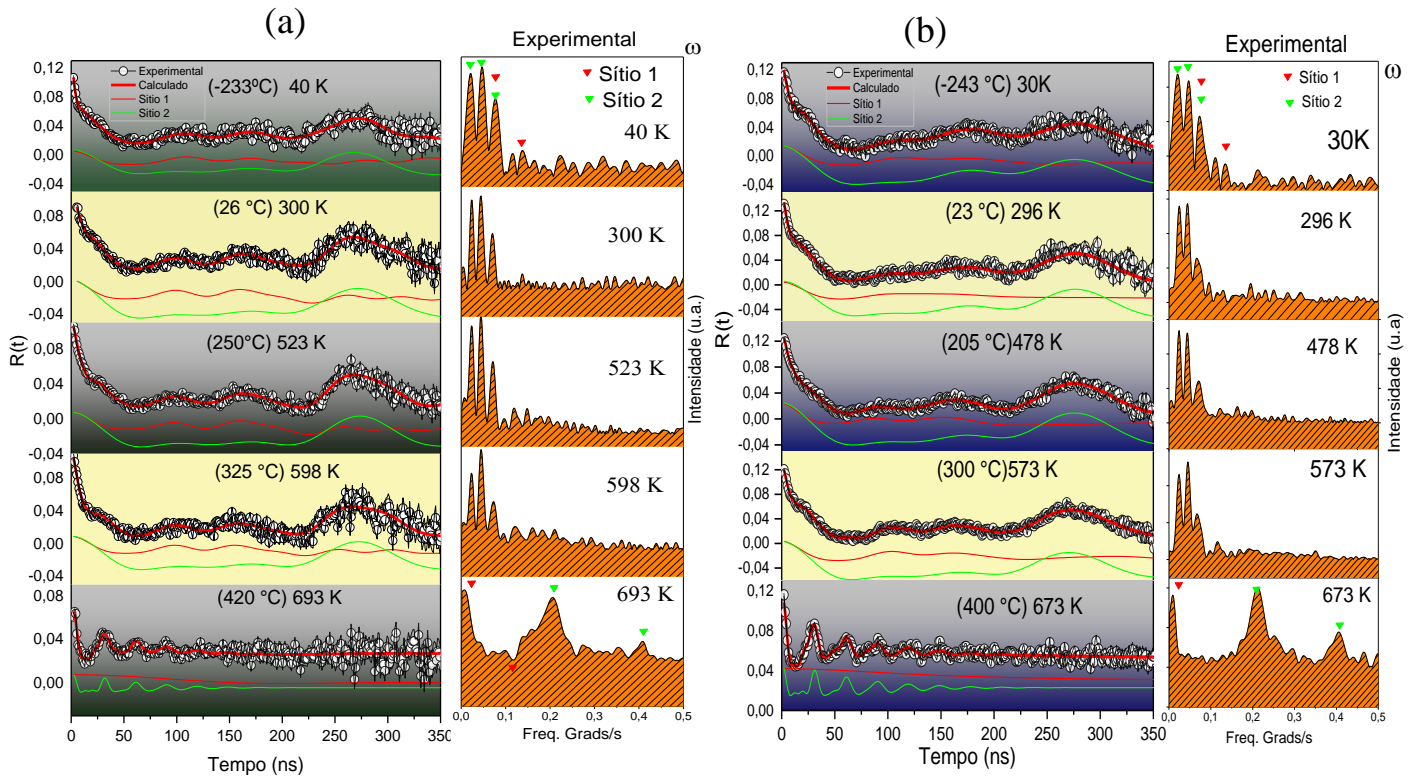


Fonte: autor da dissertação.

A decomposição de precursor metálico ( $\text{Ni}(\text{acac})_2$ ) promoveu a formação de núcleos de  $\text{Ni}^0$  que adsorveram camadas de moléculas orgânicas ligadas a  $^{111}\text{In}$ . Por ser um ácido duro, o  $\text{In}^{3+}$  liga-se facilmente a bases duras como ácidos carboxílicos e aminas (óleo de palmiste, ácido oleico e oleilamina, por exemplo), conforme ilustrado na figura 48 (a) (131). A decomposição dessas moléculas adsorvidas à superfície, em carbono ativo, é impulsionada pela ação catalítica do Ni. Assim foram gerados núcleos de Ni envolvidos carbono ativo e átomos de  $^{111}\text{In}$ . Durante a etapa de crescimento, esses núcleos se aglomeram para formar partículas, impulsionados pelo gradiente de concentração de carbono. Nesta perspectiva os carbonos ativos difundem gradativamente para os núcleos de Ni, todavia nessas condições, os átomos de In localizados nessas regiões não possuem energia o suficiente para difundir para rede de Ni-cfc, ficando alojados no casca de  $\text{Ni}_3\text{C}$ , conforme mostrado na figura 48 (b) (132) (133) (53).

A figura 49 mostra o resultados os espectros de rotação de spin obtidos obtidos para as amostras  $A_{1\text{CAP}}$  e  $A_{2\text{CAP}}$  na faixa de 300 K a 693 K, para verificação das transições de fase ocorridas durante o tratamento térmico.

## CAPÍTULO 5. RESULTADOS

Figura 49- Espectros de perturbação para  $A_{1CAP}$  e  $A_{2CAP}$  na faixa de 300 K a 693 K. (a)  $A_{1CAP}$ , (b)  $A_{2CAP}$ .

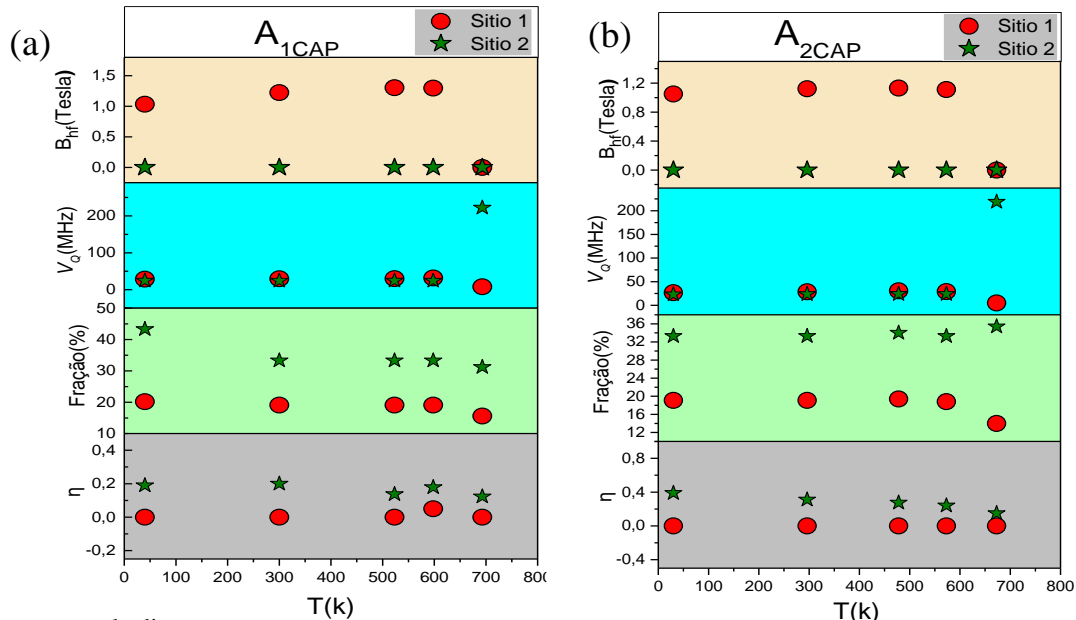
Fonte: autor da dissertação.

Conforme mostrado na figura 49, os espectros são similares para as amostras  $A_{1CAP}$  e  $A_{2CAP}$ , apresentando a mesma modulação abaixo de 600 K. Após esta temperatura, há uma mudança na modulação dos espectros com forte e predominante contribuição cúbica, o que seria uma assinatura da mudança do ambiente cristalino. Corroborando com os resultados de transição de fase observados das medidas de análise térmica para as amostras  $A_1$  e  $A_2$  em 695 K, a mudança observada no espectros é decorrente da decomposição de  $Ni_3C$ , que favorece a formação de níquel metálico e carbono.

Esses resultados quando correlacionados com as informações estruturais e morfológicas obtidas para as amostras não-radiotivas após análise térmica, favorecem perspectivas para compreensão da dinâmica de decomposição das regiões de  $Ni_3C$  presentes nas amostras. Os resultados sugerem que apenas os átomos de carbono se movimentaram dos interstícios do  $Ni_3C$  para a superfície e contornos de grão das nanopartículas. Enquanto, a sonda  $^{111}In(^{111}Cd)$ , difundiu substitucionalmente para a rede de Ni. Esses resultados são complementados com os parâmetros hiperfinos obtidos mediante o ajuste dos espectros, apresentados na figura 50.

## CAPÍTULO 5. RESULTADOS

Figura 50- Parâmetros hiperfinos calculados  $A_{1CAP}$  e  $A_{2CAP}$  na faixa de 300 K a 693 K. Os parâmetros apresentados são: parâmetro de assimetria ( $\eta$ ), fração dos sítios (%), frequência quadrupolar ( $\nu_Q$ ), campo hiperfino magnético ( $B_{hf}$ ). (a) parâmetros referentes a amostras  $A_{1CAP}$ . (b) referentes a amostras  $A_{2CAP}$ .



Fonte: autor da dissertação.

Os parâmetros hiperfinos obtidos para as amostras  $A_{1CAP}$  e  $A_{2CAP}$  apresentam significativa concordância entre si, conforme mostrado na figura 50 (a) e 50 (b). O sítio 1 caracterizado por uma frequência quadrupola ( $\nu_{Q1}$ ) de em torno de 28 MHz, com contribuição de uma frequência magnética fraca ( $\sim 2,4$  MHz) para temperaturas inferiores a 600 K. Para o sítio 2 nestas condições é obtida uma apenas uma frequência quadrupolar ( $\nu_{Q2}$ ) em torno de 24 MHz, sem contribuição magnética. Um aspecto relevante, é referente ao parâmetro de assimetria ( $\eta$ ) em ambas amostras. Conforme apresentado na figura 50, o sítio 1 em ambas tem parâmetro de assimetria ( $\eta$ ) igual a 0. Todavia, para o sítio 2 esses parâmetros não são nulos, sendo um indicativo de prováveis distorções nas regiões circundantes ao núcleo sonda. Essas distorções podem estar associadas ao teor de carbono na rede, uma vez que o processo de difusão de carbono na rede não é perfeito. Por outro lado, o maior teor de carbono nas nanopartículas sintetizadas com palmiste ( $A_{2CAP}$ ) pode ampliar a presença dessas distorções o que justifica o aumento no parâmetro de assimetria observado para esta amostra (48).

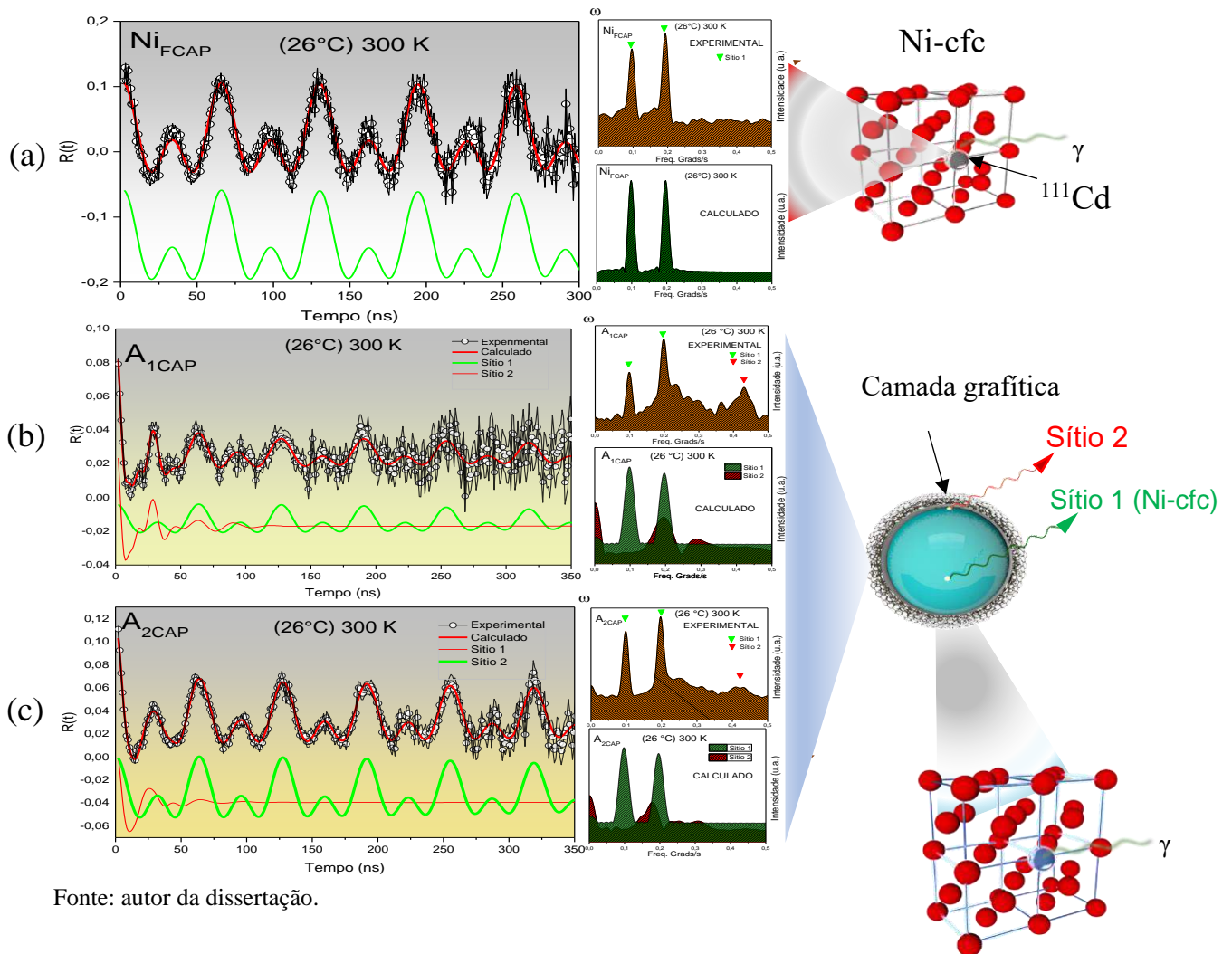
As modulações ocorridas a cima de 600 K observadas na figura 50, são ilustrativas das alterações nas interações hiperfina ocorridas, devido a transição de fase. Em ambas amostras a cima dessa temperatura, é observada uma significativa diminuição na frequência quadrupolar do sítio 1 e aumento significativo da frequência quadrupolar do sítio 2, conforme a figura 50. Este aspecto é um indício da migração de carbono para regiões

## CAPÍTULO 5. RESULTADOS

superficiais das amostras e sua consequente grafitação conforme observado por TEM para as amostras A<sub>1</sub> e A<sub>2</sub>. Neste contexto, nenhuma frequência magnética foi detectada, pois nessas condições (400 °C) o Ni perde seu caráter ferromagnético, o que implica em  $B_{hf}=0$ .

Após o tratamento térmico, os espectros de rotação de spin foram novamente mensurados para as amostras A<sub>1CAP</sub> e A<sub>2CAP</sub> a temperatura de aproximadamente 26 °C (300 K). Os espectros obtidos foram comparados ao medido para a amostra Ni<sub>FCAP</sub> à mesma temperatura, conforme a figura 51.

Figura 51-espectros de R(t) e suas FFTs associadas na temperatura de 300 K. (a) espectro obtido para Ni<sub>FCAP</sub> a 300 K com suas FFTs e a representação esquemática do núcleo sonda em um sitio substitucional de Ni-cfc. (b) Espectro referente a amostra A<sub>1CAP</sub> mensurado a 300 K após recozimento, com suas FFTs e uma representação da provável posição dos núcleos sonda na amostra. (c) Espectro referente a amostra A<sub>2CAP</sub> a mensurado a 300 K após recozimento com suas FFTs, uma representação da provável posição dos núcleos sonda na amostra.



Fonte: autor da dissertação.

A figura 51 (a) é representativa do espectro de R(t) para amostra Ni<sub>FCAP</sub>, medido a 300 K para fins comparativos. A figura 51 (b) e (c) apresenta os espectros medidos para as amostras A<sub>1CAP</sub> e A<sub>2CAP</sub> após o recozimento. Conforme representado na imagem, os espectros



## CAPÍTULO 5. RESULTADOS

obtidos para as nanopartículas correspondem predominantemente à sonda  $^{111}\text{Cd}$  em Ni-cfc, sendo compatíveis com o obtido para amostra Ni<sub>FCAP</sub>, este sítio foi denominado sítio 1. Além deste sítio, outro sítio com elevada frequência quadrupolar e campo hiperfino magnético fraco foi detectado, este sítio foi denominado sítio 2.

Na perspectiva da quantificação dos parâmetros referentes às interações hiperfinas, o sítio 1 apresentou uma frequência magnética bem definida ( $\nu_{M1} = 15,50$  Mhz), com campo hiperfino magnético ( $B_{hf}$ ) associado de 6,70 T, distribuição de frequências ( $\delta_1$ ) de 1% e parâmetro de assimetria nulo ( $\eta = 0$ ) para ambas amostras ( $A_{1CAP}$  e  $A_{2CAP}$ ). Para o sítio 2, foi calculada uma frequência quadrupolar de 230 MHz para  $A_{1CAP}$  e 217 MHz para  $A_{2CAP}$ . Para este sítio, em ambas amostras foi medida uma frequência magnética ( $\nu_{M2}$ ) fraca de aproximadamente de 3,24 MHz ( $A_{1CAP}$ ) e 3,47 MHz, com um campo hiperfino magnético ( $B_{hf}$ ) de 1,4 T e distribuição de frequências ( $\delta_2$ ) de 1% e parâmetro de assimetria ( $\eta$ ) igual a 0,3. Estes parâmetros hiperfinos, são representativos de núcleos sonda localizados na interface entre Ni e grafite, uma vez que o parâmetro de assimetria ( $\eta$ ) indica distorções nas vizinhanças da sonda. Além disso, a frequência quadrupolar mensurada se aproxima da observada para o grafite na literatura (270 MHz) (134). A discrepância entre a frequência observada e a contida na literatura, pode ser associada a interações hiperfinas magnéticas, geradas pela presença de Ni na interface.

## Capítulo 6

### Conclusões

Com base no trabalho realizado, foi possível investigar a influência dos pares ligantes oleilamina/ácido oleico e oleilamina/óleo de palmiste nas propriedades estruturais e morfológicas de nanopartículas do tipo Ni/Ni<sub>3</sub>C sintetizadas por decomposição térmica. Além da influência do tipo de par ligante, foi avaliada a influência da temperatura de crescimento no controle das fases cristalinas. Este estudo sistemático foi realizado globalmente para amostras não-radiotivas através de técnicas convencionais à caracterização de materiais (DRX, TEM, TGA/DSC, FTIR e Magnetização) e localmente para amostras radioativas, através do estudo das interações hiperfinas por espectroscopia CAP.

Os resultados obtidos por DRX evidenciaram que ambos pares ligantes levaram à obtenção de nanopartículas do tipo Ni/Ni<sub>3</sub>C, porém a utilização de óleo de palmiste propiciou um maior teor de Ni<sub>3</sub>C em relação às nanopartículas obtidas usando ácido oleico. O aumento na temperatura de crescimento para 290 °C promoveu a obtenção de nanopartículas contendo apenas a fase Ni<sub>3</sub>C, tendo sido um resultado de alta relevância para a elucidação dos estudos feitos, dada a dificuldade de obtenção desta fase de forma isolada. As medidas de magnetização mostraram a influência do teor de Ni<sub>3</sub>C na magnetização de saturação das nanopartículas. Neste sentido, foi possível evidenciar um magnetismo fraco para amostra A<sub>3</sub> de Ni<sub>3</sub>C, que pode ser indicativo da existência de pequenas regiões residuais de Ni-cfc.

A caracterização por TEM mostrou a influência dos pares ligantes no tamanho, morfologia e capeamento das nanopartículas. Os resultados sugeriram que o ácido oleico e óleo de palmiste atuam como surfactantes durante a formação das nanopartículas. Observou-se que o óleo de palmiste propiciou a formação de partículas maiores e com maior potencial catalítico devido à grafitação rápida do capeamento orgânico das amostras. As medidas de FTIR mostraram a presença de grupos funcionais referentes aos pares ligantes empregados na síntese, o que confirma a composição química do capeamento orgânico das amostras.

Os resultados das análises térmicas por TGA/DSC mostraram a decomposição para do capeamento orgânico em aproximadamente 227 °C (500 K) e a transição de fase das regiões de Ni<sub>3</sub>C para Ni-cfc foi a 420 °C (693 K). As medidas de TEM e DRX após análise térmica

mostraram a presença de nanopartículas de Ni-cfc recobertas por camadas gráficas, sendo que os pares ligantes se mostraram importantes na estabilidade frente ao tratamento térmico: as amostras recobertas com óleo de palmiste mantiveram seu diâmetro médio, mesmo após mudança de fase cristalina, e as amostras com ácido oleico tiveram seu diâmetro médio reduzido em ~20%.

A análise local por CAP, para as nanopartículas na faixa de 30 K a 100 K, não evidenciou a presença de núcleos sonda em sítios de Ni-cfc para as nanopartículas, sugerindo a obtenção de nanopartículas do tipo “caroço-casca”. Os parâmetros relativos à interação magnética nas nanopartículas não evidenciaram a presença da fase Ni-hcp, sendo representativos de núcleos sonda em regiões de Ni<sub>3</sub>C puro (sem magnetismo) e Ni<sub>3</sub>C com deficiência de carbono, caracterizados por magnetismo fraco. Os valores obtidos para o parâmetro de assimetria ( $\eta$ ) em nanopartículas sintetizadas com óleo de palmiste, indicam maior distorção na rede, devido ao maior teor de carbono em relação às nanopartículas sintetizadas com ácido oleico, sob as mesmas condições.

As análises de interações hiperfinas em função da temperatura, na faixa de 26°C a 420 °C (300 K a 693 K) possibilitaram elucidar o mecanismo de transição de fase para nanopartículas e comparar os resultados com os obtidos por análise térmica para amostras não-radiotivas. As medidas de CAP após o tratamento térmico confirmaram a presença de Ni-cfc e apresentaram informações das interações hiperfinas nas regiões de interface entre Ni e grafite, mostrando a existência de distorções na rede cristalina nesta região, resultando em uma frequência quadrupolar elevada e campo magnético fraco.

#### Trabalhos futuros

Na perspectiva de uma sequência para este trabalho, seria interessante a realização de cálculos de primeiros princípios (baseados na teoria da densidade funcional) que simulem a presença do núcleo de prova em sítios de Ni<sub>3</sub>C e Ni<sub>3</sub>C deficientes em carbono. Essas considerações podem ser interessantes para a validação de resultados experimentais e previsões de propriedades locais, fundamentais para aplicações tecnológicas desses sistemas.

## Referências

- [1] SANTOS, Renata V. et al. Crystalline and magnetic properties of CoO nanoparticles locally investigated by using radioactive indium tracer. *Scientific Reports*, [S. l.], v. 11, n. 1, p. 21028, 2021. DOI: 10.1038/s41598-021-99810-y.
- [2] DU, Hui; AKAKURU, Ozioma Udochukwu; YAO, Chenyang; YANG, Fang; WU, Aiguo. Transition metal ion-doped ferrites nanoparticles for bioimaging and cancer therapy. *Translational Oncology*, [S. l.], v. 15, n. 1, p. 101264, 2022. DOI: 10.1016/j.tranon.2021.101264.
- [3] CORRÊA, Bruno S. et al. High-saturation magnetization in small nanoparticles of Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> coated with natural oils. *Journal of Nanoparticle Research*, [S. l.], v. 22, n. 3, p. 68, 2020. DOI: 10.1007/s11051-020-4761-5.
- [4] XIAO, Ying; SUN, Pingping; CAO, Minhua. Core–Shell Bimetallic Carbide Nanoparticles Confined in a Three-Dimensional N-Doped Carbon Conductive Network for Efficient Lithium Storage. *ACS Nano*, [S. l.], v. 8, n. 8, p. 7846–7857, 2014. DOI: 10.1021/nn501390j.
- [5] CHENG, Yu; GUO, Meisong; ZHAI, Miaomiao; YU, Yanan; HU, Jingbo. Nickel Nanoparticles Anchored onto Ni Foam for Supercapacitors with High Specific Capacitance. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, [S. l.], v. 20, n. 4, p. 2402–2407, 2020. DOI: 10.1166/jnn.2020.17377.
- [6] ZHAO, Zhijie; WU, Jiaojiao; ZHENG, Yan-Zhen; LI, Nan; LI, Xitao; TAO, Xia. Ni<sub>3</sub>C-Decorated MAPbI<sub>3</sub> as Visible-Light Photocatalyst for H<sub>2</sub> Evolution from HI Splitting. *ACS Catalysis*, [S. l.], v. 9, n. 9, p. 8144–8152, 2019. DOI: 10.1021/acscatal.9b01605.
- [7] WANG, Hao; CAO, Yingjie; ZOU, Guifu; YI, Qinghua; GUO, Jun; GAO, Lijun. High-Performance Hydrogen Evolution Electrocatalyst Derived from Ni<sub>3</sub>C Nanoparticles Embedded in a Porous Carbon Network. *ACS Applied Materials & Interfaces*, [S. l.], v. 9, n. 1, p. 60–64, 2017. DOI: 10.1021/acscami.6b14393.
- [8] KIM, Sun-Woo; RO, Jae Chul; SUH, Su-Jeong. Simple Synthesis and Characterization of Shell-Thickness-Controlled Ni/Ni<sub>3</sub>C Core-Shell Nanoparticles. *Nanomaterials*, [S. l.], v. 12, n. 12, p. 1954, 2022. a. DOI: 10.3390/nano12121954.
- [9] JAJI, Nuru-Deen; LEE, Hooi Ling; HUSSIN, Mohd Hazwan; AKIL, Hazizan Md; ZAKARIA, Muhammad Razlan; OTHMAN, Muhammad Bisyrul Hafi. Advanced nickel nanoparticles technology: From synthesis to applications. *Nanotechnology Reviews*, [S. l.], v. 9, n. 1, p. 1456–1480, 2020. a. DOI: 10.1515/ntrev-2020-0109.
- [10] LOGUTENKO, O. A.; TITKOV, A. I.; VOROB'EV, A. M.; SHUNDRINA, I. K.; YUKHIN, Yu. M.; LYAKHOV, N. Z. Synthesis of Nickel Nanoparticles by the Reduction of Its Salts Using the Modified Polyol Method in the Presence of Sodium Polyacrylates with Various Molecular Weights. *Russian Journal of General Chemistry*, [S. l.], v. 88, n. 2, p. 288–294, 2018. DOI: 10.1134/S1070363218020160.
- [11] HERNÁNDEZ-PÉREZ, I. et al. Self-organization of nickel nanoparticles dispersed in acetone: From separate nanoparticles to three-dimensional superstructures. *Journal of Saudi Chemical Society*, [S. l.], v. 21, n. 2, p. 238–244, 2017. DOI: 10.1016/j.jscs.2016.09.001.
- [12] CHEN, Yuanzhi; PENG, Dong-Liang; LIN, Dongxing; LUO, Xiaohua. Preparation and magnetic properties of nickel nanoparticles via the thermal decomposition of nickel

organometallic precursor in alkylamines. *Nanotechnology*, [S. l.], v. 18, n. 50, p. 505703, 2007. a. DOI: 10.1088/0957-4484/18/50/505703.

[13] SCHAEFER, Zachary L.; WEEBER, Kaitlyn M.; MISRA, Rajiv; SCHIFFER, Peter; SCHAAK, Raymond E. Bridging hcp-Ni and Ni<sub>3</sub>C via a Ni<sub>3</sub>C<sub>1-x</sub> Solid Solution: Tunable Composition and Magnetism in Colloidal Nickel Carbide Nanoparticles. *Chemistry of Materials*, [S. l.], v. 23, n. 9, p. 2475–2480, 2011. DOI: 10.1021/cm200410s.

[14] MOURDIKOU DIS, Stefanos; LIZ-MARZÁN, Luis M. Oleylamine in Nanoparticle Synthesis. *Chemistry of Materials*, [S. l.], v. 25, n. 9, p. 1465–1476, 2013. DOI: 10.1021/cm4000476.

[15] HE, Lin. Hexagonal close-packed nickel or Ni<sub>3</sub>C? *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, [S. l.], v. 322, n. 14, p. 1991–1993, 2010. a. DOI: 10.1016/j.jmmm.2010.01.020.

[16] HE, X.; KONG, L. T.; LIU, B. X. Calculation of ferromagnetic states in metastable bcc and hcp Ni by projector-augmented wave method. *Journal of Applied Physics*, [S. l.], v. 97, n. 10, p. 106107, 2005. DOI: 10.1063/1.1903104.

[17] XING, Meiyang; MOHAPATRA, Jeetikanta; ZENG, Fanhao; PING LIU, J. Magnetic properties of nickel carbide nanoparticles with enhanced coercivity. *AIP Advances*, [S. l.], v. 8, n. 5, p. 056308, 2018. DOI: 10.1063/1.5006350.

[18] QIN, Qing; HAO, Jing; ZHENG, Wenjun. Ni/Ni<sub>3</sub>C Core/Shell Hierarchical Nanospheres with Enhanced Electrocatalytic Activity for Water Oxidation. *ACS Applied Materials & Interfaces*, [S. l.], v. 10, n. 21, p. 17827–17834, 2018. DOI: 10.1021/acscami.8b00716.

[19] MOURDIKOU DIS, Stefanos; MENELAOU, Melita; FIUZA-MANEIRO, Nadesh; ZHENG, Guangchao; WEI, Shuangying; PÉREZ-JUSTE, Jorge; POLAVARAPU, Lakshminarayana; SOFER, Zdeněk. Oleic acid/oleylamine ligand pair: a versatile combination in the synthesis of colloidal nanoparticles. *Nanoscale Horizons*, [S. l.], v. 7, n. 9, p. 941–1015, 2022. DOI: 10.1039/D2NH00111J.

[20] ZARENEZHAD, Elham; ABDULABBAS, Hussein T.; MARZI, Mahrokh; GHAZY, Esraa; EKRAHI, Mohammad; PEZESHKI, Babak; GHASEMIAN, Abdolmajid; MOAWAD, Amira A. Nickel Nanoparticles: Applications and Antimicrobial Role against Methicillin-Resistant Staphylococcus aureus Infections. *Antibiotics*, [S. l.], v. 11, n. 9, p. 1208, 2022. DOI: 10.3390/antibiotics11091208.

[21] JAVED, Rabia; ZIA, Muhammad; NAZ, Sania; AISIDA, Samson O.; AIN, Noor ul; AO, Qiang. Role of capping agents in the application of nanoparticles in biomedicine and environmental remediation: recent trends and future prospects. *Journal of Nanobiotechnology*, [S. l.], v. 18, n. 1, p. 172, 2020. DOI: 10.1186/s12951-020-00704-4.

[22] GAN, Pei Pei; NG, Shi Han; HUANG, Yan; LI, Sam Fong Yau. Green synthesis of gold nanoparticles using palm oil mill effluent (POME): A low-cost and eco-friendly viable approach. *Bioresour. Technol.*, [S. l.], v. 113, p. 132–135, 2012. b. DOI: 10.1016/j.biortech.2012.01.015.

[23] FERREIRA, Camila Duarte; DA CONCEIÇÃO, Elaine Janaína Linhares; MACHADO, Bruna Aparecida Souza; HERMES, Vanessa Stahl; DE OLIVEIRA RIOS, Alessandro; DRUZIAN, Janice Izabel; NUNES, Itaciara Larroza. Physicochemical Characterization and Oxidative Stability of Microencapsulated Crude Palm Oil by Spray Drying. *Food and*

*Bioprocess Technology*, [S. l.], v. 9, n. 1, p. 124–136, 2016. DOI: 10.1007/s11947-015-1603-z.

[24] CARBONARI, Artur Wilson; MESTNIK-FILHO, José; SAXENA, Rajendra Narain. Impurities in Magnetic Materials Studied by PAC Spectroscopy. *Defect and Diffusion Forum*, [S. l.], v. 311, p. 39–61, 2011. DOI: 10.4028/www.scientific.net/DDF.311.39.

[25] ZEITZ, W. D.; DOGRA, R.; BYRNE, A. P.; SHRESTHA, S. K.; EDGE, A. V. J.; TIMMERS, H. Magnetism of isolated cadmium atoms in vacancy-associated sites in nickel. *Physical Review B*, [S. l.], v. 78, n. 1, p. 014406, 2008. DOI: 10.1103/PhysRevB.78.014406.

[26] BEGUM, Wasefa; RAI, Summi; BANERJEE, Soujanya; BHATTACHARJEE, Sudip; MONDAL, Monohar Hossain; BHATTARAI, Ajaya; SAHA, Bidyut. A comprehensive review on the sources, essentiality and toxicological profile of nickel. *RSC Advances*, [S. l.], v. 12, n. 15, p. 9139–9153, 2022. DOI: 10.1039/D2RA00378C.

[27] MUÑOZ, Alexandra; COSTA, Max. Elucidating the mechanisms of nickel compound uptake: A review of particulate and nano-nickel endocytosis and toxicity. *Toxicology and Applied Pharmacology*, [S. l.], v. 260, n. 1, p. 1–16, 2012. DOI: 10.1016/j.taap.2011.12.014.

[28] VIALI, Wesley Renato; DE ASSIS, Douglas Ricardo; COUTO, Giselle Giovanna Do; MELO, Wellington W. M.; NOVAK, Miguel Alexandre; JÚNIOR, Miguel Jafelicci. Water-Based Metallic Nickel Magnetic Fluids. *Journal of Nanofluids*, [S. l.], v. 7, n. 1, p. 21–25, 2018. DOI: 10.1166/jon.2018.1438.

[29] JAFARI, Behnaz; MUTHUVEL, Madhivanan; BOTTE, Gerardine G. Nickel-based electrochemical sensor with a wide detection range for measuring hydroxyl ions and pH sensing. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, [S. l.], v. 895, p. 115547, 2021. DOI: 10.1016/j.jelechem.2021.115547.

[30] LI, Tao; WU, Zhentao; LI, K. High-efficiency, nickel-ceramic composite anode current collector for micro-tubular solid oxide fuel cells. *Journal of Power Sources*, [S. l.], v. 280, p. 446–452, 2015. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2015.01.130.

[31] PRUEITT, Robyn L.; LI, Wenchao; CHANG, Yu-Chi; BOFFETTA, Paolo; GOODMAN, Julie E. Systematic review of the potential respiratory carcinogenicity of metallic nickel in humans. *Critical Reviews in Toxicology*, [S. l.], v. 50, n. 7, p. 605–639, 2020. DOI: 10.1080/10408444.2020.1803792.

[32] FANG, C. M.; SLUITER, M. H. F.; VAN HUIS, M. A.; ZANDBERGEN, H. W. Structural and magnetic properties of Ni<sub>x</sub>C and Ni<sub>x</sub>N (x=0 to 1/3) solid solutions from first-principles calculations. *Physical Review B*, [S. l.], v. 86, n. 13, p. 134114, 2012. DOI: 10.1103/PhysRevB.86.134114.

[33] JIAO, Menggai; LI, Kai; GUAN, Wei; WANG, Ying; WU, Zhijian; PAGE, Alister; MOROKUMA, Keiji. Crystalline Ni<sub>3</sub>C as both carbon source and catalyst for graphene nucleation: a QM/MD study. *Scientific Reports*, [S. l.], v. 5, n. 1, p. 12091, 2015. DOI: 10.1038/srep12091.

[34] DONG, S. R.; EL-KATEB, S.; HOOLEY, J. G.; MARTIN, P. W. Graphite indium chloride studied by time-differential perturbed angular correlations of  $\gamma$ -rays. *Solid State Communications*, [S. l.], v. 45, n. 9, p. 791–793, 1983. DOI: 10.1016/0038-1098(83)90801-3.

[35] WANG, Hongmei; XIONG, Jie; CHENG, Xing; FRITZ, Mathias; ISPAS, Adriana; BUND, Andreas; CHEN, Ge; WANG, Dong; SCHAAF, Peter. Ni<sub>3</sub>N-Coated Ni Nanorod

Arrays for Hydrogen and Oxygen Evolution in Electrochemical Water Splitting. *ACS Applied Nano Materials*, [S. l.], v. 3, n. 11, p. 10986–10995, 2020. DOI: 10.1021/acsnm.0c02222

[36] LI, Jieqiong; ZHU, Zhixiao; HUANG, Yongchao; WANG, Feng; BALOGUN, Muhammad-Sadeeq (Jie Tang). Ni<sub>3</sub>N: A multifunctional material for energy storage and electrocatalysis. *Materials Today Energy*, [S. l.], v. 26, p. 101001, 2022. DOI: 10.1016/j.mtener.2022.101001.

[37] HAN, M.; LIU, Q.; HE, J.; SONG, Y.; XU, Z.; ZHU, J. M. Controllable Synthesis and Magnetic Properties of Cubic and Hexagonal Phase Nickel Nanocrystals. *Advanced Materials*, [S. l.], v. 19, n. 8, p. 1096–1100, 2007. DOI: 10.1002/adma.200601460.

[38] CHINNASAMY, C. N.; JEYADEVAN, B.; SHINODA, K.; TOHJI, K.; NARAYANASAMY, A.; SATO, K.; HISANO, S. Synthesis and magnetic properties of face-centered-cubic and hexagonal-close-packed Ni nanoparticles through polyol process. *Journal of Applied Physics*, [S. l.], v. 97, n. 10, p. 10J309, 2005. DOI: 10.1063/1.1851951.

[39] CHIANG, Ray-Tung; CHIANG, Ray-Kuang; SHIEU, Fuh-Sheng. Emergence of interstitial-atom-free HCP nickel phase during the thermal decomposition of Ni<sub>3</sub>C nanoparticles. *RSC Advances*, [S. l.], v. 4, n. 37, p. 19488, 2014. DOI: 10.1039/c4ra01874e.

[40] ARAUJO, Elesandra da Silva; MOTA, Graciene da Silva; LORENÇO, Mário Sérgio; ZIDANES, Uasmim Lira; SILVA, Lucas Rodrigues Da; SILVA, Eliandra Pereira; FERREIRA, Vanuzia Rodrigues Fernandes; CARDOSO, Maria das Graças; MORI, Fábio Akira. Characterisation and valorisation of the bark of *Myrcia eximia* DC. trees from the Amazon rainforest as a source of phenolic compounds. *Holzforschung*, [S. l.], v. 74, n. 10, p. 989–998, 2020. DOI: 10.1515/hf-2019-0294.

[41] WRÓBEL, Jan S.; NGUYEN-MANH, Duc; LAVRENTIEV, Mikhail Yu.; MUZYK, Marek; DUDAREV, Sergei L. Phase stability of ternary fcc and bcc Fe-Cr-Ni alloys. *Physical Review B*, [S. l.], v. 91, n. 2, p. 024108, 2015. DOI: 10.1103/PhysRevB.91.024108.

[42] TIAN, C. S. et al. Body-Centered-Cubic Ni and Its Magnetic Properties. *Physical Review Letters*, [S. l.], v. 94, n. 13, p. 137210, 2005. DOI: 10.1103/PhysRevLett.94.137210.

[43] KIM, Chanyeon; KIM, Cheonghee; LEE, Kangtaek; LEE, Hyunjoo. Shaped Ni nanoparticles with an unconventional hcp crystalline structure. *Chemical Communications*, [S. l.], v. 50, n. 48, p. 6353, 2014. DOI: 10.1039/c4cc02528h.

[44] BOLOKANG, A. S.; PHASHA, M. J. Novel synthesis of metastable HCP nickel by water quenching. *Materials Letters*, [S. l.], v. 65, n. 1, p. 59–60, 2011. DOI: 10.1016/j.matlet.2010.09.045.

[45] NEIVA, Eduardo G. C.; OLIVEIRA, Marcela M.; MARCOLINO, Luiz H.; ZARBIN, Aldo J. G. Nickel nanoparticles with hcp structure: Preparation, deposition as thin films and application as electrochemical sensor. *Journal of Colloid and Interface Science*, [S. l.], v. 468, p. 34–41, 2016. DOI: 10.1016/j.jcis.2016.01.036.

[46] GARCÍA-CERDA, L. A.; BERNAL-RAMOS, K. M.; MONTEMAYOR, Sagrario M.; QUEVEDO-LÓPEZ, M. A.; BETANCOURT-GALINDO, R.; BUENO-BÁQUES, D. Preparation of hcp and fcc Ni and Ni/NiO Nanoparticles Using a Citric Acid Assisted Pechini-Type Method. *Journal of Nanomaterials*, [S. l.], v. 2011, p. 1–6, 2011. DOI: 10.1155/2011/162495.

- [47] CHEN, Chinpings; HE, Lin; LENG, Yonghua; LI, Xingguo. Weak ferromagnetism and spin-glass state with nanosized nickel carbide. *Journal of Applied Physics*, [S. l.], v. 105, n. 12, p. 123923, 2009. DOI: 10.1063/1.3155997.
- [48] MACHADO, Derik Tilly. *Síntese e caracterização de nanopartículas de carbeto metálicos (Fe,Co,Ni,Mo,W) e seus materiais híbridos com óxido de grafeno reduzido via decomposição térmica mediada por oleilamina*. 2021. Universidade de São Paulo, São Carlos, 2021. DOI: 10.11606/D.75.2021.tde-04052021-150750.
- [49] SINGLETON, M.; NASH, P. The C-Ni (Carbon-Nickel) system. *Bulletin of Alloy Phase Diagrams*, [S. l.], v. 10, n. 2, p. 121–126, 1989. DOI: 10.1007/BF02881419.
- [50] FADIL, Nor A. et al. Synthesis and electrocatalytic performance of atomically ordered nickel carbide (Ni<sub>3</sub>C) nanoparticles. *Chem. Commun.*, [S. l.], v. 50, n. 49, p. 6451–6453, 2014. DOI: 10.1039/C4CC01336K.
- [51] JIN, Zhiliang; WANG, Haiyu; MA, Qingxiang. High Electron Conductivity of Ni/Ni<sub>3</sub>C Nanoparticles Anchored on C-Rich Graphitic Carbon Nitride for Obviously Improving Hydrogen Generation. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, [S. l.], v. 59, n. 19, p. 8974–8983, 2020. DOI: 10.1021/acs.iecr.9b06462.
- [52] GAO, Feng; YANG, Yizhen; QIU, Weiwei; SONG, Zhiping; WANG, Qingxiang; NIU, Li. Ni<sub>3</sub>C/Ni Nanochains for Electrochemical Sensing of Glucose. *ACS Applied Nano Materials*, [S. l.], v. 4, n. 8, p. 8520–8529, 2021. DOI: 10.1021/acsanm.1c01845.
- [53] ZHU, Yuan; ZHANG, Yajing; WANG, Kangjun; LI, Da; DING, Fu; MENG, Dan; WANG, Xiaolei; ZHANG, Zhidong. One-pot synthesis of Ni/Ni<sub>3</sub>C/Ni<sub>3</sub>N nanocomposite: Structure, growth mechanism and magnetic properties. *Materials Research Bulletin*, [S. l.], v. 95, p. 79–85, 2017. DOI: 10.1016/j.materresbull.2017.07.001.
- [54] LUO, Xiaohua; CHEN, Yuanzhi; YUE, Guang-Hui; PENG, Dong-Liang; LUO, Xuetao. Preparation of hexagonal close-packed nickel nanoparticles via a thermal decomposition approach using nickel acetate tetrahydrate as a precursor. *Journal of Alloys and Compounds*, [S. l.], v. 476, n. 1–2, p. 864–868, 2009. DOI: 10.1016/j.jallcom.2008.09.117.
- [55] HEBIÉ, Seydou; HOLADE, Yaovi; SERVAT, Karine; KOKOH, Boniface K.; NAPPORN, Teko W. Electrochemical Reactivity at Free and Supported Gold Nanocatalysts Surface. *Em: Catalytic Application of Nano-Gold Catalysts*. [s.l.] : InTech, 2016. DOI: 10.5772/64770.
- [56] PILENI, Marie-Paule. The role of soft colloidal templates in controlling the size and shape of inorganic nanocrystals. *Nature Materials*, [S. l.], v. 2, n. 3, p. 145–150, 2003. DOI: 10.1038/nmat817.
- [57] NIU, Shengli; ZHOU, Yan; YU, Hewei; LU, Chunmei; HAN, Kuihua. Investigation on thermal degradation properties of oleic acid and its methyl and ethyl esters through TG-FTIR. *Energy Conversion and Management*, [S. l.], v. 149, p. 495–504, 2017. DOI: 10.1016/j.enconman.2017.07.053.
- [58] MAURYA PAWAN; SINGH SANJAY. *Nanotechnology in Modern Animal Biotechnology*. [s.l.]: Elsevier, 2019. DOI: 10.1016/C2018-0-00381-3.
- [59] AHGHARI, Mohammad Reza; SOLTANINEJAD, Vahhab; MALEKI, Ali. Synthesis of nickel nanoparticles by a green and convenient method as a magnetic mirror with antibacterial



activities. **Scientific Reports**, [S. l.], v. 10, n. 1, p. 12627, 2020. DOI: 10.1038/s41598-020-69679-4.

[60] IMRAN DIN, Muhammad; RANI, Aneela. Recent Advances in the Synthesis and Stabilization of Nickel and Nickel Oxide Nanoparticles: A Green Adeptness. **International Journal of Analytical Chemistry**, [S. l.], v. 2016, p. 1–14, 2016. DOI: 10.1155/2016/3512145.

[61] DE OLIVEIRA, Glazieli Marangoni; RIBEIRO, Ana Paula Badan; KIECKBUSCH, Theo Guenter. Hard fats improve technological properties of palm oil for applications in fat-based products. **LWT - Food Science and Technology**, [S. l.], v. 63, n. 2, p. 1155–1162, 2015. DOI: 10.1016/j.lwt.2015.04.040.

[62] WANESSA ALMEIDA DA COSTA. **EXTRAÇÃO E TRANSESTERIFICAÇÃO DO ÓLEO DE RESÍDUO INDUSTRIAL DE PALMISTE USANDO METANOL SUPERCRÍTICO**. 2018. Tese de Doutorado - UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARÁ, Belém, 2018.

[63] MORAIS, João Paulo Saraiva; MEDEIROS, Everaldo Paulo; SILVA, Jairo Araújo Da; ROSA, Morsyleide de Freitas; FILHO, Men de Sá Moreira de Souza; ALEXANDRE, Lilian Chayn; CASSALES, Ana Ribeiro; SANTOS, Marco Aurélio. **Valorização de Coprodutos da Cadeia do Dendê**. 1. ed. Fortaleza, CE. v. 1

[64] A AZIZ, Md Maniruzzaman; KASSIM, Khairul Anuar; ELSERGANY, Moetaz; ANUAR, Syed; JORAT, M. Ehsan; YAACOB, H.; AHSAN, Amimul; IMTEAZ, Monzur A.; ARIFUZZAMAN. Recent advances on palm oil mill effluent (POME) pretreatment and anaerobic reactor for sustainable biogas production. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, [S. l.], v. 119, p. 109603, 2020. DOI: 10.1016/j.rser.2019.109603.

[65] WANG, Lijun; WELLER, Curtis L. Recent advances in extraction of nutraceuticals from plants. **Trends in Food Science & Technology**, [S. l.], v. 17, n. 6, p. 300–312, 2006. DOI: 10.1016/J.TIFS.2005.12.004. Acesso em: 20 fev. 2023.

[66] COSTA, Wanessa Almeida Da et al. Supercritical CO<sub>2</sub> extraction and transesterification of the residual oil from industrial palm kernel cake with supercritical methanol. **The Journal of Supercritical Fluids**, [S. l.], v. 147, p. 179–187, 2019. DOI: 10.1016/j.supflu.2018.10.012.

[67] DÍAZ-REINOSO, Beatriz; MOURE, Andrés; DOMÍNGUEZ, Herminia; PARAJÓ, Juan Carlos. Supercritical CO<sub>2</sub> Extraction and Purification of Compounds with Antioxidant Activity. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, [S. l.], v. 54, n. 7, p. 2441–2469, 2006. DOI: 10.1021/jf052858j.

[68] BASKAR, G.; KALAVATHY, G.; AISWARYA, R.; ABARNAEBENEZER SELVAKUMARI, I. Advances in bio-oil extraction from nonedible oil seeds and algal biomass. *Em: Advances in Eco-Fuels for a Sustainable Environment*. [s.l.] : Elsevier, 2019. p. 187–210. DOI: 10.1016/B978-0-08-102728-8.00007-3.

[69] NIK NORULAINI, N. A.; AHMAD, Anees; OMAR, Fatehah Mohd; BANANA, Adel Ashur S.; MD. ZAIDUL, I. S.; AB. KADIR, Mohd Omar. Sterilization and extraction of palm oil from screw pressed palm fruit fiber using supercritical carbon dioxide. **Separation and Purification Technology**, [S. l.], v. 60, n. 3, p. 272–277, 2008. DOI: 10.1016/J.SEPPUR.2007.08.024. Acesso em: 20 fev. 2023.

[70] NORULAINI, N. A. Nik; ZAIDUL, I. S. Md; ANUAR, O.; MOHD. OMAR, A. K. Supercritical enhancement for separation of lauric acid and oleic acid in palm kernel oil

(PKO). *Separation and Purification Technology*, [S. l.], v. 39, n. 3, p. 133–138, 2004. DOI: 10.1016/S1383-5866(03)00129-1. Acesso em: 20 fev. 2023.

[71] NGNINTEDEM YONTI, Cedrik; KENFACK TSOBNANG, Patrice; LONTIO FOMEKONG, Roussin; DEVRED, Francois; MIGNOLET, Eric; LARONDELLE, Yvan; HERMANS, Sophie; DELCORTE, Arnaud; LAMBI NGOLUI, John. Green Synthesis of Iron-Doped Cobalt Oxide Nanoparticles from Palm Kernel Oil via Co-Precipitation and Structural Characterization. *Nanomaterials*, [S. l.], v. 11, n. 11, p. 2833, 2021. DOI: 10.3390/nano11112833.

[72] ZAKARIA, Nurul Zariah Jakaria; ROZALI, Shaifulazuar; MUBARAK, Nabisab Mujawar; IBRAHIM, Suriani. A review of the recent trend in the synthesis of carbon nanomaterials derived from oil palm by-product materials. *Biomass Conversion and Biorefinery*, [S. l.], 2022. DOI: 10.1007/s13399-022-02430-3.

[73] CAMPOS, Alex C.; PAES, Suane C.; CORREA, Bruno S.; CABRERA-PASCA, Gabriel A.; COSTA, Messias S.; COSTA, Cleidilane S.; OTUBO, Larissa; CARBONARI, A. W. Growth of Long ZnO Nanowires with High Density on the ZnO Surface for Gas Sensors. *ACS Applied Nano Materials*, [S. l.], v. 3, n. 1, p. 175–185, 2020. DOI: 10.1021/acsnm.9b01888.

[74] MASUDA, Ryo et al. 61Ni synchrotron radiation-based Mössbauer spectroscopy of nickel-based nanoparticles with hexagonal structure. *Scientific Reports*, [S. l.], v. 6, n. 1, p. 20861, 2016. DOI: 10.1038/srep20861.

[75] FERREIRA, Wanderson Lobato. **Estudo de hiperfinas satisfatórias nas sondas de 111 Cd e 181 Ta adicionados ao CeO<sub>2</sub> por espectroscopia de  $\gamma$ - $\gamma$  angular modificado perturbada e calculada de princípios.** 2020. Universidade de São Paulo, São Paulo, 2020. DOI: 10.11606/D.85.2020.tde-04112020-112212.

[76] MIRANDA FILHO, Arnaldo Alves. **Investigação em escala atômica de óxidos multiferróicos Bi<sub>1-x</sub>LaxFeO<sub>3</sub> através da espectroscopia de correlação angular  $\gamma$ - $\gamma$  perturbada.** 2021. Universidade de São Paulo, São Paulo, 2021. DOI: 10.11606/D.85.2021.tde-11032022-081033.

[77] CORDEIRO MOACIR. **Investigação de interações hiperfinas em Zn<sub>1-x</sub>MT<sub>x</sub>O, onde MT=(V,Cr,Mn, Fe, Co, Ni, Cu) pela Técnica de Correlação Angular  $\gamma$ - $\gamma$ .** 2012. Tese de doutorado - Universidade de São Paulo, São Paulo, 2012.

[78] SCHELL, Juliana. **Investigação de parâmetros hiperfinos dos óxidos semicondutores SnO<sub>2</sub> e TiO<sub>2</sub> puros e dopados com metais de transição 3d pela espectroscopia de correlação angular  $\gamma$ - $\gamma$  perturbada.** 2015. Universidade de São Paulo, São Paulo, 2015. DOI: 10.11606/T.85.2015.tde-24032015-135507.

[79] PÍCOLI, Felipe Donizete. **Interação RKKY induzida por hibridização entre orbitais f.** 2022. Universidade de São Paulo, São Carlos, 2022. DOI: 10.11606/D.76.2022.tde-18082022-094536.

[80] MERCURIO, Marcio Eduardo. **Investigação de interações hiperfinas em ZnO e Zn(1-X)Co(x)O pela técnica de correlação angular  $\gamma$ - $\gamma$  perturbada.** 2009. Universidade de São Paulo, São Paulo, 2009. DOI: 10.11606/D.85.2009.tde-04112009-134106.

[81] DOMIENIKAN, Claudio. **Desenvolvimento de um espectrômetro de correlação angular  $\gamma$ - $\gamma$  perturbada com seis detectores de BaF<sub>2</sub> e estudo de interações**

**hiperfinas em composto intermetálico LaMnSi<sub>2</sub>**. 2016. Universidade de São Paulo, São Paulo, 2016. DOI: 10.11606/T.85.2016.tde-05122016-144851.

[82] GALVAO, Antonio de Sant'Ana. **Desenvolvimento de amostras padrão de referência para difratometria**. 2011. Universidade de São Paulo, São Paulo, 2011. DOI: 10.11606/D.85.2011.tde-25082011-153452.

[83] GOBBO, Luciano de Andrade. **Aplicação da difração de raios-X e método de Rietveld no estudo de Cimento Portland**. 2009a. Universidade de São Paulo, São Paulo, 2009. DOI: 10.11606/T.44.2009.tde-23072009-144653.

[84] MCGREGOR, Hugh C. J.; GUNDERMAN, Richard B. X-Ray Crystallography and the Elucidation of the Structure of DNA. *American Journal of Roentgenology*, [S. l.], v. 196, n. 6, p. W689–W692, 2011. DOI: 10.2214/AJR.10.5479.

[85] VINILA, V. S.; ISAC, Jayakumari. Synthesis and structural studies of superconducting perovskite GdBa<sub>2</sub>Ca<sub>3</sub>Cu<sub>4</sub>O<sub>10.5+δ</sub> nanosystems. **Design, Fabrication, and Characterization of Multifunctional Nanomaterials**, [S. l.], p. 319–341, 2022. DOI: 10.1016/B978-0-12-820558-7.00022-4. Acesso em: 12 mar. 2023.

[86] CONTATO, Welinton Andrey. **Análise e restauração de vídeos de Microscopia Eletrônica de Baixa Energia**. 2017. Universidade de São Paulo, São Carlos, 2017. DOI: 10.11606/D.55.2017.tde-04012017-143212.

[87] MAYA JOHNSON, Santiago. **Estudo de microscopia eletrônica de transmissão in situ de nanoestrutura de óxidos mistos em altas temperaturas**. 2018. UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS, São Carlos-SP, 2018.

[88] INKSON, B. J. Scanning electron microscopy (SEM) and transmission electron microscopy (TEM) for materials characterization. **Materials Characterization Using Nondestructive Evaluation (NDE) Methods**, [S. l.], p. 17–43, 2016. DOI: 10.1016/B978-0-08-100040-3.00002-X. Acesso em: 12 mar. 2023.

[89] WILLIAMS, David B.; CARTER, C. Barry. **Transmission Electron Microscopy**. Boston, MA: Springer US, 2009. DOI: 10.1007/978-0-387-76501-3.

[90] NASRAZADANI, Seifollah; HASSANI, Shokrollah. Modern analytical techniques in failure analysis of aerospace, chemical, and oil and gas industries. **Handbook of Materials Failure Analysis with Case Studies from the Oil and Gas Industry**, [S. l.], p. 39–54, 2016. DOI: 10.1016/B978-0-08-100117-2.00010-8. Acesso em: 12 mar. 2023.

[91] SCIMECA, Manuel; BISCHETTI, Simone; LAMSIRA, Harpreet Kaur; BONFIGLIO, Rita; BONANNO, Elena. Energy Dispersive X-ray (EDX) microanalysis: A powerful tool in biomedical research and diagnosis. *European Journal of Histochemistry*, [S. l.], 2018. DOI: 10.4081/ejh.2018.2841.

[92] KU, Anthony; FACCA, Valerie J.; CAI, Zhongli; REILLY, Raymond M. Auger electrons for cancer therapy – a review. *Radiopharmacy and Chemistry*, [S. l.], v. 4, n. 1, p. 27, 2019. DOI: 10.1186/s41181-019-0075-2.

[93] MALATESTA, Manuela. Transmission Electron Microscopy as a Powerful Tool to Investigate the Interaction of Nanoparticles with Subcellular Structures. *International Journal of Molecular Sciences*, [S. l.], v. 22, n. 23, p. 12789, 2021. DOI: 10.3390/ijms222312789.

- [94] ESTRADA, Flávia Regina. **Técnicas de difração de elétrons e de caracterizações elétricas e térmicas combinadas para análise de transformações de simetria em estruturas perovskitas distorcidas: caso das soluções sólidas (Pb<sub>1-x</sub>Cax)TiO<sub>3</sub>**. 2017. UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS, São Carlos-SP, 2017.
- [95] ZENG, Yi; LIU, Ziwei; WU, Wei; XU, Fangfang; SHI, Jianlin. Combining scanning electron microscopy and fast Fourier transform for characterizing mesopore and defect structures in mesoporous materials. **Microporous and Mesoporous Materials**, [S. l.], v. 220, p. 163–167, 2016. DOI: 10.1016/J.MICROMESO.2015.09.001. Acesso em: 12 mar. 2023.
- [96] OPHUS, Colin. A fast image simulation algorithm for scanning transmission electron microscopy. **Advanced Structural and Chemical Imaging**, [S. l.], v. 3, n. 1, p. 13, 2017. DOI: 10.1186/s40679-017-0046-1.
- [97] SUVOROVA, Elena I.; PETRENKO, Pavel P.; BUFFAT, Philippe A. Scanning and Transmission Electron Microscopy for Evaluation of Order/Disorder in Bone Structure. **Scanning**, [S. l.], v. 29, n. 4, p. 162–170, 2007. DOI: 10.1002/sca.20058.
- [98] KLINGER, Miloslav. More features, more tools, more *CrysTBox*. **Journal of Applied Crystallography**, [S. l.], v. 50, n. 4, p. 1226–1234, 2017. DOI: 10.1107/S1600576717006793.
- [99] ARANTES, Fabiana Rodrigues. **Sistemas de nanopartículas magnéticas: estudos experimentais e simulações Monte Carlo**. 2014. Universidade de São Paulo, São Paulo, 2014. DOI: 10.11606/T.43.2014.tde-26012015-111206.
- [100] LIMEIRA, Vinicius Pena Coto. Nanopartículas magnéticas de ferritas mistas e multicomponentes: preparação, propriedades e possíveis aplicações. 2022. Universidade de São Paulo, São Paulo, 2022. DOI: 10.11606/T.43.2022.tde-30112022-152827.
- [101] CALLISTER, William D.; RETHWISCH, David G. *Ciência e Engenharia de Materiais - Uma Introdução*. 9. ed. Rio de Janeiro.
- [102] MARGHUSSIAN, Vahak. Magnetic Properties of Nano-Glass Ceramics. **Nano-Glass Ceramics**, [S. l.], p. 181–223, 2015. DOI: 10.1016/B978-0-323-35386-1.00004-9. Acesso em: 12 mar. 2023.
- [103] LEITE, Eliane Silva. **Estudo das propriedades magnéticas de nanopartículas de maghemita dispersas em óleos magnéticos isolantes**. 2013. Universidade de Brasília, Brasília, 2013.
- [104] MORAES, Daniel Angeli De. **Nanopartículas magnéticas decoradas com nanopartículas metálicas visando aplicações em biomedicina**. 2012. Universidade de São Paulo, São Carlos, 2012. DOI: 10.11606/D.75.2012.tde-23102012-152300.
- [105] GALSIN, Joginder Singh. Magnetism. **Solid State Physics**, [S. l.], p. 383–405, 2019. DOI: 10.1016/B978-0-12-817103-5.00018-9. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/B9780128171035000189>. Acesso em: 12 mar. 2023.
- [106] FRENEA-ROBIN, Marie; MARCHALOT, Julien. Basic Principles and Recent Advances in Magnetic Cell Separation. **Magnetochemistry**, [S. l.], v. 8, n. 1, p. 11, 2022. DOI: 10.3390/magnetochemistry8010011.
- [107] ADEYEYE, A. O.; SHIMON, G. Growth and Characterization of Magnetic Thin Film and Nanostructures. **Handbook of Surface Science**, [S. l.], v. 5, p. 1–41, 2015. DOI: 10.1016/B978-0-444-62634-9.00001-1. Acesso em: 12 mar. 2023.

- [108] MARTINS, Cezar Soares. **Magnetização e Magnetoresistência Gigante em Ligas Granulares CuNiFe**. 2000. Universidade de São Paulo, São Paulo, 2000. DOI: 10.11606/T.43.2000.tde-02122013-185104.
- [109] FAGUNDES, Alana Caroline França. **A combinação entre FTIR e XRD como uma ferramenta para estudo de neoplasias mamárias caninas**. 2019. Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Curitiba, 2019.
- [110] CASTRO, Pedro Arthur Augusto De. **Espectroscopia de absorção no infravermelho em pele queimada: avaliação de potenciais biomarcadores para o reparo tecidual**. 2018. Universidade de São Paulo, São Paulo, 2018. DOI: 10.11606/D.85.2018.tde-03052018-110628.
- [111] LIMA, Cássio Aparecido. **Caracterização bioquímica de lesões neoplásicas via espectroscopia de absorção no infravermelho por transformada de Fourier**. 2015. Universidade de São Paulo, São Paulo, 2015. DOI: 10.11606/D.85.2015.tde-28082015-100900.
- [112] PEREIRA, Elaine. **Desenvolvimento e validação de metodologia analítica para quantificação de urânio em compostos do ciclo do combustível nuclear por espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)**. 2016. Universidade de São Paulo, São Paulo, 2016. DOI: 10.11606/T.85.2016.tde-04032016-112713.
- [113] MINNES, Refael; NISSINMANN, Mati; MAIZELS, Yael; GERLITZ, Gabi; KATZIR, Abraham; RAICHLIN, Yosef. Using Attenuated Total Reflection–Fourier Transform Infra-Red (ATR-FTIR) spectroscopy to distinguish between melanoma cells with a different metastatic potential. *Scientific Reports*, [S. l.], v. 7, n. 1, p. 4381, 2017. DOI: 10.1038/s41598-017-04678-6.
- [114] ARAÚJO JUNIOR, João De. **Análise térmica e ensaios de colagem de adesivos "hot melt" para embalagens de congelados**. 2018. Universidade de São Paulo, São Paulo, 2018. DOI: 10.11606/D.46.2018.tde-05072018-121818.
- [115] SAADATKHAH, Nooshin; CARILLO GARCIA, Adrián; ACKERMANN, Sarah; LECLERC, Philippe; LATIFI, Mohammad; SAMIH, Said; PATIENCE, Gregory S.; CHAOUKI, Jamal. Experimental methods in chemical engineering: Thermogravimetric analysis—TGA. *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, [S. l.], v. 98, n. 1, p. 34–43, 2020. DOI: 10.1002/cjce.23673.
- [116] DENARI, Gabriela Bueno. **Contribuições ao ensino de análise térmica**. 2013. Universidade de São Paulo, São Carlos, 2013. DOI: 10.11606/D.75.2013.tde-04042013-151955.
- [117] LEE, Bethany. **VSM Installation at the University of Sao Paulo in Brazil**. 2013. Disponível em: < <https://blog.lakeshore.com/2013/01/29/vsm-installation-at-the-university-of-sao-paulo-in-brazil>>. Acesso em 10 março de 2023.
- [118 ] Department FTIR Parts and Accessories. Disponível em: < <http://www.ir-spectra.com/services/nexus.htm>. 2023. >. Acesso em 10 março de 2023.
- [119] INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES. **Laboratório de Análise Térmica**. 2023. Disponível em: <[https://www.ipen.br/portal\\_por/portal/interna.php?secao\\_id=2500&campo=1807](https://www.ipen.br/portal_por/portal/interna.php?secao_id=2500&campo=1807)>. Acesso em 10 março de 2023.

- [120] CHEN, Chinpings; HE, Lin; LENG, Yonghua; LI, Xingguo. Weak ferromagnetism and spin-glass state with nanosized nickel carbide. *Journal of Applied Physics*, [S. l.], v. 105, n. 12, p. 123923, 2009. c. DOI: 10.1063/1.3155997.
- [121] BONDER, M. J.; KIRKPATRICK, E. M.; MARTIN, T.; KIM, S. J.; RIEKE, R. D.; LESLIE-PELECKY, Diandra L. Grain size effects on the magnetic properties of chemically synthesized Ni:Ni<sub>3</sub>C nanocomposites. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, [S. l.], v. 222, n. 1–2, p. 70–78, 2000. DOI: 10.1016/S0304-8853(00)00549-7.
- [122] YANG, Jun; ZHANG, Xinglin; ZHOU, Xiaoya; HONG, Ying; SHAO, Jinjun; ZHANG, Yizhou; YAN, Qingyu; DONG, Xiaochen. Controlled synthesis of nickel carbide nanoparticles and their application in lithium storage. *Chemical Engineering Journal*, [S. l.], v. 352, p. 940–946, 2018. DOI: 10.1016/j.cej.2018.06.066.
- [123] MATOS, Flávio Cardoso De. **Estudo da decomposição térmica de ácidos graxos através da calorimetria exploratória diferencial**. 2012. Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2012.
- [124] DESTYORINI, Fredina; IRMAWATI, Yuyun; HARDIANSYAH, Andri; WIDODO, Henry; YAHYA, Ilham Nur Dimas; INDAYANINGSIH, Nanik; YUDIANTI, Rike; HSU, Yu I.; UYAMA, Hiroshi. Formation of nanostructured graphitic carbon from coconut waste via low-temperature catalytic graphitisation. *Engineering Science and Technology, an International Journal*, [S. l.], v. 24, n. 2, p. 514–523, 2021. DOI: 10.1016/J.JESTCH.2020.06.011. Acesso em: 10 abr. 2023.
- [125] IBARRA, Jaime; MELENDRES, Julio; ALMADA, Mario; BURBOA, María G.; TABOADA, Pablo; JUÁREZ, Josué; VALDEZ, Miguel A. Synthesis and characterization of magnetite/PLGA/chitosan nanoparticles. *Materials Research Express*, [S. l.], v. 2, n. 9, p. 095010, 2015. DOI: 10.1088/2053-1591/2/9/095010.
- [126] JAHANGIRIAN, Hossein; HARON, Md Jelas; YUSOF, Nor Azah; SILONG, Sidik; KASSIM, Anuar; RAFIEE-MOGHADDAM, Roshanak; PEYDA, Maziyar; GHARAYEBI, Yadollah. Enzymatic Synthesis of Fatty Hydroxamic Acid Derivatives Based on Palm Kernel Oil. *Molecules*, [S. l.], v. 16, n. 8, p. 6634–6644, 2011. DOI: 10.3390/molecules16086634.
- [127] SANTOS, A. M.; AQUINO, I. P.; COTTING, F.; AOKI, I. V.; DE MELO, H. G.; CAPELOSSI, V. R. Evaluation of Palm Kernel Cake Powder (*Elaeis guineensis* Jacq.) as Corrosion Inhibitor for Carbon Steel in Acidic Media. *Metals and Materials International*, [S. l.], v. 27, n. 6, p. 1519–1530, 2021. a. DOI: 10.1007/s12540-019-00559-x.
- [128] SILVA, Mariana Beatriz dos Reis. Aplicação de complexos de CuII, NiII, ZnII e NbV com ligantes carboxilatos em banhos de eletrodeposição. 2010. Universidade de São Paulo, São Carlos, 2010. DOI: 10.11606/D.75.2010.tde-28042010-144335.
- [129] LINDGREN, Bengt; KARLSSON, Erik; JONSSON, Björn. Magnitude and direction of hyperfine fields for a Cd impurity in Ni at low and high magnetizing fields. *Hyperfine Interactions*, [S. l.], v. 1, n. 1, p. 505–516, 1975. DOI: 10.1007/BF01022480.
- [130] FRANSENS, J. R.; PLEITER, F.; MEINDERS, J. Identification of the C-defect in nickel found by means of PAC. *Solid State Communications*, [S. l.], v. 71, n. 12, p. 1155–1157, 1989. DOI: 10.1016/0038-1098(89)90730-8. Acesso em: 25 mar. 2023.

[131] KOWALIK, Patrycja et al. Indium(II) Chloride as a Precursor in the Synthesis of Ternary (Ag–In–S) and Quaternary (Ag–In–Zn–S) Nanocrystals. *Chemistry of Materials*, [S. l.], v. 34, n. 2, p. 809–825, 2022. DOI: 10.1021/acs.chemmater.1c03800.

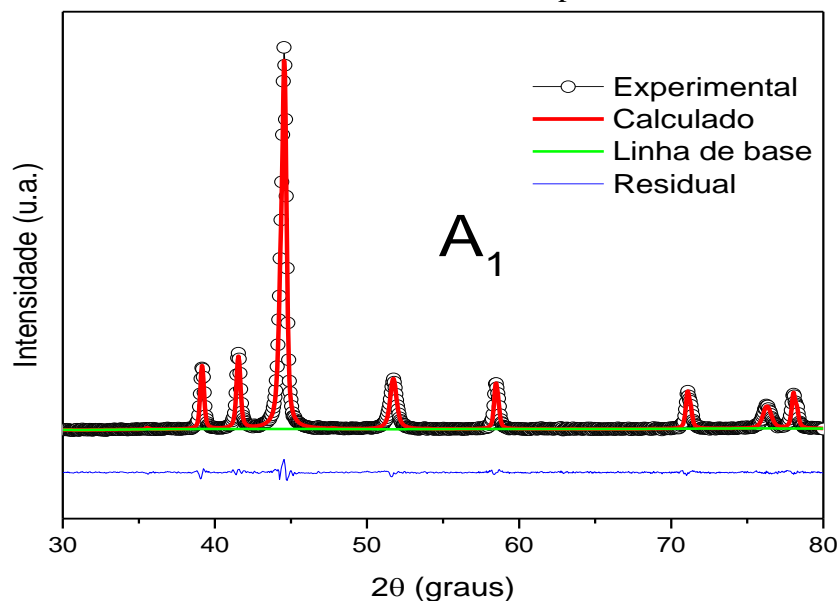
[132] ZHOU, Wei; ZHENG, Kun; HE, Lin; WANG, Rongming; GUO, Lin; CHEN, Chinping; HAN, Xiaodong; ZHANG, Ze. Ni/Ni<sub>3</sub>C Core–Shell Nanochains and Its Magnetic Properties: One-Step Synthesis at Low Temperature. *Nano Letters*, [S. l.], v. 8, n. 4, p. 1147–1152, 2008. DOI: 10.1021/nl073291j.

[133] KIM, Sun-Woo; RO, Jae Chul; SUH, Su-Jeong. Simple Synthesis and Characterization of Shell-Thickness-Controlled Ni/Ni<sub>3</sub>C Core-Shell Nanoparticles. *Nanomaterials*, [S. l.], v. 12, n. 12, p. 1954, 2022. b. DOI: 10.3390/nano12121954.

[134] DONG, S. R.; EL-KATEB, S.; HOOLEY, J. G.; MARTIN, P. W. Graphite indium chloride studied by time-differential perturbed angular correlations of  $\gamma$ -rays. *Solid State Communications*, [S. l.], v. 45, n. 9, p. 791–793, 1983. DOI: 10.1016/0038-1098(83)90801-3.

# APÊNDICE

APÊNDICE A- Resultados dos refinamentos Rietveld para as amostras de nanopartículas.




---

## Phase/element fractions for phase no. 1 (Ni-cfc)

Hist Elem: 1 1 PXC

Fraction : 1.85028

Sigmas : 0.151346E-01

Shift/esd: 2.25

Wt. Frac.: 0.29977

Sigmas : 0.171698E-02

## Phase/element fractions for phase no. 2 (Ni<sub>3</sub>C)

Hist Elem: 1 1 PXC

Fraction : 0.899128

Sigmas : 0.370755E-02

Shift/esd: -1.58

Wt. Frac.: 0.70023

Sigmas : 0.865555E-03

Phase/element fraction sum(shift/error)\*\*2 : 7.54

## Lattice parameters for powder data:

### Phase 1 (Ni-cfc)

a	b	c	alpha	beta	gamma	volume
Value : 3.525859	3.525859	3.525859	90.000	90.000	90.000	43.832

Sigmas : 0.000143 0.000143 0.000143 0.000 0.000 0.000 0.005

Reciprocal metric tensor shift factor = 100%

### Phase 2 (Ni<sub>3</sub>C)

a	b	c	alpha	beta	gamma	volume
Value : 4.588804	4.588804	13.007211	90.000	90.000	120.000	237.199

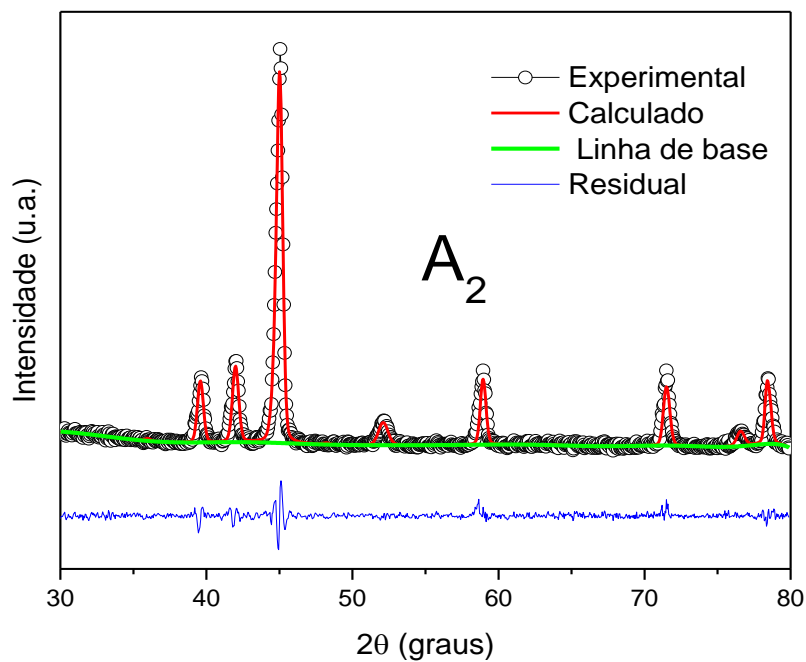
Sigmas : 0.000085 0.000085 0.000391 0.000 0.000 0.000 0.008

Reciprocal metric tensor shift factor = 100%

Reciprocal metric tensor sum(shift/error)\*\*2 : 0.00

Reduced CHI\*\*2 = 1.165 for 15 variables






---

**Atom parameters for phase no. 1 (Ni-cfc)**
**Phase/element fractions for phase no. 1**

Hist Elem: 1 1 PXC

Fraction : 0.318080

Sigmas : 0.00000

Shift/esd: 0.00

Wt. Frac. : 0.12225

Sigmas : 0.00000

**Phase/element fractions for phase no. 2 (Ni<sub>3</sub>C)**

Hist Elem: 1 1 PXC

Fraction : 0.947299

Sigmas : 0.192209E-01

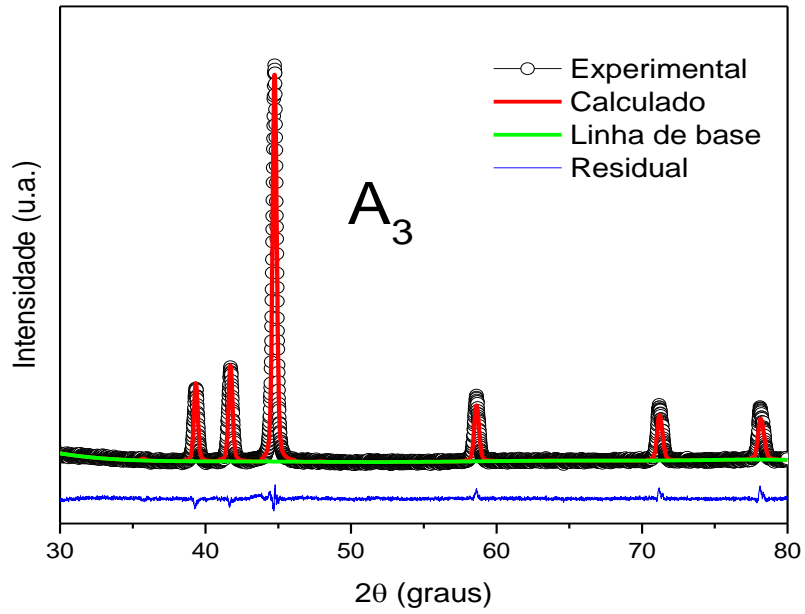
Shift/esd: -0.01

Wt. Frac. : 0.87775

Sigmas : 0.217720E-02

**Phase/element fraction sum(shift/error)\*\*2 : 0.00**
**Reduced CHI\*\*2 = 1.996 for 15 variables**
**GENLES Version Win32 Dec 05 17:44:34 2022 Page 7**


---



**Histogram scale factors:**

Histogram: 1 PXC

Scale : 36.0539

Sigmas : 0.798269E-01

Shift/esd: 0.01

Histogram scale factor sum(shift/error)\*\*2 : 0.00

**Lattice parameters for powder data:**

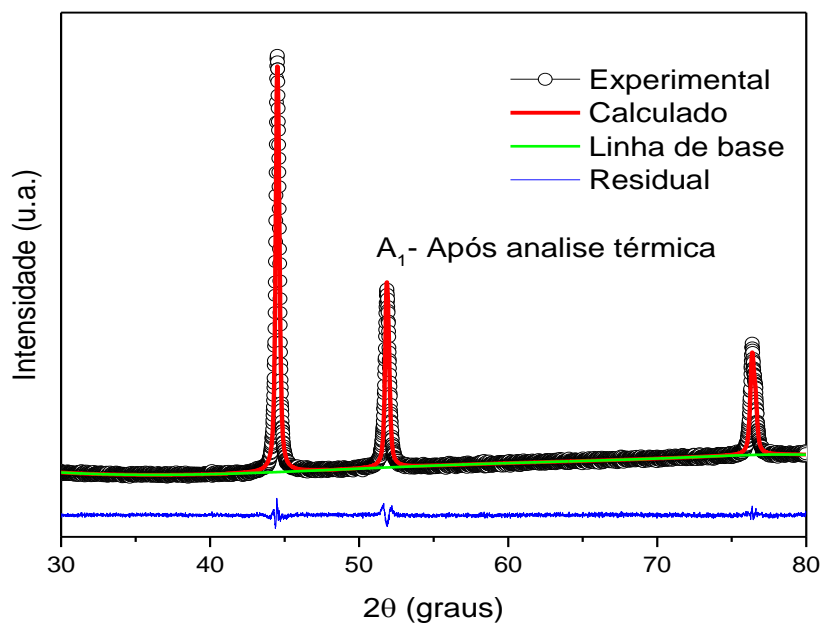
**Phase 1 (Ni<sub>3</sub>C)**

	a	b	c	alpha	beta	gamma	volume
Value :	4.591015	4.591015	13.017154	90.000	90.000	120.000	237.610
Sigmas :	0.000039	0.000039	0.000196	0.000	0.000	0.000	0.004

Reciprocal metric tensor shift factor = 100%

Reciprocal metric tensor sum(shift/error)\*\*2 : 0.00

**Reduced CHI\*\*2 = 1.664 for 15 variables**

**Histogram scale factors:**

Histogram: 1 PXC

Scale : 111.671

Sigmas : 0.157147

Shift/esd: 0.00

Histogram scale factor sum(shift/error)\*\*2 : 0.00

Lattice parameters for powder data:

**Phase 1 (Ni-cfc)**

a	b	c	alpha	beta	gamma	volume
3.522778	3.522778	3.522778	90.000	90.000	90.000	43.718
0.000016	0.000016	0.000016	0.000	0.000	0.000	0.001

Value : 3.522778 3.522778 3.522778 90.000 90.000 90.000 43.718

Sigmas : 0.000016 0.000016 0.000016 0.000 0.000 0.000 0.001

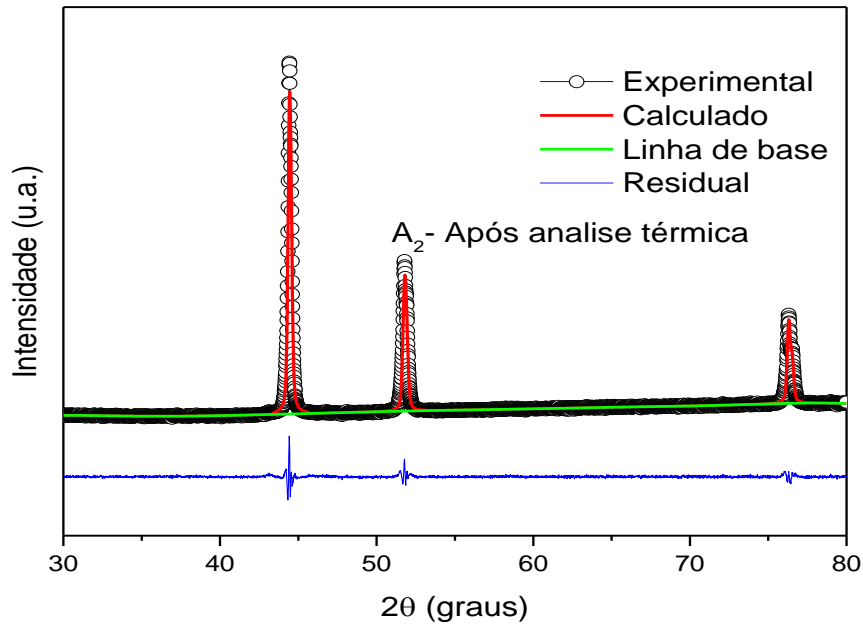
Reciprocal metric tensor shift factor = 100%

Reciprocal metric tensor sum(shift/error)\*\*2 : 0.00

Reduced CHI\*\*2 = 1.251 for 13 variables

1

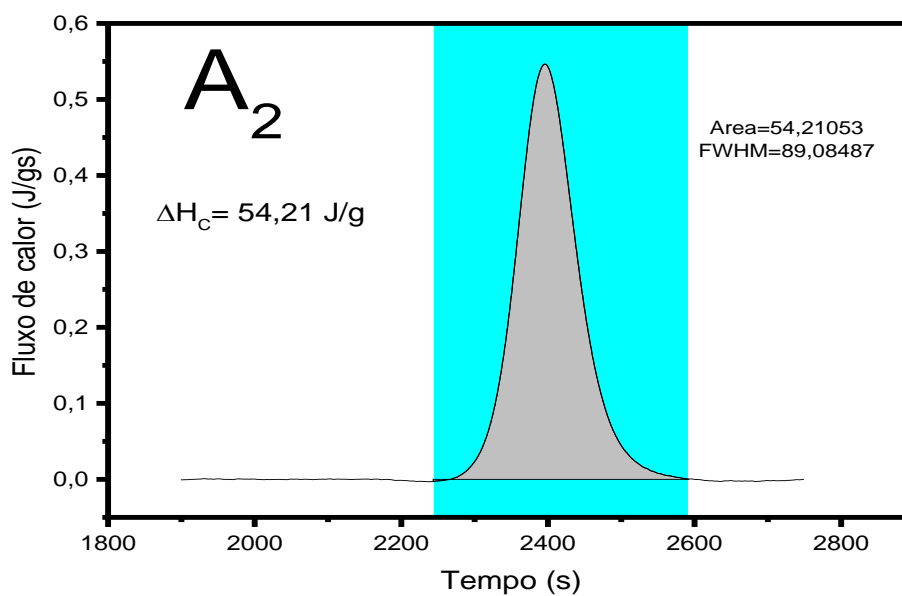
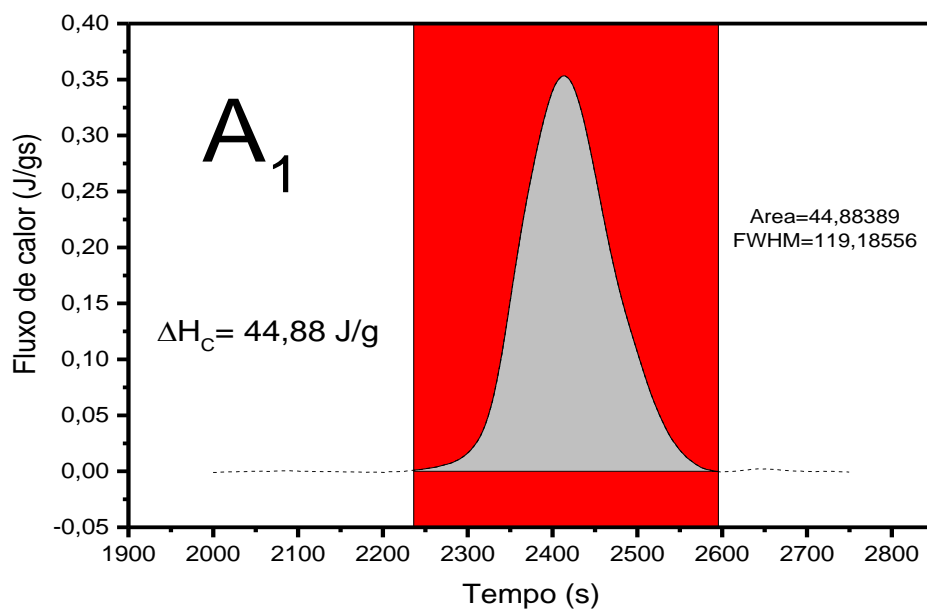
GENLES Version Win32 May 04 10:03:21 2023 Page 9



**Phase/element fractions for phase no. 1**

Hist Elem:	1 1 PXC						
Fraction :	0.613133						
Sigmas :	0.252857E-02						
Shift/esd:	0.00						
Wt. Frac.:	1.0000						
Sigmas :	-0.112337E-09						
Phase/element fraction sum(shift/error)**2 :	0.00						
Histogram scale factors:							
Histogram:	1 PXC						
Scale :	197.450						
Sigmas :	0.000000						
Shift/esd:	0.00						
Histogram scale factor sum(shift/error)**2 :	0.00						
Lattice parameters for powder data:							
<b>Phase 1 1 (Ni-cfc)</b>							
a	b	c	alpha	beta	gamma	volume	
Value :	3.521033	3.521033	3.521033	90.000	90.000	90.000	43.653
Sigmas :	0.000015	0.000015	0.000015	0.000	0.000	0.000	0.001
Reciprocal metric tensor shift factor = 100%							
Reciprocal metric tensor sum(shift/error)**2 :	0.00						
<b>Reduced CHI**2 = 1.728 for 24 variables</b>							
1							
GENLES Version Win32 May 05 10:19:45 2023 Page 7							

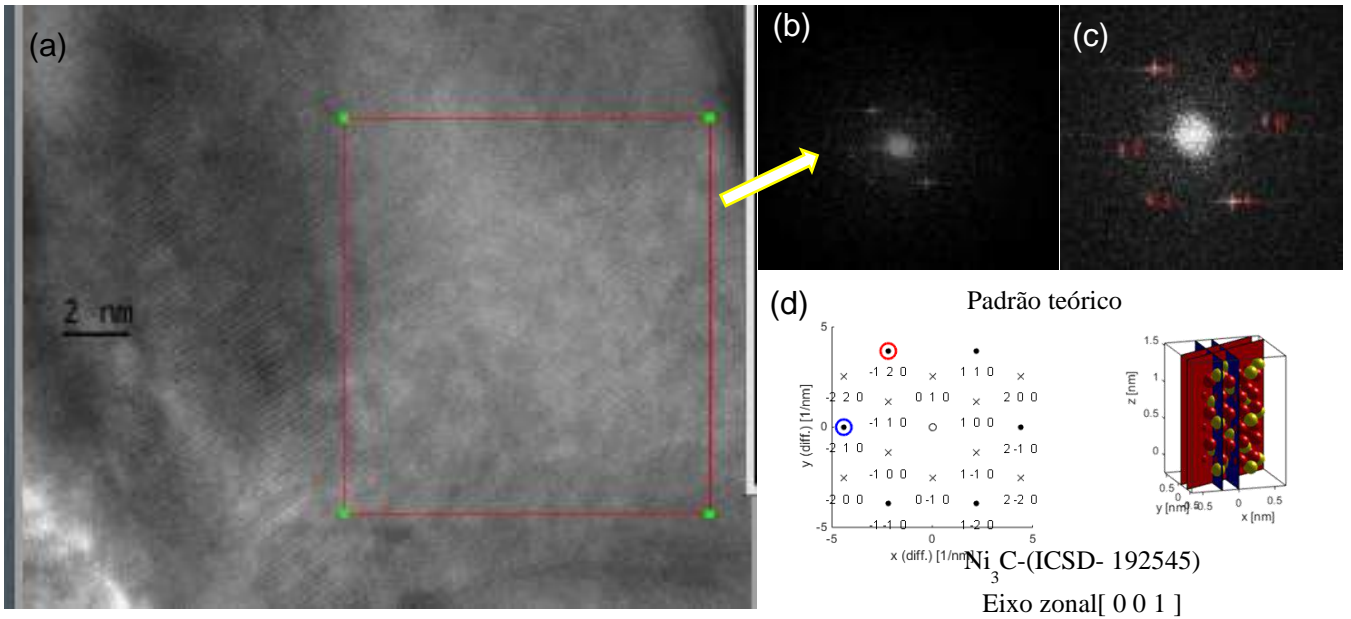
APÊNDICE B- Determinação da entalpia de cristalização para as amostras A<sub>1</sub> e A<sub>2</sub>, através da integração de área para os picos exotérmicos.



Fonte: Autor da dissertação.

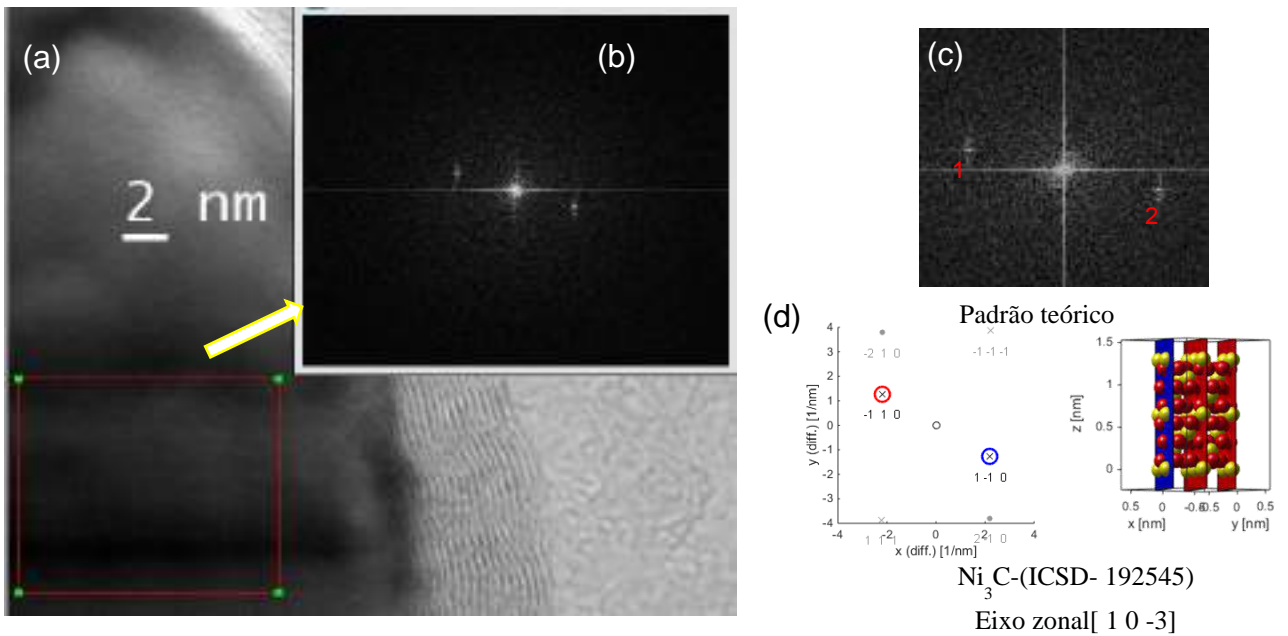
APÊNDICE C- Processamento das micrografias (TEM)

Apêndice C1- Obtenção e indexação da FFT referente a amostra A<sub>1</sub>



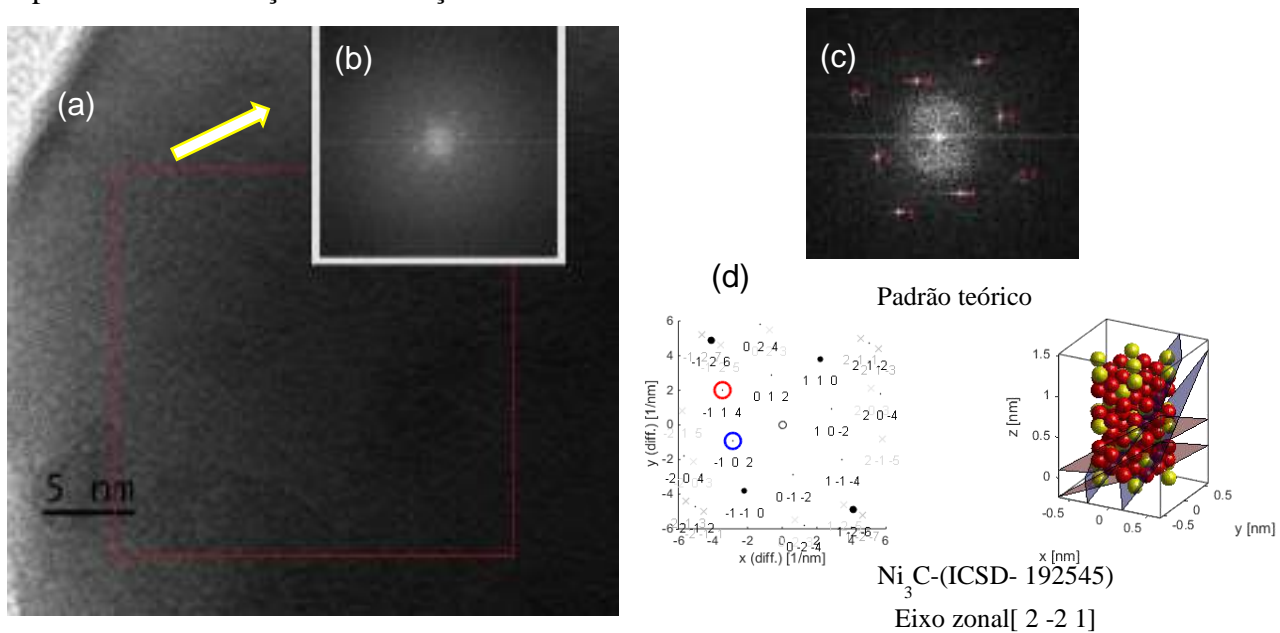
Apêndice C2- Obtenção e indexação da FFT referente a amostra A<sub>2</sub>

Apêndice C2- Obtenção e indexação da FFT referente a amostra A<sub>2</sub>



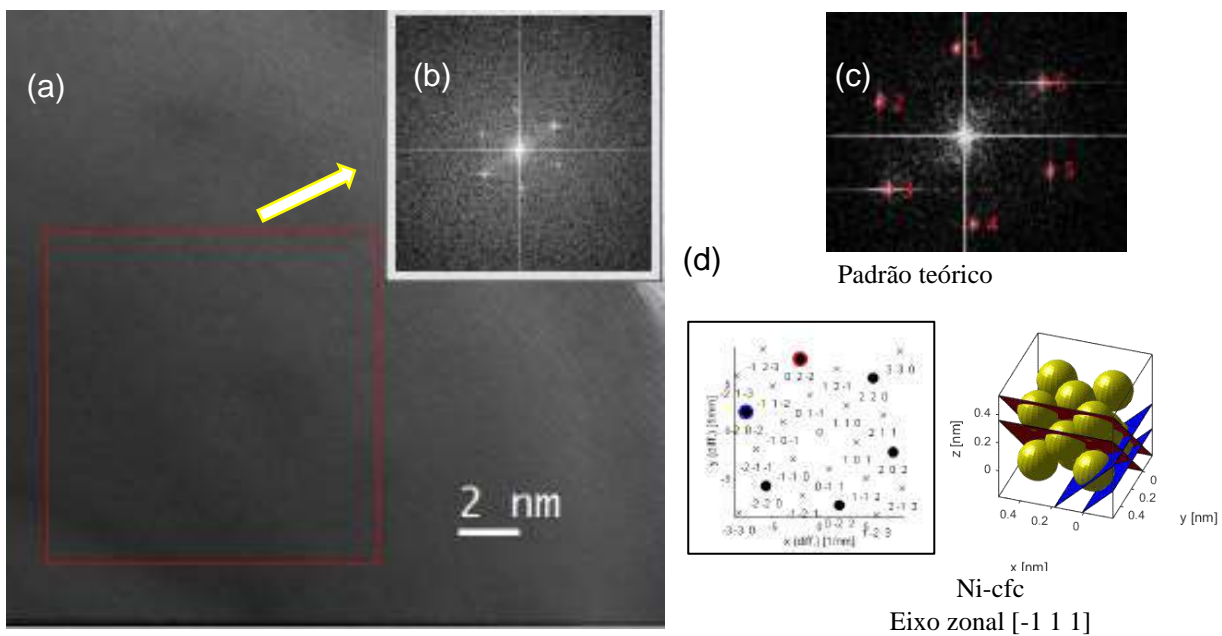
Fonte: Autor da dissertação.

Apêndice C3-Obtenção e indexação da FFT referente a amostra A<sub>3</sub>



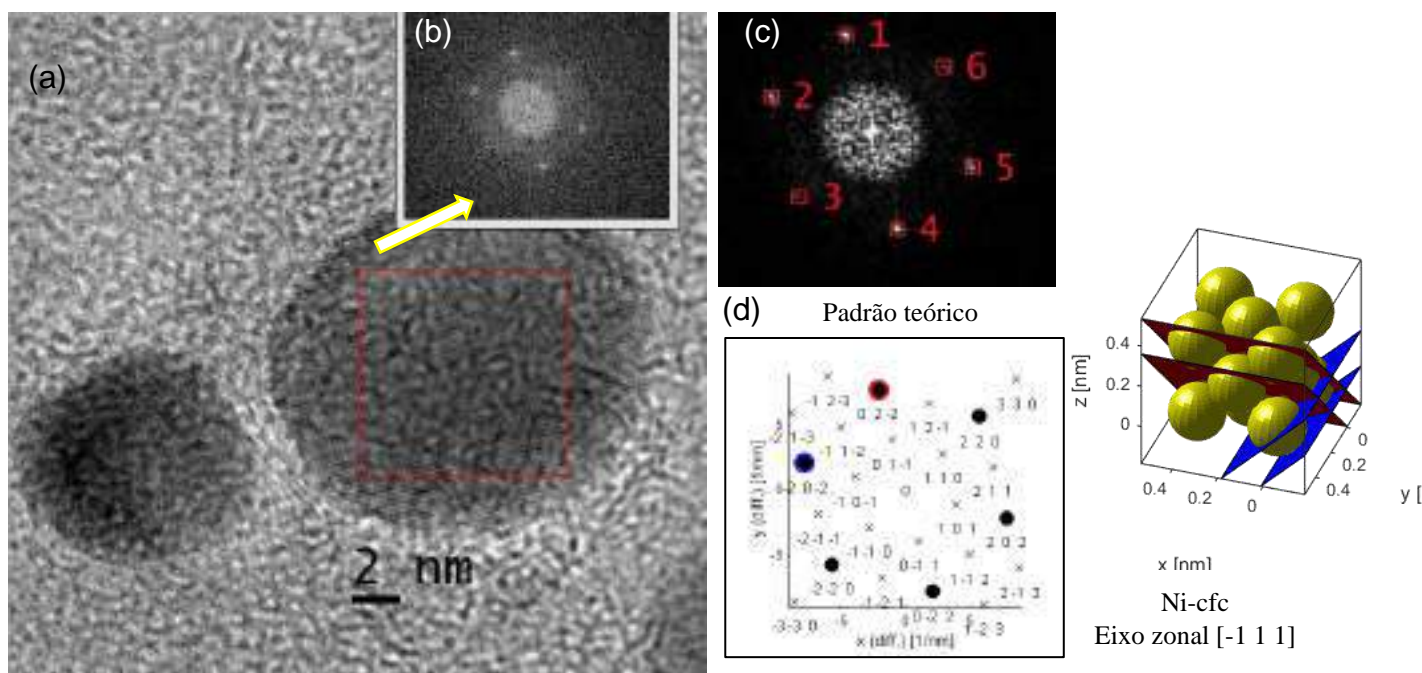
Fonte: Autor da dissertação.

Apêndice C4- Obtenção e indexação da FFT referente a amostra A<sub>1</sub> após análise térmica



Fonte: Autor da dissertação.

Apêndice C5- Obtenção e indexação da FFT referente a amostra A<sub>2</sub> após análise térmica

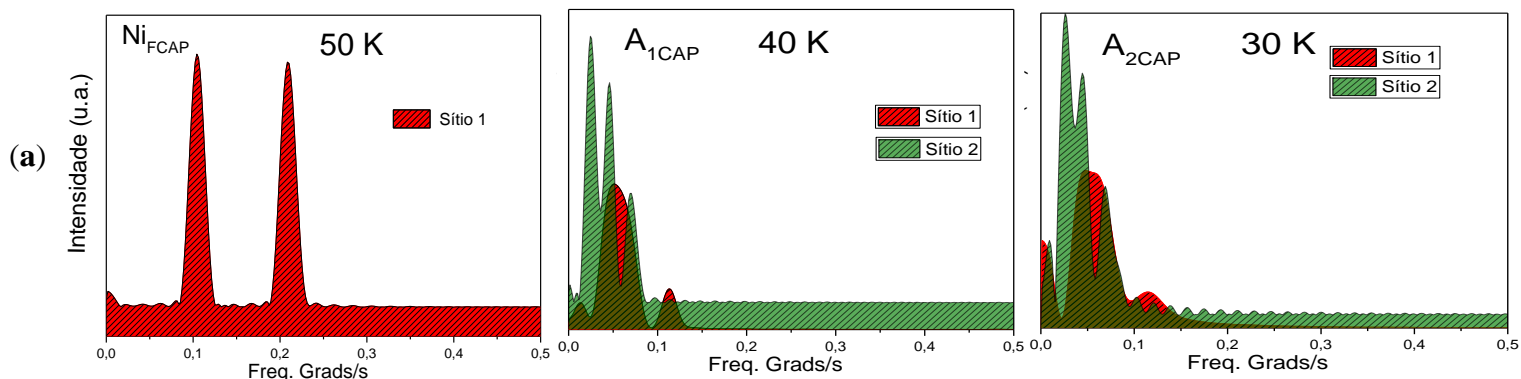


Fonte: Autor da dissertação.



## APÊNDICE D- Resultados de espectroscopia de correlação angular perturbada (CAP)

Apêndice D1- resultados obtidos com a técnica de espectroscopia de correlação angular perturbada para as amostras  $Ni_F$ ,  $A_1$  e  $A_2$ ,  
(a) contribuições dos sítios (b) parâmetros hiperfinos calculados.

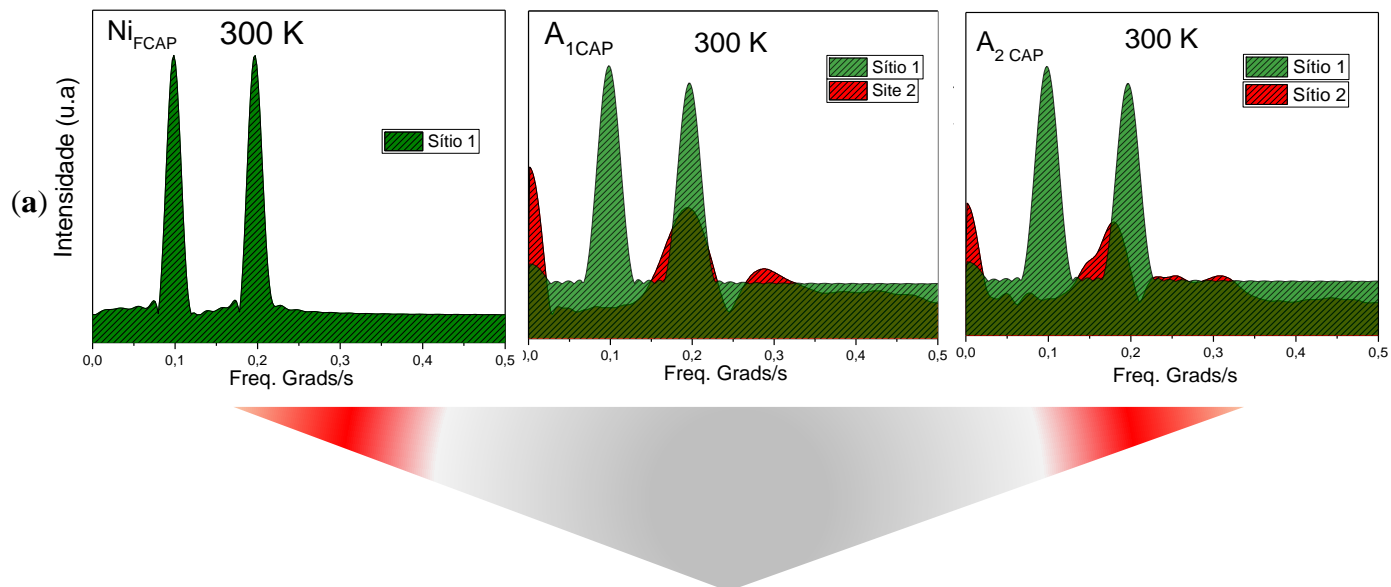


(b)

Amostra	T (K)	Sítio 1			Sítio 2		
		$B_{hf}$ (Tesla)	$\nu_{Q1}$ (MHz)	$\eta$	$B_{hf}$ (Tesla)	$\nu_{Q2}$ (MHz)	$\eta$
$Ni_{FCAPP}$	50	7.1 $\nu_Q = 16,63$ MHz	0	0			
$A_{1CAP}$	40	1.0 $\nu_M = 2,25$ MHz	29.85	0	0	24.40	0.2
$A_{2CAP}$	30	1.05 $\nu_M = 2,45$ MHz	26.75	0	0	23.00	0.4

Fonte: Autor da dissertação.

Apêndice D2- resultados obtidos para as amostras  $Ni_F$ ,  $A_1$  e  $A_2$  de espectrôscopia de correlação angular perturbada após tratamento térmico. (a) contribuições dos sítios (b) parâmetros hiperfinos calculados.



(b)

Amostra	T (K)	Sítio 1			Sítio 2		
		$B_{hf}$ (Tesla)	$\nu_{Q1}$ (MHz)	$\eta$	$B_{hf}$ (Tesla)	$\nu_{Q2}$ (MHz)	$\eta$
$Ni_{FCAP}$	300	6,60 $\nu_M = 15,50$ MHz	0	0			
$A_{1CAP}$	300	6,70 $\nu_M = 16,10$ MHz	0	0	1,48 $\nu_M = 3,47$ MHz	230	0,3
$A_{2CAP}$	300	6,70 $\nu_M = 15,70$ MHz	0	0	1,38 $\nu_M = 3,24$ MHz	217	0,3

Fonte: Autor da dissertação.

---

---

**INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES**  
Diretoria de Pesquisa, Desenvolvimento e Ensino  
Av. Prof. Lineu Prestes, 2242 – Cidade Universitária CEP: 05508-000  
Fone/Fax(0XX11) 3133-8908  
SÃO PAULO – São Paulo – Brasil  
<http://www.ipen.br>

O IPEN é uma Autarquia vinculada à Secretaria de Desenvolvimento, associada à Universidade de São Paulo e gerida técnica e administrativamente pela Comissão Nacional de Energia Nuclear, órgão do Ministério da Ciência, Tecnologia, Inovações e Comunicações.

---

---