

doi 10.46943/X.CONEDU.2024.GT16.001

O DIA A DIA NOS LABORATÓRIOS EXPERIMENTAIS DO CSAMA: UMA VISÃO CIENTÍFICA SOBRE AS TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO DE MATERIAIS

Âlison Pereira da Silva¹

RESUMO

Este artigo apresenta uma visão científica a partir de uma rotina diária de um doutorando do Curso de Física e Astronomia, de linha de pesquisa em Física da Matéria Condensada Experimental, perante os laboratórios científicos de experimentação do Centro de Síntese e Análise de Materiais Avançados (CSAMA), pertencente a Universidade do Estado do Rio Grande do Norte (UERN). O CSAMA é composto por cinco unidades participantes, que são laboratórios criados na UERN, os quais pode-se citar o Laboratório de Preparação da Amostras, Laboratório de Caracterização Estrutural, Laboratório de Microscopia Eletrônica, Laboratório de Medidas Magnéticas e o Laboratório de Espectroscopia. Diariamente, muitos pesquisadores do CSAMA vêm desenvolvendo materiais magnéticos, em prol da educação científica, por meio de processos de sínteses a partir de reagentes químicos ou minerais. As amostras sintetizadas são caracterizadas por Espectroscopia de Fluorescência de Raios X (EFRX) visando à identificação elementar, Difratomia de raios X (DRX) para identificação das fases, realizando um comparativo estrutural das amostras resultantes para identificação dos parâmetros microestruturais (parâmetros de rede, simetrias, tamanho médio dos cristalitos), via método de Rietveld. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) para observação da morfologia (tamanho e formas de partículas e aglomerados). Aborda-se também a caracterização magnética via Magnetometria de Amostra Vibrante (MAV) para estudos de propriedades magnéticas. Em suma, a caracterização de materiais magnéticos consiste no

¹ Doutorando do Curso de Física e Astronomia da Universidade do Estado do Rio Grande do Norte - UERN, alisonpereira@alu.uern.br;

processo de identificação e análise da composição química, da microestrutura e da estrutura de uma amostra, visando a determinação de propriedades físicas e químicas por meio de técnicas experimentais específicas.

Palavras-chave: Educação Científica, Laboratórios Experimentais, Técnicas de Caracterização, Materiais Magnéticos, Física da Matéria Condensada.

1 INTRODUÇÃO

Atualmente, a Universidade do Estado do Rio Grande do Norte (UERN) dispõe de uma infraestrutura que viabiliza o desenvolvimento de pesquisas científicas. O nosso centro de pesquisa, denominado Centro de Síntese e Análises de Materiais Avançados (CSAMA), é composto por cinco unidades, que são laboratórios criados na UERN. Esses laboratórios foram estabelecidos principalmente por meio de chamadas e editais específicos para o fomento de pesquisa, desenvolvimento e inovação, promovidos pela FINEP, CAPES, CNPq, ou outras agências e fontes de financiamento, envolvendo tanto espaço físico quanto equipamentos multiusuários.

As amostras sintetizadas são frequentemente caracterizadas por Espectroscopia de Fluorescência de Raios X (EFRX), com o objetivo de identificar os elementos químicos presentes, e por Difratomia de Raios X (DRX), para a identificação das fases, determinação dos parâmetros microestruturais, como os parâmetros de rede, simetrias e o tamanho médio dos cristalitos, utilizando o método de Rietveld. A Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) é empregada para observar a morfologia das amostras, analisando o tamanho e as formas das partículas e aglomerados. Além disso, realiza-se a caracterização magnética das amostras por meio de Magnetometria de Amostra Vibrante (MAV), a fim de obter as curvas de histerese magnética e explorar as propriedades magnéticas.

2 INFRAESTRUTURA DO CSAMA

O Centro de Síntese e Análises de Materiais Avançados (CSAMA) é composto por cinco unidades laboratoriais participantes. A primeira delas é o Laboratório de Preparação de Amostras, que conta com uma capela, sistemas de água destilada e deionizada, forno mufla e forno horizontal para tratamentos térmicos de até 1300 °C, moinho planetário de bolas, moinho de bolas, sonificador, peneira vibratória, linha de fornecimento de gases (H_2 , N_2 , O_2 , He), balança eletrônica de precisão, agitador mecânico, banho de ultrassom, geladeira, prensa hidráulica, medidor de pH e estufa.

O Laboratório de Caracterização Estrutural conta com os seguintes equipamentos multiusuários: Espectrômetro de Fluorescência de Raios X (EFRX), da Shimadzu, modelo EDX-7000; Difrátômetro de Raios X (DRX), da Rigaku, modelo Miniflex II; e o Sistema Analisador de Porosidade e Área Superficial (ASAP), da

Micromeritics, modelo ASAP 2020. O EFRX é utilizado para análises elementares semiquantitativas de líquidos e sólidos, abrangendo elementos leves, como o sódio (Na), até elementos pesados, como o urânio (U). O DRX, por sua vez, é empregado em análises de indexação de fases cristalinas, refinamento de cela unitária, determinação do tamanho cristalino e microdeformação de rede, além de análise quantitativa de fases e refinamento de estruturas cristalinas. O ASAP é usado para medir área superficial, tamanho, distribuição e volume de poros em materiais mesoporosos e microporosos, utilizando a técnica de adsorção e dessorção de N_2 .

O Laboratório de Microscopia Eletrônica conta com uma linha de gás N_2 instalada, essencial para o funcionamento do microscópio, além de um equipamento acessório metalizador de ouro e revestidor de carbono (fabricante: Quorum Technologies Ltda, modelo: Q150RES), utilizado para a preparação de amostras. Esse laboratório dispõe de um equipamento multiusuário: um Microscópio Eletrônico de Varredura de alta resolução por emissão de campo (MEV-FEG, fabricante: TESCAN, modelo: Mira3 FCG-SEM), acoplado a um Espectrômetro de Energia Dispersiva (EDS, fabricante: Oxford Instruments, modelo: PENTAFET PRECISION). O MEV-FEG possui uma resolução de até 1.000.000x (1 nm), permitindo um estudo detalhado da morfologia de materiais cristalinos ou amorfos. O EDS, acoplado ao MEV-FEG, possibilita uma análise quantitativa elementar em diversas regiões das amostras, com capacidade de quantificar elementos da tabela periódica que vão desde o berílio (Be) até o urânio (U).

O Laboratório de Medidas Magnéticas conta com a instalação de linhas de gases especiais, necessárias para o funcionamento de alguns equipamentos, além de acessórios como o sistema de ciclo fechado de água fria (Chiller), utilizado para a circulação de água em bobinas de eletroímãs, fontes de corrente, compressores de gás, sistemas de ciclo fechado de hélio (criostato) para medidas em baixas temperaturas, bombas de vácuo e turbomoleculares. Os equipamentos multiusuários desse laboratório incluem um Magnetômetro de Amostra Vibrante (MAV), um sistema de medidas de propriedades físicas (PPMS, fabricante: Quantum Design, modelo Evercool II), e um sistema para medidas de resistividade e impedância elétrica.

O MAV permite a realização de medidas de magnetização e susceptibilidade DC em um intervalo de temperatura de 10 a 350 K e em campos magnéticos de até 1,5 tesla. Ele possibilita análises como ciclos de histerese magnética e

magnetização em função da temperatura e do tempo, aplicáveis a uma grande variedade de materiais magnéticos. O PPMS, por sua vez, realiza medidas em um intervalo de temperatura de 1,9 a 400 K e em campos magnéticos de até 9 tesla. Esse equipamento está equipado com técnicas de Magnetometria de Amostra Vibrante (sensibilidade de 10^{-6}), susceptibilidade magnética AC (ACMS) e sistema de medidas de resistividade RC. O sistema de medidas de resistividade e impedância elétrica permite a realização de análises em campos magnéticos de -2 a 2 tesla e em uma faixa de frequência de 15 kHz a 200 MHz.

Por fim, destaca-se o Laboratório de Espectroscopia, que conta com um sistema de ciclo fechado de água fria (Chiller), utilizado para a circulação de água em bobinas de eletroímãs, fontes de corrente, compressores de gás, sistemas de ciclo fechado de hélio (criostato) para medidas em baixas temperaturas, além de bombas de vácuo e turbomoleculares. Os equipamentos multiusuários desse laboratório incluem um espectrômetro Mössbauer (EM, fabricante: Wilssel – Wissenschaftliche Elektronik GmbH) e um espectrômetro de ressonância paramagnética eletrônica (EPR, fabricante: Bruker, modelo: EMX Micro 6/1,2 KW). O EM é utilizado para análise refinada das propriedades microestruturais e magnéticas, ampliando o entendimento das propriedades físicas de materiais que contêm ferro em sua composição, com capacidade de realizar medidas em um amplo intervalo de temperatura, de 10 a 1300 K. O EPR é uma técnica microscópica que permite medir o estado de oxidação de metais de transição e radicais livres, sendo utilizado na caracterização de materiais magnéticos, moléculas orgânicas, bem como na datação paleontológica e arqueológica.

Os materiais resultantes de cada etapa do processo produtivo foram caracterizados por técnicas específicas. Na próxima seção, será apresentada uma breve revisão sobre o funcionamento dos equipamentos utilizados para essas medidas.

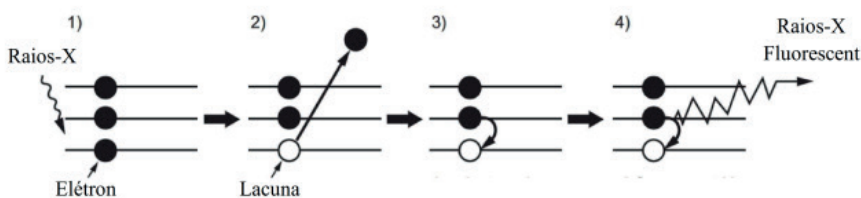
3 CARACTERIZAÇÃO DE MATERIAIS MAGNÉTICOS

3.1 ESPECTROSCOPIA DE FLUORESCÊNCIA DE RAIOS X

De acordo com Bertin (1975), a Espectroscopia de Fluorescência de Raios X é uma técnica instrumental não destrutiva utilizada para análises qualitativas e quantitativas. Ela permite a identificação multielementar de uma amostra com base na medição dos comprimentos de onda e das intensidades das linhas

espectrais dos raios X emitidos pela excitação secundária. Seu funcionamento consiste na utilização de uma fonte de radiação de alta energia, onde um feixe primário de raios X incide sobre a amostra com energia superior à borda de absorção dos elementos presentes, estimulando-os a emitir espectros secundários característicos. Esses espectros são então medidos por detectores de material semiconductor adequado, que registram diretamente a energia dos raios X secundários, coletando a ionização produzida e as intensidades relativas à concentração dos elementos (GRIEKEN; MARKOWICZ, 2001). O diagrama da Figura 1 ilustra de forma simplificada o mecanismo de geração dos espectros de raios X fluorescentes.

Figura 1: Princípio de geração de raios X fluorescentes.



Fonte: Adaptado de Shimadzu (2010).

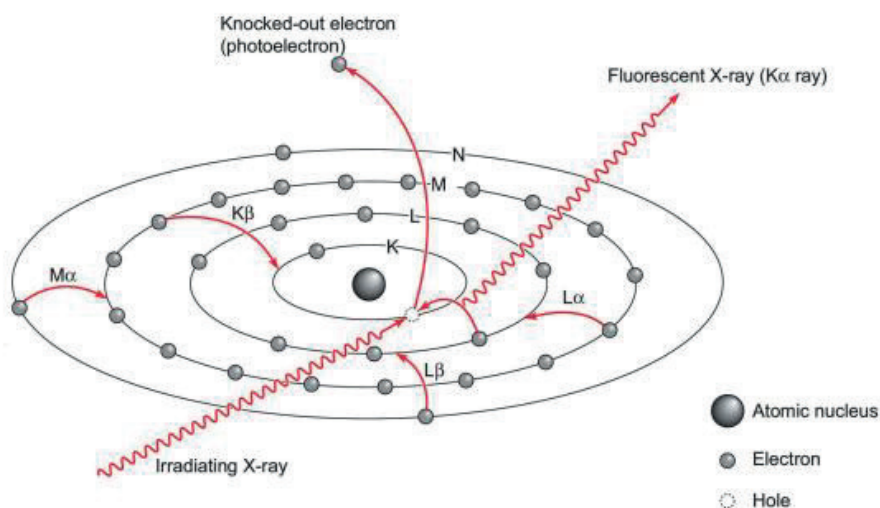
Ao analisar a Figura, observa-se que, em (1), um raio X colide com um átomo. Em seguida, em (2), um elétron de uma camada interna, próxima ao núcleo, é ejetado, criando uma vacância. Em (3), um elétron de uma camada externa cai para ocupar essa vacância. Finalmente, em (4), o decaimento de uma órbita de alta energia para uma órbita de baixa energia emite a diferença de energia na forma de uma onda eletromagnética (NETO, 2018).

Nesse contexto, os elétrons em um átomo estão dispostos em órbitas estacionárias, chamadas de camadas, que, por sua vez, são designadas pelas letras K, L, M, N, O, P e Q, ou pelos números $n = 1, 2, 3, 4, 5, 6$ e 7 , correspondendo aos números quânticos principais. Esses números indicam a ordem das camadas, do orbital mais interno (K, $n = 1$ ao mais externo (Q, $n = 7$), e cada camada possui um número fixo de elétrons (NETO, 2018).

Assim, as linhas espectrais de raios X emitidas pela excitação secundária variam conforme qual elétron é eliminado pela irradiação de raios X e qual elétron decai para preencher a vacância. Portanto, os espectros gerados quando um elétron preenche as lacunas das camadas K, L e M correspondem a raios X fluorescentes das séries K, L e M, respectivamente. Em relação ao elétron que

decai para preencher as vacâncias, essas séries recebem uma nova categorização: α , quando a lacuna da camada K é ocupada por um elétron da camada L; β , quando a vacância é preenchida por um elétron da camada M; γ , quando a ocupação da lacuna da camada L ocorre por um elétron da camada M; e δ , quando o elétron ocupante provém da camada N (BECKHOFF, 2006). A representação da Figura 2 abaixo ilustra essas ideias.

Figura 2: Interação entre átomos de uma substância e o mecanismo de geração de raios X fluorescentes.



Fonte: Retirado de Neto (2018).

Em suma, é importante destacar que a EFRX é empregada em diversas aplicações, pois pode ser utilizada para analisar espécimes em praticamente qualquer forma, incluindo produtos sólidos, em pó, fusão, filmes, líquidos, pastas e peças industrializadas (como hastes e fios), independentemente da forma e tamanho, sem a necessidade de pré-processamento químico, de maneira rápida e não destrutiva. Assim, alguns tipos de equipamentos podem ser mencionados: Fluorescência de Raios X induzida por Radiação Síncrotron (SR-XRF), Fluorescência de Raios X com Reflexão Total (SR-TXRF), Fluorescência de Raios X com Microsonda (μ -XRF), Fluorescência de Raios X com Dispersão por Comprimento de Onda (WDXRF) e Fluorescência de Raios X com Energia Dispersiva (EDXRF) (BERTIN, 1975).

Por fim, os espectrômetros de fluorescência de raios X mais utilizados e, conseqüentemente, com maior disponibilidade no mercado, são os espectrômetros de raios X de dispersão de energia, abreviados como EDX (do inglês,

Energy Dispersive X-Ray), e os espectrômetros de raios X dispersivos em comprimento de onda, conhecidos como WDX (do inglês, Wavelength Dispersive X-Ray) (BECKHOFF, 2006).

3.2 ESPECTROSCOPIA DE FLUORESCÊNCIA DA RAIOS-X POR ENERGIA DISPERSIVA

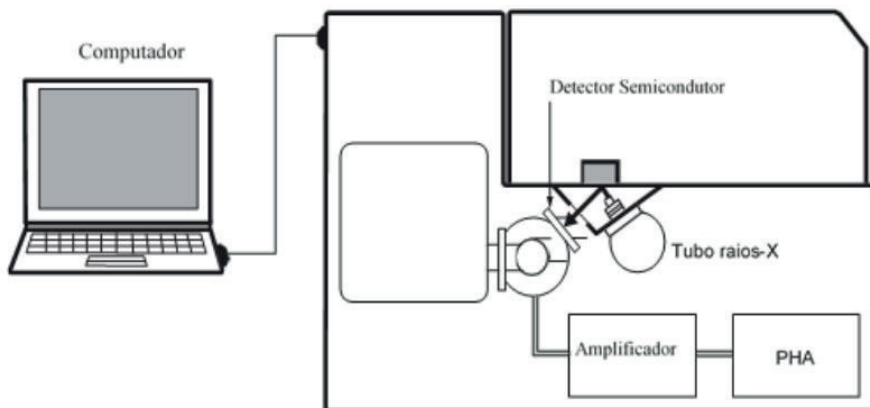
Ao falar sobre os espectrômetros de energia dispersiva, observa-se que o detector recebe o feixe secundário concentrado, que contém todas as linhas excitadas de todos os elementos da amostra. Nesse contexto, todos os fótons de diferentes energias presentes nesse feixe secundário interagem com o detector. Tipicamente, o detector utilizado é do tipo Si (Li), que é um detector de alta resolução proporcional intrínseca. Esse detector processa eletricamente os raios X fluorescentes gerados pela amostra e os converte em sinais. Em seguida, o detector é conectado a um amplificador que amplia os sinais extraídos, e um PHA (Pulse Height Analyzer) classifica esses sinais, realizando, por meio de processamento de sinal elétrico, cálculos para cada energia. Dessa forma, o espectro de raios X fluorescentes é obtido para cada elemento (BERTIN, 1975; GRIEKEN, 2001).

Atualmente, a maioria dos espectrômetros de dispersão de energia é acompanhada por computadores pessoais que automatizam processos, possibilitando a remoção espectral, a identificação de picos, o zoom em partes do espectro de interesse, a sobreposição de espectros, a subtração de fundo, a análise quantitativa e uma série de outras funções úteis de forma bastante interativa. Geralmente, esses instrumentos são capazes de mensurar elementos químicos a partir do flúor ($Z = 9$) com uma precisão de décimos de percentual ($> 0,1\%$) e podem ser equipados com dispositivos que permitem a análise e manipulação de várias amostras, tudo automatizado por um PC. Assim, as principais diferenças entre os instrumentos geralmente estão relacionadas ao tipo de fonte de excitação, ao número de elementos que podem ser mensurados simultaneamente, à velocidade de coleta de dados e à faixa de preço (BECKHOFF, 2006).

No CSAMA, encontra-se o espectrômetro de fluorescência de raios X por energia dispersiva (EFRXED), utilizado para a identificação preliminar de espécimes minerais e como análise corroborativa na comprovação da formação de ferritas, por exemplo. O equipamento em questão é o modelo EDX-7000 da SHIMADZU, que possui um tubo de ródio e um detector de silício, com capa-

cidade de detecção que abrange do sódio ($Z = 11$) ao urânio ($Z = 92$). A Figura 3 apresenta um diagrama esquemático do sistema de detector semicondutor deste equipamento.

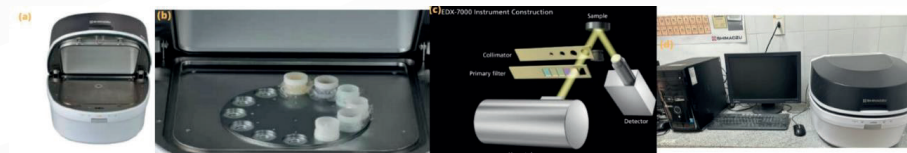
Figura 3: Diagrama do sistema do detector semicondutor.



Fonte: Neto (2018).

A Figura 4 ilustra o espectrômetro de fluorescência de raios X do Laboratório de Caracterização Estrutural (LACE) do CSAMA (Centro de Síntese e Análise de Materiais Avançados). A Tabela 1 a seguir apresenta algumas especificações técnicas do equipamento.

Figura 4: (a)-(b) Imagem do Espectrômetro de Fluorescência de Raios X da Shimadzu, EDX – 7000 com a câmara de amostras aberta, onde sob o prato móvel de amostras, fica embutido o sistema óptico (c), (d) EFRX do CSAMA/UERN.



Fonte: Adaptado de Shimadzu (2010).

Tabela 1: Informações técnicas do EDX-7000 da Shimadzu.

Princípio de medição	Espectroscopia de Fluorescência de Raios X
Método de medição	Dispersão de energia
Faixa de medição	Sódio (Na) à Urânio (U)
Tubo de raios X	Alvo de Ródio (Rh)
Tensão	4 kV até 50 kV

Princípio de medição	Espectroscopia de Fluorescência de Raios X
Corrente elétrica	1 μA até 1000 μA
Atmosfera de medição	Ar, vácuo e hélio
Área de irradiação	1, 3, 5 e 10 mm de diâmetro
Filtro primário	6 tipos, troca automática pelo software
Sistema de detecção	Detector de desvio de silício
Tipo de amostra	Pó, sólidos e líquidos

Fonte: Adaptado de Shimadzu (2010).

3.3 DIFRAÇÃO DE RAIOS X

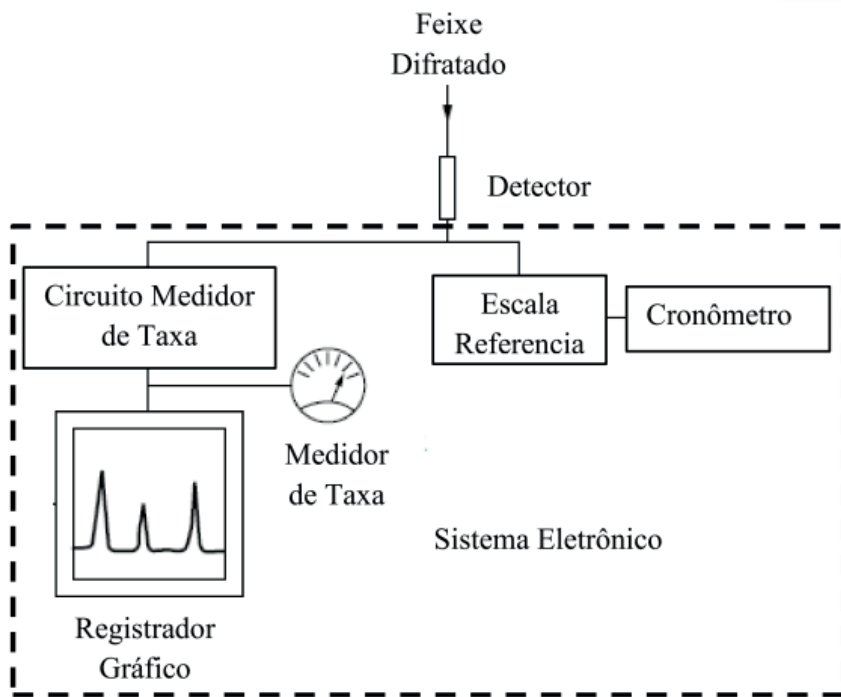
De início, a radiação eletromagnética, descoberta em 1895 pelo físico alemão Wilhelm Conrad Röntgen, é análoga ao que atualmente conhecemos como raios X. Esse nome foi atribuído devido à sua natureza desconhecida na época. Os raios X se mostraram muito mais penetrantes do que a luz, conseguindo passar facilmente pelo corpo humano e por outros objetos “opacos”. Quase imediatamente, foram utilizados por médicos e, um pouco mais tarde, por engenheiros e outros profissionais que desejavam estudar a estrutura interna dos objetos opacos. No entanto, foi somente em 1912 que Max von Laue, outro físico alemão, descobriu que os raios X podiam ser difratados ou espalhados de maneira ordenada pela matriz de átomos em um cristal. Essa descoberta propiciou um novo método para investigar a estrutura fina da matéria, fomentando a descoberta do fenômeno da difração de raios X por cristais e a demonstração da natureza ondulatória dos raios X (NETO, 2018).

Assim, em 1913, William Henry Bragg e seu filho, William Lawrence Bragg, desenvolveram uma maneira intuitiva de entender e prever fenômenos de difração em cristais, simplificando a descrição matemática proposta por Von Laue. Essa abordagem proporcionou uma representação gráfica que facilitou a compreensão e a previsão dos efeitos e da geometria da difração. Em 1915, Debye e Scherrer, na Alemanha, e Hull, nos Estados Unidos, conceberam o método de difração de raios X, que utilizava uma película fotográfica para registrar os ângulos e as intensidades dos feixes difratados (NETO, 2018).

Por conseguinte, no final da década de 1940, os primeiros difratômetros comerciais foram disponibilizados, e rapidamente seu uso se disseminou na comunidade científica, impulsionado por algumas melhorias técnicas em comparação aos aparelhos que utilizavam filme. Na técnica de difratometria, um

monocromador de cristal é empregado para filtrar quaisquer comprimentos de onda, exceto a radiação λ , enquanto nos métodos fotográficos, um filtro é utilizado para aumentar a proporção da radiação em relação a outras radiações. Geralmente, o instrumento é usado para analisar estruturas cristalinas ou não cristalinas, por meio do espalhamento da radiação X de comprimento de onda conhecido que incide sobre a amostra. Essa técnica é não destrutiva, uma vez que a amostra não sofre dano durante a análise. Em suma, esse método implica na difração de raios X monocromáticos pelas amostras, que se manifestam como a difração da componente da radiação proveniente de um tubo de raios com potencial superior à energia de excitação da camada K dos materiais-alvo. De maneira genérica, nos difratômetros, a intensidade do feixe difratado é medida por um detector eletrônico de raios X, que converte os feixes que o atingem em pulsos de corrente elétrica, alimentando sistemas eletrônicos para processamento (CULLITY; STOCK, 2014). Um diagrama de bloco é mostrado na Figura 5, representando um sistema eletrônico registrador em um difratômetro de raios X.

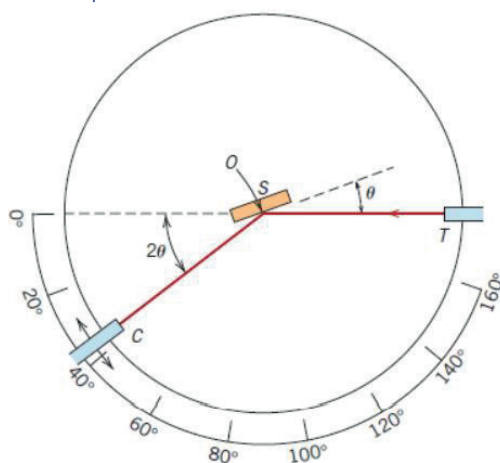
Figura 5: Diagrama do bloco do sistema eletrônico registrador de um difratômetro.



Fonte: Retirado de Neto (2018).

Neste cenário, ao falar sobre os difratômetros, observa-se que eles utilizam, essencialmente, radiação monocromática, onde um cristal monocromador é empregado para suprimir qualquer outra frequência distinta da radiação X. Em geral, seu modelo construtivo utiliza um detector móvel, posicionado no limite de um círculo centrado na amostra em pó, que é colocada sobre uma base coalescente adequada ou sobre outra amostra que seja policristalina. Assim, o feixe emanado da fonte incide na amostra e é difratado por ela. Conseqüentemente, os raios X difratados confluem para uma fenda e, ao ultrapassá-la, atingem o detector. Vale ressaltar que um monocromador ou filtro é geralmente colocado em um suporte especial no caminho do feixe difratado, com a função de cancelar a radiação e minimizar a radiação de fundo. Um sistema móvel sincronizado é responsável pela varredura angular da amostra no difratômetro, correspondendo ao goniômetro. Assim, a Figura 6 a seguir apresenta um modelo construtivo simplificado de um goniômetro.

Figura 6: Diagrama esquemático do goniômetro de um difratômetro de Raios X. A fonte de Raios X (T), a amostra (S), o detector (C) e o eixo de origem (O), em torno do que espécime e o detector orbitam em sincronia dispostos em um mesmo plano.



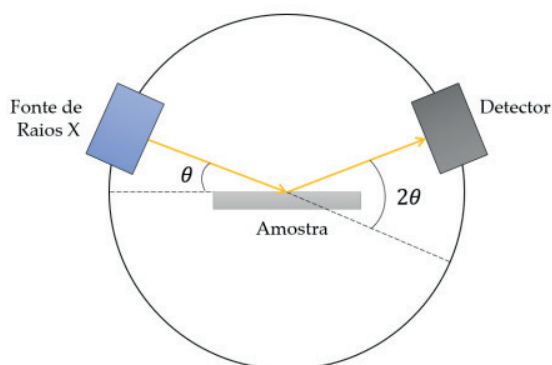
Fonte: Retirada de Callister e Rethwisch (2009).

Nesse contexto, por se tratar de um ensaio não destrutivo que não requer preparação especial do espécime investigado, a análise por difratometria de raios X foi se inserindo nas mais diversas áreas, graças ao aperfeiçoamento tecnológico (CULLITY; STOCK, 2014).

Nos difratômetros de raios X com geometria Bragg-Brentano do tipo $\theta-2\theta$, os raios X produzidos no tubo são colimados em direção ao porta-amos-

tra, que rotaciona no goniômetro a um ângulo θ em relação ao feixe incidente. Conseqüentemente, após atingir a amostra, a intensidade dos feixes, por estarem difratados, é captada por um detector eletrônico de raios X que gira em um ângulo de 2θ . Esse detector converte os feixes em pulsos de corrente elétrica, que são, em seguida, processados. Assim, o sistema eletrônico do instrumento realiza a contagem do número de pulsos gerados por unidade de tempo, que é diretamente proporcional à intensidade do feixe que atinge o detector. Um pico de intensidade é registrado sempre que a lei de Bragg é satisfeita. A Figura 7 apresenta um diagrama esquemático de um difratômetro de raios X.

Figura 7: Diagrama esquemático do Difratômetro de raios X.



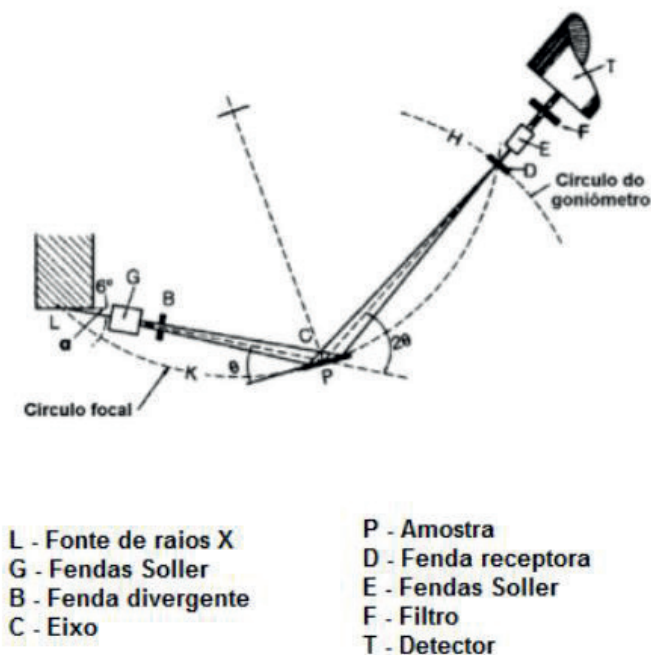
Fonte: Retirada de Silva (2022).

Por conseguinte, no difratômetro de raios X, o tubo de raios X é mantido fixo em uma posição determinada, enquanto a amostra e o detector realizam um movimento de rotação com velocidades angulares de $\theta^\circ/\text{passo}$ e $2\theta^\circ/\text{passo}$, respectivamente. Quando emitida pela fonte (L), a radiação passa primeiramente pela fenda Soller (G), que é constituída por múltiplas placas paralelas com o objetivo de limitar a divergência axial dos feixes. Em seguida, a radiação segue para a fenda divergente (B), que, quando utilizada em conjunto com uma máscara, atuará na divergência lateral dos raios e definirá a área superficial da amostra a ser irradiada.

Uma vez que os feixes irradiam sobre a amostra (P) e são difratados a um determinado ângulo, eles convergem em direção à fenda receptora (D), que é responsável por captar a radiação proveniente apenas da superfície irradiada do material em análise. Após essa captação, a radiação atravessa um segundo conjunto de fendas Soller (E). Tanto o ponto focal da fonte, localizado no centro da

amostra, quanto a fenda receptora estão à mesma distância do eixo de rotação (C) do goniômetro (SILVA, 2022), conforme a Figura 8.

Figura 8: Difratômetro de raios X com geometria Bragg-Brentano.



Fonte: Retirado de Silva (2022).

Em alguns desses equipamentos, é adicionado, antes ou depois da fenda Soller, um monocromador ou filtro (F), que tem como objetivo garantir que apenas os comprimentos de onda da radiação de interesse cheguem até o detector. O filtro deve possuir uma borda de absorção com um comprimento de onda entre os de e , de modo que a radiação seja absorvida enquanto a seja transmitida. Para uma fonte com ânodo de cobre, como no caso do MiniFlex II, o filtro utilizado é o de níquel (Ni), que possui uma borda de absorção de K em 1,488 Å. Por fim, os raios difratados serão captados pelo detector (SNYDER et al., 1989).

Em seguida, com a obtenção dos difratogramas, as análises qualitativas e quantitativas das amostras podem ser feitas com o auxílio do software MAUD (Material Analysis Using Diffraction), que se baseia no método Rietveld. O programa é de fácil uso, escrito na linguagem de programação Java, podendo ser executado nos sistemas operacionais Windows, MacOSX, Unix e Linux, e está disponível gratuitamente para download.

3.4 MAGNETOMETRIA DE AMOSTRA VIBRANTE

O Magnetômetro de Amostra Vibrante (MAV, ou, em inglês, Vibrating Sample Magnetometer – VSM), também conhecido como “Magnetômetro de Foner”, foi proposto em um artigo publicado em 1956 por S. Foner, conforme ilustrado na Figura 9. De acordo com Sampaio et al. (2000), dentre os instrumentos disponíveis nessa categoria, o MAV é provavelmente o mais utilizado nos laboratórios, devido ao seu baixo custo, bom desempenho e simplicidade de manuseio. Trata-se de um sistema versátil e sensível, que permite obter ciclos de histerese (magnetização (M) em função do campo magnético (H) aplicado), plots de Henkel, magnetização em função da temperatura (medidas de Zero Field Cooled), entre outros. Com base nisso, as propriedades e os fenômenos magnéticos dos materiais são estudados experimentalmente por meio de uma ampla diversidade de métodos, sendo o MAV o equipamento utilizado neste estudo para medidas de magnetização em temperatura ambiente.

Figura 9: Esquema do Magnetômetro de Amostra Vibrante. (1) Sistema transdutor de alto-falante, (2) Haste não magnética, (3) Amostra de referência, (4) Amostra em análise, (5) Bobinas de referência, (6) Bobinas captadoras, (7) Eletroímãs.

Fonte: Retirada de Silva (2022).

De acordo com Foner (1956), o princípio de funcionamento do MAV está baseado na lei de Faraday, que estabelece que a força eletromotriz (f.e.m) induzida em um dado circuito está relacionada à taxa de variação do fluxo magnético que o atravessa, conforme a equação $\varepsilon = -\frac{d\phi_B}{dt}$. O sinal negativo da lei de indução de Faraday é explicado pela lei de Lenz, a qual afirma que esse sinal indica que a f.e.m induzida produzirá um campo magnético que se opõe à variação do fluxo.

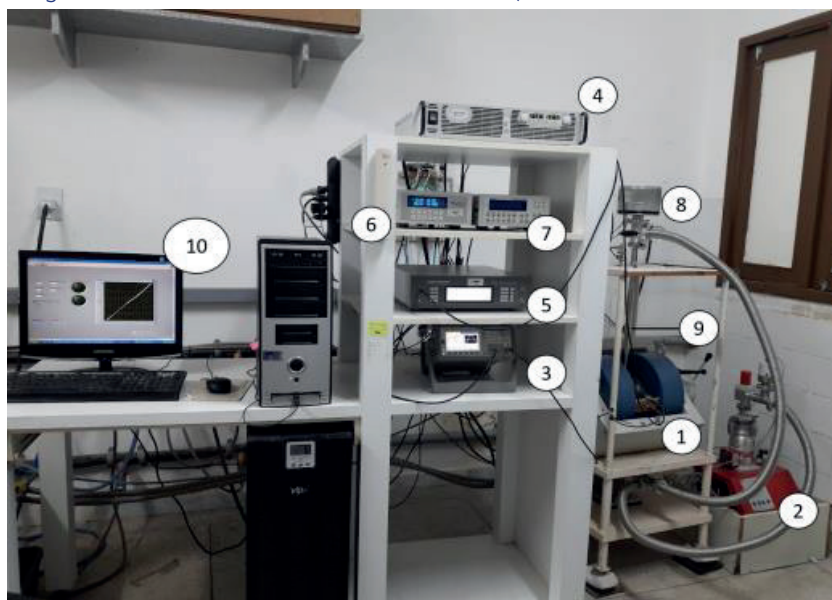
De acordo com Foner (1956), no magnetômetro de amostra vibrante ilustrado na Figura 2.16, a amostra (4) é posicionada na extremidade inferior da haste rígida não magnética (2). Uma fonte de tensão DC fornece ao eletroímã (8) uma corrente contínua, gerando entre seus polos um campo magnético uniforme que é aplicado à amostra, que realiza um movimento perpendicular em relação a esse campo. O movimento oscilatório da amostra é provocado pelo sistema transdutor de alto-falante (1), controlado por um gerador de frequência. A vibração da amostra provoca uma variação do fluxo magnético, o que, conseqüentemente, induz uma força eletromotriz (f.e.m) nas bobinas captadoras (6). A

partir da medição da tensão nas bobinas, as propriedades magnéticas da amostra em análise são deduzidas.

Na visão de Foner (1956), o sistema conta com um conjunto de bobinas de referência (5), que também sofrerá a ação de uma f.e.m. gerada por uma amostra de referência (3), que pode ser um pequeno ímã permanente ou eletroímã. Quando há sincronização entre a referência e a amostra, a fase e a amplitude das tensões resultantes da contribuição de cada parte estão diretamente relacionadas. Assim, a tensão captada pelas bobinas de referência será proporcional ao momento magnético da amostra. O funcionamento desse conjunto, em conjunto com os demais componentes do magnetômetro, possibilita a realização de medidas que são imperceptíveis em situações de pequenas instabilidades no campo magnético, ganho ou linearidade no amplificador, alterações na amplitude de oscilação, entre outros.

A Figura 10 apresenta o Magnetômetro de Amostra Vibrante do CSAMA, que é um sistema tecnológico desenvolvido para o laboratório. O MAV do CSAMA é composto por um eletroímã da LakeShore (1), uma bomba de vácuo turbo molecular fabricada pela Pfeiffer Vacuum (2), um gerador de funções (3), uma fonte de tensão DC (4) da marca Agilent Technologies, um amplificador Lock-in da Signal Recovery (5), um gaussímetro (6) e um controlador de temperatura (7) da LakeShore, além de um criostato para o sistema de refrigeração, um driver de som (8), uma haste de fibra de carbono (9) e um computador com os softwares necessários (10). Nesse sistema, após as bobinas captadoras captarem o sinal induzido pela amostra, o sinal será enviado e amplificado pelo lock-in e, posteriormente, transferido para o computador, que, por meio dos softwares, fará o processamento dos dados. Para a calibração, utiliza-se uma amostra de níquel com dimensões, massa e magnetização de saturação conhecidas, possibilitando assim a conversão da magnetização registrada em microvolts (μV) para emu/g.

Figura 10: Magnetômetro de Amostra Vibrante do CSAMA/UERN.



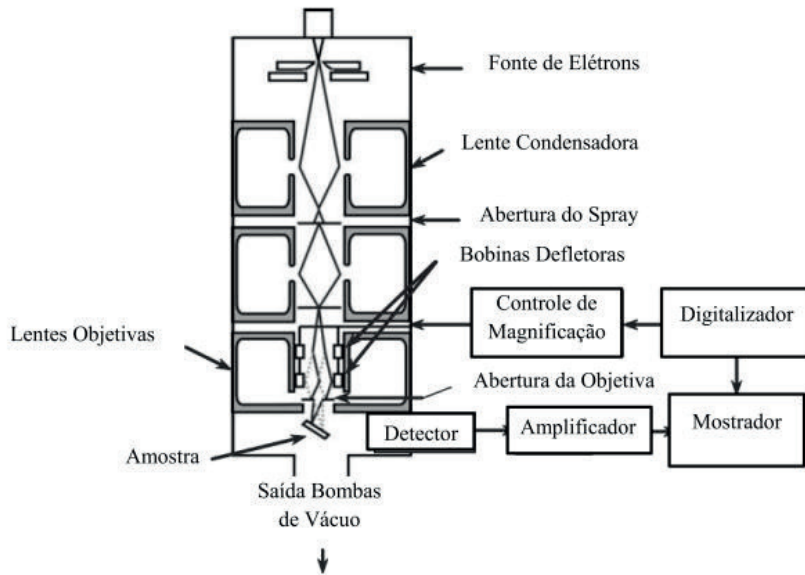
Fonte: Retirada de Silva (2022).

3.5 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA

A princípio, a resolução dos microscópios ópticos convencionais é limitada ao comprimento de onda da radiação eletromagnética incidente. Em outras palavras, a resolução do quadro de difração em relação à frequência da radiação que ilumina o objeto possui limites proporcionais a essa frequência. Geralmente, utiliza-se luz visível ou ultravioleta como fonte luminosa, restringindo a magnificação a um limite máximo em torno de 2000 vezes. Para observar detalhes além dessa ampliação, é necessário empregar radiação com frequências superiores às da luz visível. A solução para o problema relacionado à frequência da luz branca surgiu com o advento do microscópio eletrônico de varredura (MEV), que utiliza um feixe de elétrons em vez dos fótons usados em um microscópio óptico convencional. A ideia foi concebida pelo engenheiro eletrônico alemão Max Knoll em 1935, e em 1938, o físico Manfred von Ardenne, também alemão, materializou o primeiro MEV. O funcionamento desse microscópio baseia-se na quantificação dos elétrons emitidos por uma amostra como resultado da excitação por radiação eletromagnética incidente, proporcionando uma definição morfológica e topográfica do objeto analisado. Vale destacar que, no MEV, há três segmentos fundamentais: a coluna eletrônica, que gera e colima o feixe de

elétrons; o sistema de alto vácuo, que inclui a câmara de amostras; e os sistemas de detecção e tratamento dos sinais para a geração das imagens (STOKES, 2008; NETO, 2018). Assim, com base na Figura 11, apresenta-se uma forma simplificada de um diagrama esquemático de um MEV.

Figura 11: Diagrama esquemático simplificado dos componentes de um MEV.



Fonte: Retirada de Neto (2018).

Nesse contexto, quando uma amostra é submetida ao feixe eletrônico, uma variedade de sinais é gerada, permitindo que cada um desses sinais seja processado de maneira particular. O cátodo, geralmente de tungstênio, é aquecido por uma corrente elétrica, originando um feixe de elétrons de pequeno diâmetro. Esses elétrons são acelerados desde a origem através de uma grade até um ânodo conectado ao aterramento. A alta tensão criada entre eles forma um conjunto conhecido como canhão de elétrons.

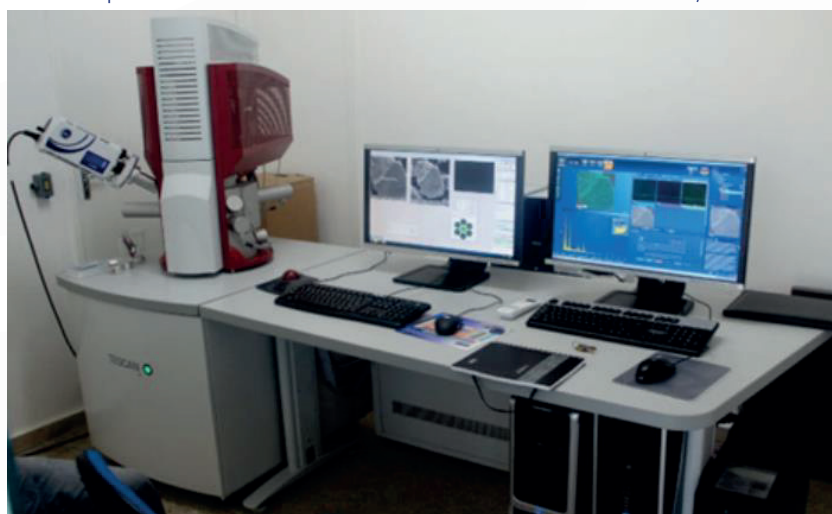
Uma bobina de deflexão, ou um conjunto delas, é usada para movimentar o feixe e varrer a amostra, com uma corrente ajustável aplicada nas bobinas defletoras para orientar o deslocamento do feixe, ponto a ponto, por linhas sucessivas. No seu trajeto, um sistema de lentes magnéticas reduz o diâmetro do feixe para aproximadamente uma centena de angstroms. Assim, a razão entre a corrente aplicada no cátodo e a corrente das bobinas de deflexão estabelece a magnificação do microscópio.

Conseqüentemente, o sinal de imagem resulta da interação do feixe incidente com a superfície da amostra, e os sinais captados pelos detectores são utilizados para modular o brilho do monitor, permitindo a observação. A multifuncionalidade do MEV fez com que esse equipamento se tornasse um dos instrumentos mais utilizados para a observação e análise rápida das características micro-morfológicas e identificação química elementar em materiais sólidos, apresentando uma alta resolução da ordem de 5 nm e, em alguns modelos de diversas pesquisas, até menor que 1 nm (NETO, 2018; DEDAVID, 2007; REIMER, 2013).

Nesse cenário, a detecção ocorre quando as partículas ou ondas eletromagnéticas resultantes da interação entre o feixe e a amostra retornam à superfície da amostra e alcançam o detector. Assim, a resolução depende da energia com que essas partículas ou ondas são captadas pelo detector. A imagem formada a partir do sinal coletado durante o escaneamento de uma superfície pode apresentar diferentes características. Diferentes sinais podem ser emitidos pela amostra excitada, sendo que os mais utilizados para a formação da imagem são originários dos elétrons secundários e dos elétrons retroespalhados (NETO, 2018; DEDAVID, 2007; REIMER, 2013).

A Figura 12 apresenta o equipamento MEV Tescan Mira3 FEG-SEM, do LAMEV (Laboratório de Microscopia Eletrônica de Varredura) do CSAMA, utilizado para a obtenção de micrografias das amostras. Esse equipamento é equipado com um canhão de elétrons Schottky Field Emission e é integralmente controlado por computador, sendo projetado para operar em alto vácuo ou em pressões variáveis.

Figura 12: Microscópio Eletrônico de Varredura Mira3 do LAMEV – CSAMA/UERN.



Fonte: Retirada de Neto (2018).

4 CONSIDERAÇÕES FINAIS

Neste estudo, apresentou-se uma visão científica voltada para a rotina dos pesquisadores nos laboratórios do CSAMA/UERN, que produzem amostras de materiais magnéticos e, posteriormente, caracterizam esses materiais com técnicas de EFRX, DRX, MEV e MAV, equipamentos disponíveis nas instalações do CSAMA. Em suma, a caracterização de materiais magnéticos consiste no processo de identificação e análise da composição química, da microestrutura e da estrutura de uma amostra, visando à determinação de propriedades físicas e químicas por meio de técnicas experimentais específicas.

REFERÊNCIAS

BECKHOFF, B. et al. *Handbook of Practical X-Ray Fluorescence Analysis*. [S.l.: s.n.], 2006.

BERTIN, E. P. *Principles and practice of X-ray spectrometric analysis*. [S.l.]: Plenum Press, 1975.

CALLISTER, W.; RETHWISCH, D. *Materials Science and Engineering: An Introduction, 8th Edition*. [S.l.]: Wiley, 2009. ISBN 9780470419977.

CULLITY, B.; STOCK, S. *Elements of X-ray diffraction*. 3rd ed 2014. [S.l.]: Pearson New International Edition, 2014.

DEDAVID, C. B. A. *Microscopia eletrônica de varredura: aplicações e preparação de amostras: materiais poliméricos, metálicos e semicondutores*. [S.l.]: Edipucrs, 2007. ISBN 9788574307022.

FONER, S. Vibrating sample magnetometer. *Review of Scientific Instruments*, American Institute of Physics, v. 27, n. 7, p. 548–548, 1956.

GRIEKEN, R. V.; MARKOWICZ, A. *Handbook of X-Ray Spectrometry, Second Edition*. [S.l.]: CRC Press, 2001. (Practical Spectroscopy). ISBN 9780203908709.

NETO, J. B. *Síntese e Caracterização de Hexaferritas de Bário (BaFe₁₂O₁₉) e Estrôncio (SrFe₁₂O₁₉), Obtidos a partir de minerais*. 181 p. Dissertação (Mestrado) – Universidade do Estado do Rio Grande do Norte, Mossoró – RN, 2018.

REIMER, L. *Scanning electron microscopy: physics of image formation and microanalysis*. [S.l.]: Springer, 2013. v. 45.

SAMPAIO, L. C.; GARCIA, F.; CERNICCHIARO, G. R.; TAKEUCHI, A. Y. Técnicas de magnetometria. *Revista Brasileira de Ensino de Física*, v. 22, n. 3, 2000.

SHIMADZU CORPORATION. *Shimadzu Energy Dispersive X-ray Fluorescence Spectrometer EDX Series Instruction Manual Beginners' Book*. 2008–2010.

SILVA, V. C. S. *Caracterização estrutural, magnética e óptica da Silenita Bi_2FeO_4 dopada com Mn obtida via reação de estado sólido usando minerais*. Dissertação (Mestrado) – Universidade do Estado do Rio Grande do Norte. Faculdade de Ciências Exatas e Naturais. Departamento de Física. Programa de Pós-Graduação em Física PPGF, Mossoró/RN, 2022.

SNYDER, R.; BISH, D.; POST, J. Modern powder diffraction. *Reviews in mineralogy*, Mineralogical Society of America Washington DC, v. 20, p. 101–144, 1989.

STOKES, D. *Principles and practice of variable pressure: environmental scanning electron microscopy (VP-ESEM)*. [S.l.]: John Wiley & Sons, 2008.