

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE MATO GROSSO**  
**INSTITUTO DE FÍSICA**  
**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA**

**ESTUDO DAS PROPRIEDADES MAGNÉTICAS DE**  
**NANOCOMPÓSITOS DE  $CoFe_2O_4/CoFe_2$**

**EDSON SILVA FERREIRA**

**CUIABÁ/MT**  
**DEZEMBRO/2016**

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE MATO GROSSO**  
**INSTITUTO DE FÍSICA**  
**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA**

**ESTUDO DAS PROPRIEDADES MAGNÉTICAS DE  
NANOCOMPÓSITOS DE  $CoFe_2O_4/CoFe_2$**

**Edson Silva Ferreira**

Dissertação de mestrado apresentada ao Programa de Pós-graduação em Física, Instituto de Física, Universidade Federal de Mato Grosso, como partes dos requisitos necessários à obtenção do título de Mestre em Física.

·  
Orientador: Prof. Dr. Edson Ferreira Chagas

### **Dados Internacionais de Catalogação na Fonte.**

F383e Ferreira, Edson Silva.  
Estudo das propriedades magnéticas de nanocompósitos de  $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{CoFe}_2$  /  
Edson Silva Ferreira. -- 2016  
52 f. : il. color. ; 30 cm.

Orientador: Edson Ferreira Chagas.  
Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de Mato Grosso, Instituto de Física,  
Programa de Pós-Graduação em Física, Cuiabá, 2016.  
Inclui bibliografia.

1. ferrita de cobalto. 2. ferro cobalto. 3. nanocompósito. 4. moagem. I. Título.

Ficha catalográfica elaborada automaticamente de acordo com os dados fornecidos pelo(a) autor(a).

**Permitida a reprodução parcial ou total, desde que citada a fonte.**



MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO  
UNIVERSIDADE FEDERAL DE MATO GROSSO  
PRÓ-REITORIA DE ENSINO DE PÓS-GRADUAÇÃO  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA  
Avenida Fernando Corrêa da Costa, 2367 - Boa Esperança - Cep: 78060900 - CUIABÁ/MT  
Tel : (65) 3615-8937 - Email : pgfisica@fisica.ufmt.br

## FOLHA DE APROVAÇÃO

**TÍTULO: "Estudo das propriedades magnéticas de nanocompósitos de  $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{CoFe}_2$ "**

AUTOR : Mestrando Edson Silva Ferreira

Dissertação defendida e aprovada em 16/12/2016.

Composição da Banca Examinadora:

---

Presidente Banca / Orientador	Doutor	Edson Ferreira Chagas
Instituição :	UNIVERSIDADE FEDERAL DE MATO GROSSO	
Examinador Interno	Doutor	Maurício Godoy
Instituição :	UNIVERSIDADE FEDERAL DE MATO GROSSO	
Examinador Externo	Doutor	Roney Carlos da Silva
Instituição :	UNIC	
Examinador Suplente	Doutor	Carlos Manuel Sanchez Tasayco
Instituição :	UNIVERSIDADE FEDERAL DE MATO GROSSO	

CUIABÁ, 16/12/2016.

*Dedico este trabalho principalmente ao meu pai pelo apoio incondicional aos meus estudos. A minha família e amigos que não mediram esforços para que eu chegasse a esta etapa da minha vida.*

## **AGRADECIMENTOS**

A Deus por ter me dado saúde e força para superar as dificuldades. A esta universidade, seu corpo docente, direção e administração que oportunizaram o alcance de mais um degrau rumo a minha aventura pelo conhecimento. Ao meu orientador Edson Ferreira Chagas, pelo suporte no pouco tempo que lhe coube, pelas suas correções e incentivos. Aos meus pais, pelo amor, incentivo e apoio incondicional. E a todos que direta ou indiretamente fizeram parte da minha formação, o meu muito obrigado.

## RESUMO

# ESTUDO DAS PROPRIEDADES MAGNÉTICAS DE NANOCOMPÓSITOS DE $CoFe_2O_4/CoFe_2$

Edson Silva Ferreira

Orientador: Edson Ferreira Chagas

O objetivo do trabalho é obtenção de nanocompósitos de  $CoFe_2O_4 / CoFe_2$  na sua forma estrutural que melhor maximize as suas características magnéticas sendo elas a magnetização de saturação e a coercividade, desta forma o seu produto energético máximo. A primeira etapa do trabalho foi à síntese do material precursor ( $CoFe_2O_4$ ) utilizando o método de gelificação-combustão do tipo estequiométrico. Feito isso, deu-se início ao preparo dos nanocompósitos em que foram utilizadas duas técnicas para a redução da  $CoFe_2O_4$  em  $CoFe_2$ . A primeira é mistura da ferrita de cobalto ao agente redutor carvão ativado, que neste caso será a fonte de carbono em diferentes proporções com o intuito de verificar qual seria a melhor combinação que favorecesse a sua transformação em ferro cobalto. As amostras produzidas por este métodos foram prensada em formato de pastilha com a intenção de deixar seus componentes mais próximos e facilitar a reação química. Neste método houve a aplicação de dois tratamentos térmicos, um realizado na atmosfera ambiente e o outro com argônio para se avaliar em qual a redução seria maior. No primeiro caso as amostras foram submetidas a uma temperatura de 800°C enquanto que no segundo foi de 900°C ambas durante 5 horas. No segundo método a ferrita de cobalto passou por um tratamento térmico a temperatura de 300°C e 400°C em intervalos de tempo que variam de 6 a 15 horas numa atmosfera de argônio (95%) e hidrogênio (5%), em que o hidrogênio seria o agente redutor. Dos dois métodos o que mostrou mais promissor foi o segundo com em que houve uma transformação de 17% em ferro cobalto e um aumento de 40% do produto energético máximo. Verificou-se também a não ocorrência da interação *exchange spring* para uma das amostras a temperatura menor que 250 k. Desta forma o estudo abre novas possibilidades de melhoria das propriedades magnéticas do material tendo em vista as suas aplicações tecnológicas. As técnicas de caracterização utilizadas foram a magnetometria de amostras vibrantes, difratometria de raios X e gráficos de Williamson-Hall.

**Palavras-chave:** nanocompósitos, ferrita de cobalto, produto energético máximo.

## ABSTRACT

### STUDY OF MAGNETIC PROPERTIES OF NANOCOMPOSITS OF $CoFe_2O_4/CoFe_2$

Edson Silva Ferreira>

Advisor: Edson Ferreira Chagas

The objective of the work is to obtain nanocomposites of  $CoFe_2 / CoFe_2O_4$  in their form that best maximizes their magnetic characteristics being they the saturation magnetization and the coercivity and in this way their maximum energetic product. The first step of the work was to prepare the samples (precursor) of  $CoFe_2O_4$  using the stoichiometric type gelling-combustion synthesis method. After this, the nanocomposites were prepared in which two techniques were used to reduce the cobalt ferrite in cobalt iron. The first is a mixture of cobalt ferrite and activated carbon, which in this case will be the source of carbon in different proportions in order to verify which would be the best combination favoring its transformation into cobalt iron. The samples produced by this method were transformed into pellets with the intention of leaving their components closer to each other and facilitating the chemical reaction. In this method, two thermal treatments were applied, one in the ambient atmosphere and the other in an inert atmosphere of argon, to evaluate in which transformation would be greater. In the first case the samples were subjected to a temperature of 800 °C for 5 hours. And in the second case they were in an inert atmosphere of argon at a temperature of 900 °C for 5 hours. In the second method the cobalt ferrite underwent a thermal treatment at a temperature of 300 °C and 400 °C in time intervals ranging from 6 to 15 hours in an atmosphere of argon (95%) and hydrogen (5%), in which hydrogen would be the reducing agent. Of the two methods, the most promising was the second with a transformation of 17% in cobalt iron and a 40% increase in the maximum energy product. It was also verified that the exchange spring interaction did not occur for one of the samples at a temperature below 250 K. In this way the study opens new possibilities of improvement of the magnetic properties of the material in view of its technological applications. The characterization techniques used were magnetometry of vibrating samples and X-ray diffraction.

**Keywords:** nanocomposites, cobalt ferrite, maximum energy product.



# SUMÁRIO

DEDICATÓRIA.....	I
AGRADECIMENTO.....	II
RESUMO.....	III
ABSTRACT.....	IV
LISTA DE FIGURAS.....	V
LISTA DE TABELAS.....	VI
1 CAPÍTULO 1 Introdução.....	1
2 CAPÍTULO 2 Revisão da Literatura .....	3
2.1 Uma breve História do Magnetismo .....	3
2.2 Curva de Histerese Magnética .....	4
2.3 Domínios Magnéticos .....	6
2.4 Produto de Energia.....	7
2.5 Fator de Quadratura .....	8
2.6 Ferromagnetismo, Antiferromagnetismo e Ferrimagnetismo.....	9
2.7 Ferrita de Cobalto e Ferro Cobalto .....	10
2.8 Exchange Spring .....	12
3 CAPÍTULO 3 Técnicas de Caracterização .....	15
3.1 Difractometria de Raios-X.....	15
3.2 Gráfico de Williamson-Hall.....	16
3.3 Magnometria de Amostra Vibrante (VSM) ...	18
4 CAPÍTULO 4 Procedimentos Experimentais .....	20
4.1 Síntese da Ferrita de Cobalto .....	20
4.2 Síntese do Nanocompósito $CoFe_2O_4/CoFe_2$ com Carbono.....	22
4.3 Tratamento Mecânico.....	23
4.4 Síntese do Nanocompósito $CoFe_2O_4/CoFe_2$ com Hidrogênio .....	24
5 CAPÍTULO 5 Resultados e Discussões.....	26
5.1 Medidas de Difração de Raios-X (XRD) da Ferrita de Cobalto .....	26
5.2 Medidas de Difração de Raios-X dos Nanocompósitos com Carbono.....	27
5.3 Gráfico de Williamson-Hall dos Nanocompósitos com Carbono.....	31
5.4 Medidas Magnéticas dos Nanocompósitos preparados com Carbono.....	33
5.5 Medidas de Difração de Raios-X dos Nanocompósitos preparados com Hidrogênio.....	41
5.6 Gráfico de Williamson-Hall dos Nanocompósitos preparados com Hidrogênio.....	41
5.7 Medidas Magnéticas dos Nanocompósitos preparados com Hidrogênio .....	44
6 CAPÍTULO 6 Conclusão .....	50
Referências Bibliográficas .....	51

## LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1 - Curva de histerese (MxH), que representa a história magnética do material [10].....	5
Figura 2.2 - Representação dos domínios magnéticos e o campo externo produzido pelos mesmos [9], observe que o campo magnético vai diminuindo de (a) para (c) com a reorientação dos domínios.....	6
Figura 2.3 - Na fronteira de Bloch a passagem de um domínio para outro ocorre de maneira suave, visando à economia de energia [12].....	7
Figura 2.4 - Curva desmagnetizante de B em função de H mostra o ponto em que o produto energético máximo $(BH)_{max}$ se encontra [13].....	8
Figura 2.5 - Cálculo do fator de quadratura a partir da curva de desmagnetização, quanto mais próximo de um quadrado for à curva mais estável é imã [11].....	9
Figura 2.6 - Representação ilustrativa das orientações dos momentos de dipolo magnéticos [11].....	10
Figura 2.7 - (a) Curva de histerese de um material magnético mole, duro e (b) a histerese devido ao acoplamento entre as fases magnéticas [27].....	13
Figura 2.8 - Momento magnético entre a zona de contato da fase magneticamente dura (azul) e macia (vermelha). A seta em laranja representa o campo magnético externo [28].....	13
Figura 2.9 - Uma simples mudança na ordem da estrutura gera um aumento da coercividade em relação ao material mole, mas uma diminuição se comparado com o material duro [28].....	14
Figura 3.1 – Difração de raios-X de acordo com a lei de Bragg [30].....	15
Figura 3.2 – Gráfico de Williamson-Hall de uma amostra de $CoFe_2O_4$ em que a inclinação da resta representa a microdeformação e a intercepção do eixo y o tamanho do cristalito (ilustração do autor).....	16
Figura 3.3 - Esquema de funcionamento do VSM, na qual vemos o parta amostra onde se acopla a amostra, o eletroímã que gera o campo magnético e a bobina onde se origina a corrente elétrica produzida pela variação do fluxo magnético da amostra [34].....	17
Figura 3.4 - VSM utilizado neste trabalho do CBPF (ilustração do autor).....	18
Figura 4.1 – Mistura dos reagentes no agitador magnético. Em que nitrato de ferro III (a), nitrato de cobalto II (b) e glicerina (c) (ilustração do autor).....	20
Figura 4.2 - Misturando com um conta gota a solução I com a solução II com o p.H controlado em 7 (ilustração do autor).....	22
Figura 4.3 - A mistura III se encontra dentro da capela na chapa elétrica à <b>500 °C</b> por 5 horas (ilustração do autor).....	22

Figura 4.4 - Moinho de bolas Spex 8000 utilizado para moagem das amostras no CBPF (ilustração do autor).....	24
Figura 4.5 – Forno tubular onde foram preparadas as amostras numa atmosfera de 95% de argônio e 5% de hidrogênio no CBPF (ilustração do autor).....	25
Figura 5.1 - Padrão de raios-X da amostra produzida pelo método de gelificação-combustão (azul), da ferrita de cobalto (vermelho) pode-se ver claramente que os picos são iguais (ilustração do autor).....	27
Figura 5.2 – Difratoograma de raios-X dos nanocompósitos com carbono em que A2.1 (azul), A.2.2 (vermelho) e A2.3 (verde) tratada termicamente a temperatura de <b>900</b> °C por 5 horas na atmosfera controlada de argônio (ilustração do autor).....	28
Figura 5.3 - Difratoograma de raios-X dos nanocompósitos com carbono em que A.1.1 (azul), A.1.2 (vermelho) e A.1.3 (verde) tratada termicamente a temperatura de <b>800</b> °C por 5 horas no forno mufla (ilustração do autor).....	29
Figura 5.4 – Difratoograma de raios-X da ferrita de cobalto [18], utilizada como referência para se verificar a presença da mesma nos nanocompósitos produzidos.....	29
Figura 5.5 - Difratoograma de raios-X da A.1.1. A linha em azul representa os dados experimentais, enquanto a linha em amarelo corresponde ao ajuste realizado pelo método de Rietveld. A linha em azul claro representa a diferença entre os dois (ilustração do autor).....	30
Figura 5.6 - Difratoograma de raios-X do ferro cobalto [18], utilizado como parâmetro de verificação da presença do mesmo nos nanocompósitos produzidos.....	30
Figura 5.7 - Gráfico de Williamson-Hall ( $B\cos\theta \times \text{sen}\theta$ ) dos nanocompósitos com carbono tratado termicamente no forno mufla (ilustração do autor).....	32
Figura 5.8 - Gráfico de Williamson-Hall ( $B\cos\theta \times \text{sen}\theta$ ) dos nanocompósitos com carbono tratado no forno de atmosfera controlada com argônio (ilustração do autor).....	32
Figura 5.9 - Curvas de histerese ( $M \times H$ ) dos nanocompósitos com carbono tratado termicamente no forno mufla. As medidas foram realizadas em temperatura ambiente (ilustração do autor).....	34
Figura 5.10 - Curvas de histerese ( $M \times H$ ) dos nanocompósitos com carbono tratado no forno de atmosfera controlada com argônio. As medidas foram realizadas em temperatura ambiente (ilustração do autor).....	34
Figura 5.11 - Curva de magnetização ( $B \times H$ ) dos nanocompósitos com carbono tratado termicamente no forno mufla, utilizada para se ter uma dimensão da energia magnética dos mesmos (ilustração do autor).....	35
Figura 5.12 - Curva de magnetização ( $B \times H$ ) dos nanocompósitos com carbono tratado termicamente no forno em atmosfera controlada de argônio (ilustração do autor).....	35

- Figura 5.13 - ( $H_c \times T$ ) pode-se ver que quanto maior a temperatura menor a coercividade como já era esperado de acordo com a teoria (ilustração do autor).....38
- Figura 5.14 - ( $M_r/M_s \times T$ ) essas grandezas possuem uma relação de inversamente proporcional, pois quanto maior a temperatura menor a magnetização remanente (ilustração do autor).  
.....39
- Figura 5.15 - ( $M_s \times T$ ) o gráfico representa de forma adequada à teoria de que quanto maior a temperatura menor a magnetização de saturação até chegar ao ponto em que o sinal magnético seja nulo, neste ponto a temperatura é denominada temperatura de Curie (ilustração do autor).....39
- Figura 5.16 - Curvas de histereses ( $M \times H$ ) medida em várias temperaturas do nanocompósito com carbono tratado termicamente no forno com atmosfera de argônio em que se observa a não ocorrência da interação *exchange spring* (ilustração do autor).....40
- Figura 5.17 – Difratoograma dos nanocompósitos no qual o material redutor é o hidrogênio em que A.3.1 (azul), A.3.2 (vermelho), A.3.3 (verde) observa-se que eles são semelhantes entre si e iguais ao da ferrita de cobalto 5.3 (ilustração do autor).....41
- Figura 5.18 – Difratoograma de raios-X do nanocompósito produzido com hidrogênio. A linha em azul escuro representa os dados experimentais, enquanto a linha em amarelo é o ajuste realizado pelo método de Rietveld. A linha em azul claro representa a diferença entre os dois verifica-se a semelhança entre ambos (ilustração do autor).....42
- Figura 5.19 – Gráficos de Williamson-Hall ( $B \cos\theta \times \sin\theta$ ) dos nanocompósitos reduzidos com hidrogênio (ilustração do autor).....43
- Figura 5.20 – Curva de magnetização ( $B \times H$ ) dos nanocompósitos reduzido com hidrogênio medida a temperatura ambiente. Observa-se um aumento da energia magnética quando comparada com os nanocompósitos com carbono (ilustração do autor).....44
- Figura 5.21 - Curvas de histerese ( $M \times H$ ) dos nanocompósitos reduzidos com hidrogênio medida a temperatura ambiente. Observa-se um aumento da coercividade quando comparado com os nanocompósitos com carbono (ilustração do autor).....45
- Figura 5.22 - ( $M_s \times \text{Tempo de redução}$ ) essas grandezas possuem uma relação de diretamente proporcional, pois quanto mais tempo as amostras são tratadas termicamente mais a ferrita de cobalto é reduzida em ferro cobalto medidas realizadas a temperatura ambiente (ilustração do autor).....47
- Figura 5.23 - ( $H_c \times \text{Tempo de redução}$ ) essas grandezas possuem uma relação de inversamente proporcional, pois quanto mais tempo as amostras são tratadas termicamente mais a ferrita de cobalto é reduzida em ferro cobalto material magneticamente mole medidas realizadas a temperatura ambiente (ilustração do autor).....48

## LISTA DE TABELAS

Tabela 4.1 - Características dos reagentes.....	20
Tabela 5.1 - Resultados dos gráficos de Williamson-Hall dos nanocompósitos com carbono tratado termicamente no forno mufla e na atmosfera de argônio.....	33
Tabela 5.2 - Medidas magnéticas e estruturais dos nanocompósitos com carbono tratado termicamente no forno mufla.....	36
Tabela 5.3 - Medidas magnéticas estruturais dos nanocompósitos com carbono tratado termicamente na atmosfera de argônio.....	36
Tabela 5.4 – Tamanho do grão e microdeformação dos nanocompósitos reduzido com hidrogênio. .....	43
Tabela 5.5 - Medidas magnéticas da ferrita de cobalto moídas com carbetto de tungstênio grupo controle A.0 a temperatura ambiente.....	45
Tabela 5.6 - Medidas magnéticas do nanocompósito A.3.1 em diferentes temperaturas.....	45
Tabela 5.7 - Medidas magnéticas do nanocompósito A.3.2 em diferentes temperaturas.....	46
Tabela 5.8 - Medidas magnéticas do nanocompósito A.3.3 em diferentes temperaturas.....	46
Tabela 5.9 - Produto energético máximo $(BH)_{m\acute{a}x}$ do grupo controle e dos nanocompósitos reduzidos com hidrogênio medidas à temperatura ambiente.....	46
Tabela 5.10 – Resultados obtidos da análise de Williamson-Hall em conjunto com a coercividade e magnetização de saturação dos nanocompósitos reduzidos com hidrogênio.....	49
Tabela 5.11 - Valor do fator de quadratura do grupo controle e dos nanocompósitos reduzidos com hidrogênio medidas à temperatura ambiente.....	49

# CAPÍTULO 1

## Introdução

O nanomagnetismo é área da Física que estuda as propriedades magnéticas dos objetos na escala nanométrica. Os materiais magnéticos nanoestruturados são muito estudados devidos suas diferentes propriedades, geralmente, incomuns e suas possíveis aplicações. Materiais magnéticos desempenham um papel importante na tecnologia moderna. Apresentam variadas aplicações, como em motores elétricos, alto-falantes, microfones, registro magnético (memórias, fitas magnéticas, discos rígidos) e até o transporte de medicamentos que podem ser direcionadas a órgãos ou tecidos específicos do corpo humano [1].

Dentre os materiais do nanomagnetismo um dos que mais se destaca é o nanocomposto ferrita de cobalto  $CoFe_2O_4$  por possuir diversas aplicações como em ferro fluido, gravação e ressonância magnética, dentre outras. É um material com estrutura cristalina anisotrópica, moderada magnetização de saturação  $80 \text{ emu/g}$  e alta coercividade magnética entre 1 e 9 KOe, notável estabilidade química e resistente a desgastes mecânicos. A vantagem deste material é o fato dele ser magneticamente duro, ou seja, é necessário um campo magnético considerável para desmagnetizá-lo. Mas a sua desvantagem é a sua moderada ou baixa magnetização de saturação, dependendo da aplicação para a qual ele é destinado, como ímãs permanentes, isso pode ser um problema.

Para resolver o problema Kneller e Hawing propôs em 1991 o *exchange spring*, que é um tipo de interação de superfície que ocorre para materiais em dimensões nanométricas na qual se pode combinar propriedades magnéticas de alta coercividade e alta magnetização dos materiais envolvidos. Com o objetivo é aumentar o produto energético máximo  $(BH)_{\text{máx}}$  [2] que é a energia magnética armazenada por unidade de volume, sendo muito utilizada para se avaliar a qualidade de ímãs permanentes.

Desta forma basta combinar a ferrita de cobalto com outro material magneticamente mole (de alta magnetização de saturação). O material mais conveniente, devido à sua facilidade de obtenção a partir da ferrita de cobalto ( $CoFe_2O_4$ ) é o ferro cobalto ( $CoFe_2$ ). O ferro cobalto se destaca por possuir

propriedades magnéticas únicas como alta permissividade magnética e excelente magnetização de saturação. Sendo utilizado em materiais de resistores magnéticos [3].

O presente trabalho tem como objetivo produzir nanocompósito de  $CoFe_2O_4/CoFe_2$  com o intuito de maximização da energia magnética. Para tanto o processo foi dividido em duas etapas, a primeira é a síntese da ferrita de cobalto e a segunda a produção do nanocompósito. A preparação de nanocompósito  $CoFe_2O_4/CoFe_2$  com o fluxo de hidrogênio foi o que apresentou melhores resultados, ocorrendo uma transformação de 17% de ferro cobalto e teve um aumento de 40% do  $(BH)_{máx}$  em relação à ferrita de cobalto pura moída.

O trabalho está dividido da seguinte forma: capítulo 2 abrange uma revisão dos principais conceitos que serão utilizados na execução do trabalho. Capítulo 3 aborda os métodos de síntese da ferrita de cobalto e dos nanocompósitos. Capítulo 4 trata das técnicas empregadas na caracterização estrutural e magnética das amostras, sendo elas a difratometria de raios-X (XRD) e magnetometria de amostras vibrantes (VSM). Capítulo 5 analisa e discute os resultados alcançados e por fim capítulo 6 traz a conclusão do trabalho e perspectivas de continuação das pesquisas.

# CAPÍTULO 2

## Revisão da Literatura

Nesta sessão será realizada uma breve revisão dos principais conceitos necessários para o desenvolvimento do trabalho. Dando início com uma retomada da história do magnetismo e suas diversas aplicações. Em seguida abordam-se curva de histerese e domínios magnéticos e suas relações com as características magnéticas dos materiais. Outros fatores importantes que avaliam a qualidade do material magnético no caso imãs permanentes são o produto energético máximo e o fator de quadratura. Passando para alguns dos principais tipos de comportamentos magnéticos: ferromagnetismo, antiferromagnetismo e ferrimagnetismo e por fim são discutidas a ferrita de cobalto, o ferro cobalto e a interação *exchange spring*.

### 2.1 Uma breve História do Magnetismo

O magnetismo possui as mais diversas aplicações no mundo moderno, como em hidrelétrica, carros, aparelhos elétricos, medicina, armazenamento de dado, etc. No entanto isso só é possível a partir do entendimento dos fenômenos magnéticos, e o desenvolvimento de novos materiais.

O magnetismo está relacionado ao fenômeno de um ente em atrair ou repelir outro ente. A palavra magnetismo faz referência ao nome de uma região da Turquia chamada de Magnésia, rica em magnetita  $Fe_2O_4$  (imã natural).

A abordagem inicial do magnetismo foi desenvolvida pelos gregos, que procuravam entender esses fenômenos no mundo das ideias. Resultando disso explicações relacionadas à alma dos materiais ou a transferência da umidade de um corpo para outro. Essas ideias posteriormente originaram os conceitos de polos magnéticos [7].

A bússola foi à primeira aplicação tecnológica do magnetismo, de origem na China. Posteriormente o magnetismo passou a ser estudado tendo em vista o método experimental por Pierre Peregrine. Esse cientista deixou claras as ideias de linhas de campos e polos magnéticos, como ele estava utilizando imãs esféricos suas ideias foram



à base para outro grande cientista chamado de Willian Gilbert mais conhecido como o pai do magnetismo que atribuiu a terra como um enorme imã.

O magnetismo teve um desenvolvimento acelerado no século XIX com a observação de Oersted de que uma corrente em um fio produz um campo magnético. Ampère formulou a lei que explica essa observação e posteriormente Faraday verificou que a variação do campo magnético gera uma corrente elétrica [7].

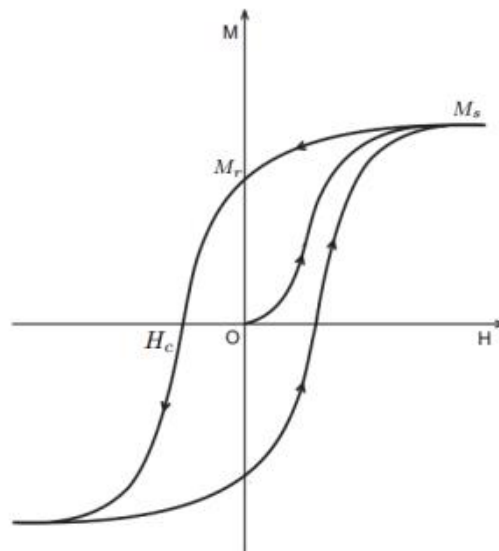
Ao se aplicar um campo magnético ( $H$ ) em um material que apresente propriedades magnéticas este produz uma magnetização ( $M$ ) e uma indução magnética ( $B$ ) do mesmo [8]. Estas grandezas se relacionam do seguinte modo:

$$B = H + 4\pi M \quad (2.1)$$

em que  $B$  é dado em gauss ( $G$ ),  $H$  em oersted (Oe) e  $M$  em  $emu/cm^3$  isto no sistema (c.g.s) [9].

## 2.2 Curva de Histerese Magnética

É uma curva da magnetização em função do campo magnético aplicado que mostra a história magnética de um material ferromagnético figura 2.1 [10]. Ao submeter um material ferromagnético inicialmente desmagnetizado a um campo magnético externo ( $H$ ), isso resulta em um aumento a sua magnetização, até atingir seu valor máximo chamado de magnetização de saturação ( $M_s$ ), isto se deve ao alinhamento de todos os domínios na direção do campo aplicado.



**Figura 2.10 - Curva de histerese ( $M \times H$ ), que representa a história magnética do material [10].**

A magnetização de saturação é o valor máximo da magnetização que o material alcança, pois todos os domínios já estão alinhados na direção do campo magnético externo aplicado. Inicia-se a redução do campo aplicado até zero, neste ponto o material ainda possui uma magnetização chamada magnetização remanente ( $M_r$ ). Isto ocorre pelo fato de um grande número de domínios ainda estarem alinhados. Continuando a redução do campo magnético a magnetização fica nula, neste caso o campo é chamado de coercivo ( $H_c$ ), desta forma podemos observar que quanto maior a coercividade mais difícil será desmagnetizar o material. Continuando esse processo de redução do campo magnético a magnetização atinge o seu valor mínimo de saturação e se repetirmos o processo em sentido oposto, obtemos uma curva fechada chamada curva de histerese.

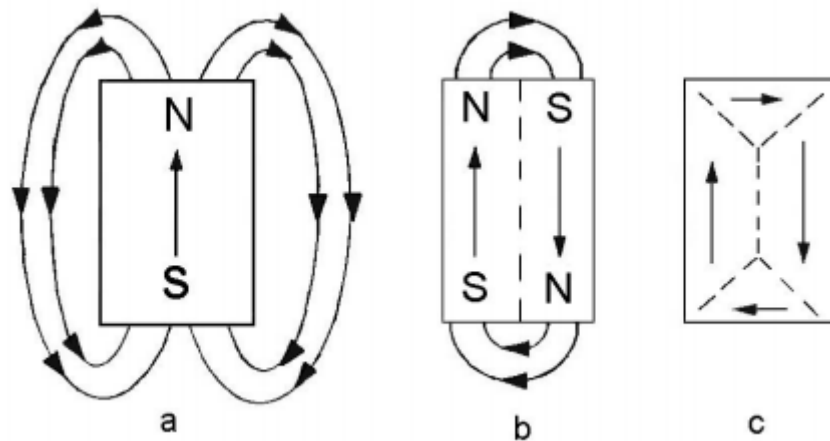
Existe uma grande variedade de materiais magnéticos, toda essa diversidade pode ser dividida em dois grupos, o magneticamente mole (fácil de magnetizar e desmagnetizar) e o magneticamente duro (difícil de magnetizar e desmagnetizar). A característica que distingue o primeiro grupo é a alta permeabilidade o que implica em sua utilização em máquinas e dispositivos eletrônicos. Os materiais magneticamente duros, por outro lado, dão origem aos ímãs permanentes em que uma alta coercividade é uma exigência primária. Os materiais utilizados para registro analógico e digital podem

ser considerados uma categoria de materiais magnéticos permanentes, chamado de ímãs semi-duros [12].

A finalidade de um ímã permanente é fornecer um campo magnético em determinado volume do espaço. Um campo magnético pode ser produzido por uma corrente ou por um polo de ímã. Para muitas aplicações, um ímã permanente é a melhor escolha, pois fornece um campo constante e sem a continuidade do consumo de energia elétrica e sem a geração de calor. Um ímã pode ser considerado um dispositivo de armazenamento de energia. Esta energia é colocada nele quando é magnetizado pela primeira vez e pode permanecer assim indefinidamente, se devidamente feito e manipulado [12]. Em suma o magnetismo é permanente, daí vem a grande vantagem de se utilizar os materiais magneticamente duro.

### **2.3 Domínios Magnéticos**

São regiões do material no qual os spins possuem determinada orientação com o intuito de minimizar a energia para manter o sistema [9]. Podemos observar na figura 2.2 que cada configuração de domínio resulta em uma intensidade de campo magnético externo diferente.



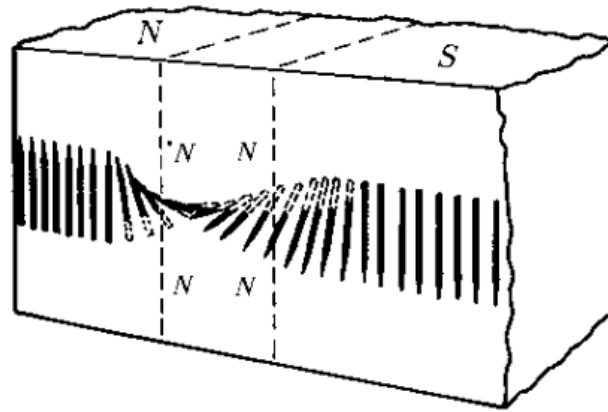
**Figura 2.2 - Representação dos domínios magnéticos e o campo externo produzido pelos mesmos [9], observe que o campo magnético vai diminuindo de (a) para (c) com a reorientação dos domínios.**

A energia magnética ( $E_m$ ) utilizada para manter essa configuração dos domínios em todo o seu volume ( $V$ ) pode ser calculada de acordo com a equação 2.2.

$$E_m = \int \int_v \int \frac{\mu_0}{2} H^2 dv \quad (2.2)$$

em que  $H$  é o campo magnético criado pela orientação dos spin nos domínios, a constante  $\mu_0$  é a permissividade magnética no vácuo,  $v$  é o volume do domínio. Desta forma quando todos os spins estão alinhados na mesma direção o campo magnético é máximo veja a figura 2.2.a, quando metade esta em uma direção e metade possui direção oposta o campo é diminuído significativamente figura 2.2.b e na figura 2.2.c o campo é nulo, ou seja, não existe campo magnético externo no material [7].

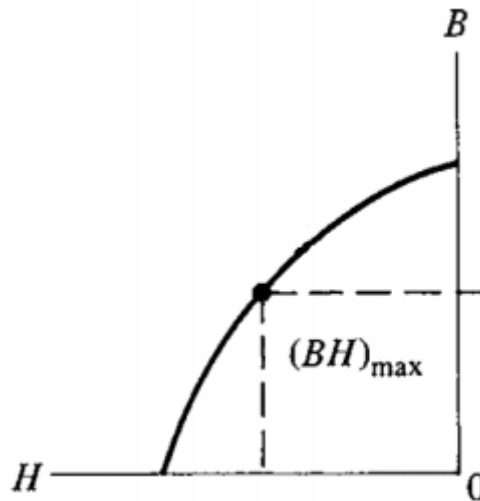
Nas fronteiras dos domínios, também chamada de fronteiras de Bloch a mudança de direção dos spins não pode ser brusca tendo em vista a minimização da energia figura 2.3 [12].



**Figura 2.3** - Na fronteira de Bloch a passagem de um domínio para outro a mudança de direção dos spins ocorrem de maneira suave, visando à economia de energia [12].

## 2.4 Produto de Energia

A energia magnética dos materiais é representada através do produto da indução magnética ( $B$ ) pelo campo magnético desmagnetizante ( $H$ ). Se multiplicarmos todos esses valores na curva desmagnetizante do segundo quadrante de  $B \times H$  figura 2.4 notará que terá um valor que é maior que todos os outros. Este valor que se sobressai é conhecido como produto de energia máximo representado por  $(BH)_{max}$ . Esta energia é utilizada para se comparar os ímãs permanentes, quanto maior o seu valor mais intenso é o ímã [13]. Existe uma relação de inversamente proporcional entre o  $(BH)_{max}$  e o volume, desta forma quanto maior a energia menor será o volume do material para produzir tal efeito.



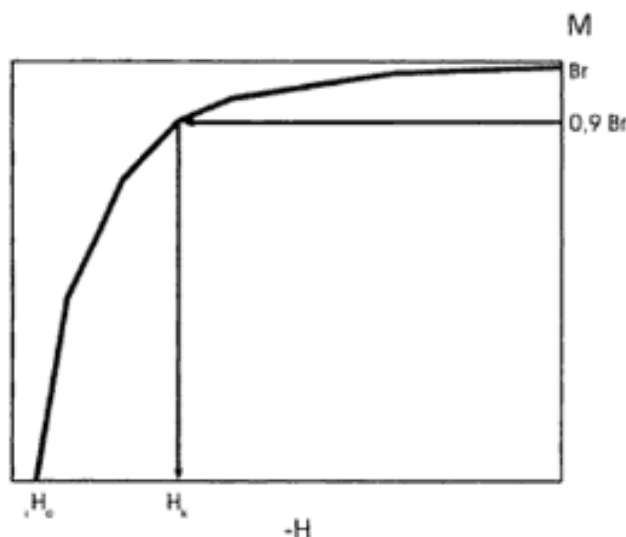
**Figura 2.4 - Curva desmagnetizante de B em função de H mostra o ponto em que o produto energético máximo  $(BH)_{max}$  se encontra [13].**

Uma tendência que se tem observado é um aumento exponencial do  $(BH)_{max}$  dos materiais ao longo dos anos. Isto se deve ao desenvolvimento de novos materiais, ou simplesmente a maximização das propriedades magnéticas dos mesmos. Atualmente é possível fabricar ímãs permanentes à base de  $NdFeB$  com produto de energia maior que 50 MGOe [11].

## 2.5 Fator de Quadratura

Este fator é um indicador da estabilidade de ímãs permanentes quando submetido ao um processo de desmagnetização. Semelhante ao cálculo do produto energético máximo  $(BH)_{max}$  que ocorre no segundo quadrante de  $(B \times H)$  o fator de quadratura também se passa no segundo quadrante, mas de  $(M \times H)$  e segue algumas regras para obtê-lo. Sendo necessário definir uma grandeza  $H_k$ , que representa o valor do campo desmagnetizante, responsável pela redução de 10% da remanência [11], figura 2.5. O fator de quadratura  $(FQ)$  é calcula da seguinte maneira:

$$FQ = \frac{H_k}{H_c} \quad (2.3)$$



**Figura 2.5 - Cálculo do fator de quadratura a partir da curva de desmagnetização, quanto mais próximo de um quadrado for à curva mais estável é o ímã [11].**

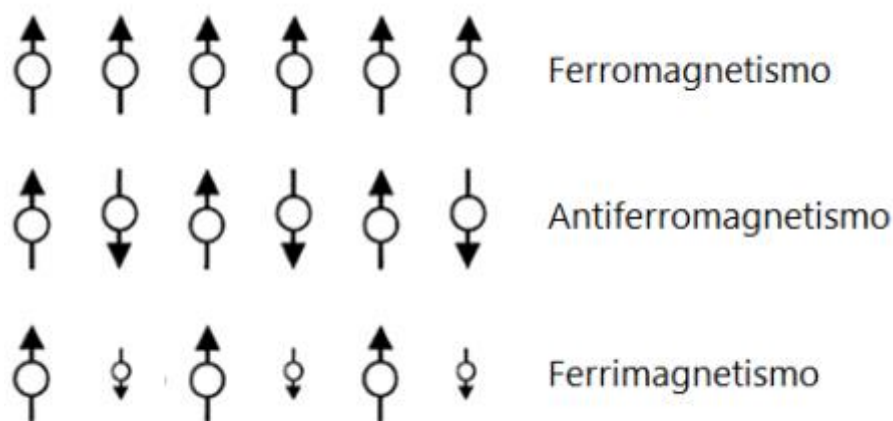
Com base a figura 2.5 vê que o valor máximo do fator de quadratura será 1 quando tivermos um curva (quadrada) de desmagnetização, portanto o ímã perfeitamente estável tem  $FQ=1$ . Este fator é um indicativo do número de momentos magnéticos das partículas que compõem a amostras que vão se alinhando conforme o campo vai variando.

## 2.6 Ferromagnetismo, antiferromagnetismo e ferrimagnetismo

Os materiais que apresentam magnetização mesmo na ausência de um campo magnético externo são chamados de ferromagnéticos. A origem da palavra remete ao fato dos primeiros ímãs serem feitos de ferro. Sua magnetização espontânea se deve ao alinhamento dos momentos magnéticos atômicos, esse alinhamento é produzido por um campo interno denominado campo molecular estudado inicialmente por Néel [14]. Tendo como base uma relação de troca, que busca deixar os momentos alinhados em seu estado de menor energia que neste caso é paralelamente.

Além do ferromagnetismo existem dois outros tipos de comportamentos magnéticos que são o ferrimagnetismo e antiferromagnetismo. O estado favorecido pela interação de troca em ambos os caso é o alinhamento antiparalelo. No caso do ferrimagnetismo sua magnetização é produzida por dois íons distintos o que implica

num sinal baixo, mas não nulo [8]. Um dos materiais que se destaca no ferrimagnetismo são as ferritas. As ferritas foram descobertas e caracterizadas por Néel [15]. Com essa descoberta foram encontrados novos materiais pertencentes a essa família e o aumento das aplicações dos mesmos. Isso se deve as suas características únicas: são relevantes por causa dos seus altos valores de resistividade e permeabilidade magnética, baixos valores de perda por histerese e correntes parasitas, altas densidades de fluxo de saturação, baixa coercividade e boa absorção de radiação eletromagnética [16]. Resultando no estudo de novas relações de interação entre esses materiais. Já no antiferromagnetismo a magnetização é praticamente nula, podemos ver a comparação dos três tipos de propriedades magnéticas na figura 2.6 [11].



**Figura 2.6 - Representação ilustrativa das orientações dos momentos de dipolo magnéticos [11].**

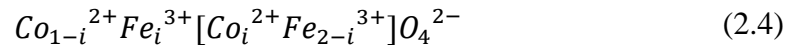
## 2.7 Ferrita de Cobalto e Ferro Cobalto

A ferrita de cobalto é um material que se enquadra na categoria dos ferrimagnetismo desta forma são ótimos isolantes elétricos, possui moderada saturação magnética em torno de  $80 \text{ emu/g}$ , é considerado magneticamente duro devido a sua alta coercividade que varia entre 1 e 9 KOe, apresenta estrutura cristalina espinélio inversa, notável estabilidade química e resistente ao desgaste mecânico [17].

A ferrita de cobalto possui um sítio A (tetragonal) e um sítio B (octogonal) [18]. Em uma situação perfeita de espinélio inversa da  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ , o sítio A seria completamente ocupado pelo íon  $\text{Fe}^{3+}$  e o sítio B por  $\text{Fe}^{3+}$  em conjunto com  $\text{Co}^{2+}$ . No



entanto a ferrita de cobalto apresenta uma estrutura de espinélio mista em que os cátions  $Fe^{3+}$  e  $Co^{2+}$  ocupam ambos os sítios em determinadas frações. A fração de cada cátion depende do método de produção e do tratamento térmico pelo qual passou a amostra [19]. Sua fórmula estrutural é dada por:



em que  $i$  representa o grau de inversão que depende da história termal do material [20], quando  $i=0$  (espinélio normal), se  $i=1$  (espinélio inverso) e quando  $0 < i < 1$  (espinélio mista).

Sabendo o momento magnético do  $Fe^{3+}$  que vale  $5\mu_B$  e do  $Co^{2+}$  de  $3\mu_B$ , pode-se encontrar uma fórmula geral para o cálculo do momento magnético para um espinélio da ferrita em função do grau de inversão.

$$\begin{aligned} \mu &= \mu_{\text{sítio } B} - \mu_{\text{sítio } A} = \{[3i + 5(2 - i)] - [5i + 3(1 - i)]\}\mu_B \quad (2.5) \\ &= (7 - 4i)\mu_B \end{aligned}$$

A distribuição de cátions produz as propriedades magnéticas da ferrita de cobalto. Em que a presença do cobalto é responsável pelo elevado campo coercivo do material [21]. Assim quando se utiliza temperatura de cozimento e tempo de cozimento para controlar as propriedades magnéticas, não é possível estabelecer uma relação direta entre a microestrutura e a resposta magnética devido à redistribuição dos cátions. Todavia essas mesmas propriedades dependem do tratamento térmico e do método de produção que podem ser utilizados para um maior entendimento e melhoria das mesmas [22]. Ainda tem sido um grande desafio produzir ferrita de cobalto estruturada uniformemente com instrumentos pouco sofisticados [23].

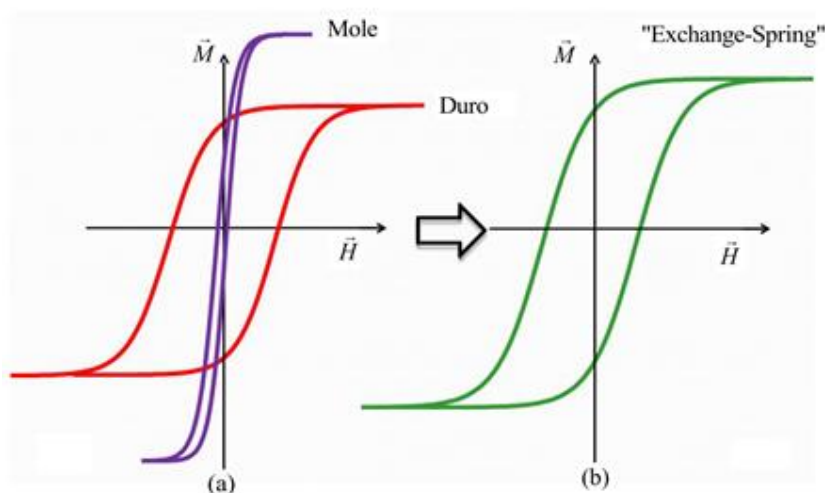
Já o ferro cobalto é um material magneticamente mole, desta forma possui alta magnetização de saturação chegando até a  $245 \text{ emu/g}$  [24], baixa coercividade e boa resistência mecânica. Suas propriedades magnéticas são muito importantes em aplicações como na produção e distribuição de energia, blindagem magnética, armazenamento de dados e comunicação por micro-ondas [24]. A seleção de materiais macios para determinadas aplicações leva em conta algumas de suas propriedades como a magnetização de saturação, coercividade, resistência e principalmente o custo de

produção. Desta forma a melhora destes sistemas magnéticos e mecânicos acarretam nas descobertas de novos materiais e um forte aumento na concorrência neste ramo. Este foi um dos motivos para se optar trabalhar com a ferro cobalto.

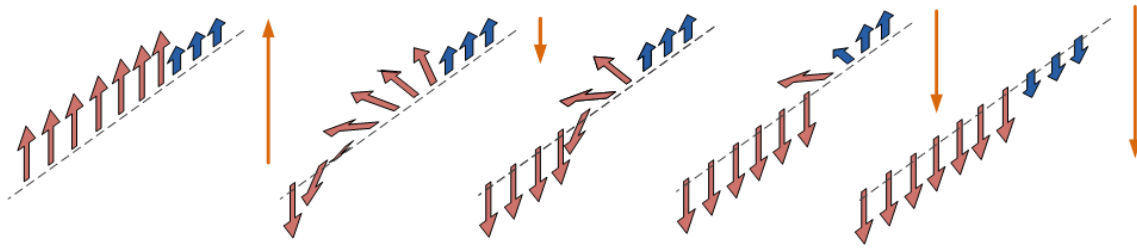
## 2.8 Exchange Spring

Proposta inicialmente por Kneller e Hawig em 1991 o efeito de *exchange spring* nada mais é do que uma troca por acoplamento entre os materiais duros e moles magneticamente visando combinar suas propriedades magnética com a intenção de aumentar o seu produto energético máximo  $(BH)_{m\acute{a}x}$  [2]. Essa interação foi confirmada experimentalmente por Coehoorn [26].

Assim pode-se ver que o efeito *exchange spring* aumenta significativamente a quantidade  $(BH)_{m\acute{a}x}$ , que é um parâmetro de avaliação da qualidade de imãs permanentes e sua energia que é o dobro da energia magnetostática máxima para uma curva de histerese retangular [27], pois tanto a coercividade quanto a magnetização de saturação foi elevada e eles possuem uma relação de diretamente proporcional com a energia magnética. Essas fases se interagem através do acoplamento de troca ilustrado na figura 2.7.

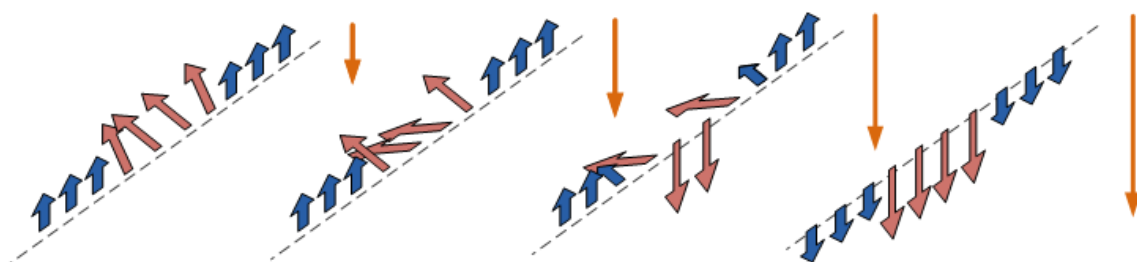


**Tabela 2.7 - (a) Curva de histerese de um material magnético mole, duro e (b) a histerese devido ao acoplamento entre as fases magnéticas [27].**



**Figura 2.8 - Momento magnético entre a zona de contato da fase magneticamente dura (azul) de maior coercividade e macia (vermelha) de maior magnetização de saturação. A seta em laranja representa o campo magnético externo [28].**

Observando a figura 2.8 pode-se entender melhor como ocorre a interação entre as fases magnéticas. Da esquerda para direita o campo magnético externo inverte o seu sentido e aumenta gradualmente a sua intensidade e com isso os momentos magnéticos vão reagindo ao seu efeito. Inicialmente todos os momentos magnéticos estão alinhados com o campo magnético e à medida que este inverte o seu sentido vemos a fase mole seta em vermelho acompanhar quase de imediato essa mudança. Já a fase dura seta em azul resiste, começando a se mexer quando o campo aumenta muito, até chegar um ponto em que todos estão alinhados novamente com o campo. Este comportamento se deve as fases moles e duras possuírem baixa e alta coercividade respectivamente, que é um indicador da facilidade ou dificuldade dos momentos magnéticos mudarem seu sentido. Uma interação deste tipo já acarreta num aumento da energia magnética, pode-se aumentar ainda mais com uma simples mudança na ordem da estrutura veja a figura 2.9.



**Figura 2.9 - Uma simples mudança na ordem da estrutura gera um aumento da coercividade em relação ao material mole, mas uma diminuição se comparado com o material duro [28].**

É importante ressaltar que uma característica fundamental do efeito de *exchange spring* é que ele só ocorre em escala nanométrica, por se tratar de uma interação de superfície entre os materiais magneticamente duro e mole.

## CAPÍTULO 3

### Técnicas de Caracterização

Esta parte do trabalho tratará das técnicas empregadas para se realizar a caracterização das amostras tanto estrutural quanto de suas propriedades magnética. Para a determinação morfológica foi utilizada a difração de raios-X e o gráfico de Williamson-Hall com essas técnicas é possível saber o tamanho médio da partícula, a presença de defeitos na rede cristalina e a distribuição espacial dos átomos. As medidas magnéticas foram realizadas com um VSM (*Vibrating Sample Magnetometer*).

#### 3.1 Difractometria de raios-X

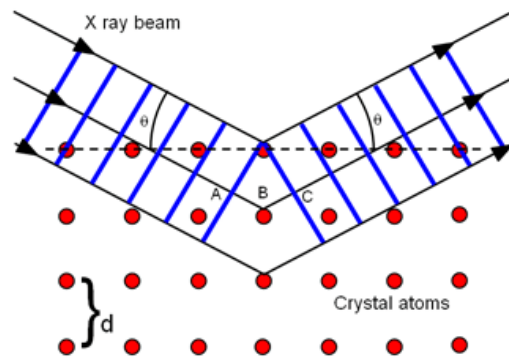
É uma das principais técnicas utilizadas para a caracterização microestrutural, sendo muito empregada no estudo e desenvolvimento de novos materiais.

O funcionamento do raios-X se deve a uma propriedade das ondas a difração. A luz ao incidir com um ângulo sobre o material que possua certa periodicidade em sua estrutura é absorvida e emitida pelos elétrons com o mesmo ângulo de incidência. Para que ocorra a difração a distância interplanar deve ser da mesma ordem de grandeza do comprimento de onda que é de alguns angstroms [29]. Essa luz refletida é utilizada para gerar o difratômetro de raios-X, com o qual é possível identificar o material, a estrutura, tamanho, defeitos, etc.

Para que ocorra a difração de raios-X é necessário que se cumpram algumas condições determinadas pela lei de Bragg representada na figura 3.1 e na equação a baixo:

$$n\lambda = 2d\sin\theta \quad (3.1)$$

em que  $n$  representa um número inteiro (ordem de difração),  $\lambda$  comprimento de onda,  $d$  distância interplanar,  $\theta$  ângulo de incidência (medido entre o feixe incidente e os planos cristalinos) [30].



**Figura 3.1 - Difração de raios-X de acordo com a lei de Bragg [30].**

A intensidade difratada depende do número de elétrons no átomo e da densidade de átomo no plano, como a densidade varia de plano para plano o mesmo ocorre com a intensidade. O tamanho médio do cristalito ( $D$ ) pode ser obtido pela equação de Scherrer:

$$\langle D \rangle = \frac{k\lambda}{B \cos \theta} \quad (3.2)$$

onde  $k$  é uma constante que depende da forma da partícula, que neste caso vale 0,89,  $\lambda$  é o comprimento de onda da radiação usado ( $\lambda = 1,54 \times 10^{-10}m$ ),  $B$  é a medida da largura a meia altura do pico e  $\theta$  é o ângulo do pico analisado.

As medidas de difração de raios-X das amostras foram realizadas no Laboratório Multiusuário de Técnicas Analíticas (LAMUTA) da Universidade Federal de Mato Grosso (UFMT). Utilizando o difratômetro Shimadzu XRD- 6000 ( $\theta$ - $2\theta$ ) com câmara de alta temperatura Anton Paar (até 1200 °C) e controlador HTK-1000, equipado com um monocromador de grafite e tubo de Cu convencional (0.154178 nm) funcionando a 1,2 kW (40 kV, 30 mA), e usando a geometria de Bragg Brentano [31].

### 3.2 Gráfico Williamson-Hall

O método de Williamson-Hall combina a equação de Scherrer com o alargamento dos picos equação 3.3, causado pela microdeformação  $\varepsilon$  ( $\Delta d/d$ ), onde  $d$  é à distância interatômica [33]. É bastante útil neste estudo, pois se pode obter simultaneamente o tamanho médio dos cristalitos e a microdeformação. Em que esta

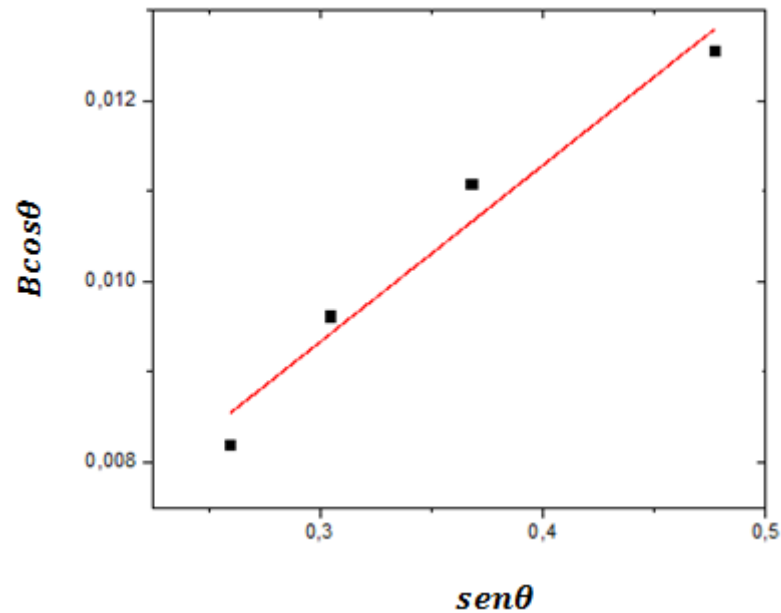
última é uma quantidade muito empregada no estudo da variação dos valores da coerividade (dureza magnética do material).

$$\frac{B \cos \theta}{\lambda} = \frac{k}{D} + \frac{4\varepsilon}{\lambda} \sin \theta \quad (3.3)$$

em que  $B$  é a largura a meia altura dos picos,  $K$  é uma constante que devido ao seu arranjo estrutural vale 0,89,  $\lambda$  comprimento das ondas de raios-X sendo de  $1,54 \times 10^{-10} m$ ,  $D$  o tamanho da partícula,  $\theta$  é o ângulo de Bragg da reflexão e  $\varepsilon$  é a microdeformação.

Para a construção do gráfico pode-se utilizar  $B \cos \theta$  em função de  $\sin \theta$ , geralmente obtêm-se o gráfico figura 3.2 em formato de reta, mas às vezes tem se uma curva, isto se deve ao fato da amostra não ser homogênea. Ou seja, as partículas não são predominantemente esféricas e sim possuem uma distribuição mais alargada.

No caso do gráfico for uma reta, sua equação será uma função do primeiro grau ( $y = a + bx$ ), em que o coeficiente linear  $a = \frac{\lambda k}{D}$  e o coeficiente angular  $b = 4\varepsilon$ . Como a inclinação da reta representa a deformação do cristalito, caso ela seja positivo representa a expansão e negativo a compressão na rede.



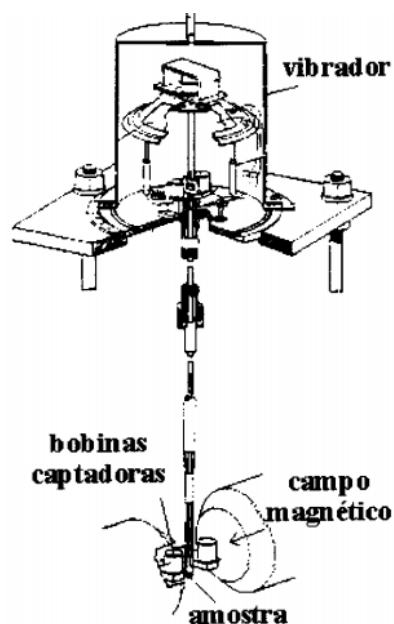
**Figura 3.2 - Gráfico de Williamson-Hall de uma amostra de  $CoFe_2O_4$  em que a inclinação da resta representa a microdeformação e a intercepção do eixo y o tamanho do cristalito (ilustração do autor).**

### 3.3 Magnometria de Amostra Vibrante (VSM)

É uma técnica para se realizar medidas magnética, muito utilizada nos laboratórios que trabalham com magnetismo. Foi desenvolvida por Simon Fonder em 1955 [33].

Este equipamento funciona da seguinte maneira a amostra é posta a vibrar em uma frequência conhecida com campo magnético e próximo dela se coloca uma bobina, quando ela é magnetizada produz um campo magnético que por sua vez gera uma corrente elétrica nesta bobina figura 3.3. Essa corrente elétrica é empregada para se conhecer o sinal magnético da amostra. O campo magnético do VSM possui intensidade em torno de 2 tesla dependendo do equipamento, valor suficiente para induzir a amostra até a sua magnetização de saturação. Este campo é produzido por potentes eletroímãs ou bobinas supercondutoras que devem ser capaz de produzir campos uniformes na magnetização e desmagnetização do material [11].

A vantagem do equipamento é sua praticidade e rapidez na realização das medidas e sua alta sensibilidade devido a um amplificador *lock-in* [34], já a sua desvantagem é o seu elevado custo principalmente com a alta do dólar, pois ele é importado.



**Figura 3.3 - Esquema de funcionamento do VSM, na qual vemos a porta amostra onde se acopla a amostra, o eletroímã que gera o campo magnético e a bobina onde se origina a corrente elétrica produzida pela variação do fluxo magnético da amostra [34].**

O VSM utilizado neste trabalho foi o do Centro Brasileiro de Pesquisas Física (CBPF) representado na figura 3.4. É um equipamento da marca *Quantum Design* modelo *VersaLab*, capaz de gerar campo magnético de até 3 tesla e variar a temperatura de 50k a 400k.



**Figura 3.4 - VSM utilizado neste trabalho do CBPF (ilustração do autor).**



## CAPÍTULO 4

### Procedimentos Experimentais

Nesta parte do trabalho será descrito o método utilizado para a obtenção da ferrita de cobalto a gelificação-combustão do tipo estequiométrico. É detalhado também o procedimento de preparação dos nanocompósitos. Foram empregados dois métodos distintos de redução química com algumas adaptações, em um a ferrita de cobalto é reduzida a partir da adição de carbono (carvão ativado) e no outro através de hidrogênio. A ideia é obter nanocompósito do tipo core/shell de  $CoFe_2O_4/CoFe_2$ .

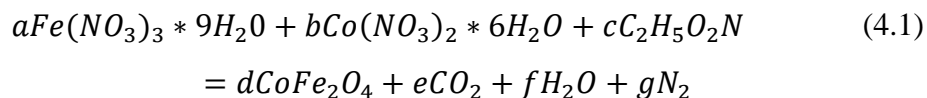
#### 4.1 Síntese da Ferrita de Cobalto

Existem diversos métodos de síntese da ferrita de cobalto como: decomposição térmica, micelas reversas, coprecipitação, micro-emulsão, técnicas precursoras, redução alcalina, reações sonoquímicas, técnica de sol-gel, modelo de acolhimento, método hidrotermal, método de combustão, liga mecânica, síntese por micro-ondas, síntese com PEG, síntese com ácido oléico ou esteárico, e síntese via Pechini [35]. A síntese da ferrita de cobalto utilizada neste trabalho foi realizada no laboratório de análise físico-químico de águas e resíduos do departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental da UFMT. O material foi produzido pelo método de síntese de gelificação-combustão do tipo estequiométrico. Os reagentes usados foram: (1) nitrato de ferro III nona hidratada, (2) glicina e (3) nitrato de cobalto II hexa-hidratado representados na tabela 4.1. A fórmula química, a marca e a massa dos reagentes usados são indicadas na tabela abaixo.

**Tabela 4.1 - Características dos reagentes.**

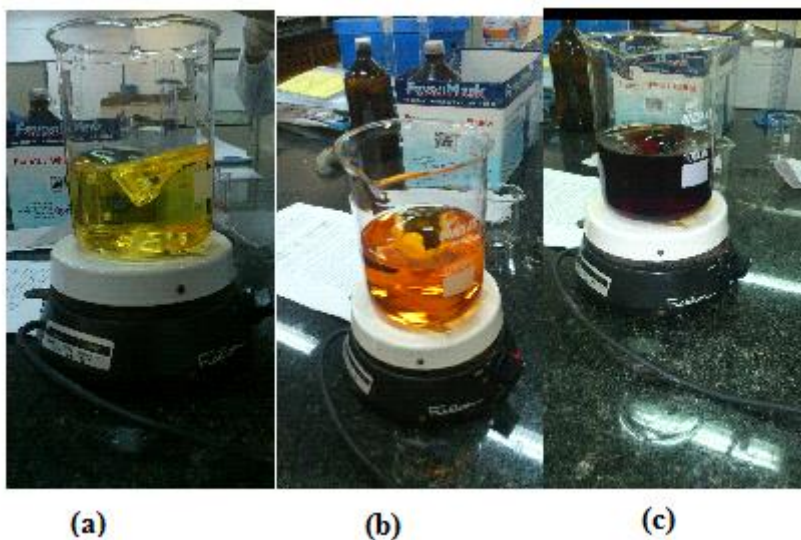
Reagentes	Marca	Valor da pesagem (g)
(1) $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$	VETEC	10,331
(2) $C_2H_5O_2N$	VETEC	4,267
(3) $Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$	VETEC	3,723

As quantidades dos reagentes utilizados foram determinadas de acordo com a reação química descrita abaixo:



Os cálculos foram realizados para produzir 0,0128 mols (valor de  $d$  na reação química) de  $CoFe_2O_4$ , o que deveria produzir três gramas desse material, mas na prática acabou produzindo 2,747g do material.

Os reagentes foram solubilizados em aproximadamente 450 ml de água destilada mistura I. Primeiro foi solubilizado (figura 4.1) o reagente de ferro (a), depois o de cobalto (b) e por último a glicina (c). A mistura ficou no agitador magnético por 45 minutos.



**Figura 4.1 - Mistura dos reagentes no agitador magnético. (a) nitrato de ferro III , (b) nitrato de cobalto II e (c) glicerina (ilustração do autor).**

Depois preparou-se uma mistura II de água destilada e hidróxido de amônio na proporção de 50% de cada substância. Com um conta gota foi-se diluindo a mistura II na mistura I, controlando o p.H em cerca de 7, formando a mistura III figura 4.2. Após isso a mistura III vai para capela numa chapa elétrica a 500 °C por 5 horas, figura 4.3.



**Figura 4.2 - Misturando com um conta gota a solução I com a solução II com o p.H controlado em 7 (ilustração do autor).**

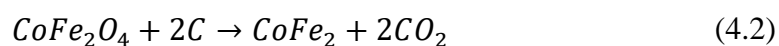


**Figura 4.3 – A mistura III se encontra dentro da capela na chapa elétrica à 500 °C por 5 horas (ilustração do autor).**

Durante a calcinação o material foi submetido à rampa de aquecimento com variação de temperatura de 30°C a 700°C a uma taxa de 23,5°C/min durante 30 minutos. Por fim se obteve a ferrita de cobalto.

## **4.2 Preparação do Nanocompósito $CoFe_2O_4/CoFe_2$ com Carbono**

Com as nanopartículas de ferrita de cobalto em mãos a próxima etapa é a produção de nanoestrutura do tipo core/shell, tendo como núcleo (*core*) a ferrita de cobalto, a casca (*shell*) o ferro cobalto, produzido a partir da redução química da ferrita de cobalto. Foram utilizadas duas técnicas para tal, uma com a redução da ferrita de cobalto pelo carbono (carvão ativado) e outra com hidrogênio. Para produzir o ferro cobalto a partir da ferrita de cobalto utilizando carvão ativado foi utilizada a seguinte reação química:



Δ

em que o símbolo  $\Delta$  indica o calor fornecida para que ocorra a reação.

A reação acima foi realizada com o intuito de se transformar a ferrita de cobalto em ferro cobalto. Foram produzidas três amostras; amostra 1.1 [5:1], amostra 1.2 [2:1] e amostra 1.3 [1:1] na proporção de carvão ativado e ferrita de cobalto respectivamente. A ideia em se realizar a reação em diferentes proporções era verificar o quanto de ferrita de cobalto se reduzia em ferro cobalto e assim avaliar qual seria a melhor proporção.

Para realizar a reação química acima a ferrita de cobalto foi colocada em contato com o carvão ativado. As substâncias foram colocadas em um recipiente com álcool (a ideia de se usar o álcool, é que ele é mais volátil e, portanto evapora com mais facilidade) e um peixinho magnético, após isso eles foram colocados no agitador magnético por um dia obtendo assim uma mistura homogênea.

A mistura foi usada para se produzir pastilhas. Essas pastilhas foram produzidas na prensa hidráulica, submetida a uma força de  $4 \cdot 10^4 N$  por 30 minutos. Feitas as pastilhas, o próximo passo é o aquecimento das mesmas para que a reação química ocorra. Para tanto as pastilhas foram colocadas no forno mufla em atmosfera ambiente num recipiente de cerâmica (que possui grande capacidade térmica, suportando temperatura até em torno de  $1000^\circ C$ ).

Essas amostras passaram por um tratamento térmico em dois tipos de fornos. Um foi realizado no forno comum a atmosfera ambiente com uma temperatura de  $800^\circ C$  por 5 horas no laboratório LAMUTA da UFMT/geologia. A outra ocorreu no forno de atmosfera com argônio a uma temperatura de  $900^\circ C$  por 5 horas no laboratório do Grupo de Eletroquímicos e Novos Materiais da UFMT/química. O objetivo ao colocar as pastilhas no forno é fornecer calor para que ocorra a reação química da equação 4.2.

### **4.3 Tratamento Mecânico**

Foi comprovado experimentalmente [6] que a coercividade pode ser aumentada controlando o tamanho das partículas e através de microdeformações na estrutura cristalina estudada. Como o controle do tamanho das partículas requer técnicas mais sofisticadas para se produzir as amostras, isso dificulta a sua execução. A moagem por

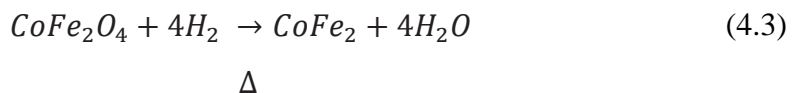
sua vez exige um moinho, porta amostra e esferas que terão a função de fissurar as partículas em pó. Esse aumento da coercividade causada pela microdeformação residual na rede dificulta a movimentação dos momentos magnéticos dos spins dentro dos domínios que por consequência “endurece” o material tornando-o magneticamente duro. Como foi visto anteriormente essa é uma ótima característica para a produção de ímãs permanentes, que desta forma conseguiram manter suas propriedades por tempo indefinido se forem manejados adequadamente. Portanto motivado pelos trabalhos de [5] e [6] que conseguiram resultados expressivos para a coercividade e o produto energético máximo da ferrita de cobalto, o presente trabalho procurou executar a moagem das amostras. A metodologia empregada para a moagem foi à mesma utilizada por [5], em que se fez uso de um moinho de bolas do tipo Spex 8000 figura 4.4, copo de aço, esferas de carbeto de tungstênio (WC) essa execução foi realizada no CBPF. Foram utilizadas duas esferas de WC na proporção de [1:9] de ferrita de cobalto para carbeto de tungstênio respectivamente. Sendo produzidas três amostras em que duas delas foram tratadas à temperatura de 300°C num tempo de 6h e 15h respectivamente serão chamadas de A.3.1 e A.3.2. E a terceira amostra A.3.3 tratada a temperatura de 400°C por 12h. . Todas essas amostras foram submetidas a um fluxo de argônio (95%) e hidrogênio (5%) no forno tubular.



**Figura 4.4 - Moinho de bolas Spex 8000 utilizado para moagem das amostras no CBPF (ilustração do autor).**

#### **4.4 Preparação do Nanocompósito $CoFe_2O_4/CoFe_2$ com Hidrogênio**

O objetivo era reproduzir o trabalho [36], procurando maximizar as propriedades magnéticas das amostras. Este trabalho utiliza o seguinte método para a redução da ferrita de cobalto:



Esta reação química foi realizada no forno a temperatura de 400°C numa atmosfera de  $N_2/H_2$  com a seguinte concentração 90% e 10% respectivamente, durante 300 minutos. De acordo com este trabalho seria realizada a redução completa da ferrita de cobalto em ferro cobalto.

O presente trabalho utilizou um forno tubular figura 4.5 numa atmosfera de argônio (95%) e hidrogênio (5%), variando a temperatura de 300°C a 400°C em alguns intervalos de tempo: 6h, 12h e 15 horas. Produzindo três amostras A.3.1,A.3.2,A.3.3 e o grupo controle de ferrita de cobalto moída com carbeto de tungstênio.



**Figura 4.5 - Forno tubular onde foram preparadas as amostras numa atmosfera de 95% de argônio e 5% de hidrogênio no CBPF (ilustração do autor).**

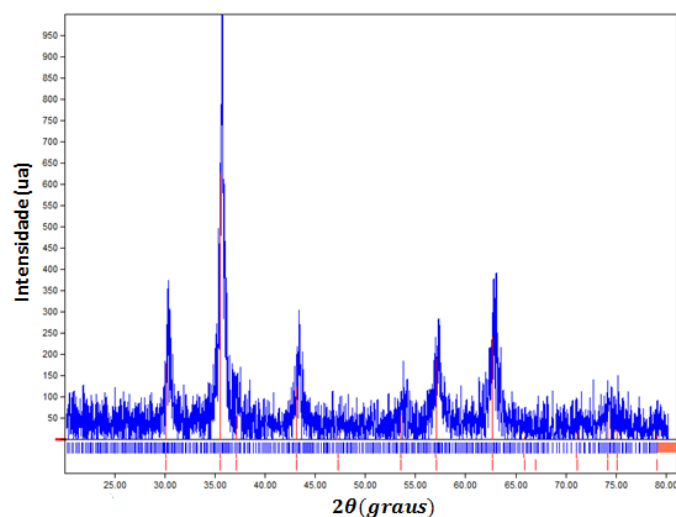
# CAPÍTULO 5

## Resultados e Discussões

Esta sessão do trabalho trata dos resultados e discussão procurando analisar e interpretar os dados. Para tanto primeiramente será abordado o difratograma da amostra precursora comparando ela com o banco de dados internacional para verificar se de fato a substância obtida é a esperada para tanto será utilizado o programa Match!2 na identificação das fases e a realização do ajuste de Rietveld. Em seguida os difratogramas dos nanocompósitos produzido são comparados com o difratograma do ferro cobalto procurando constatar se ocorreu a redução da ferrita de cobalto em ferro cobalto. O próximo passo é através do gráfico de Willimson-Hall calcular o tamanho e a microdeformação das amostras. Feitas a caracterização estrutural passa-se para a magnética em que será feita uma análise da magnetização de saturação, da coercividade magnética, da remanência, do fator de quadratura e do produto energético máximo. Procurando relacionar a parte estrutural com a magnética.

### 5.1 Medidas de Difração de Raios-X (XRD) da Ferrita de Cobalto

O padrão XRD da amostra sintetizada pelo método de gelificação-combustão se encontra na figura 5.1.

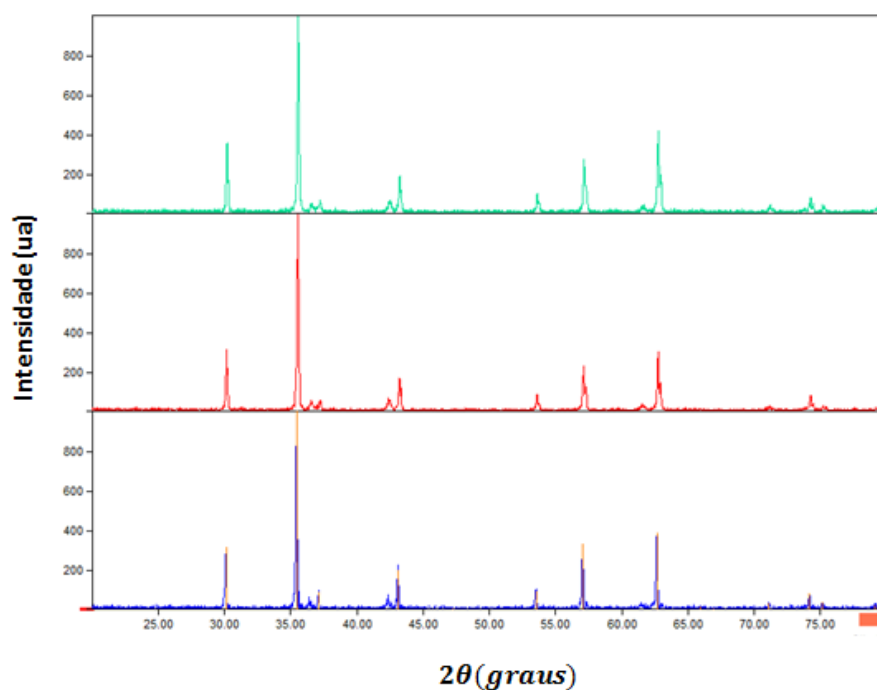


**Figura 5.1 - Padrão de raios-X da amostra produzida pelo método de gelificação-combustão (azul), da ferrita de cobalto (vermelho) pode-se ver claramente que os picos são iguais (ilustração do autor).**

Analisando a figura 5.1 pode-se verificar que a amostra produzida corresponde a ferrita de cobalto que possui estrutura espinélio inversa, pois os picos são praticamente idênticos em ambos os casos.

## 5.2 Medida de Difração de Raios-X dos Nanocompósitos com Carbono

As amostras foram preparadas com diferentes quantidades de moles de carvão ativado para um mol de ferrita de cobalto para verificar a proporção de ferrita de cobalto transformada em ferro cobalto. As misturas foram submetidas a dois processos térmicos: um no forno mufla figura 5.3 a temperatura de 800°C por 5 horas e o outro no forno de atmosfera controlada de argônio figura 5.2 a 900°C por 5 horas. Esses processos foram realizados com o objetivo de maximizar essa reação química. Os difratogramas se encontram nas figuras a baixo.



**Figura 5.2 – Difratograma de raios-X dos nanocompósitos com carbono em que A2.1 (azul), A.2.2 (vermelho) e A2.3 (verde) tratada termicamente a temperatura de 900°C por 5 horas na atmosfera controlada de argônio (ilustração do autor).**



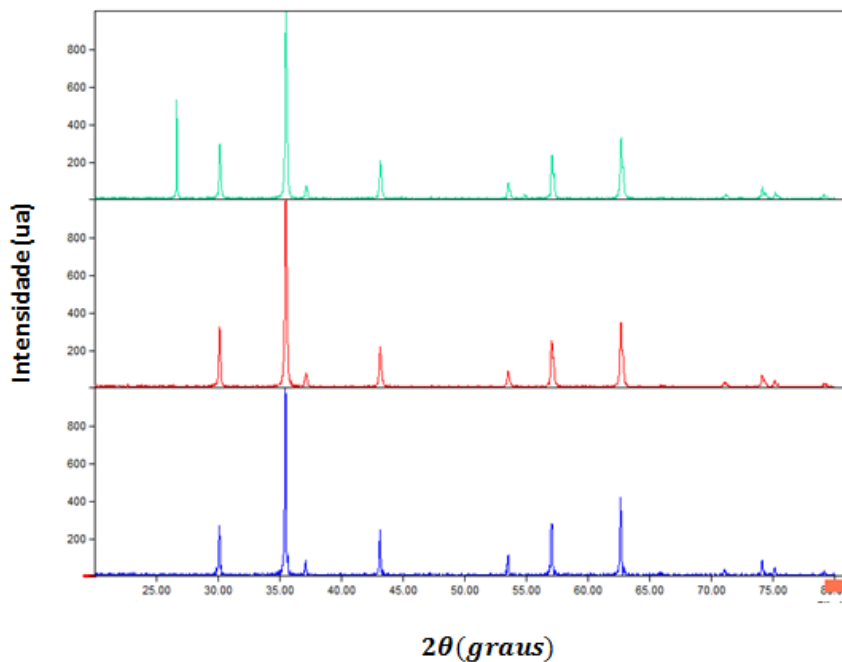


Figura 5.3 -Difratograma de raios-X dos nanocompósitos com carbono em que A.1.1 (azul), A.1.2 (vermelho) e A.1.3 (verde) tratada termicamente a temperatura de 800°C por 5 horas no forno mufla (ilustração do autor).

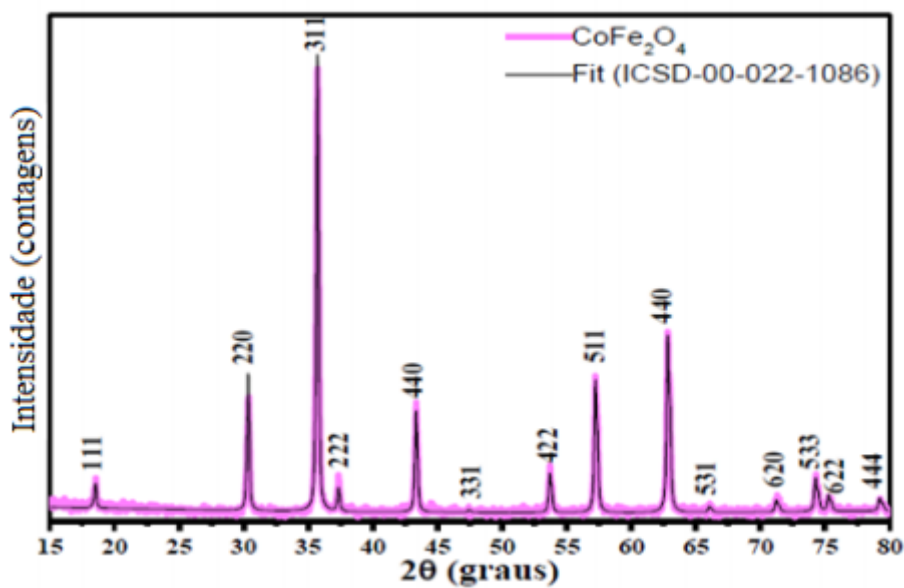


Figura 5.4 - Difratograma de raios-X da ferrita de cobalto [18], utilizada como referência para se verificar a presença da mesma nos nanocompósitos produzidos.

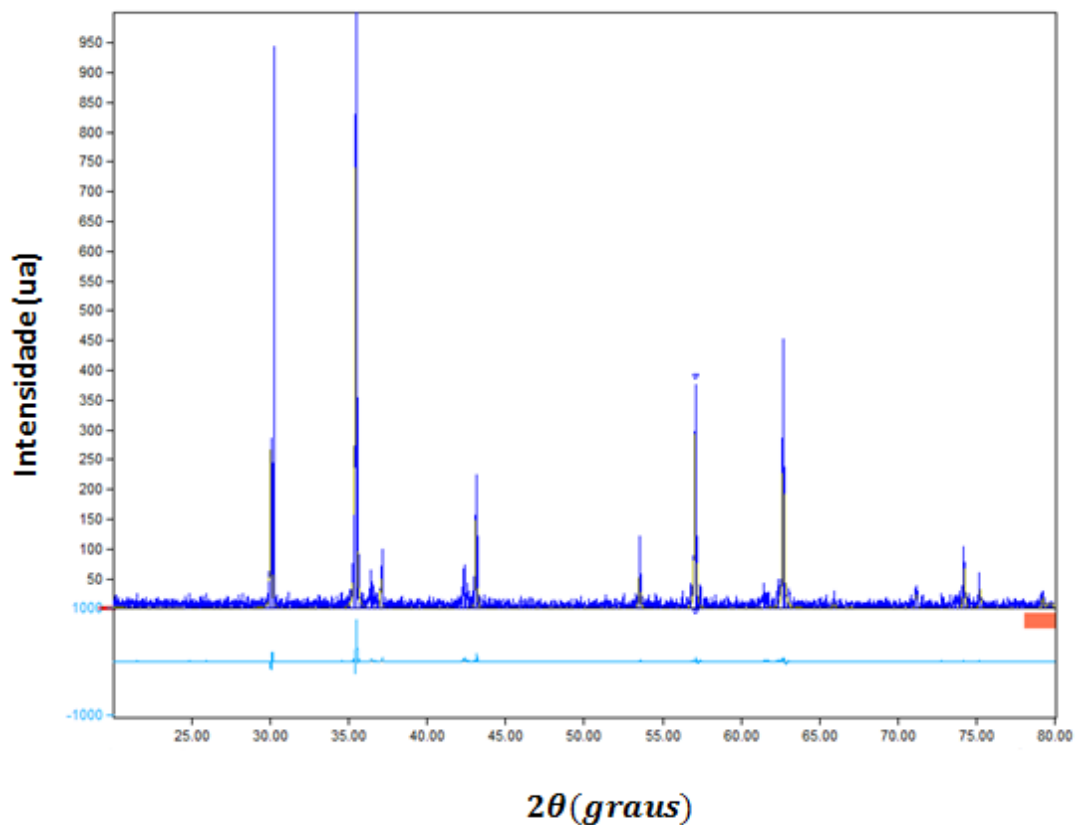


Figura 5.5 - Difratoograma de raios-X da A.1.1. A linha em azul representa os dados experimentais, enquanto a linha em amarelo corresponde ao ajuste realizado pelo método de Rietveld. A linha em azul claro representa a diferença entre os dois (ilustração do autor).

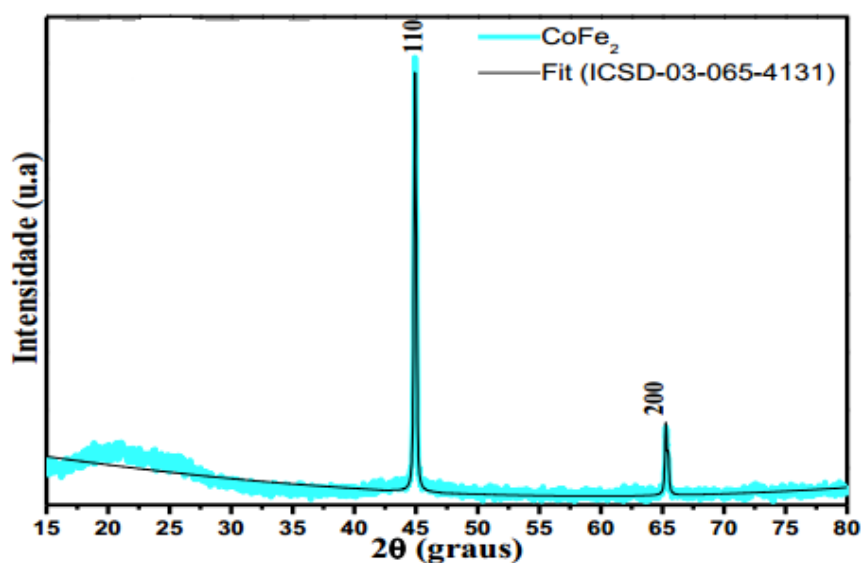


Figura 5.6 - Difratoograma de raios-X do ferro cobalto [18], utilizado como parâmetro de verificação da presença do mesmo nos nanocompósitos produzidos.

Observando as figuras 5.2 e 5.3 vemos que os difratogramas são praticamente iguais, só mudando na intensidade de alguns picos, essa mudança se deve a densidade atômica em cada plano. Os padrões mostrados correspondem à estrutura espinélio inversa que é próprio da ferrita de cobalto figura 5.4 não apresentando qualquer outra fase ou contaminação. Como os difratogramas são muito semelhantes entre si, a amostra A.1.1 foi selecionada para ser ajustada pelo método de Rietveld representado na figura 5.5. Desta maneira pode-se verificar que o difratograma produzido corresponde a melhor representação da estrutura cristalina, pois a diferença entre o experimental e o ajuste corresponde a uma reta. O método de Rietveld faz uso do método matemático de mínimos quadrados para refinar os perfis teóricos dos picos de difração até que esses perfis apresentem muito próximos dos perfis medidos [38].

Outra forma de verificar se a ferrita de cobalto se transformou em ferro cobalto é comparar com o difratograma do ferro cobalto figura 5.6. Fazendo essa comparação dos difratogramas das três amostras sintetizada no forno de atmosfera com argônio figura 5.2 e o forno mufla figura 5.3, não são observados os picos que caracterizam o  $CoFe_2$ , portanto as amostras preparadas a princípio não podem ser consideradas nanocompósitos de  $CoFe_2O_4/CoFe_2$ . Mas para uma observação mais precisa deve-se utilizar outras técnicas de caracterização, pois todas possuem suas limitações que neste caso corresponde ao fato dos raios-X não serem capazes de detectar baixa concentração de ferro cobalto menores que 35% devido à baixa intensidade dos picos e a pobre cristalização do mesmo [37].

### **5.3 Gráfico de Williamson-Hall dos Nanocompósitos preparados com Carbono**

Além da difração de raios-X utilizada para a identificação das fases, impurezas e tamanho médio das amostras, outra ferramenta utilizada é o gráfico de Williamson-Hall figura 5.7 e 5.8. Esta técnica diferentemente da equação de Scherrer, além do tamanho do cristalito analisa também o alargamento dos picos devido à microdeformação da amostra apresentando desta forma um resultado mais preciso obtidas a partir das medidas de XRD. O alargamento instrumental foi corrigido levando em conta o modelo padrão de difração o óxido de ítrio III ( $Y_2O_3$ ). Os valores do tamanho dos grãos e da microdeformação podem ser vistos na tabela 5.1.

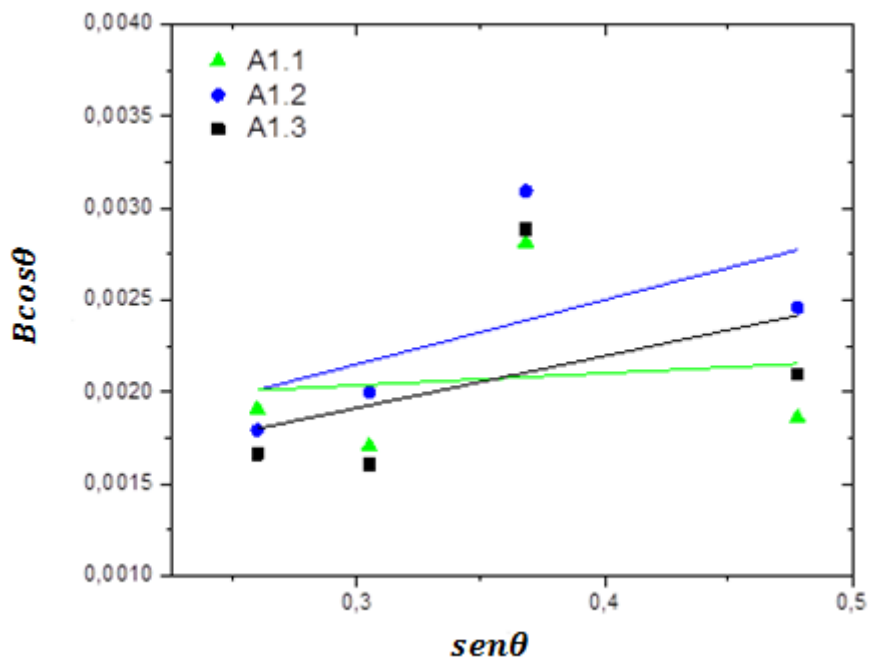


Figura 5.7 - Gráfico de Williamson-Hall ( $B\cos\theta \times \sin\theta$ ) dos nanocompósitos com carbono tratado termicamente no forno mufla (ilustração do autor).

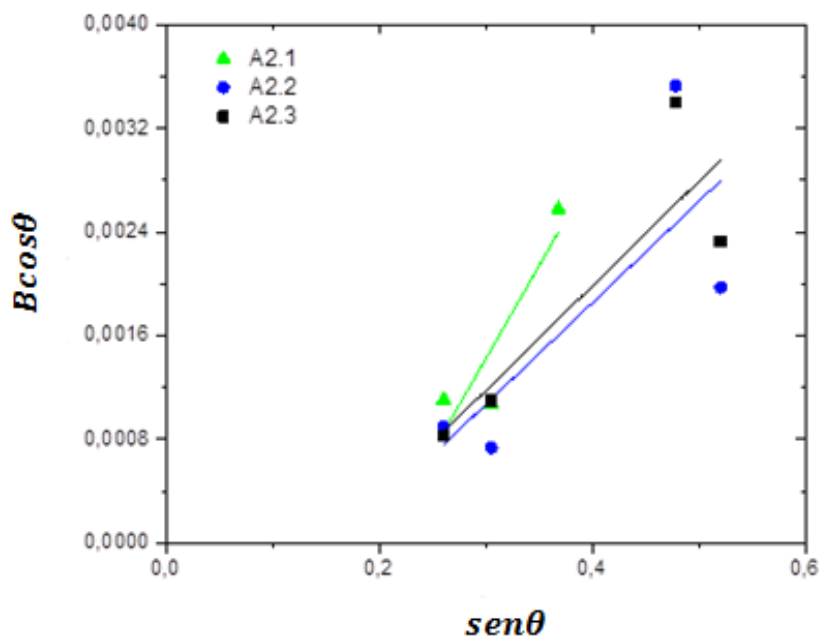


Figura 5.8 - Gráfico de Williamson-Hall ( $B\cos\theta \times \sin\theta$ ) dos nanocompósitos com carbono tratado no forno de atmosfera com argônio (ilustração do autor).

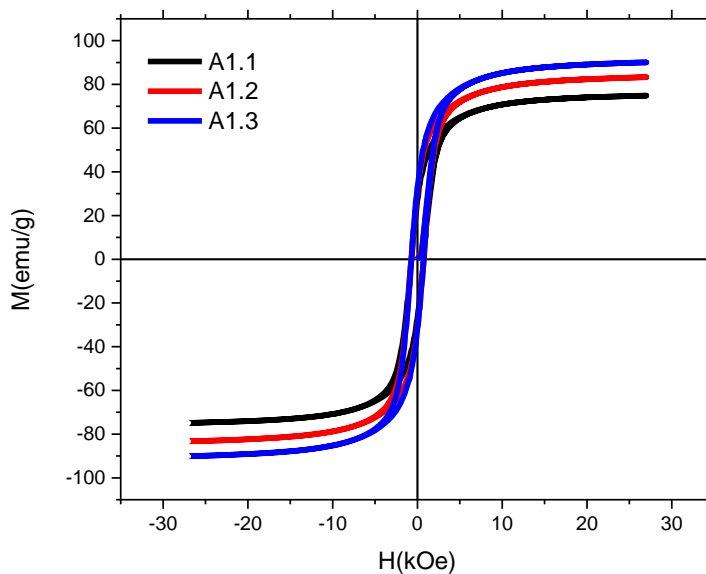
**Tabela 5.1 - Resultados dos gráficos de Williamson-Hall dos nanocompósitos com carbono tratado termicamente no forno mufla e na atmosfera de argônio.**

Amostras	Tamanho do grão (nm)	Microdeformação (%)
A.1.1	74,5	0,016
A.1.2	124	0,087
A.1.3	128	0,07
A.2.1	47,7	0,35
A.2.2	107	0,19
A.2.3	114	0,20

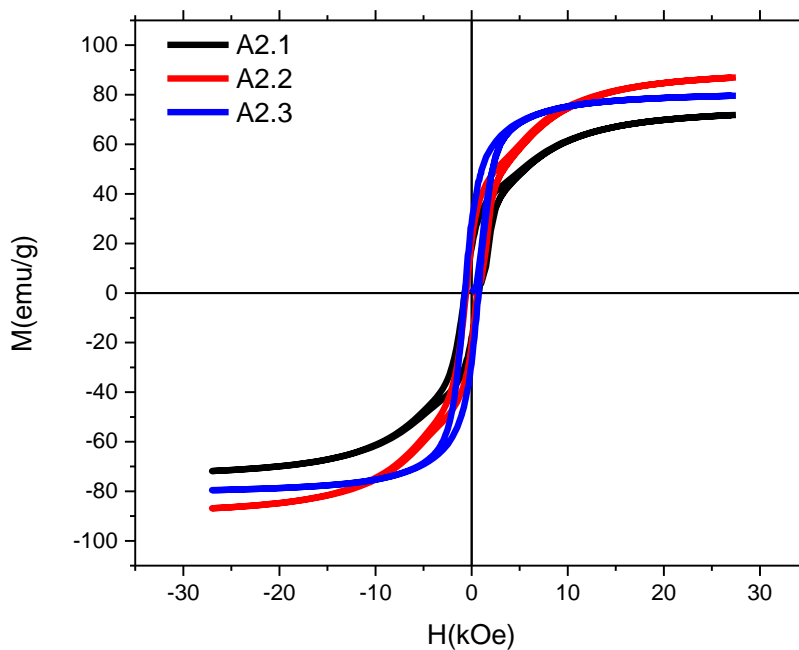
Observando os gráficos de Williamson-Hall figura 5.7, pode-se verificar que as suas retas quase não possuem inclinação, ou seja, a microdeformação das amostras tratada no forno mufla é muito pequena. Isto já era esperado, pois as amostras não passaram por nenhum processo de moagem que produz um aumento das microdeformações. Em relação às amostras tratadas na atmosfera de argônio figura 5.8 já possuem uma inclina considerável devido à dispersão dos pontos gerada pela temperatura de 900°C. Observa-se também que em ambos os casos houve um aumento no tamanho do cristalito tabela 5.2 de 47,7 nm até 128 nm, esse aumento é ocasionado pelo tratamento térmico, pois as partículas passam por um processo de aglutinação umas com as outras, conhecido como coalescência.

#### **5.4 Medidas Magnéticas dos Nanocompósitos preparados com Carbono**

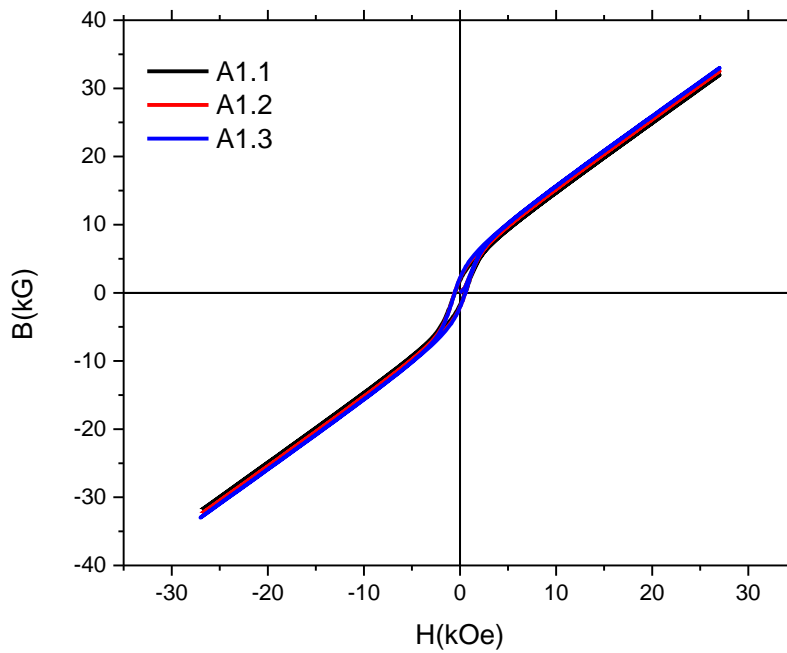
As amostras foram separadas em dois grupos, o primeiro é a mistura da ferrita de cobalto com carvão ativado [38] e o segundo é ferrita de cobalto tratada termicamente em certa concentração de hidrogênio (5%) [35]. As amostras com carvão ativado foram separadas em as que passaram por uma mufla e as do forno de atmosfera controlada com argônio. Lembrando também que as amostra diferem na quantidade de moles de carbono para um mol de ferrita de cobalto. São três amostras: A.1.1 [5:1], A.1.2 [2:1] e A.1.3 [1:1] possuem a proporção de carvão ativado e ferrita de cobalto respectivamente. As amostras da mufla são chamadas de amostras 1 por se tratar do primeiro tratamento térmico realizado e elas são dividias em : 1.1, 1.2, 1.3. O mesmo é valido para o segundo tratamento, em que suas amostras foram nomeadas de: 2.1, 2.2, 2.3. As curvas de histereses foram obtidas das amostras sintetizadas pelo método de gelificação-combustão. Foram realizadas medidas das amostras na temperatura ambiente (300k). As curvas de histerese das medidas realizadas se encontram nas figuras 5.9 e 5.10.



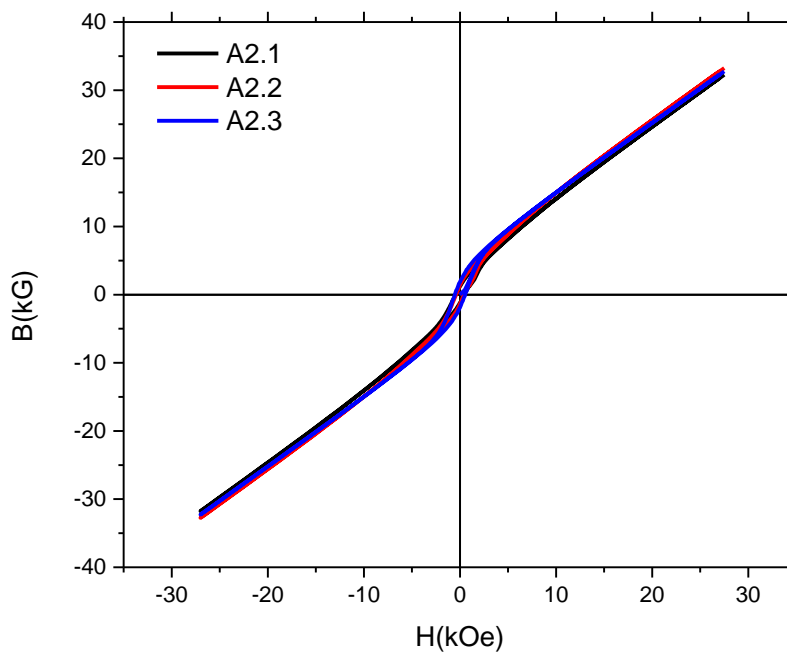
**Figura 5.9** - Curvas de histerese ( $M \times H$ ) dos nanocompósitos com carbono tratado termicamente no forno mufla. As medidas foram realizadas em temperatura ambiente (ilustração do autor).



**Figura 5.10** - Curvas de histerese ( $M \times H$ ) dos nanocompósitos com carbono tratado no forno de atmosfera controlada com argônio. As medidas foram realizadas em temperatura ambiente (ilustração do autor).



**Figura 5.11 - Curva de magnetização ( $B \times H$ ) dos nanocompósitos com carbono tratado termicamente no forno mufla, utilizada para se ter uma dimensão da energia magnética dos mesmos (ilustração do autor).**



**Figura 5.12 - Curva de magnetização ( $B \times H$ ) dos nanocompósitos com carbono tratado termicamente no forno em atmosfera controlada de argônio (ilustração do autor).**

**Tabela 5.2 - Medidas magnéticas e estruturais dos nanocompósitos com carbono tratado termicamente no forno mufla.**

Amostras	Ms(emu/g)	Mr(emu/g)	Hc (KOe)	Mr/Ms	BHmáx (MGOe)	Tamanho do cristalito (nm)	Temperatura (k)
1.1	74,8	33	0,7	0,44	0,48	74,5	300
1.2	83,3	38	0,7	0,45	0,46	124	300
1.3	90	38	0,7	0,42	0,51	128	300

**Tabela 5.3 - Medidas magnéticas estruturais dos nanocompósitos com carbono tratado termicamente na atmosfera de argônio.**

Amostras	Ms(emu/g)	Mr(emu/g)	Hc (KOe)	Mr/Ms	BHmáx (MGOe)	Tamanho do cristalito (nm)	Temperatura (k)
2.1	71,7	22	0,7	0,31	0,47	47,7	300
2.2	86,9	23	0,6	0,26	0,4	107	300
2.3	79,6	27	0,7	0,34	0,48	114	300

Uma propriedade muito importante é o produto energético máximo  $(BH)_{máx}$ , que é um parâmetro utilizado para especificar ímãs permanentes. Ele é dado pelo maior valor de BH que pode ser obtido a partir das figuras 5.11 e 5.12 na curva de desmagnetização, que é energia pelo volume sendo a unidade utilizada megagauss-oersted (MGOe), que equivale a  $7958 J/m^3$  no S.I. Para a determinação do  $(BH)_{máx}$  foi utilizado a valor teórico da densidade da  $CoFe_2O_4$  de  $d = 5,270 g/cm^3$  [39].

Analisando as curvas de histerese pode-se verificar quanto de ferrita de cobalto ( $CoFe_2O_4$ ) se transformou em ferro cobalto ( $CoFe_2$ ), ou seja, qual foi a proporção de  $CoFe_2O_4/CoFe_2$  pelos dois tratamentos térmicos um no forno mufla e o outro na atmosfera controlada de argônio. Partindo do valor da magnetização de saturação ( $M_s$ ) de cada material pode-se ter uma noção da proporção de cada um deles. Sabendo as medidas magnéticas do material precursor  $CoFe_2O_4$ ,  $M_s = 69,5 emu/g$ ,  $H_c = 1,9 kOe$ ,  $(BH)_{máx} = 0,54 MGOe$  utilizada na produção dos nanocompósitos  $CoFe_2O_4/CoFe_2$  e a magnetização de saturação do  $CoFe_2$  é  $230 emu/g$  [40] pode-se verificar de quanto foi a redução da ferrita de cobalto em ferro cobalto em cada uma das amostras.

Com base nos valores de magnetização de saturação tabela 5.2 verifica-se que a amostra três foi a que a apresentou maior transformação sendo de 13% de  $CoFe_2$ .



Assim houve uma baixa concentração de ferro cobalto. Um dos motivos para isso foi o carbono do carvão ativado ter reagido com o oxigênio da atmosfera bem mais abundante que o oxigênio da ferrita de cobalto. Na realidade as amostras foram feitas no formato de pastilha tendo em vista exatamente isso, pois neste formato o carbono e o oxigênio da ferrita estariam bem mais próximo o que deveria ter facilitado a reação entre eles, mas não foi isso que ocorreu. Pode-se entender também o motivo para os diferentes valores da magnetização de saturação, como sua unidade é  $emu/g$ , verifica-se claramente que as amostras que possuem maior concentração de carvão ativado são as que apresentaram menor sinal de magnetização. Isso se explica pelo fato do carvão não possuir sinal magnético. Comparando as tabelas 5.2 e 5.3, nota-se uma queda da relação  $M_r/M_s$ , isso ocorre, pois as amostras 2 foram tratadas a uma temperatura superior as das amostras 1.

Agora analisando a tabela 5.3 observa-se que em média 6% da ferrita de cobalto foram reduzidas em ferro cobalto. Os possíveis motivos são a não confiabilidade do forno de atmosfera controlada que provavelmente não estava completamente selado. O outro possível motivo é que o formato pastilha ao invés de ajudar a reação fez exatamente o contrário. Como para fabricar a pastilha o material teve que ser submetido a uma enorme pressão, fazendo com que seus componentes ficassem tão próximos e seguros, o que provavelmente dificultou a realização da reação esperada.

Com relação à coercividade nota-se que houve uma queda significativa do seu valor de  $1,9 kOe$  para  $0,7 kOe$ , isto equivale em uma diminuição de 37%. Os motivos são a alta temperatura e longo período de tratamento térmico fazendo com que haja uma diminuição nas microdeformações, que facilitam a movimentação dos domínios magnéticos e conseqüentemente reduzem a coercividade [41].

Portanto como a coercividade reduziu de maneira apreciável isso influenciou diretamente o produto energético máximo  $(BH)_{máx}$  figura 5.11 e 5.12, em que ocorreu uma queda de até 26%.

Quanto menor a temperatura maior a coercividade figura 5.13 e a remanência magnética do material figura 5.14. Isto se deve a anisotropia magnética do material, pois quanto menor a temperatura maior a anisotropia. Obedecendo a seguinte relação:

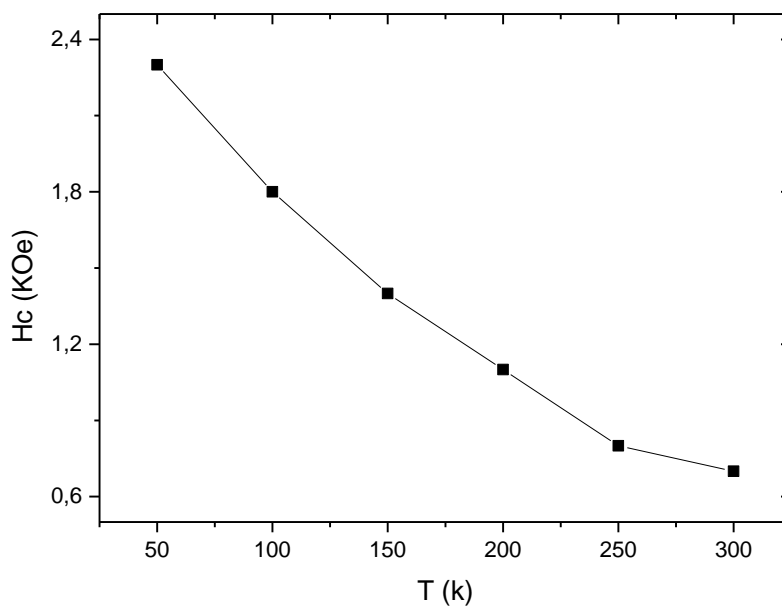
$$k(T) = 19,6 \times 10^{-6} x e^{(-1,9 \times 10^{-5} x T^2)} \text{ erg/cm}^3$$

(5.1)

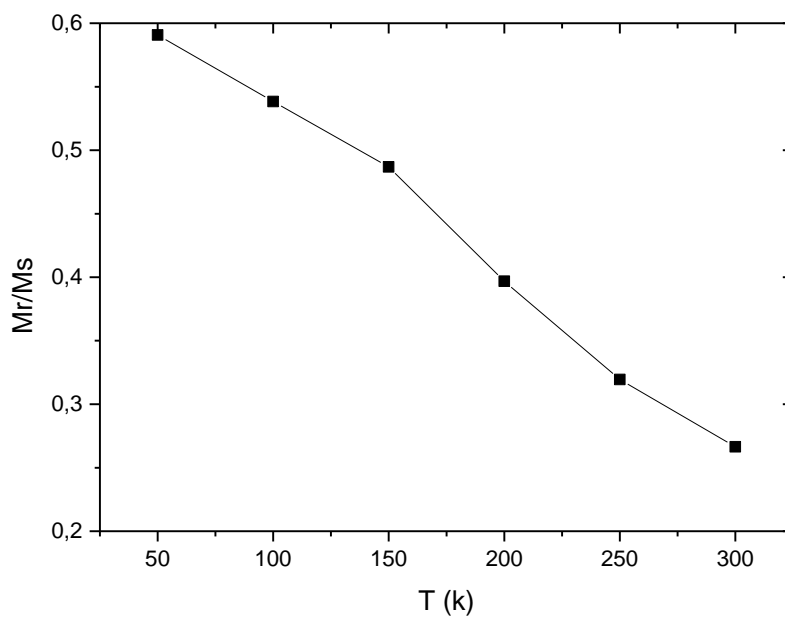
De forma semelhante ao que ocorre com a coercividade a magnetização de saturação o obedece a seguinte relação com a temperatura:

$$M_S(T) = 93,9x(1 - 1,576x10^{-6}xT^2) \text{ emu/g} \quad (5.2)$$

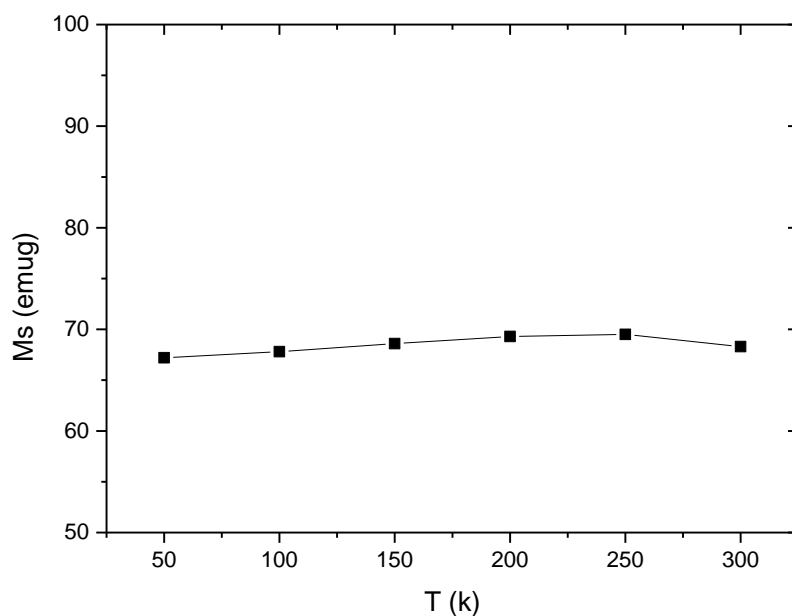
Assim quanto menor a temperatura maior será a magnetização de saturação do material figura 5.15.



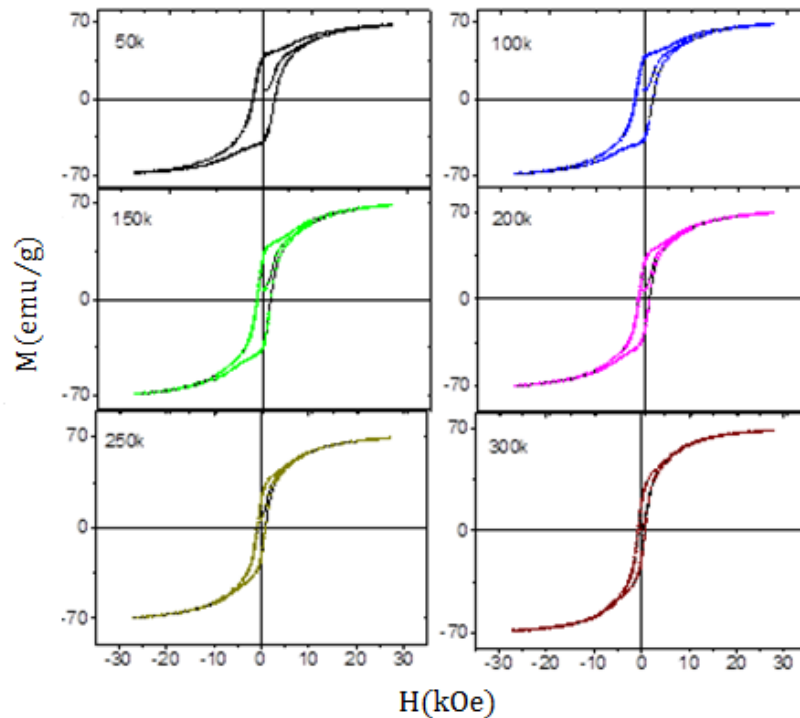
**Figura 5.13 - ( $H_c \times T$ )** pode-se ver que quanto maior a temperatura menor a coercividade como já era esperado de acordo com a teoria (ilustração do autor).



**Figura 5.14 - ( $M_r/M_s \times T$ ) essas grandezas possuem uma relação de inversamente proporcional, pois quanto maior a temperatura menor a magnetização remanente (ilustração do autor).**



**Figura 5.15 - ( $M_s \times T$ ) o gráfico representa de forma adequada à teoria de que quanto maior a temperatura menor a magnetização de saturação até chegar ao ponto em que o sinal magnético seja nulo, neste ponto a temperatura é denominada temperatura de Curie (ilustração do autor).**



**Figura 5.16 - Curvas de histereses ( $M \times H$ ) medida em várias temperaturas do nanocompósito com carbono tratado termicamente no forno com atmosfera de argônio em que se observa a não ocorrência da interação *exchange spring* (ilustração do autor).**

A figura 5.16 mostra curvas de histerese com loops ( $-3 < H < +3$ ) da amostra A.1.1 para diferentes valores de temperaturas como 50, 100, 150, 200, 250 e 300K.

Visualmente as curvas de histerese da figura 5.16 abaixo de 250k aparecem salto quando o campo magnético externo é zero tanto para a magnetização de saturação positiva quanto negativa. Este fenômeno é observado em nanotubos de  $CoFe_2O_4$  [41], isso ocorre devido à baixa temperatura de reorganização do spin em torno da superfície da partícula. No caso do nanocompósitos  $CoFe_2O_4/CoFe_2$ , este salto se deve a ampla distribuição do campo de reversão da espécie dura e mole [42]. Desta forma, estes saltos significam que não ocorre a *exchange coupling* entre as espécies moles e duras, porque quando ocorre esse acoplamento magnético *exchange-coupling* a magnetização é bem comportada (sem a presença de mudanças bruscas na histerese) em toda gama de temperatura e para qualquer campo externo aplicado. Acima de 200k a campo de anisotropia de  $CoFe_2O_4$  diminui fortemente com o aumento da temperatura e, conseqüentemente, os campos médios de reversão duro e mole passam a ter fases mais semelhantes, resultando na curva de histerese esperada para um composto em uma única fase [43].

Desta maneira o método se mostrou pouco eficiente, pois a magnetização de saturação aumentou muito pouco em contrapartida a coercividade e  $(BH)_{máx}$  reduziram de maneira acentuada.

## 5.5 Medida de Difração de Raios-X dos Nanocompósitos preparados com Hidrogênio

Os difratogramas de raios-X das amostras reduzidas com hidrogênio se encontram na figura 5.17.

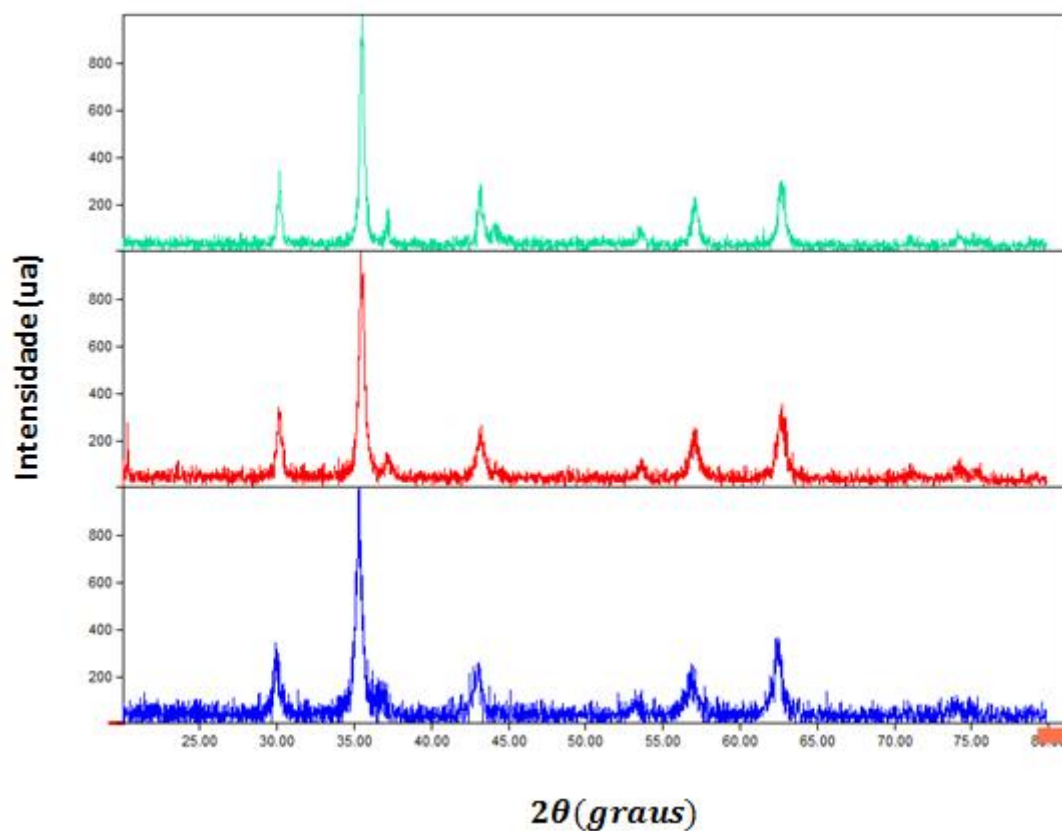
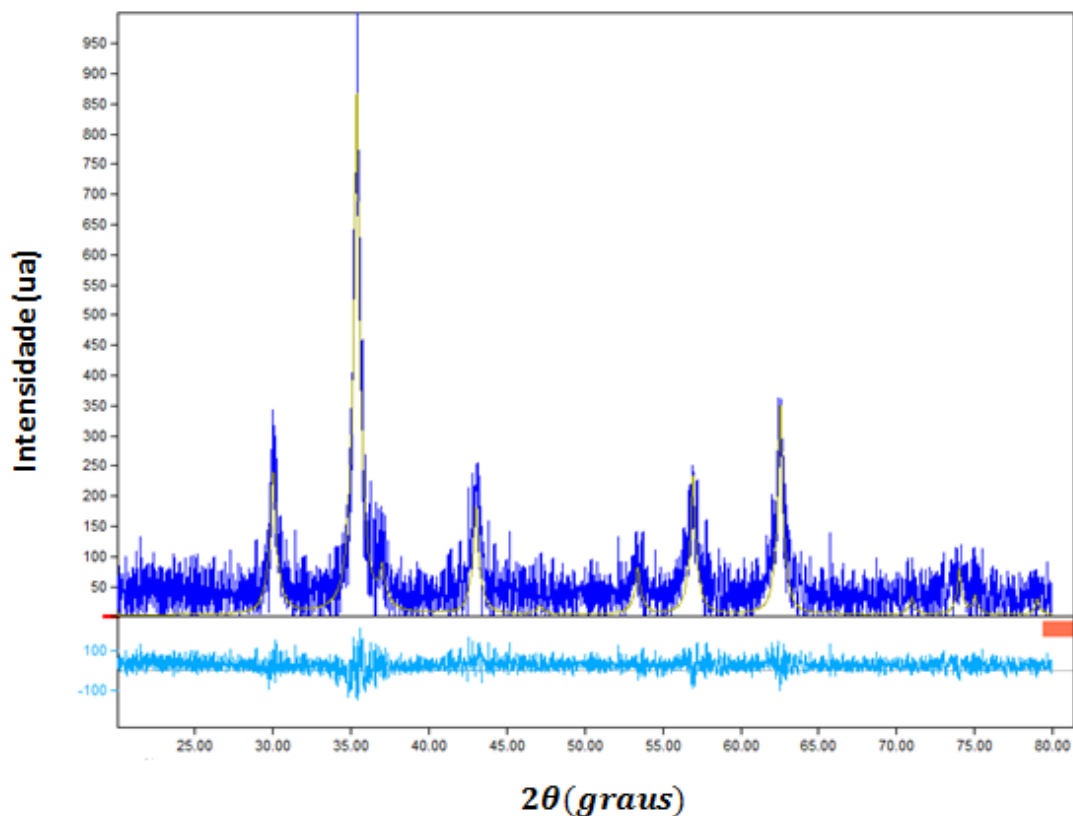


Figura 5.17 - Difratograma dos nanocompósitos no qual o material redutor é o hidrogênio em que A.3.1 (azul), A.3.2 (vermelho), A.3.3 (verde) observa-se que eles são semelhantes entre si e iguais ao da ferrita de cobalto 5.3 (ilustração do autor).

De acordo com a figura 5.17 os difratogramas das três amostras são praticamente idênticos, quando comparando com o difratograma da ferrita de cobalto figura 5.3, verifica-se que eles são bem semelhantes, só ocorrendo uma diferença na intensidade dos picos. Isso poder ser observado na figura 5.18 em que se realiza o ajuste pelo método de Rietveld.

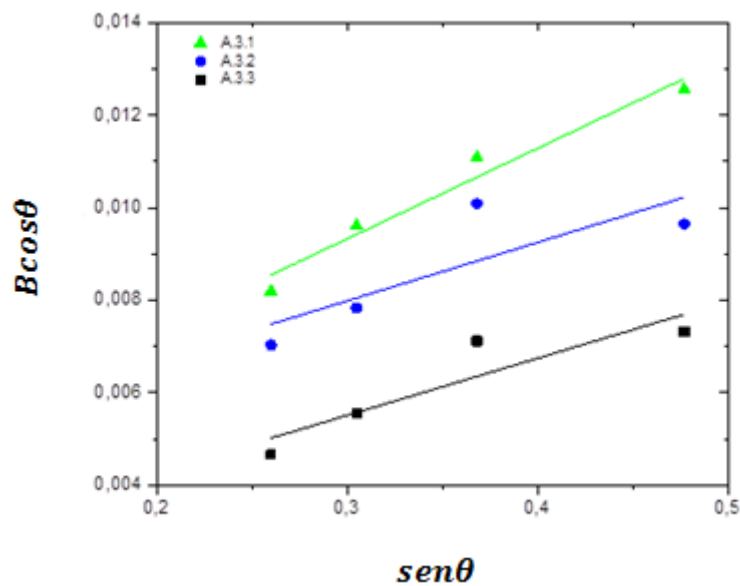


**Figura 5.18 - Difratograma de raios-X do nanocompósito produzido com hidrogênio. A linha em azul escuro representa os dados experimentais, enquanto a linha em amarelo é o ajuste realizado pelo método de Rietveld. A linha em azul claro representa a diferença entre os dois verifica-se a semelhança entre ambos (ilustração do autor).**

Ao se comparar os difratogramas das amostras com o do ferro cobalto 5.6, nota-se que eles são distintos. Portanto se faz necessário utilizar outras técnicas de caracterização para se ter um resultado mais preciso.

## **5.6 Gráfico de Williamson-Hall dos Nanocompósitos preparados com Hidrogênio**

Utilizando os gráficos de Williamson-Hall calcula-se a microdeformação e o tamanho do grão das amostras reduzidas com hidrogênio. As retas da figura 5.19 possuem uma inclinação acentuada em relação às das amostras reduzidas com carbono. Isso ocorre, pois a ferrita de cobalto foi moída antes de ser tratada termicamente, gerando um aumento significativo de microdeformações e consequentemente a inclinação das retas. Os valores do tamanho dos grãos e da microdeformação podem ser vistos na tabela 5.4.



**Figura 5.19 - Gráficos de Williamson-Hall ( $B\cos\theta \times \text{sen}\theta$ ) dos nanocompósitos reduzidos com hidrogênio (ilustração do autor).**

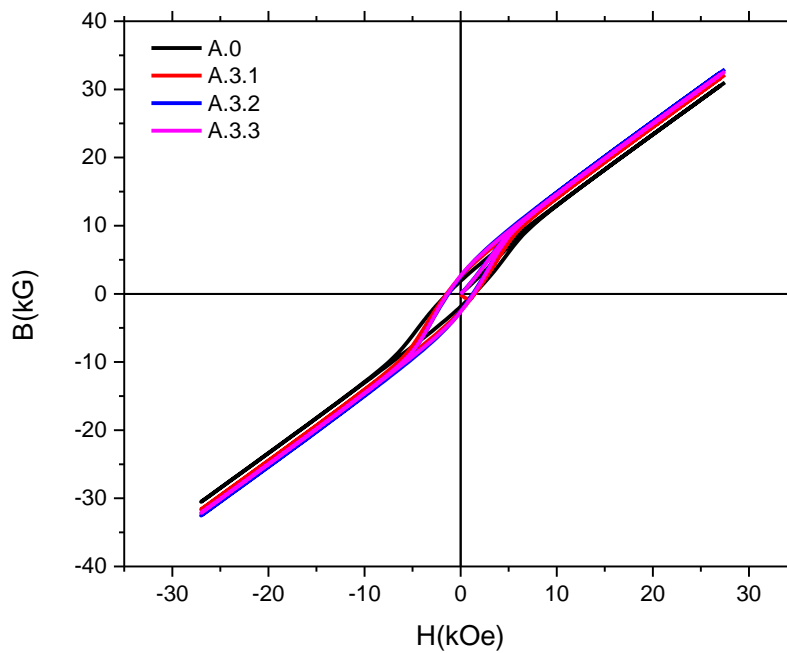
**Tabela 5.4 - Tamanho do grão e microdeformação dos nanocompósitos reduzido com hidrogênio.**

Amostras	Tamanho do cristalito (nm)	Microdeformação (%)
A.3.1	40,3	0,48
A.3.2	32,6	0,31
A.3.3	75,3	0,3

É interessante notar que não houve uma grande diferença em relação ao tamanho dos cristalitos de 40,3 nm a 75,3 nm, isso se explica pelo fato das amostras terem sido tratadas a uma temperatura considerada baixa 300°C e 400°C.

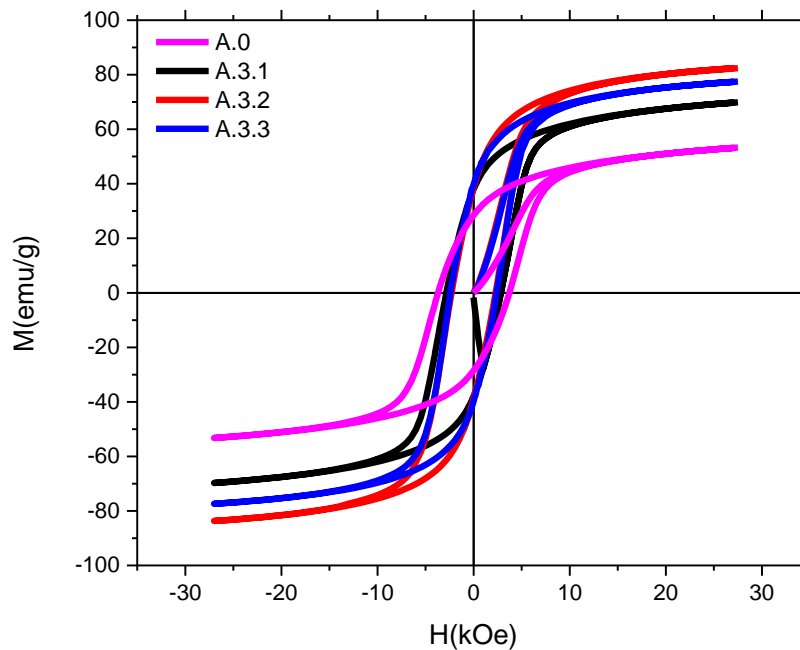
## 5.7 Medidas Magnéticas dos Nanocompósitos preparados com Hidrogênio

O resultado das medidas magnéticas das amostras A.3.1, A.3.2 e A.3.3 tratadas com hidrogênio se encontram a baixo em que A.0 é o grupo controle (ferrita de cobalto moída com WC sem tratamento térmico):



**Figura 5.20 - Curva de magnetização ( $B \times H$ ) dos nanocompósitos reduzido com hidrogênio medida a temperatura ambiente. Observa-se uma aumento da energia magnética quando comparada com os nanocompósitos com carbono (ilustração do autor)**





**Figura 5.21 -** Curvas de histerese ( $M \times H$ ) dos nanocompósitos reduzidos com hidrogênio medida a temperatura ambiente. Observa-se um aumento da coercividade quando comparado com os nanocompósitos com carbono (ilustração do autor).

**Tabela 5.5 -** Medidas magnéticas da ferrita de cobalto moídas com carbeto de tungstênio grupo controle A.0 a temperatura ambiente.

Amostra	Ms (emu/g)	Mr (emu/g)	Temperatura (k)	Hc (KOe)	Mr/Ms
A.0	53,3	28,4	300	3,7	0,53

**Tabela 5.6 -** Medidas magnéticas do nanocompósito A.3.1 em diferentes temperaturas.

Amostra	Ms (emu/g)	Mr (emu/g)	Temperatura (k)	Hc (KOe)	Mr/Ms
A.3.1	74,2	50	50	9	0,67
A.3.1	69,8	37,9	300	2,8	0,54

**Tabela 5.7 - Medidas magnéticas do nanocompósito A.3.2 em diferentes temperaturas.**

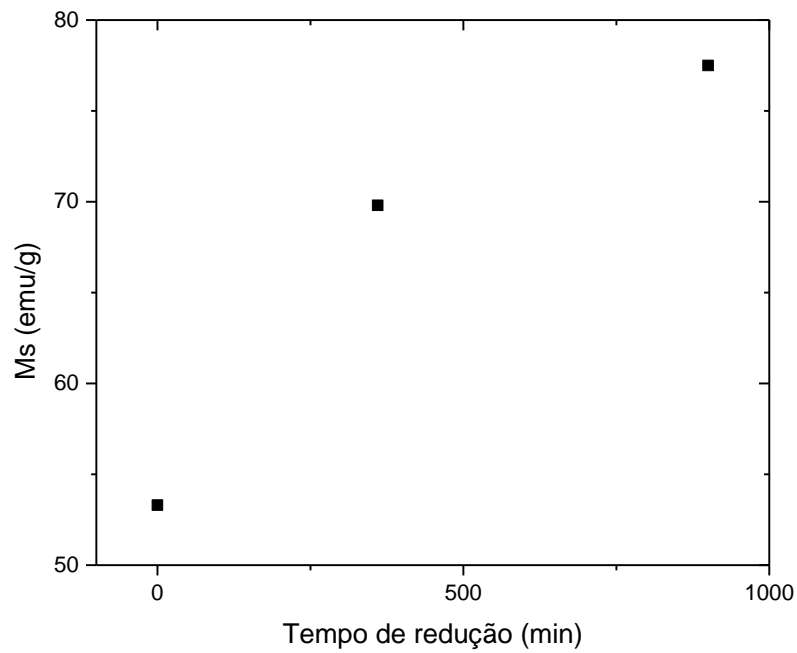
Amostra	Ms (emu/g)	Mr (emu/g)	Temperatura (k)	Hc (KOe)	Mr/Ms
A.3.2	80	52,5	50	7,5	0,65
A.3.2	80,8	49	100	6	0,60
A.3.2	81,8	47,5	150	5	0,58
A.3.2	80,6	44,9	200	3,9	0,55
A.3.2	79,3	42,5	250	3,1	0,53
A.3.2	77,5	39,6	300	2,4	0,51

**Tabela 5.8 - Medidas magnéticas do nanocompósito A.3.3 em diferentes temperaturas.**

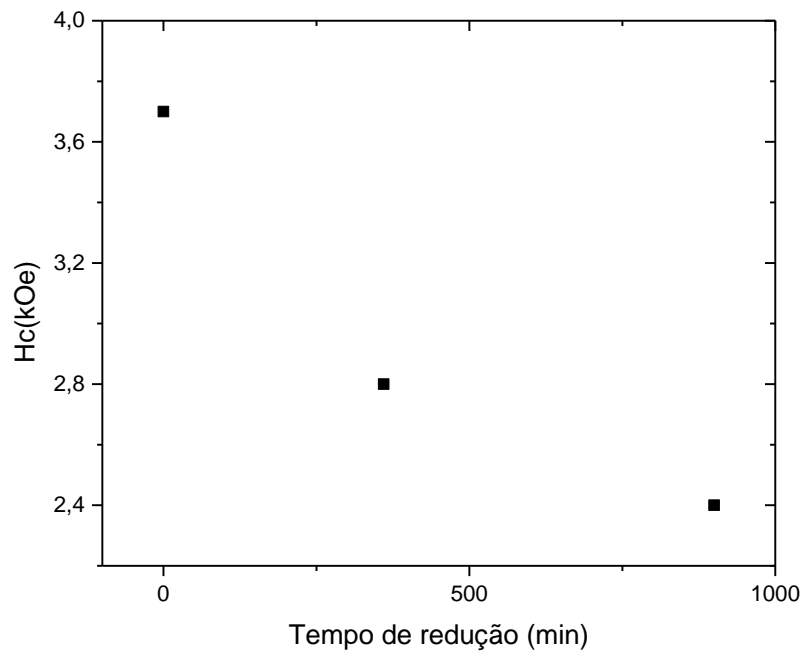
Amostra	Ms (emu/g)	Mr (emu/g)	Hc (KOe)	Temperatura (k)	Mr/Ms
A.3.3	82,4	49,5	7	50	0,60
A.3.3	83,3	46,6	5,5	100	0,55
A.3.3	83,8	44,8	4,5	150	0,53
A.3.3	85,5	43,9	3,7	200	0,51
A.3.3	84,2	40,9	2,8	250	0,48
A.3.3	82,3	38,5	2,3	300	0,46

**Tabela 5.9 - Produto energético máximo  $(BH)_{máx}$  do grupo controle e dos nanocompósitos reduzidos com hidrogênio medidas à temperatura ambiente.**

Amostra	$(BH)_{máx}(MGOe)$
A.0	0,66
A.3.1	0,95
A.3.2	0,92
A.3.3	0,83



**Figura 5.22 - ( $M_s \times \text{Tempo de redução}$ ) essas grandezas possuem uma relação de diretamente proporcional, pois quanto mais tempo as amostras são tratadas termicamente mais a ferrita de cobalto é reduzida em ferro cobalto medidas realizadas a temperatura ambiente (ilustração do autor).**



**Figura 5.23 -( $H_c \times \text{Tempo de redução}$ ) essas grandezas possuem uma relação de inversamente proporcional, pois quanto mais tempo as amostras são tratadas termicamente mais a ferrita de cobalto é reduzida em ferro cobalto material magneticamente mole medidas realizadas a temperatura ambiente (ilustração do autor).**

A tabela 5.5 mostra às medidas magnéticas da ferrita de cobalto moídas com carbeto de tungstênio a temperatura ambiente que servirá como parâmetro de comparação para as amostras tratadas termicamente. Analisando as tabelas acima se pode verificar que quanto mais tempo a amostra fica submetida ao tratamento térmico mais sua magnetização de saturação ( $M_s$ ) aumenta e a sua coercividade ( $H_c$ ) diminui como em  $M_s = 69,8 \text{ emu/g}$  e  $H_c = 2,8 \text{ KOe}$  na tabela 5.6 e  $M_s = 77,5 \text{ emu/g}$  e  $H_c = 2,4 \text{ KOe}$  na tabela 5.7 ambas as medidas na temperatura de 300k. Isto ocorre, pois quanto mais tempo no tratamento térmico mais ocorre à transformação da ferrita de cobalto em ferro cobalto que é um material mole, ou seja, alta magnetização de saturação e baixa coercividade figura 5.21. No caso das amostras A.3.1, A.3.2 e A.3.3, houve as seguintes transformações de ferrita de cobalto em ferro cobalto 9%, 14% e 17% respectivamente. Esses dados também podem ser vistos nas figuras 5.22 que mostra a magnetização de saturação em função do tempo de redução e a figura 5.23 que explicita a coercividade em função do tempo de redução. Tendo em vista o tempo de duração dos tratamentos térmico e a transformação obtida o método se torna pouco viável devido o alto gastos em gás e energia desta forma o método se mostrou pouco eficiente mesmo que seus resultados sejam melhores que o método anterior. Na tabela 5.8 verifica-se que ao se elevar a temperatura de 300°C para 400°C houve um aumento da magnetização de saturação  $M_s = 82,3 \text{ emu/g}$  em relação às outras amostras a temperatura de 300°C. Assim constata-se que a temperatura acelera a redução da ferrita de cobalto em ferro cobalto, só não foi aumentado ainda mais a temperatura devido à limitação técnica e periculosidade, pois o hidrogênio é altamente inflamável. Na tabela 5.9 verifica-se um aumento significativo no produto energético máximo  $(BH)_{\text{máx}}$  das amostras figura 5.20. Havendo um aumento em 44% de A.3.1 quando comparado com o grupo controle A.0. Em relação às outras A.3.2 e A.3.3 o aumento foi de 39% e 26% respectivamente. Pode-se estabelecer uma relação de diretamente proporcional entre a microdeformação e a coercividade do material, observando a tabela 5.10. A microdeformação cria fissura na estrutura do cristalito que dificulta a reorganização dos domínios magnéticos, ocasionando um aumento da coercividade magnética.

**Tabela 5.10 - Resultados obtidos da análise de Williamson-Hall em conjunto com a coercividade e magnetização de saturação dos nanocompósitos reduzidos com hidrogênio.**

Amostras	Tamanho do grão (nm)	Microdeformação (%)	Hc (KOe)	Ms (emu/g)
A.3.1	40,3	0,48	2,8	69,8
A.3.2	32,6	0,31	2,4	77,5
A.3.3	75,3	0,3	2,3	82,3

Outra grandeza que pode ser analisada é o fator de quadratura que é um indicador da estabilidade de um ímã permanente face à desmagnetização. Quanto mais próximo da unidade estiver o fator de quadratura, maior a estabilidade de um ímã quando submetido a um campo desmagnetizante [7]. Desta forma o fator de quadratura das amostras se encontra na tabela 5.11.

**Tabela 5.11 - Valor do fator de quadratura do grupo controle e dos nanocompósitos reduzidos com hidrogênio medidas à temperatura ambiente.**

Amostra	Hk	Hc	FQ
A.0	600	3700	0,16
A.3.1	500	2800	0,18
A.3.2	450	2400	0,19
A.3.3	300	2300	0,13

Com base nos valores de quadratura das amostras tabela 5.11 pode-se observar que as amostras submetidas ao tratamento térmico a 300°C apresentaram aumento neste fator sendo A.3.1 e A.3.2 de 0,18 e 0,19 respectivamente. Já na amostra A.3.3, o fator foi de 0,13, ou seja, houve uma queda em relação à A.0 cujo fator é de 0,16. Desta forma verifica-se que o aumento da temperatura diminuía o fator de quadratura e consequentemente a estabilidade magnética da amostra.

# CAPÍTULO 6

## Conclusões

Este trabalho buscou a produção de nanocompósitos de  $CoFe_2O_4/CoFe_2$  com interação de troca do tipo *exchange spring* que maximizasse o seu produto energético máximo  $(BH)_{máx}$ . Partindo de seu precursor ferrita de cobalto já com um aumento da sua coercividade [5].

O objetivo da produção dos nanocompósito foi alcançado parcialmente, pois não houve uma redução muito significativa da ferrita de cobalto em ferro cobalto, foi obtido nanocompósito com até 17% de ferro cobalto. O motivo para isto no primeiro método foi o carbono ter sido oxidado pela atmosfera ambiente no primeiro tratamento térmico e no segundo ao suposto vácuo e o formato de pastilha que dificultou a ocorrência da reação química. No segundo método não foram verificados os resultados apresentados pelo trabalho [34] que motivou a realização do mesmo. O método se mostrou pouco eficiente em que o gasto com gás e os longos tempos de tratamento térmico pelos resultados obtidos não o tornam viável. Mesmo alcançando apenas a transformação de 17% de ferro cobalto ainda foi possível aumentar o  $(BH)_{máx}$  em 40% quando comparado com o  $(BH)_{máx}$  da ferrita de cobalto moída de 0,66MGOe (já superior em 20% em relação à ferrita não moída 0,54MGOe) passou para 0,95MGOe.

Ao longo do desenvolvimento deste trabalho, puderam ser identificadas algumas possibilidades de melhoria e de continuação a partir de futuras pesquisas, as quais incluem a ideia de se produzir nanocompósito de  $CoFe_2O_4/CoFe_2$  é viável para tanto pode ao invés de se utilizar apenas 5% de hidrogênio, a redução poderia ser realizada em uma atmosfera de 100% hidrogênio com já foi realizado em [3]. As vantagens desse método é um tratamento térmico a baixa temperatura 300°C e por curto intervalo de tempo, fazendo com que as melhoras obtidas com a ferrita de cobalto moída (aumento significativo da coercividade) não sejam perdidas. Feito isto se pode passar a produção dos multi *core* (núcleo) e *shell* (casca), procurando estudar as suas propriedades magnéticas e estruturais e verificar qual a configuração que apresenta melhores resultado de  $(BH)_{máx}$ .

## Referências Bibliográficas

- [1] “*Nanomagnetismo e Aplicações*”, disponível em: <http://portal.if.usp.br/ifttec/pt-br/node/344>. [Acesso em 10/11/2016].
- [2] E. F. Kneller, R. Hawing, “*The exchange-spring magnet: new material for permagnet magnets*”, IEEE Transactions on Magnetics, vol. 27, p. 3588-3600 (1991).
- [3] F. d. A. O. Cabral, F. L. d. A. Machado, J. H. de Araujo, J. . M. Soares, A. R. Rodrigues e A. Araujo, “*Preparation and Magnetic Study of the CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/CoFe Nanocomposite Powders*” IEEE Transaction on Magnetics, vol. 44, p. 4235-4238 (2008).
- [4] A. d. S. Ponce, “*Recozimento Térmico de Nanopartículas de Ferrita de Cobalto,*” Trabalho de Conclusão de Curso Licenciatura Plena em Física, UFMT, 2010.
- [5] A. S. Ponce, E. F. Chagas, R. J. Prado, C. H. M. Fernandes, A. J. Terezo e E. Baggio-Saitovitch, “*High coercivity induced by mechanical milling in cobalt ferrite powders*” Journal of Magnetism and Magnetic Materials, vol.344, p. 182-187 (2013).
- [6] B. H. Liu, J. Ding, Z. L. Dong, C. B. Boothroyd, J. H. Yin e J. B. Yi, “*Microstructural evolution and its influence on the magnetic properties of CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> during mechanical milling*”, Physics Review B, vol. 74, p. 184427 (2006).
- [7] G. A. P. Ribeiro, “*As propriedades magnéticas da matéria: um primeiro contato*”, Revista Brasileira de Ensino de Física, vol. 22, p. 299 (2000).
- [8] N. A. Spaldin, “*Magnetic Materials: Fundamentals and Applications*”, New York: Cambridge University Press (2010).
- [9] A. P. Guimarães, “*Magnetism and Magnetic Resonance in Solids*”, New York: John Wiley & Sons (1998).
- [10] M. A. Novak, “*Introdução ao Magnetismo*”, em Trabalho apresentado na II Escola Brasileira de Magnetismo, IF-UFRJ (1999).
- [11] R. N. Faria e L. F. Lima, “*Introdução ao Magnetismo dos Materiais*”, Editora Livraria da Física (2005).
- [12] B. Cullity e C. Graham, “*Introduction to magnetic materials*”, New Jersey: John Wiley & Sons (2008).

- [13] J. P. Liu, E. Fullerton, O. Gutfleisch e D. J. Sellmyer, “*Nanoscale Magnetic Materials and Applications*”, Springer (2009).
- [14] L. NÉEL, “*Magnetism and the local molecular field*”, n. Nobel Lecture (1970).
- [15] L. Néel, “*Magnetic properties of ferrites: ferrimagnetism and antiferromagnetism*”, Annals of Physics, vol. 3, pp. 137-98 (1948).
- [16] V. J. Silva, A. P. A. Diniz, P. T. A. Santos, A. Vieira, A. C. F. M. Costa, D. R. Cornejo e L. Gama, “*Avaliação das características morfológicas e magnéticas de pós de ferritas Ni-Zn dopadas com cromo*”, Revista Eletrônica de Materiais e Processos, vol. 1 (2006).
- [17] G. Leite, E. Chagas, E. R. Pereira, R. J. Prado, A. J. Terezo, M. Alzamora e E. BaggioSaitovich, “*Exchange coupling behavior in bimagnetic CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/CoFe<sub>2</sub> nanocomposite*”, Journal of Magnetism and Magnetic Materials, vol. 18, pp. 2711 - 2716 (2012).
- [18] J.E.M. Silva, “*Síntese, análise das propriedades magnéticas da ferrita de NiMg e características de absorção de radiação*”, Dissertação (Mestrado em Química), UFRN (2008).
- [19] K. V. P. M. Shafi, A. Gedanken, R. Prozorov e J. Balogh, “*Sonochemical preparation and size-dependent properties of nanostructured CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> particles*”, Chemistry of Materials, vol. 10, p. 3445-3450 (1998).
- [20] K. P. Chae, W. K. Kim, J. G. Lee e Y. B. Lee, “*Magnetic Properties of Ti-Doped Ultrafine CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> Powder Grown by the Sol Gel Method*”, Hyperfine Interactions, vol. 1, p. 65-72 (2001).
- [21] W. P. Wolf, “*Effect of crystalline electric fields on ferromagnetic anisotropy*”, Physics Review, vol. 108, p. 1152- 1157 (1957).
- [22] R. S. Turtelli, M. Atif, N. Mehmooda, F. Kubel, K. Biernacka, W. Linert, R. Grössinger, C. Kapusta e M. Sikora, “*Interplay between the cation distribution and production methods in cobalt ferrite*”, Materials Chemistry and Physics, vol. 132, p. 832- 838 (2012).



- [23] V. K. Mittal, P. Chandramohan, S. Bera, M. P. Srinivasan, S. Velmurugan e S. V. Narasimhan, “*Cation distribution in  $NixMg_{1-x}Fe_2O_4$  studies by XPS and Mossbauer spectroscopy,*” Solid State Communications, vol. 137, p. 6-10 (2006).
- [24] Sundar, R.S; Deevi, S.C, “*Soft magnetic FeCo alloys: alloy development, processing, and properties*”, International Materials Reviews, vol. 50, p.36-36 (2015).
- [25] E. F. Kneller e R. Hawig, “*The exchange-spring magnet: a new material principle for permanent magnets,*” IEEE Transaction on Magnetics, vol. 27, p. 3588 (1991).
- [26] R. Coehoorn, D. B. de Mooij e C. de Waard, “*Meltspun permanent magnet materials containing  $Fe_3B$  as the main phase,*” Journal of Magnetism and Magnetic Materials, vol. 80, p. 101-104 (1989).
- [27] “*Exchange spring magnet*”, disponível em: [en.wikipedia.org/wiki/Exchange\\_spring\\_magnet](http://en.wikipedia.org/wiki/Exchange_spring_magnet). [Acesso em 10/11/2016].
- [28] E. E. Fullerton, J. S. Jiang e S. D. Bader, “*Hard/soft magnetic heterostructures: model exchange-spring magnets,*” Journal of Magnetism and Magnetic Materials, vol. 200, p. 392-404 (1999).
- [29] R. E. Dinnebier e K. Friese, “*Modern XRD Methods in Mineralogy*”, Max-PlanckInstitute for Solid State Research, Stuttgart. FRG: Eolss Publishers (2003).
- [30] B. D. Cullity, “*Elements of X-ray diffraction*”, Addison-Wesley Publishing Co. Inc. (1978)..
- [31] Ponce, A.S. “*Desenvolvimento de nanocompósito  $CoFe_2O_4/CoFe_2a$  a partir de precursor de alta energia*”, Dissertação (Mestrado em Física) – UFMT (2013).
- [32] G. K. Williamson e W. H. Hall, “*X-ray line broadening from filed aluminium and wolfram,*” Acta Metallurgica, vol. 1 (1953).
- [33] S. Foner, “*Versatile and Sensitive Vibrating Sample Magnetometer,*” Review of Scientific Instruments, vol. 30, p. 548 (1959).
- [34] L. C. Sampaio, F. Garcia, G. R. C. Cernicchiaro e A. Y. Takeuchi, “*Técnicas de Magnetometria,*” Revista Brasileira de Ensino de Física, vol. 22, n. 3, p. 406 (2000).

- [35] X.-M. Liu, S.-Y. Fu e L.-P. Zhu, “*High-yield synthesis and characterization of monodisperse sub-microsized  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  octahedra,*” *Journal of Solid State Chemistry*, vol. 180, p. 461-466 (2007).
- [36] Z. Yue, et al, “*Magnetic properties of structured core/shell  $\text{CoFe}_2/\text{CoFe}_2\text{O}_4$  composite nano-powders synthesized via oxidation reaction*”, *Ceramics International*, p.8:8 (2015).
- [37] C. Suryanarayana, “*Mechanical alloying and milling,*” *Progress in Materials Science*, vol. 46, p. 1-184 (2001).
- [38] J. M. Sasaki, “*O método de Rietveld*”, disponível em: <http://www.raiosx.ufc.br/site/?p=797>. [Acesso em: 08/11/2016].
- [39] J. Dantas, A.S.A. Silva, A.C.F.M. Costa, N.L. Freitas, “*Síntese, caracterização dos espinélios  $\text{NiCoFe}_2\text{O}_4$  e  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  e avaliação do desempenho na transesterificação e esterificação do óleo de algodão*”, *Revista Eletrônica de Materiais e Processos*, v.7.3 (2012).
- [40] Mohan M., Chandra V., Manoharan S. S., “*A new nano  $\text{CoFe}_2$  alloy precursor for cobalto ferrite production via sonoreduction process*”, *Current Science*, vol. 94, p. 25-28 (2008).
- [41] D. Jiles, “*Introduction to magnetism and magnetic materials*”, Chapman and Hall, London & New York, 2<sup>a</sup> ed. (1998).
- [42] A. Quesada, F. Rubio-Marcos, J.F. Marco, F.J. Mompean, M. García-Hernández, J.F. Fernández, “*On the origin of remanence enhancement in exchange-uncoupled  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  based composites*”, *Applied Physics Letters* 105 202405. p.5 (2014).
- [43] X. Sun, Y.Q. Ma, Y.F. Xu, B.G. Geng, Z.X. Dai, G.H. Zheng, “*Improve magnetic performance at low and high temperatures in no Exchange-coupling  $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{CoFe}_2$  nanocomposites*”, *Journal of Alloys and Compounds*, p.6:6 (2015).