

## PREPARAÇÃO RÁPIDA DE NANOCOMPÓSITOS DE FERRITA DE COBALTO/FERRO COBALTO POR REDUÇÃO COM HIDROGÊNIO

RAPID PREPARATION OF COBALT FERRITE/COBALT IRON NANOCOMPOSITES BY HYDROGEN REDUCTION

PREPARACIÓN RÁPIDA DE NANOCOMPUESTOS DE FERRITA DE COBALTO/HIERRO COBALTO POR REDUCCIÓN CON HIDRÓGENO

Edson Silva Ferreira<sup>1</sup>  
Edson Ferreira Chagas<sup>2</sup>

**RESUMO:** Este artigo explora a preparação de nanocompósitos de ferrita de cobalto ( $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ ) e ferro-cobalto ( $\text{CoFe}$ ) através de um método rápido e eficiente de redução por hidrogênio. Pós nanocompósitos foram preparados a partir de ferrita de cobalto sintetizada por gel-combustão e submetida a um processo de moagem prévia para aprimoramento das propriedades magnéticas. A redução foi realizada em um forno tubular sob atmosfera de hidrogênio (99,99% de pureza) a  $350^\circ\text{C}$ , com tempos de tratamento térmico variando de 10 a 30 minutos. Estudos anteriores indicam que nanocompósitos de ferrita de cobalto/ferro-cobalto apresentam alta magnetização e coercividade, além de um acoplamento de troca efetivo entre as fases magnéticas. Nossos resultados demonstraram que a transformação da ferrita de cobalto em ferro-cobalto é viável e altamente eficiente, com aproximadamente 40(2)% de redução em apenas 10 minutos e cerca de 90(6)% em 20 minutos, confirmado a rapidez do processo. A formação de uma estrutura tipo *core-shell* com uma camada metálica de cobalto e ferro sobre as partículas de ferrita é proposta como o mecanismo principal para a melhoria das propriedades magnéticas. Este trabalho ressalta a viabilidade de um método de produção rápido e eficaz para nanocompósitos com potencial para diversas aplicações.

276

**Palavras-chave:** Ferrita de cobalto. Nanocompósitos. Redução por hidrogênio.

**ABSTRACT:** This article explores the preparation of cobalt ferrite ( $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ ) and cobalt-iron ( $\text{CoFe}$ ) nanocomposites through a rapid and efficient hydrogen reduction method. Nanocomposite powders were prepared from cobalt ferrite synthesized by gel-combustion and subjected to a prior milling process to enhance magnetic properties. The reduction was carried out in a tubular furnace under a hydrogen atmosphere (99.99% purity) at  $350^\circ\text{C}$ , with thermal treatment times ranging from 10 to 30 minutes. Previous studies indicate that cobalt ferrite/cobalt-iron nanocomposites exhibit high magnetization and coercivity, as well as effective exchange coupling between the magnetic phases. Our results demonstrated that the transformation of cobalt ferrite into cobalt-iron is feasible and highly efficient, with approximately 40(2)% reduction in just 10 minutes and about 90(6)% in 20 minutes, confirming the rapidity of the process. The formation of a core-shell structure with a metallic cobalt and iron layer over the ferrite particles is proposed as the main mechanism for improved magnetic properties. This work highlights the feasibility of a quick and effective production method for nanocomposites with potential for various applications.

**Keywords:** Cobalt ferrite. Nanocomposites. Hydrogen reduction.

<sup>1</sup>Professor. Instituto Federal de Mato Grosso – IFMT.

<sup>2</sup>Professor, Universidade Federal de Mato Grosso- UFMT.

**RESUMEN:** Este artículo explora la preparación de nanocomuestos de ferrita de cobalto ( $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ ) y hierro-cobalto (CoFe) mediante un método rápido y eficiente de reducción por hidrógeno. Los polvos nanocomuestos se prepararon a partir de ferrita de cobalto sintetizada por gel-combustión y sometida a un proceso previo de molienda para mejorar las propiedades magnéticas. La reducción se llevó a cabo en un horno tubular bajo una atmósfera de hidrógeno (99,99% de pureza) a  $350^\circ\text{C}$ , con tiempos de tratamiento térmico que oscilaron entre 10 y 30 minutos. Estudios previos indican que los nanocomuestos de ferrita de cobalto/hierro-cobalto exhiben alta magnetización y coercitividad, además de un acoplamiento de intercambio efectivo entre las fases magnéticas. Nuestros resultados demostraron que la transformación de la ferrita de cobalto en hierro-cobalto es factible y altamente eficiente, con aproximadamente un 40(2)% de reducción en solo 10 minutos y alrededor de un 90(6)% en 20 minutos, confirmando la rapidez del proceso. Se propone la formación de una estructura tipo *core-shell* con una capa metálica de cobalto y hierro sobre las partículas de ferrita como el mecanismo principal para la mejora de las propiedades magnéticas. Este trabajo destaca la viabilidad de un método de producción rápido y eficaz para nanocomuestos con potencial para diversas aplicaciones.

**Palabras clave:** Ferrita de cobalto. Nanocomuestos. Reducción por hidrógeno.

## I. INTRODUÇÃO

A busca por materiais magnéticos avançados com propriedades otimizadas é uma área de intensa pesquisa, impulsionada pela demanda crescente em tecnologias de armazenamento de dados, sensores e aplicações biomédicas. Nanocompositos magnéticos, que combinam fases com diferentes características magnéticas, emergem como candidatos promissores para superar as limitações de materiais de fase única, especialmente aqueles que exibem acoplamento de troca entre fases magnéticas "duras" e "moles".

277

A ferrita de cobalto ( $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ ) é uma ferrita de espinela conhecida por suas propriedades magnéticas "semiduras", incluindo alta coercividade e anisotropia magnetocristalina (Bhatti et al., 2017). A combinação de  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  com fases metálicas de alta magnetização de saturação, como ligas de ferro-cobalto (CoFe), pode levar à formação de nanocompositos com propriedades magnéticas superiores, como magnetização de saturação e produto máximo de energia ( $[\text{BH}]_{\max}$ ) aprimorados.

A redução por hidrogênio é uma técnica amplamente utilizada para a preparação de nanocompositos magnéticos. De Assis et al. (2008) demonstraram a preparação de nanocompositos de  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  por redução em hidrogênio, resultando em pós com alta magnetização e coercividade, e um comportamento de magnetização que sugere um acoplamento de troca efetivo entre as fases. Similarmente, Kahnes et al. (2019) sintetizaram nanocompositos de  $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{CoFe}$  em atmosfera de argônio/hidrogênio, observando um comportamento de histerese de fase única, aumento da remanência e do produto máximo de

energia, embora sem acoplamento de troca a baixas temperaturas, conforme indicado por gráficos de Henkel.

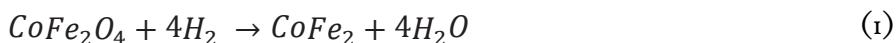
Este trabalho apresenta um método de produção rápido e eficiente de nanocompósitos de  $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{CoFe}$  por redução com hidrogênio, diferenciando-se por: i) a utilização de ferrita de cobalto previamente moída, o que já resulta em uma melhora das propriedades magnéticas do material de partida; e ii) a duração extremamente curta do tratamento térmico, reduzindo significativamente o tempo de processamento para minutos. O objetivo é demonstrar a viabilidade e a eficiência deste processo para a obtenção de nanocompósitos com características magnéticas aprimoradas através da formação de estruturas core-shell.

## 2. MÉTODOS

A ferrita de cobalto ( $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ ) inicial foi sintetizada por métodos químicos convencionais, especificamente por gel-combustão. Após a síntese, a ferrita de cobalto passou por um processo de moagem para melhorar suas propriedades magnéticas antes da etapa de redução.

A etapa de redução por hidrogênio foi realizada utilizando um forno tubular, localizado no Laboratório de Multusuário de Técnicas Analíticas da UFMT (LAMUTA). O nanocompósito de ferrita de cobalto moída foi colocado em um ambiente controlado contendo hidrogênio gasoso (pureza de 99,99%), proveniente de um cilindro conectado ao forno tubular.

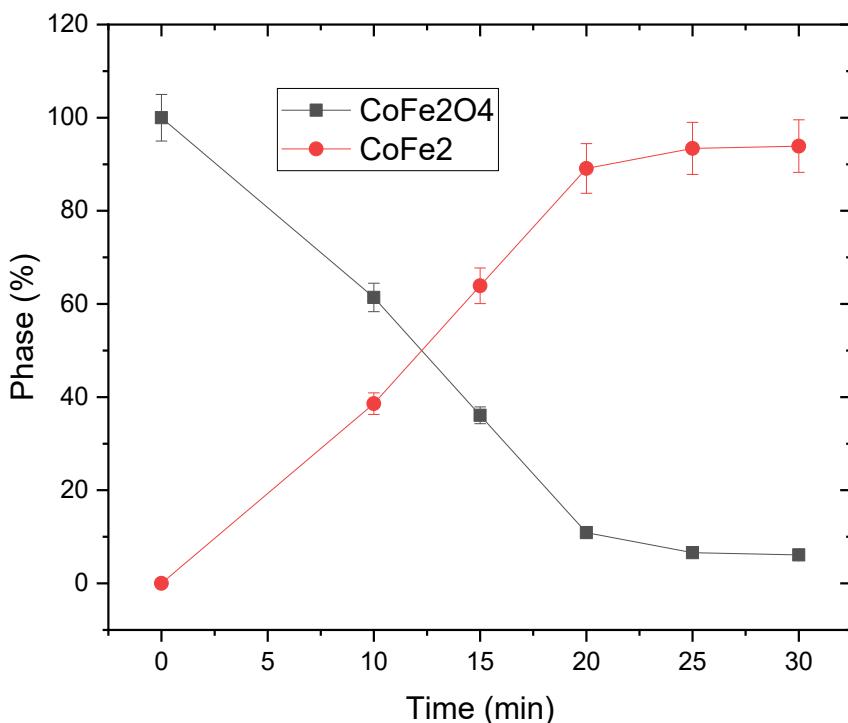
O tratamento térmico de redução foi conduzido a uma temperatura constante de 350°C, com o hidrogênio gasoso sendo introduzido no forno. Foram investigados diferentes intervalos de tempo para o tratamento: 10, 15, 20, 25 e 30 minutos. Durante este processo, ocorre uma reação química de redução, na qual o hidrogênio interage com os óxidos presentes no nanocompósito, conforme representado pela Equação 1. Esta reação promove a transformação dos óxidos em fases metálicas, resultando na formação de uma camada de metal (cobalto e ferro metálicos) sobre as partículas de ferrita, estabelecendo uma estrutura tipo core-shell (Chithra et al., 2015).



A análise da composição de fases dos nanocompósitos resultantes foi realizada por meio de difratometria de raios-X (DRX). O programa Match! foi empregado para a análise qualitativa e quantitativa dos difratogramas, permitindo determinar a relação entre a concentração de  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  e  $\text{CoFe}$  em função do tempo de tratamento térmico em atmosfera de hidrogênio puro.

### 3. RESULTADOS

Os resultados da análise de difração de raios-X (DRX) quantitativa, obtidos com o auxílio do programa Match!, revelaram a evolução das fases presentes nos nanocompósitos em função do tempo de tratamento térmico em atmosfera de hidrogênio puro. A Figura 1 ilustra a concentração relativa da ferrita de cobalto ( $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ ) e da liga ferro-cobalto (CoFe) à medida que o tempo de redução aumenta.



**Figura 1** - Concentração da ferrita de cobalto e ferro-cobalto em função do tempo de tratamento térmico em atmosfera de hidrogênio.

A observação da Figura 1 demonstra claramente a viabilidade da transformação da ferrita de cobalto em nanocompósito de  $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{CoFe}$  através do tratamento térmico em atmosfera de hidrogênio. Além disso, os dados quantitativos destacam a alta eficiência do processo. Em um curto intervalo de apenas 10 minutos, foi possível reduzir aproximadamente 40(2)% da ferrita de cobalto, transformando-a em ferro-cobalto. A eficiência do processo se intensifica com o tempo, atingindo uma proporção de aproximadamente 90(6)% de conversão para ferro-cobalto após 20 minutos de tratamento. Estes resultados confirmam a rapidez e eficácia do tratamento térmico nesta condição específica.

Estudos prévios sobre a preparação de nanocompósitos por redução em hidrogênio, como os de De Assis et al. (2008) e Kahnes et al. (2019), indicam que os pós nanocompósitos resultantes apresentam alta magnetização e coercividade. Além disso, o comportamento de dependência do campo da magnetização em amostras de De Assis et al. (2008) se assemelhava a uma fase única, sugerindo que as fases magnéticas nesses materiais estão efetivamente acopladas por troca e que a magnetização de ambas as fases se reverte cooperativamente. Kahnes et al. (2019) também observaram um comportamento de histerese de fase única e um aumento da remanência à temperatura ambiente, além de um aumento do produto máximo de energia, embora tenham demonstrado ausência de acoplamento de troca a 5K por meio de gráficos de Henkel.

#### 4. DISCUSSÃO

Os resultados obtidos, particularmente a rápida conversão da ferrita de cobalto em ferro-cobalto, demonstram a eficácia do método de redução por hidrogênio proposto, com tempos de tratamento térmico de apenas minutos. Esta rapidez representa um avanço significativo em comparação com abordagens que exigem horas de tratamento (De Assis Olímpio Cabral et al., 2008; Kahnes et al., 2019), tornando o processo mais eficiente e potencialmente mais econômico para a produção em escala. A moagem prévia da ferrita de cobalto, conforme descrito, provavelmente contribui para essa eficiência ao aumentar a área superficial do material de partida e aprimorar suas propriedades magnéticas iniciais, facilitando a interação com o hidrogênio.

O mecanismo proposto para a formação dos nanocompósitos envolve a criação de uma estrutura tipo core-shell, onde uma camada de metal (cobalto e ferro metálicos) se forma sobre as partículas de ferrita de cobalto (Chithra et al., 2015; Safi et al., 2016). Essa camada metálica é crucial para a melhoria das propriedades magnéticas dos nanocompósitos. A presença de hidrogênio durante o tratamento térmico promove a transformação dos óxidos em fases metálicas, resultando em um aumento da magnetização e da coercividade (Safi et al., 2016; Hien et al., 2020).

A observação de que a magnetização das amostras de De Assis et al. (2008) se comporta como uma fase única, com um acoplamento de troca efetivo entre as fases magnéticas, corrobora a expectativa de que os nanocompósitos formados por essa metodologia rápida também apresentem tal acoplamento. O acoplamento de troca entre uma fase "dura" ( $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ ) e uma

fase "mole" (CoFe) é um fenômeno desejável em ímãs permanentes, pois permite combinar a alta coercividade da fase dura com a alta magnetização de saturação da fase mole, resultando em um produto máximo de energia superior (Kahnes et al., 2019). No entanto, o estudo de Kahnes et al. (2019) a 5K, que demonstrou a ausência de acoplamento de troca por meio de gráficos de Henkel, sugere que as condições e a magnitude do acoplamento podem ser sensíveis à temperatura e aos parâmetros de síntese. Isso ressalta a importância de investigações mais aprofundadas sobre o comportamento magnético dos nanocompósitos em diferentes temperaturas e condições.

A capacidade de controlar a espessura da camada de metal através do ajuste da quantidade de hidrogênio e do tempo de reação (Safi et al., 2016) oferece uma via para a otimização das propriedades magnéticas dos nanocompósitos. A rapidez e eficiência do processo desenvolvido neste trabalho, com tempos de reação na ordem de minutos, abre novas perspectivas para a produção industrial desses materiais, superando as limitações de tempo e custo de métodos convencionais.

## CONCLUSÃO

Este estudo demonstrou a viabilidade e a alta eficiência de um método rápido para a preparação de nanocompósitos de ferrita de cobalto ( $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ )/ferro-cobalto (CoFe) por redução com hidrogênio. A utilização de ferrita de cobalto previamente moída e o tratamento térmico a 350°C por curtos períodos (10 a 30 minutos) resultaram em uma conversão significativa da fase ferrita para a fase metálica de ferro-cobalto, com aproximadamente 90% de redução em apenas 20 minutos.

A formação de uma estrutura core-shell, onde o hidrogênio interage com os óxidos para formar uma camada metálica de cobalto e ferro sobre as partículas de ferrita, é fundamental para o aprimoramento das propriedades magnéticas, como magnetização e coercividade. A rapidez do processo desenvolvido representa um avanço significativo para a produção de nanocompósitos magnéticos, abrindo novas possibilidades para aplicações em larga escala que demandam alta performance e eficiência.

Futuras investigações devem incluir a caracterização detalhada das propriedades magnéticas dos nanocompósitos obtidos por este método rápido, incluindo a análise de curvas de histerese e gráficos de Henkel em diferentes temperaturas para confirmar o acoplamento de troca e otimizar as propriedades para aplicações específicas. Além disso, o estudo da morfologia

das partículas e da espessura da camada metálica, bem como a escalabilidade do processo, serão cruciais para o desenvolvimento e aplicação prática desses materiais.

## AGRADECIMENTOS

Os autores expressam sua gratidão ao Laboratório de Multiusuário de Técnicas Analíticas da UFMT (LAMUTA) pela infraestrutura e suporte técnico na realização dos experimentos, especialmente no uso do forno tubular. Agradecemos também ao IFMT que contribuiu para a realização desta pesquisa.

## REFERÊNCIAS

ALI, S. A.; AHMED, M. A.; ZAKI, K. A. K.; EL-MAGHRABY, M. E. Green synthesis of cobalt ferrite nanoparticles by Artemisia absinthium extract for antimicrobial and catalytic applications. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, v. 8, n. 4, p. 104033, ago. 2020.

BHATTI, S.; MOHAMMAD, F.; KHALID, R.; NADEEM, M.; ANWAR, J.; RAHMAN, A. U. Structural, morphological and magnetic properties of  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  nanoparticles synthesized by sol-gel method. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, v. 426, p. 1-6, mar. 2017.

CHITHRA, C.; ANUJA, V. S.; GEORGE, K. C.; GEORGE, G.; KOSHY, P. Core-shell structure in iron oxide nanoparticles by controlled reduction. *Materials Letters*, v. 143, p. 288-291, mar. 2015.

282

DE ASSIS OLÍMPIO CABRAL, E. P.; BAGGIO, H. L.; KNOBEL, M.; COELHO, L. N.; DE SÁ, L. C. A.; LIMA, S. E. L. Preparação e propriedades magnéticas de pós nanocompósitos de  $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{Fe}$ . In: ANAIS DO ENCONTRO NACIONAL DE MATERIAIS, 23., 2008, [Local da conferência]. [S. l.: s. n.], 2008.

DENG, H. et al. Recent advances in cobalt ferrite-based nanostructures for biomedical applications: A review. *Materials Science and Engineering: C*, v. 128, p. 112316, out. 2021.

HIEN, N. M.; LUU, N. M. T.; PHUONG, L. V. T.; DUY, L. T. Cobalt ferrite nanoparticles synthesized by thermal decomposition method: Morphological and magnetic properties. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, v. 20, n. 8, p. 5092-5096, ago. 2020.

KAHNES, E.; MÖLLER, C.; REINHARDT, H.; GEBALDT, L.; VORNIEL, J.; HASELBECK, B. Structure, phase formation and magnetic properties of  $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{CoFe}$  nanocomposites synthesized by argon/hydrogen atmosphere. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, v. 473, p. 207-213, mar. 2019.

PÉREZ, R. et al. Effects of annealing on the structural and magnetic properties of cobalt ferrite nanoparticles synthesized by co-precipitation. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, v. 488, p. 165389, out. 2019.

SAFI, Y.; GHASEMI, M. R.; SHOJA-RAZAVI, R. Microstructure and magnetic properties of CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles synthesized by sol-gel method using various surfactants. *Ceramics International*, v. 42, n. 4, p. 5440-5447, mar. 2016.

VALDES-NAVA, H.; PÉREZ, R.; CHACÓN, M. M.; GORDO, E.; GARCÍA-RAMÍREZ, J. M.; ZAYAS, M. E. S. Synthesis of CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles by microwave-assisted hydrothermal method: Structural and magnetic properties. *Journal of Alloys and Compounds*, v. 855, p. 157297, fev. 2021.