

PROPRIEDADES ESTRUTURAIS DE NANOCOMPÓSITOS DE FERRITA DE COBALTO/FERRO COBALTO PRODUZIDOS POR REDUÇÃO RÁPIDA COM HIDROGÊNIO: UMA ANÁLISE POR DIFRAÇÃO DE RAIOS-X

STRUCTURAL PROPERTIES OF COBALT FERRITE/COBALT IRON NANOCOMPOSITES PRODUCED BY RAPID HYDROGEN REDUCTION: AN X-RAY DIFFRACTION ANALYSIS

PROPIEDADES ESTRUCTURALES DE NANOCOMPUESTOS DE FERRITA DE COBALTO/HIERRO COBALTO PRODUCIDOS POR REDUCCIÓN RÁPIDA CON HIDRÓGENO: UN ANÁLISIS POR DIFRACCIÓN DE RAYOS X

Edson Silva Ferreira¹
Edson Ferreira Chagas²

RESUMO: Este artigo investiga as propriedades estruturais de nanocompósitos de ferrita de cobalto (CoFe_2O_4) e ferro-cobalto (CoFe), sintetizados através de um método rápido de redução por hidrogênio. A análise de Difração de Raios-X (DRX) foi empregada para caracterizar as fases presentes, acompanhar a evolução da transformação de CoFe_2O_4 em CoFe, e determinar o tamanho médio das nanopartículas em diferentes tempos de tratamento térmico. Os nanocompósitos foram preparados a partir de ferrita de cobalto moída, submetida a redução em atmosfera de hidrogênio (99,99% de pureza) a 350°C, com tempos de 10 a 30 minutos. Os resultados da DRX confirmaram a formação das fases CoFe_2O_4 e CoFe, com um aumento progressivo na concentração de CoFe com o tempo de redução. Observou-se que o tamanho das nanopartículas de CoFe_2O_4 apresenta comportamento oscilatório, enquanto o de CoFe demonstra uma tendência de redução com o aumento do tempo de tratamento. A compreensão dessas variações estruturais é crucial para a otimização dos parâmetros de síntese e o controle das propriedades desses nanocompósitos para futuras aplicações.

2774

Palavras-chave: Nanocompósitos. Ferrita de Cobalto. Ferro Cobalto. Difração de Raios-X. Propriedades Estruturais.

ABSTRACT: This article investigates the structural properties of cobalt ferrite (CoFe_2O_4) and cobalt iron (CoFe) nanocomposites, synthesized through a rapid hydrogen reduction method. X-ray Diffraction (XRD) analysis was employed to characterize the phases present, monitor the evolution of CoFe_2O_4 to CoFe transformation, and determine the average nanoparticle size at different thermal treatment times. The nanocomposites were prepared from ground cobalt ferrite, subjected to reduction in a hydrogen atmosphere (99.99% purity) at 350°C, with times varying from 10 to 30 minutes. XRD results confirmed the formation of both CoFe_2O_4 and CoFe phases, with a progressive increase in CoFe concentration over reduction time. It was observed that the CoFe_2O_4 nanoparticle size exhibits oscillatory behavior, while that of CoFe shows a tendency to decrease with increasing treatment time. Understanding these structural variations is crucial for optimizing synthesis parameters and controlling the properties of these nanocomposites for future applications.

Keywords: Nanocomposites. Cobalt Ferrite. Cobalt Iron. X-ray Diffraction. Structural Properties.

¹Docente, IFMT.

²Docente, UFMT.

RESUMEN: Este artículo investiga las propiedades estructurales de nanocomuestos de ferrita de cobalto (CoFe_2O_4) y hierro cobalto (CoFe), sintetizados mediante un método rápido de reducción con hidrógeno. El análisis de Difracción de Rayos X (DRX) se utilizó para caracterizar las fases presentes, monitorear la evolución de la transformación de CoFe_2O_4 a CoFe, y determinar el tamaño promedio de las nanopartículas en diferentes tiempos de tratamiento térmico. Los nanocomuestos se prepararon a partir de ferrita de cobalto molida, sometida a reducción en una atmósfera de hidrógeno (99.99% de pureza) a 350°C , con tiempos de 10 a 30 minutos. Los resultados de DRX confirmaron la formación de las fases CoFe_2O_4 y CoFe, con un aumento progresivo en la concentración de CoFe con el tiempo de reducción. Se observó que el tamaño de las nanopartículas de CoFe_2O_4 presenta un comportamiento oscilatorio, mientras que el de CoFe muestra una tendencia a disminuir con el aumento del tiempo de tratamiento. La comprensión de estas variaciones estructurales es crucial para la optimización de los parámetros de síntesis y el control de las propiedades de estos nanocomuestos para futuras aplicaciones.

Palavras clave: Nanocomuestos. Ferrita de Cobalto. Hierro Cobalto. Difracción de Rayos X. Propiedades Estructurales.

I. INTRODUÇÃO

Materiais magnéticos nanoestruturados têm despertado intenso interesse devido às suas propriedades únicas, que podem ser otimizadas para diversas aplicações em tecnologias de ponta, como armazenamento de dados de alta densidade, dispositivos spintrônicos e sistemas biomédicos (FERREIRA; CHAGAS, 2023). Dentre esses materiais, os nanocompósitos magnéticos formados pela combinação de fases "duras" e "moles" são particularmente promissores, pois permitem explorar o fenômeno de acoplamento de troca, resultando em características magnéticas superiores que não são alcançáveis em materiais de fase única (BHATTI et al., 2017).

2775

A ferrita de cobalto (CoFe_2O_4) é um óxido magnético com estrutura espinela, conhecido por sua alta anisotropia magnetocrystalina e coercividade (propriedades de "dureza" magnética). Sua combinação com ligas metálicas de ferro-cobalto (CoFe), que exibem alta magnetização de saturação (propriedades de "maciez" magnética), pode gerar nanocompósitos com um produto máximo de energia ($[\text{BH}]_{\text{max}}$) significativamente aprimorado. A sinergia entre essas fases, mediada pelo acoplamento de troca, é crucial para o desempenho desses materiais (DE ASSIS et al., 2008; KAHNES et al., 2019).

A preparação de nanocompósitos de $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{CoFe}$ tem sido tradicionalmente realizada por meio de redução com hidrogênio, um método eficaz para converter óxidos em fases metálicas. Recentemente, um avanço significativo foi alcançado com o desenvolvimento de um método de redução por hidrogênio rápido e eficiente, capaz de sintetizar esses nanocompósitos em questão de minutos a partir de ferrita de cobalto previamente moída

(FERREIRA; CHAGAS, 2025). Esse processo notavelmente eficiente promove a formação de uma estrutura core-shell, onde uma camada de CoFe metálico se forma sobre as partículas de CoFe_2O_4 , potencializando as propriedades magnéticas do material final.

Para otimizar o desempenho desses nanocompósitos, é fundamental compreender em profundidade suas propriedades estruturais, incluindo a cristalinidade, a composição de fases e, principalmente, o tamanho e a morfologia das nanopartículas em cada fase. A difração de raios-X (DRX) é uma técnica não destrutiva e poderosa para caracterizar esses aspectos, fornecendo informações críticas sobre a evolução das fases e a microestrutura do material. Variações no tamanho das nanopartículas podem ter um impacto direto no comportamento magnético, influenciando a coercividade, a magnetização de saturação e a eficácia do acoplamento de troca. Por exemplo, nanopartículas menores tendem a exibir efeitos de confinamento quântico e superparamagnetismo, enquanto o controle da distribuição de tamanho é essencial para a reproduzibilidade das propriedades.

Este trabalho se propõe a investigar detalhadamente as propriedades estruturais dos nanocompósitos de $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{CoFe}$ sintetizados pelo método de redução rápida com hidrogênio, utilizando a análise de difração de raios-X como principal ferramenta. O objetivo é mapear a evolução das fases e quantificar as alterações no tamanho médio das nanopartículas de CoFe_2O_4 e CoFe em função dos diferentes tempos de tratamento térmico. Essa análise aprofundada fornecerá insights essenciais para a compreensão dos mecanismos de formação desses nanocompósitos e para o controle preciso de suas características estruturais, visando a otimização de suas propriedades magnéticas e a ampliação de suas aplicações.

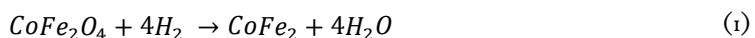
2776

2. MÉTODOS

A preparação do material precursor iniciou-se com a síntese de ferrita de cobalto (CoFe_2O_4) utilizando um método de gel-combustão, uma rota química bem estabelecida para a obtenção de pós nanométricos com alta homogeneidade e pureza. Após a síntese, o material foi submetido a um processo de moagem mecânica, uma etapa crítica para aprimorar suas propriedades magnéticas iniciais e prepará-lo para a subsequente redução. A amostra específica moída por 9 minutos foi selecionada como material de partida para a síntese dos nanocompósitos, dado o seu desempenho magnético superior conforme resultados prévios.

A etapa de redução com hidrogênio foi conduzida em um forno tubular, localizado no Laboratório de Multusuário de Técnicas Analíticas da UFMT (LAMUTA), garantindo um

ambiente controlado para o processo. A amostra de ferrita de cobalto moída foi inserida no forno e exposta a uma atmosfera de hidrogênio gasoso (pureza de 99,99%), fornecido por um cilindro conectado ao sistema. A temperatura do tratamento térmico foi mantida constante em 350 °C, e o tempo de exposição à atmosfera redutora foi variado em intervalos de 10, 15, 20, 25 e 30 minutos para investigar a cinética de redução e suas implicações estruturais. Durante este processo, a redução dos óxidos de cobalto e ferro em fases metálicas de CoFe ocorre, conforme ilustrado pela Equação 1 (CHITHRA et al., 2015), promovendo a formação de uma estrutura core-shell.



A caracterização estrutural dos nanocompósitos resultantes foi realizada por difração de raios-X (DRX). As análises foram efetuadas em um difratômetro utilizando radiação de CuK α ($\lambda=1,5406 \text{ \AA}$), operando em geometria de varredura $\theta_2\theta$. Os difratogramas foram coletados em uma faixa angular de 2θ de 20° a 80°, com um passo de 0,02° e tempo de contagem por passo adequado para garantir boa estatística. A identificação das fases cristalinas presentes e a análise qualitativa e quantitativa de suas proporções foram realizadas utilizando o software Match! com acesso às bases de dados do Inorganic Crystal Structure Database (ICSD), comparando os padrões obtidos com os cartões ICSD 039131 (para $(\text{CoFe}_2\text{O}_4)$) e 102383 (para CoFe).

2777

Além da identificação de fases, o tamanho médio das nanopartículas para cada fase foi calculado a partir da largura à meia altura (FWHM) dos picos de difração mais intensos, aplicando-se a equação de Scherrer (VOROKH, 2018):

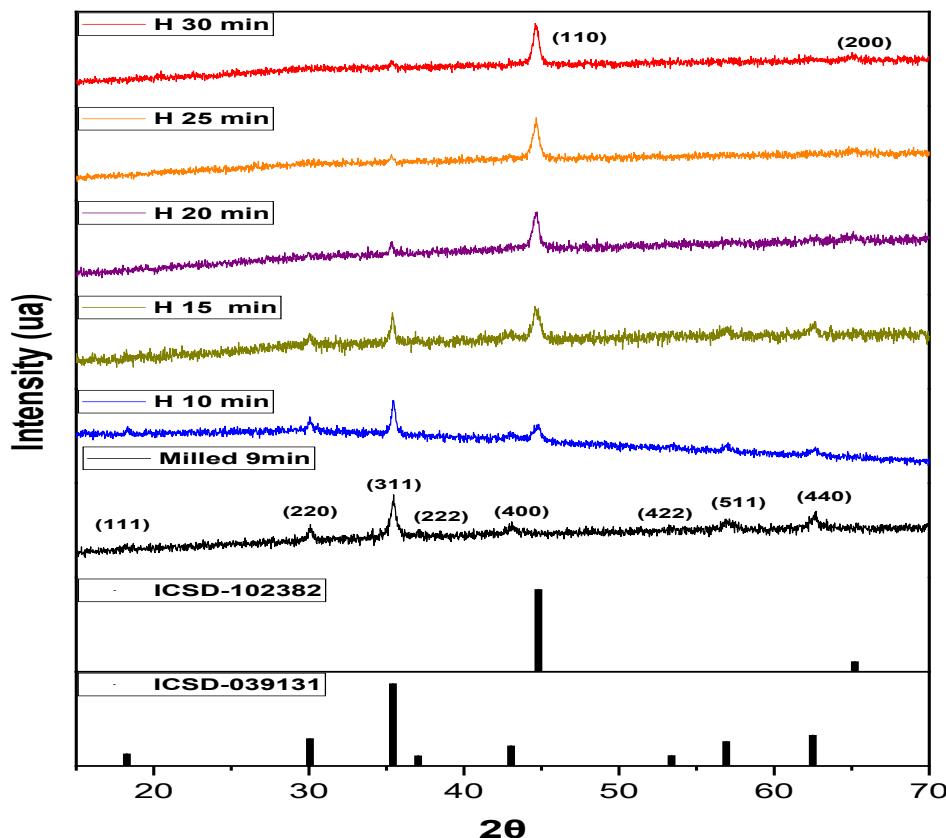
$$D = \frac{K\lambda}{\beta \cos\theta} \quad (2)$$

Onde D é o tamanho médio das nanopartículas, K é o fator de forma da partícula (considerado 0,9), λ é o comprimento de onda da radiação X, β é a largura instrumental corrigida à meia altura (FWHM) em radianos, e θ é o ângulo de difração de Bragg. Para a correção instrumental da largura dos picos, utilizou-se um padrão de óxido de ítrio (Y_2O_3) cristalino com picos bem definidos. Essa metodologia permitiu quantificar as mudanças dimensionais das nanopartículas de CoFe_2O_4 e CoFe em função dos diferentes tempos de redução, fornecendo dados essenciais para a compreensão da evolução microestrutural dos nanocompósitos.

3. RESULTADOS

Após o processo de moagem mecânica, a amostra que registrou o maior aumento em suas propriedades magnéticas — especificamente a amostra moída por 9 minutos — foi selecionada para a preparação dos nanocompósitos. Essa amostra foi submetida a um tratamento térmico em uma atmosfera de hidrogênio puro a 350 °C por diferentes períodos de tempo, variando entre 10, 15, 20, 25 e 30 minutos.

No gráfico presente na Figura 1, foram plotados os difratogramas das amostras obtidas juntamente com os difratogramas dos cartões ICSD de números 039131 e 102383 para fins de comparação. É possível constatar que o material precursor é de fato a ferrita de cobalto, uma vez que os índices de Miller (111), (220), (311), (222), (400), (422), (511) e (440) confirmam essa afirmação. Além disso, é observado um aumento na concentração de ferro cobalto ao longo do tempo, identificado pelos índices de Miller (110) e (200). Portanto, pode-se concluir que ocorreu a formação de nanocompósitos de ferrita de cobalto e ferro cobalto



2778

Figura 1 - Concentração Difratograma da ferrita de cobalto tratada termicamente em atmosfera de hidrogênio puro a 350 °C, em diferentes intervalos de tempo, juntamente com os cartões ICSD 039131 e 102383 para fins de comparação. **Fonte:** (FERREIRA, 2023).

Na Tabela 1, os valores do tamanho médio das nanopartículas de CoFe_2O_4 e CoFe presentes no nanocompósito foram determinados utilizando a equação de Scherrer (VOROKH, 2018), considerando os picos mais intensos. Para a correção instrumental, foi utilizada uma amostra de óxido de ítrio. Esses dados fornecem informações importantes sobre as características estruturais e dimensionais das nanopartículas presentes no nanocompósito.

Tabela 1 - Tamanho médio das nanopartículas de ferro cobalto (CoFe) e ferrita de cobalto CoFe_2O_4 do nanocompósito. **Fonte:** (FERREIRA, 2023).

Tempo (min)	D (nm) CoFe_2O_4	D (nm) CoFe
0	15,4(7)	---
10	52(2)	78(4)
15	30(1)	33(2)
20	49(2)	20(1)
25	26(1)	20(1)
30	68(3)	18(1)

2779

Na Tabela 1, é possível observar que o tamanho médio das nanopartículas de CoFe_2O_4 inicialmente é de 15,4(7) nm. Após um tratamento térmico de 10 minutos na atmosfera de hidrogênio, seu tamanho aumentou significativamente para 52(2) nm. No entanto, a partir desse ponto, o comportamento do tamanho das nanopartículas torna-se oscilatório, com um padrão alternado de aumento e diminuição sucessiva. Essas variações podem indicar processos de crescimento e coalescência das partículas durante o tratamento térmico (ANUMOL et al., 2019). A compreensão dessas oscilações é importante para a otimização dos parâmetros de síntese e controle do tamanho e distribuição das nanopartículas.

De acordo com a Tabela 1, nota-se uma tendência de redução no tamanho médio das nanopartículas de CoFe ao longo do tratamento térmico. Após 30 minutos, o tamanho médio diminuiu de 78(4) nm para 18(1) nm. Essa variação sugere um processo de recristalização ou fragmentação ocorrido durante o tratamento térmico (BALDI et al., 2007). No entanto, é importante ressaltar que essas observações são específicas para as condições experimentais utilizadas e podem variar de acordo com os parâmetros de síntese. Portanto, é crucial realizar

um controle cuidadoso desses parâmetros para obter o tamanho desejado das nanopartículas de CoFe_2O_4 e CoFe no nanocompósito.

4. DISCUSSÃO

A análise por difração de raios-X forneceu insights cruciais sobre as transformações estruturais que ocorrem durante o processo de redução rápida com hidrogênio para a síntese dos nanocompósitos de $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{CoFe}$. A presença clara dos picos característicos de CoFe_2O_4 no material precursor e a emergência e aumento dos picos de CoFe com o tempo de tratamento térmico confirmam a eficácia do método de redução na formação da fase metálica de ferrocobalto. Este resultado corrobora achados anteriores (FERREIRA; CHAGAS, 2025) que indicaram a alta eficiência da redução, com taxas de conversão significativas em curtos períodos de tempo.

O comportamento do tamanho médio das nanopartículas de CoFe_2O_4 ao longo do tratamento térmico é particularmente interessante. O aumento inicial de 15,4(7) nm para 52(2) nm em 10 minutos pode ser atribuído a um processo inicial de sinterização ou crescimento de grão, facilitado pela temperatura elevada. As variações oscilatórias subsequentes (aumentos e diminuições) sugerem uma dinâmica complexa, que pode envolver múltiplos fenômenos: crescimento de Ostwald (crescimento de partículas maiores à custa das menores), coalescência e possível fragmentação ou recristalização em resposta ao estresse térmico e à contínua redução. Anumol et al. (2019) observaram comportamentos semelhantes em outros nanocompósitos de ferrita, indicando que a otimização desses processos é fundamental para o controle microestrutural.

2780

Por outro lado, as nanopartículas de CoFe mostram uma tendência geral de redução de tamanho, passando de 78(4) nm para 18(1) nm após 30 minutos de tratamento. Esse fenômeno, embora possa parecer contraintuitivo, é frequentemente observado em processos de redução e pode ser explicado por mecanismos como a nucleação de novas fases metálicas na superfície das ferritas, seguida por coalescência e, subsequentemente, um processo de recristalização induzida pela tensão ou até mesmo por uma reorientação da fase metálica. Baldi et al. (2007) também relataram a complexidade do controle do tamanho de nanopartículas de ferrita de cobalto, onde a temperatura e o tempo de tratamento influenciam significativamente a microestrutura. A diminuição do tamanho da fase metálica pode ser benéfica para as

propriedades magnéticas, especialmente se o acoplamento de troca for favorecido por nanopartículas menores da fase mole (CoFe).

A correlação entre as observações de DRX e as propriedades magnéticas previamente reportadas (FERREIRA; CHAGAS, 2025) é fundamental. A formação da fase CoFe e a variação controlada do tamanho das nanopartículas são os principais fatores estruturais que impactam a magnetização de saturação e a coercividade. A estrutura core-shell proposta, em que a camada metálica de CoFe reveste as partículas de CoFe₂O₄, é consistente com as alterações observadas nos difratogramas, sugerindo que a redução ocorre preferencialmente na superfície das nanopartículas. Essa morfologia é crucial para o acoplamento de troca, onde a interação interfacial entre as fases "dura" (CoFe₂O₄) e "mole" (CoFe) pode levar a propriedades magnéticas aprimoradas.

A velocidade do processo de redução, confirmada pela análise de fases em DRX, ressalta a viabilidade deste método para a produção em larga escala. No entanto, o controle preciso do tamanho das nanopartículas, especialmente a oscilação da fase ferrita e a redução da fase metálica, exige uma compreensão mais aprofundada dos mecanismos cinéticos e termodinâmicos envolvidos, o que pode ser objeto de futuras investigações detalhadas, como estudos de microscopia eletrônica de transmissão (TEM).

2781

CONCLUSÃO

A análise de difração de raios-X (DRX) confirmou a síntese bem-sucedida de nanocompósitos de ferrita de cobalto (CoFe₂O₄) e ferro-cobalto (CoFe) através do método rápido de redução com hidrogênio. Os difratogramas mostraram claramente a presença de ambas as fases e a evolução da transformação de CoFe₂O₄ para CoFe com o aumento do tempo de tratamento térmico.

As informações sobre o tamanho médio das nanopartículas revelaram comportamentos distintos para cada fase: a CoFe₂O₄ exibiu um padrão oscilatório de crescimento e diminuição, enquanto a fase CoFe apresentou uma tendência geral de redução no tamanho das partículas. Essas variações são cruciais para a otimização das propriedades magnéticas e sugerem a ocorrência de fenômenos complexos de crescimento, coalescência e recristalização durante a redução.

Este estudo destaca a importância da análise estrutural por DRX para compreender o impacto do processo de síntese nas características dos nanocompósitos. A capacidade de

controlar a formação de fases e o tamanho das nanopartículas em um processo rápido abre portas para o desenvolvimento de materiais com propriedades magnéticas sob medida para diversas aplicações tecnológicas. A compreensão aprofundada desses mecanismos estruturais é o próximo passo para maximizar o potencial desses nanocompósitos.

AGRADECIMENTOS

Gostaria de agradecer ao Laboratório Multiusuário de Técnicas Analíticas da UFMT (LAMUTA) pelo suporte técnico e acesso aos equipamentos de Difração de Raios-X.

REFERÊNCIAS

ANUMOL, C. N. et al. Effect of annealing on structural and magnetic properties of NiFe₂O₄/ZnFe₂O₄ nanocomposites. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, v. 469, p. 81-88, 1 jan. 2019.

BALDI, Giovanni et al. Cobalt ferrite nanoparticles: The control of the particle size and surface state and their effects on magnetic properties. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, v. 311, n. 1, p. 10-16, 1 abr. 2007.

BHATTI, K. A. et al. Synthesis and characterization of cobalt ferrite (CoFe₂O₄) nanoparticles via sol-gel auto-combustion method. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, v. 423, p. 1-6, 2017. 2782

CHITHRA, M. J. et al. In situ formation of FeCo-CoFe₂O₄ nanocomposite by hydrogen reduction of CoFe₂O₄ for magnetic applications. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, v. 378, p. 121-126, 2015.

DE ASSIS, D. J. et al. CoFe₂O₄ nanoparticles reduced in hydrogen atmosphere. *Materials Research Bulletin*, v. 43, n. 7, p. 1762-1770, 2008.

FERREIRA, E. S.; CHAGAS, E. F. PREPARAÇÃO RÁPIDA DE NANOCOMPÓSITOS DE FERRITA DE COBALTO/FERRO COBALTO POR REDUÇÃO COM HIDROGÊNIO. *Revista Ibero-Americana De Humanidades, Ciências E Educação*, v. 11, n. 7, p. 276-283, 2025. Disponível em: <https://doi.org/10.51891/rease.viii7.20155>. Acesso em: 21 jul. 2025.

CHAGAS, E. F.; FERREIRA, E. S. Mechanical milling of ferrite nanoparticles. In: *Ferrite Nanostructured Magnetic Materials: Technologies and Applications*, p. 85-102, 1 jan. 2023.

FERREIRA, Edson Silva. *Preparação, análise microestrutural e propriedades magnéticas de nanocompósitos de CoFe₂O₄/CoFe*. Orientador: Edson Ferreira Chagas. 2023. Tese (Doutorado em Física) – Programa de Pós-graduação em Física, Universidade Federal de Mato Grosso, Cuiabá, 2023. Disponível em: <http://ri.ufmt.br/handle/1/5613>. Acesso em: 21 jul. 2025.



KAHNES, E. et al. Fabrication and characterization of CoFe₂O₄/CoFe hard/soft magnetic nanocomposites by chemical reduction. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v. 473, p. 1-7, 2019.

VOROKH, A. S. Scherrer formula: estimation of error in determining small nanoparticle size. **Nanosystems: Physics, Chemistry, Mathematics**, v. 9, n. 3, p. 364–369, 24 jun. 2018.