



UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA
CENTRO DE CIÊNCIAS FÍSICAS E MATEMÁTICAS
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA

SÍNTESE DE NANOPARTÍCULAS DE CARBETO DE COBALTO REVESTIDAS

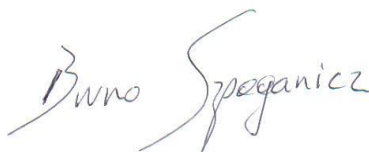
LINO MEURER

Florianópolis
Novembro/2018

LINO MEURER

SÍNTESE DE NANOPARTÍCULAS DE CARBETO DE COBALTO REVESTIDAS

Relatório apresentado ao Departamento de Química
da Universidade Federal de Santa Catarina,
como requisito parcial da disciplina de
Estágio II (QMC 5512)

A handwritten signature in black ink, reading "Bruno Spoganicz". The signature is written in a cursive style with a large, sweeping initial 'B'.

Nome do orientador

Florianópolis
Novembro/2018

Ficha de identificação da obra elaborada pelo autor,
através do Programa de Geração Automática da Biblioteca Universitária da UFSC.

Meurer, Lino
Síntese de nanopartículas de carbeto de cobalto
revestidas / Lino Meurer ; orientador, Bruno Szpoganicz,
2018.
47 p.

Trabalho de Conclusão de Curso (graduação) -
Universidade Federal de Santa Catarina, Centro de Ciências
Físicas e Matemáticas, Graduação em Química, Florianópolis,
2018.

Inclui referências.

1. Química. 2. Nanopartículas magnéticas,. 3. Carbeto de
cobalto. 4. Magnetismo. 5. Cobalto. I. Szpoganicz, Bruno.
II. Universidade Federal de Santa Catarina. Graduação em
Química. III. Título.

AGRADECIMENTOS

Agradeço a meus pais Inácio e Terezinha, que sempre me apoiaram e incentivaram, dizendo que eu nunca deveria desistir.

Ao meu irmão André, que de alguma forma ou de outra sempre me ajudou seja com críticas ou incentivos.

Ao meu Orientador, Prof. Dr. Bruno Szpoganicz, pelos seus ensinamentos, orientações, dicas, e histórias. Que me mostrou que a química pode ser linda, mas não necessariamente fácil. E que não importa o quanto que erramos, pois erros também são resultados. E através deles chegamos ao acerto que tanto buscamos.

Ao Dr. Thiago Guimarães Costa, pelo apoio nas análises de SEM-EDS, e também pelos conselhos dados durante toda a pesquisa.

Ao prof. Dr. Mauro César Laranjeira, por ter aberto várias possibilidades para que este trabalho se torna-se possível.

A prof^a. Dr. Cristiani Campos, pelas dicas e ensinamentos quanto ao uso e análise das amostras por VSM.

Ao prof. Dr. Alexandre D'Agostini Zottis, e ao prof. Dr. Valderes Drago por todos os ensinamentos envolvendo os cálculos da parte de magnetização.

Ao prof. Dr. João Cardoso de Lima, pelo ensinamentos quando as análises das amostras por DSC, e quanto a química de estado sólido das amostras.

A toda galera do LAB 311: Descando-se entre eles, Marcio Monteiro, Everton Zimmermann, Augusto Bortolotto, Bruno Constante, Débora de Freitas Brotto e Karol Buttchewits.

E a todos os amigos feitos ao longo desta jornada.

*“Na natureza nada se cria, nada se perde, tudo se
transforma”*

Antoine Lavoisier

SUMÁRIO

1- INTRODUÇÃO	11
2- REVISÃO DA LITERATURA.....	12
2.1- Nanomateriais.....	12
2.2- Carbetos	14
2.2.1- Tipos de carbetos	14
2.2.2- Usos dos carbetos	14
2.3- Magnetismo.....	14
2.3.1- Propriedades magnéticas dos materiais “BULK” e das nanopartículas de carbeto de cobalto	14
2.3- Efeito de superparamagnetismo	21
2.4- Magnetos duros e moles.....	24
2.6- Revestimento	25
3- OBJETIVOS.....	26
3.1- Objetivo Geral.....	26
3.2- Objetivos específicos	26
4- MATERIAL E MÉTODOS	27
4.1- Reagentes	27
4.2- Síntese das nanopartículas magnéticas de carbeto de cobalto (Co₃C; Co₂C).....	27
4.3- Recobrimento das nanopartículas magnéticas de carbeto de cobalto com NiCo	27

4.4- Sinterização	28
4.5 Caracterização Físico-Química.....	28
4.5.1 Espectrometria de energia dispersiva de Raios-X (EDX)	28
4.5.2 Difração de Raios X de Pó (DRX).....	28
4.5.3 Medidas de Magnetização por Amostra Vibrante (VSM).....	29
4.5.4 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	29
4.5.5 Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)	29
4.5.6 Voltametria Cíclica (CV).....	30
4.6- Tratamento de resíduos	30
5- RESULTADOS E DISCUSSÃO	31
5.1- Microscopia eletrônica de varredura(MEV)	31
5.2- Magnetometria de amostra vibrante (VSM).....	33
5.3- Difração de raio-X de pó (DRX)	35
5.4- Espectroscopia por energia dispersiva de raios (EDX)	37
5.5- Análises de calorimetria exploratória diferencial (DSC)	40
6-CONCLUSÃO	45
7- REFERÊNCIAS	47

LISTA DE FIGURAS

- Figura 1.** Presença de domínios magnéticos em ímãs de elevado campo magnético construídos de neodímio-ferro-boro (Nd-Fe-B) 16
- Figura 2.** Algumas configurações hipotéticas de domínios magnéticos de material “bulk” ferromagnético na condição de monodomínio (A) e constituindo as paredes de domínios (B) e (C) (imagem adaptada da referência 16
- Figura 3.** Diferentes comportamentos dos momentos de dipolos magnéticos representando os cinco tipos de propriedades magnéticas dos materiais. 17
- Figura 4.** Gráfico da susceptibilidade χ para os materiais diamagnéticos em que a magnetização M apresenta comportamento inverso e negativo à direção do campo magnético H aplicado..... 18
- Figura 5.** Gráfico da susceptibilidade χ para os materiais paramagnéticos em que a magnetização M apresenta comportamento transitório, e a magnetização efetiva é zero, quando se retira o campo magnético H..... 19
- Figura 6.** Gráfico da susceptibilidade χ para os materiais ferromagnéticos (ferro, cobalto, níquel etc.) (a), ferrimagnéticos (óxido de ferro) (b) e antiferromagnético (c) em que a magnetização M apresenta comportamento elevado e positivo à direção do campo magnético aplicado H.. 20
- Figura 7.** Diferentes comportamentos magnéticos apresentados por materiais “bulk” ferromagnéticos e nanopartículas superparamagnéticas..... 21
- Figura 8.** Mudança da magnetização M em uma partícula através da barreira de energia de anisotropia sob a ação de um campo magnético aplicado H (a) apontando para baixo, (b) nenhum campo e (c) apontando para cima..... 22
- Figura 9.** Micrografias de SEM-EDX das amostras: A-Carbeto de Cobalto puro, B-Carbeto de Cobalto com tempo de revestimento de 1h. C-Carbeto de Cobalto com tempo de revestimento de 2h. D-Carbeto de Cobalto com tempo de revestimento de 3h. 32
- Figura 10.** Curvas de Histerese: A-Carbeto de Cobalto puro, B-carbeto de cobalto revestido por 1h, C-carbeto de cobalto revestido por 2h, D-carbeto de cobalto revestido por 3h..... 34
- Figura 11.** Difratoograma de raio-X das nanopartículas de carbeto de cobalto..... 35

Figura 12. Difratoograma de raio-X do carbeto de cobalto revestido durante 1 Hora.	36
Figura 13. Difratoograma de raio-X do carbeto de cobalto revestido durante 2 Horas.	36
Figura 14. Difratoograma de raio-X do carbeto de cobalto revestido durante 3 horas.	37
Figura 15. Espectro de EDX do carbeto de cobalto.....	38
Figura 16. Espectro de EDX do carbeto de cobalto revestido durante 1h.	39
Figura 17. Espectro de EDX do carbeto de cobalto revestido durante 2h.	39
Figura 18. Espectro de EDX do carbeto de cobalto revestido durante 3h.	40
Figura 19. Análise de DSC do carbeto de cobalto.....	41
Figura 20. Análise de DSC carbeto de cobalto revestido com NiCo por 2H.....	41
Figura 21. Análise de DSC carbeto de cobalto revestido por 2H após tratamento térmico de 400°C por 1H.	42
Figura 22. Voltametria Cíclica do carbeto de cobalto em KCl 0,1 M isento de O ₂	43
Figura 23. Voltametria Cíclica do carbeto de cobalto revestido com NiCo durante 2H em KCl 0,1 M isento de O ₂	44

RESUMO

Devido ao aumento da população, ocorre o aumento da demanda por energia fazendo-se necessário um aumento no investimento em energia. Em especial as de fontes renováveis, sendo a energia eólica uma das mais promissoras, pois é bem distribuída globalmente e possui um custo baixo de implementação e armazenamento. Entretanto os magnetos empregados na geração deste tipo de energia operam quase em sua capacidade limite. Como alternativa a estes surgiu então o carbeto de cobalto. O presente trabalho terá como objetivo sintetizar pelo método de decomposição térmica assistido por poliol e caracterizar nanopartículas magnéticas de carbeto de cobalto revestidas com níquel e cobalto, para aplicações em geradores de energia eólica. As nanopartículas foram caracterizadas por técnicas físico-químicas, tais como, espectrometria de energia dispersiva de raios X, calorimetria exploratória diferencial, microscopia eletrônica de transmissão, magnetização por amostra vibrante, voltametria cíclica e difração de raios-X de pó. Através dos resultados foi evidenciado que as nanopartículas de carbeto de cobalto revestida com níquel e cobalto no tempo de duas horas, se mostraram uma alternativa de magnetos promissora para a aplicação em geradores de energia eólica, por possuírem uma magnetização de saturação de 42 emu/g e uma temperatura de trabalho de até 350 °C. Embora façam-se necessários testes mecânicos, para certificar que um magneto feito com estas nanopartículas se comportaria adequadamente para esta função.

Palavras-chave: nanopartículas magnéticas, carbeto de cobalto, magnetização

1- Introdução

Com o aumento da demanda por energia, faz-se necessário também o aumento nos investimentos nessa área, com atenção especial às fontes renováveis. Destacando-se entre elas a solar e a eólica. A energia eólica é amplamente considerada uma das mais promissoras fontes de energia natural. Isto ocorre em especial devido ao fato de que é renovável, limpa, bem distribuída globalmente. E gera energia sem emissões e tem um custo relativamente baixo de implementação e manutenção. (PEREIRA, M. G.,2012) ^[1]

Segundo Araújo T. Bernardes, ^[2] entre as máquinas síncronas, destacam-se os geradores síncronos movidos à magneto permanente por apresentarem um elevado desempenho e não possuírem anéis coletores nem enrolamentos no campo que são substituídos por elementos magnéticos. Sendo os magnetos mais empregados atualmente os de Nd₂Fe₁₄B, devido a seu alto potencial energético, atingindo valores de 48MGOe(MAGTEK,2018) ^[3]. O Carbetto de Cobalto apresenta-se como uma alternativa promissora aos magnetos atuais, atingindo valores de produto energético próximos devido a sua alta coercividade. Possui ainda uma resistência a oxidação devido a ser um material cerâmico. (LENGAUR, W.,2012) ^[4]

2- Revisão da literatura

2.1- Nanomateriais

Basicamente consideramos material toda substância que apresenta propriedades óticas, magnéticas, mecânicas, catalíticas, elétricas etc. E que a ele está conferida uma função em particular. Tomando como um exemplo, o cobalto (Co), pertencente ao grupo 9B da tabela periódica, constitui um metal de transição, comumente encontrado nos estados bivalente (Co(II) e trivalente (Co(III))). Esse metal pode formar complexos quelatos e é facilmente identificado por formar soluções coloridas, além de exibir propriedades acentuadas de magnetismo. O cobalto é dificilmente encontrado sozinho na natureza. Ele é mais comumente encontrado em concentrações menores em minérios de outros metais, tais como Ferro, Níquel, Alumínio e também de arsênio^[5]. Além disso, a importância biológica do cobalto faz-se necessária no processo de maturação das células de hemoglobina por meio da vitamina B12.

Na busca de um material novo a ser fabricado, Zarbin (ZARBIN, 2007) ^[6] destaca que a Química de Materiais se encarrega primeiramente de compreender qual é a propriedade que o material deve possuir (no caso particular do cobalto, o ferromagnetismo), para que seja usado em determinada aplicação especial (magnetos). E a partir desta escolha inicial, infere-se a respeito da composição química e da propriedade que o material deverá possuir para tal fim. Assim, procedem-se as investigações a respeito da rota de preparação (síntese) capaz de produzir com a máxima eficiência aquele material que atenderá às características estruturais e composição química desejadas.

A Nanoquímica foi criada por volta do início da década de 1990, como a área que define a utilização de todo o conhecimento (teórico e prático) em Química para preparar, caracterizar e estudar as propriedades e aplicações de nanomateriais em diferentes tamanhos, formas, composições, estruturas, cargas e funcionalidades, com rigoroso controle de cada um destes parâmetros. Uma vez que todas as propriedades dos nanomateriais exibidas (óticas, elétricas, magnéticas, de transporte, catalíticas

etc.), da forma pela qual as conhecemos, manifestam-se a partir de um determinado tamanho, chamado de crítico. Pode-se afirmar que a Nanoquímica acabou rompendo o paradigma apresentado pela Química de Materiais. Isso significa dizer que nanomateriais são materiais cujas dimensões na faixa de 1 a 100 nm no que tange suas propriedades magnéticas. Exibem propriedades químicas e físicas diferentes dos mesmos materiais em dimensões “bulk” ou massivos, volumosos. Por exemplo, o tamanho crítico para propriedades óticas de um determinado nanomaterial pode ser 20 nm, enquanto que para as propriedades magnéticas pode ser 80 nm. Além disso, quando abaixo do tamanho crítico, as propriedades do material dependem também da forma das partículas, ou seja, nanopartículas esféricas com diâmetro de 5 nm têm propriedades diferentes daquelas encontradas para o mesmo material, porém, na forma de bastão com 5 nm de comprimento.

Muito antes de surgirem os primeiros trabalhos associados à produção de nanomateriais, cerca de quase 50 anos atrás, foi o Físico Norte-Americano Richard Feynman quem previu que a nanotecnologia futuramente iria despontar como uma das descobertas científicas mais revolucionárias na sociedade envolvendo a preparação de materiais em escala atômica e molecular, que levaria mais tarde à construção de novos dispositivos tecnológicos (FEYMANN, 1960)^[7], tais como sistemas OLEDs, nanosensores, cosméticos e peças no setor automobilístico mais leves e resistentes ao calor ou ao tempo de uso etc. Particularmente, há duas décadas, muitos pesquisadores na área de Nanoquímica vêm desenvolvendo estudos com a preparação de nanopartículas magnéticas. E um estudo clássico presente na literatura é o da bactéria magnetotática, que se alinha ao campo magnético da Terra por meio de grãos de magnetita que são produzidos no seu interior por um processo físico denominado de biomineralização (EFFENBERGER, 2012) ^[8].

Além disso, as nanopartículas magnéticas de Carbetto de Cobalto nos últimos dez anos têm sido extensivamente estudadas para aplicações como catalisadores para produção de metanol por síntese de Fischer-Tropsch^[9,10]. Como materiais-base para a produção de superligas^[11], e magnetos permanentes. ^[12,13,14]

2.2- Carbetos

Os carbetos são materiais que em sua estrutura cristalina apresentam majoritariamente átomos metálicos ligados à átomos de carbono. Podendo exibir vários tipos de arranjo variando a estequiometria entre estes componentes. Sendo assim temos estruturas que variam desde cúbico de face centrada até icosaédrico.

2.2.1- Tipos de carbetos

Os carbetos possuem várias classificações. Entre elas. Destacam-se: Por propriedades magnéticas que os dividem em 2 tipos: carbetos metálicos e os não metálicos. Pode ainda serem classificados quanto sua reatividade sendo separados entre os que reagem e os que não reagem com água. Sua classificação mais comum é quanto à resistência, pois é esta que define a aplicação destes materiais. Quanto a esta classificação, temos carbetos de metais de transição, carbetos covalentes (boro e silício) e carbetos do tipo “Salt Like” também chamados de iônicos. [15]

2.2.2- Usos dos carbetos

Os carbetos são empregados em uma grande variedade de aplicações desde a ponta de canetas esferográficas, que por exemplo pode ser feita de carbetos de tungstênio (WC) ou como o carbetos de boro, que é empregado em reatores nucleares devido a sua alta resistência. O carbetos de cobalto por sua vez tem sido estudado como: Catalisador para reações de Fischer Tropsch; material para aumento da resistência de ligas metálicas; base para superligas; e como magneto permanente. [9,10,11,12,13,14]

2.3- Magnetismo

2.3.1- Propriedades magnéticas dos materiais “BULK” e das nanopartículas de carbetos de cobalto

O que pode justificar o desenvolvimento de pesquisas associadas às nanopartículas de carbetos de cobalto (Co_2C ou Co_3C) para diversas aplicações tecnológicas por pesquisadores é o seu caráter associado ao tamanho crítico das partículas exibindo a propriedade de superparamagnetismo. Esse efeito constitui uma

condição diferenciada das nanopartículas em relação aos materiais magnéticos “bulk” (K.THANH, 2012; LEE, N.; HYEON, 2012; SERGE YOFFE, 2013) [16,17,18] e permite que sejam aplicados em diversos setores da sociedade contemporânea.

Porém, para compreender o superparamagnetismo, é necessário antes ter clareza a respeito das principais diferenças encontradas nas propriedades magnéticas entre os materiais tipo “bulk” e as nanopartículas metálicas ou óxidos metálicos que podem apresentar tamanhos de dezenas de nanômetros (10-9 m). Primeiramente, materiais ferromagnéticos na dimensão de “bulk”, tais como, cobalto, níquel, ferro e alguns terras raras (gadolínio, disprosio) exibem uma magnetização espontânea (AMSTAD et al.) [19], devido ao forte ordenamento dos spins dos elétrons desemparelhados do momento dipolar atômico que se alinham paralelamente entre eles, constituindo um vetor de magnetização efetivo (VME). Mesmo após a retirada desse campo magnético aplicado (H) na presença do material, nota-se que o alinhamento desses momentos dipolos magnéticos se mantém em uma região chamada de domínio magnético (CULLITY, 2002) [20] e a teoria de Weiss de ferromagnetismo apontou a existência de multidomínios, como é mostrado na Figura 1, sendo que cada um dos domínios magnéticos pode apresentar diferentes orientações dos seus VMEs.

Nota-se também que dentro do domínio, o campo magnético é intenso e, em uma amostra “bulk”, o material será geralmente desmagnetizado porque os muitos domínios irão se cancelar entre si, devido à condição de buscar a energia livre mínima de equilíbrio do sistema (KITTEL, 1978). [21]

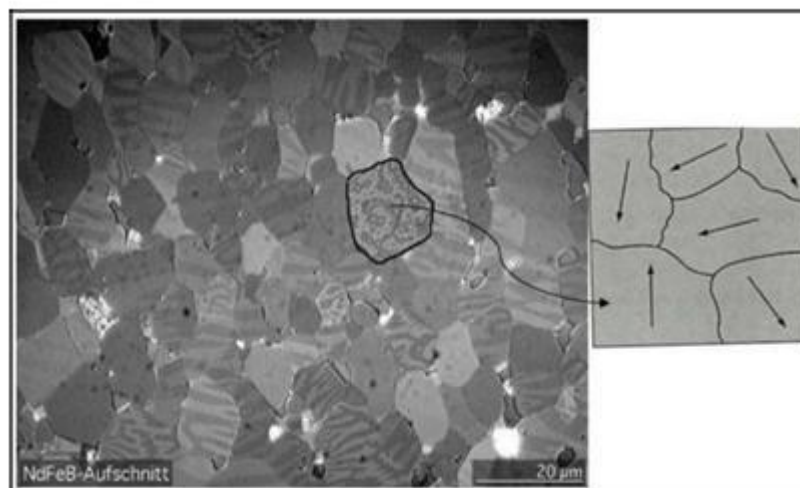


Figura 1. Presença de domínios magnéticos em ímãs de elevado campo magnético construídos de neodímio-ferro-boro (Nd-Fe-B). (Adaptação da referência (K.THANH, 2012) ^[16]).

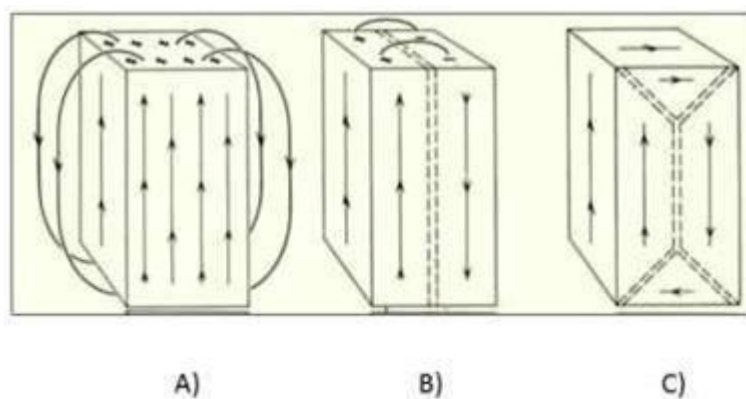


Figura 2. Algumas configurações hipotéticas de domínios magnéticos de material “bulk” ferromagnético na condição de monodomínio (A) e constituindo as paredes de domínios (B) e (C) (imagem adaptada da referência (MORRISH, 1965) ^[22]).

Então, o comportamento magnético dos materiais é dado pelo vetor de magnetização efetiva (VME), que representa o somatório dos momentos de dipolos magnéticos dentro dos domínios magnéticos dos seus átomos individuais ou de seus vizinhos, conforme é descrito na Figura 3.

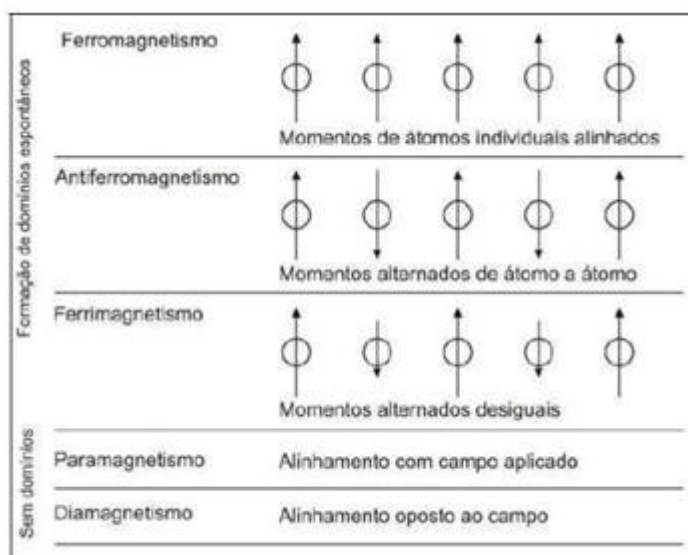


Figura 3. Diferentes comportamentos dos momentos de dipolos magnéticos representando os cinco tipos de propriedades magnéticas dos materiais (adaptado de (CUNHA, 2014) ^[23]).

Dessa forma, experimentalmente é possível determinar os cinco tipos principais de propriedades magnéticas dos materiais “bulk”, ao exibir magnetização espontânea (M) zero (diamagnetismo indicado na Fig.4), transitória (paramagnetismo indicado na Fig.5), ou permanente (ferromagnetismo, ferrimagnetismo e antiferromagnetismo indicados na Fig.6), em função de um campo magnético aplicado H , dado pelo comportamento das curvas de magnetização indicado pela histerese magnética. Além disso, a magnetização pode ser entendida como momento magnético dividido pela unidade de volume do material, ou associada a uma característica intrínseca de todo material. Sua susceptibilidade magnética χ ((MORRISH, 1965) ^[22]) é dada pela equação 1.

$$\chi = M/H(1)$$

Materiais diamagnéticos são aqueles que não possuem dipolos magnéticos permanentes, ou seja, cujos átomos têm camadas eletrônicas completas. E assim, a magnitude do momento magnético induzido pelo campo externo é extremamente pequena e sua direção é oposta à direção do campo H aplicado. Esses materiais apresentam susceptibilidade magnética χ na faixa de -10^{-6} a -10^{-5} , a qual não varia com a temperatura. E seu comportamento está descrito na Fig.4. São diamagnéticos os gases inertes, muitos metais, elementos não metálicos (B, Si, P e S), muitos íons e seus sais, moléculas diatômicas (H_2 e N_2), compostos orgânicos e água (LORRAIN; KOUTCHMY, 1998). ^[24]



Figura 4. Gráfico da susceptibilidade χ para os materiais diamagnéticos em que a magnetização M apresenta comportamento inverso e negativo à direção do campo magnético H aplicado. (CUNHA, 2014) ^[23].

Nos materiais paramagnéticos, os átomos individuais possuem momentos magnéticos, mas suas orientações ao acaso resultam em magnetização nula para um grupo de átomos. Por isso, os materiais paramagnéticos têm susceptibilidade magnética positiva, com ordem de grandeza entre $+10^{-5}$ e $+10^{-3}$ (SI), e exibem magnetização transitória de acordo com a Figura 5. A tendência ao alinhamento encontra oposição na agitação térmica, assim, a susceptibilidade paramagnética χ é inversamente proporcional à temperatura (T) (CUNHA, 2014) ^[23]. O paramagnetismo pode ser observado em numerosos materiais, tais como: alguns metais (por exemplo, Cr e Mn), alguns gases diatômicos (por exemplo, O_2 e NO), íons de metais de transição, terras raras e seus sais e óxidos de terras raras (CUNHA, 2014) ^[23].



Figura 5. Gráfico da susceptibilidade χ para os materiais paramagnéticos em que a magnetização M apresenta comportamento transitório, e a magnetização efetiva é zero, quando se retira o campo magnético H . (CUNHA, 2014) ^[23].

Já os materiais ferromagnéticos possuem uma característica marcante que é conhecida como magnetização espontânea M , ou seja, eles apresentam uma magnetização não nula, mesmo na ausência de campo externo aplicado H , (RIFFLE et al., 2002) ^[25], (SINNECKER et al., 2000) ^[26]. Nos materiais ferromagnéticos, os spins estão todos alinhados numa dada direção, mesmo na ausência de um campo externo H , e podem apresentar valores de χ tão elevados como 10^6 (cerca de 1 bilhão de vezes superior aos paramagnéticos). Além disso, a magnetização espontânea M em materiais ferromagnéticos, acaba atingindo um máximo para $T = 0$ K, e cai a zero para uma temperatura T_c , denominada temperatura de Curie, acima da qual estes materiais tornam-se paramagnéticos (BHANDARY; CULLITY, 1962). ^[27] Os principais exemplos de materiais ferromagnéticos são: ferro α (CCC), cobalto, níquel e gadolínio. Algumas ligas e compostos de manganês, tais como $MnBi$ e Cu_2MnAl , também apresentam ferromagnetismo, (SINNECKER et al., 2000). ^[26]

O antiferromagnetismo, como o ferromagnetismo, é originado pela interação entre os spins (denominada interação de troca), mas esta tende a alinhar os momentos magnéticos (spins) em direções opostas, assim os momentos vizinhos se cancelam mutuamente (Figura 6). O comportamento da magnetização em função do campo é semelhante a um paramagneto. Mas as origens deste comportamento para um antiferromagneto são totalmente diferentes, pois este é um estado ordenado de longo alcance, enquanto o paramagnetismo é um estado desordenado (KITTEL, 1978). ^[21] Vários compostos de metais de transição apresentam comportamento

antiferromagnético: MnO, CoO, NiO, Cr₂O₃, MnS, MnSe e CuCl₂ (MORRISH, 1965) [22]. A susceptibilidade dos materiais antiferromagnéticos é da mesma ordem de grandeza dos materiais paramagnéticos, e diminui com o aumento de temperatura (RIFFLE et al., 2002). [25]

Assim como os materiais antiferromagnéticos, os ferrimagnéticos também apresentam forças entre os átomos adjacentes que forçam os momentos de dipolos magnéticos atômicos a se alinharem de modo antiparalelo, porém, os momentos não são iguais (Figura 6). Este tipo de material apresenta uma forte resposta a campos magnéticos externos, como é o caso dos óxidos de ferro, tais como a magnetita e as ferritas de cobalto e níquel (MORRISH, 1965) [22]. Os materiais ferrimagnéticos também apresentam temperatura crítica, denominada temperatura de Curie (T_c), ou seja, com o aumento da temperatura o material passa para o estado paramagnético. A susceptibilidade dos materiais ferrimagnéticos é da mesma ordem de grandeza dos materiais ferromagnéticos. E diminui com o aumento de temperatura.

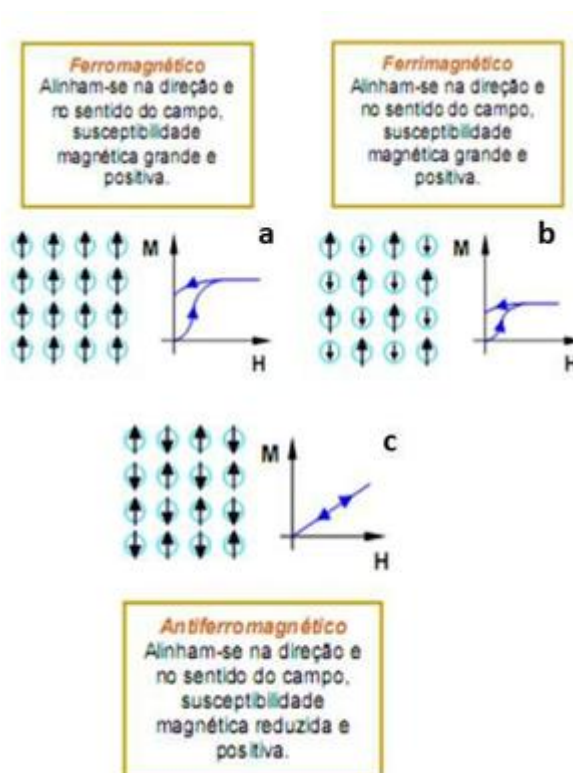


Figura 6. Gráfico da susceptibilidade χ para os materiais ferromagnéticos (ferro, cobalto, níquel etc.) (a), ferrimagnéticos (óxido de ferro) (b) e antiferromagnético (c) em que a magnetização M apresenta comportamento elevado e positivo à direção do campo magnético aplicado H. (CUNHA, 2014)^[23].

2.3- Efeito de superparamagnetismo

Conforme visto anteriormente, materiais ferromagnéticos e ferrimagnéticos possuem uma característica marcante que é conhecida como magnetização espontânea, exibindo estados ordenados com multidomínios magnéticos. A existência de múltiplos domínios contribui para reduzir a energia livre do sistema, correspondendo à energia magnetostática (MORRISH, 1965) [22]. Por outro lado, considerando que materiais ferromagnéticos sejam reduzidos em tamanho das partículas com dimensões menores que um domínio magnético (cerca de 0,05 μm), estas deixam de apresentar o comportamento ferromagnético e passam a exibir o efeito de superparamagnetismo (LUIZ C. A. OLIVEIRA, 2013) [28]. Este efeito foi destacado por Chubukov (CHUBUKOV; FRENKEL, 1995) [29], segundo o qual uma partícula de material ferromagnético, abaixo de um tamanho de partícula crítico apresentaria um monodomínio magnético ou “single-domain”, ou seja, uma partícula com um estado de magnetização uniforme em qualquer campo. Isso significa afirmar que nessa condição a quantidade de energia para produzir a parede de domínio se torna maior do que a redução da energia magnetostática, desfavorecendo a formação de multidomínios. Logo, nanopartículas de carbeto de cobalto com um diâmetro inferior ao crítico, apresentam apenas um domínio magnético (monodomínio). Assim, todos os momentos dipolos magnéticos de cada átomo presente no domínio, acabam se somando ($\mu = \mu_{\text{mat}} \cdot N$, onde μ é o momento magnético e N é o número de átomos magnéticos), constituindo um momento de dipolo magnético muito maior que os momentos magnéticos atômicos individuais, dando origem ao termo superparamagneto (EFFENBERGER, 2012) [8] onde a Figura 7 aponta esse efeito observado.

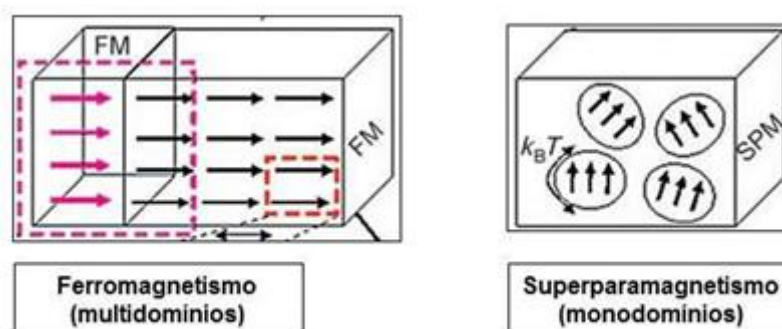


Figura 7. Diferentes comportamentos magnéticos apresentados por materiais “bulk” ferromagnéticos e nanopartículas superparamagnéticas (LEE, N.; HYEON, 2012) [17].

A direção dos momentos dipolares magnéticos μ é determinada por uma energia anisotropia uniaxial, $E(\theta)$, a qual significa que os estados de orientação de seus spins dados pelo seu vetor de magnetização efetivo (VME) em uma nanopartícula são separados através de uma barreira de energia. Isso indica que esta energia tende a manter a magnetização em uma direção cristalográfica particular, chamada direção fácil ou eixo fácil (KITTEL, 1978) ^[21]. Mais precisamente falando, a direção fácil dita onde a magnetização M irá apontar de forma espontânea na ausência do campo magnético H aplicado, e está associada com uma constante de anisotropia magnetocristalina que depende de estrutura do cristal, dada por K conforme a Equação (2).

$$E(\theta) = V(K_0 + K_1 \sin 2\theta + K_2 \sin 4\theta + \dots) \quad (2)$$

Aí temos que θ é o ângulo formado entre a magnetização M e o eixo fácil de anisotropia e V é o volume das nanopartículas. E, considerando o caso para as nanopartículas magnéticas de carbeto de cobalto com anisotropia uniaxial, a energia $E(\theta)$ fica simplificada na seguinte expressão, de acordo com a Equação (3).

$$EB = KV \quad (3)$$

De modo que é possível estabelecer três perfis no estado de orientação dos spins de uma partícula quando sujeita à ação de um campo magnético aplicado H conforme pode ser visto na Figura 8.

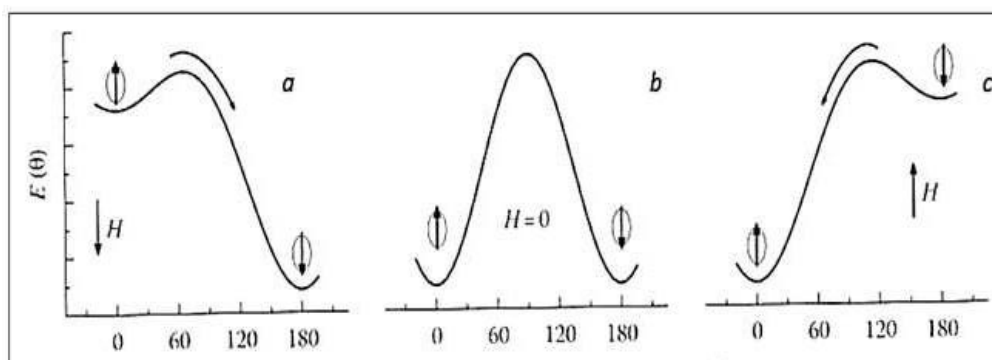


Figura 8. Mudança da magnetização M em uma partícula através da barreira de energia de anisotropia sob a ação de um campo magnético aplicado H (a) apontando para baixo, (b) nenhum campo e (c) apontando para cima. (K.THANH, 2012) ^[16].

Então, após a aplicação de um campo H para baixo ou para cima (Figura 8a e Figura 8c) se o estado de orientação aponta na direção do campo, torna-se energeticamente favorável e o sistema irá consequentemente mudar sua configuração para “spin-down” ou “spin-up”, respectivamente. Por outro lado, após a remoção do campo ($H=0$), o sistema irá retornar ao equilíbrio fazendo com que a partícula possa apresentar duas possíveis configurações (Figura 8b) (K.THANH, 2012) [16]. E se a partícula apresentar um tamanho reduzido a ponto de demonstrar dimensão de uma nanopartícula de carbeto de cobalto com um monodomínio, então em $H = 0$, o tamanho crítico da nanopartícula será tal que a energia térmica (kBT) irá superar a energia de barreira anisotropia EB causando na magnetização M , uma flutuação de um estado de orientação para outro, conforme a equação (4) indica. Uma vez que cada partícula possui um tempo de relaxamento característico que é essencialmente o tempo médio para reverter o momento magnético de um mínimo de energia para outro, conforme Figura 13b, denominado de tempo de relaxamento τ de Néel-Arrhenius (EFFENBERGER, 2012) [8]

$$\tau = \tau_0 \exp\left(\frac{EB}{kBT}\right) \quad (4)$$

Aí temos que τ é o tempo de relaxamento de Néel-Brown, EB é a barreira de energia de anisotropia ($\approx KV$) que separa diferentes configurações angulares de momento magnético da partícula e kB é a constante Boltzmann, logo kBT é a energia térmica disponível para vencer a barreira. Mais ainda, τ_0 é um fator pré-exponencial e é dependente de vários parâmetros tais como, temperatura, magnetização de saturação (M_s) ou campo aplicado, e a faixa de valores dessa constante está entre 10^{-9} e 10^{-13} s. De acordo com a Equação (4), nota-se que ao diminuir a temperatura T , o tempo de relaxamento τ aumenta, e o sistema aparenta estar estático, pois, o tempo de relaxamento médio τ do sistema é maior que o tempo característico da medida τ_0 , e o sistema é dito “bloqueado”, pois, cada partícula terá seu momento dipolo magnético total, μ sem energia térmica suficiente para vencer a barreira de energia EB e reverter o sentido dos spins. E a temperatura passa a ser um parâmetro importante que estabelece o comportamento desse regime, e denomina-se temperatura de bloqueio, pela qual as partículas ainda possuem energia suficiente para modificar a direção do seu momento magnético. Denomina-se de regime

superparamagnético aquela condição em que se estabelece o relaxamento magnético proposto por Néel-Brown (K.THANH, 2012) ^[16] e esse termo foi empregado pela primeira vez por Bean e Livingston (EFFENBERGER, 2012) ^[8] para partículas muito pequenas. E o efeito de superparamagnetismo foi originado da observação de que a flutuação térmica da magnetização M irá levar o comportamento das nanopartículas magnéticas a uma situação muito semelhante à dos paramagnetos. Porém, a exceção aqui, é que as nanopartículas possuirão um vetor de magnetização efetivo (VME) com várias ordens superiores de grandeza dos materiais paramagnéticos.

2.4- Magnetos duros e moles

Os magnetos podem ser definidos quanto a sua resistência a se orientar na direção de um campo magnético externo em magnetos duros e moles. Os magnetos duros possuem uma constante de anisotropia magnética $K \gg 1$, e seu comportamento magnético é governado pela anisotropia magnética. ^[30] Possuem uma alta resistência também conhecida como Coercividade (H_c) a se orientar em favor do campo gerando um Campo Contrário conhecido como Campo Coercivo, que anula parte da Magnetização de Saturação(M_s). Enquanto que os magnetos moles possuem uma constante de anisotropia magnética $K \ll 1$ e seu comportamento magnético e governado pela energia magnetostática . ^[30] Oferecem pouca ou nenhuma resistência a se orientarem em favor do Campo possuindo uma Magnetização de Saturação(M_s) superior. ^[31]

2.5- Magnetos de “exchange spring”

O efeito de “exchange spring” ocorre devido ao fato de as nanopartículas de magneto duro induzirem o ordenamento dos spins das nanopartículas de magneto mole em uma direção preferencial. Sendo que sua magnetização resultante pode ser definida pela equação 5.

$$H_{ex} = (\pi^2 A)/(2 M_s \cdot t^2)(5)$$

Sendo A à constante de troca, M_s a magnetização de saturação do magneto mole e

T a espessura da camada do magneto mole. ^[31]

2.6- Revestimento

Electroless Plating é um processo químico com baixo consumo de energia e custo, que teve um aumento na atenção voltada para ele, devido a simplicidade e eficiência na obtenção de filmes homogêneos finos, especialmente em objetos de formatos complexos. Apresenta-se como uma alternativa aos métodos há muito conhecidos de revestimento com metais, como eletrodeposição, ou deposição a vácuo tais como Deposição Química de Vapor (CVD) e Deposição Física de Vapor (PVD).^[32] Ele baseia-se na reação autocatalítica de deposição de íons metálicos promovido pelo meio de um agente redutor em meio aquoso.

Ao contrário da eletrodeposição nenhuma corrente elétrica é necessária. O que permite que ela seja aplicada também a materiais não condutores. Esse processo requer um controle cuidadoso da composição do meio e do tempo de utilização, para garantir um revestimento de boa qualidade, além da possibilidade de várias reutilizações.^[33]

Alguns pesquisadores reportam^[34] que pós cerâmicos revestidos pelo método de “electroless plating” apresentam uma redução significativa na agregação das partículas durante o processo de sinterização.

3- Objetivos

3.1- Objetivo Geral

O principal objetivo deste trabalho consiste na síntese e revestimento de nanopartículas de carbeto de cobalto com níquel e cobalto, e caracterizar suas propriedades magnéticas e mecânicas, como uma alternativa aos atuais magnetos empregados nos geradores eólicos.

3.2- Objetivos específicos

- A) Sintetizar nanopartículas de carbeto de cobalto pelo método de decomposição térmica assistido pelo poliol;
- B) Revestir o carbeto de cobalto com níquel e cobalto através do método de “Electroless Plating”;
- C) Caracterizar o carbeto de cobalto com as seguintes técnicas: Microscopia Eletrônica de Varredura com Espectroscopia de Energia Dispersiva - (SEM-EDS), Difractometria de Raio-X – (DRX), Magnetometria de Amostra Vibrante - (VSM), Calorimetria de Varredura Diferencial- (DSC) e Voltametria Cíclica (CV)
- D) Caracterizar o carbeto de cobalto revestido com Ni e Co com a finalidade de comparar o efeito do revestimento sobre o magnetismo do compósito através das técnicas: SEM-EDS, DRX, VSM, DSC e CV;
- E) Sinterizar o carbeto de cobalto e o carbeto de cobalto dopado com Ni e Co. Comparar as propriedades magnéticas com o material não sinterizado.
- F) Realizar testes de resistência mecânica dos materiais sinterizados.

4- Material e métodos

4.1- Reagentes

Os reagentes utilizados no desenvolvimento deste trabalho foram adquiridos comercialmente e utilizados sem purificação prévia ou necessidade de outros tratamentos especiais: Acetato de cobalto(Vetec), hidróxido de potássio (KOH) (Vetec), polivinilpirolidona (PVP)(Vetec), tetraetilenoglicol(TEG)(Aldrich), etanol(Neon), sulfato de cobalto(Neon), sulfato de níquel(Neon), hipofosfito de sódio(Vetec), acetona(Neon), sulfato de amônio(Vetec), citrato de sódio(Dinâmica).

4.2- Síntese das nanopartículas magnéticas de carbeto de cobalto (Co_3C ; Co_2C)

As nanopartículas de carbeto de cobalto foram sintetizadas por meio do método de decomposição térmica assistido pelo poliol com modificações. Sendo empregados 1,25 mmol de acetato de cobalto em 15 ml de TEG e 0,5g de PVP. Enquanto isso, em outro frasco, 0.5 g de KOH serão dissolvidos em 10ml de TEG. As duas soluções serão misturas e aquecidas à 130°C durante 30 minutos para eliminar a água contida nos precursores. Após isto, a solução foi aquecida até 300°C, à uma taxa de 5°C por minuto. Durante todo o processo de aquecimento a solução foi mantida em atmosfera inerte e agitação magnética. Após atingir a temperatura desejada a solução foi mantida nesta temperatura por 1 hora. Ao fim da reação o produto obtido foi separado usando um magneto permanente. O sobrenadante foi removido, e a solução concentrada foi lavada com água deionizada e etanol. Sendo a solução centrifugada repetidas vezes, o pó preto de carbeto de cobalto foi separado e seco à temperatura ambiente. [35]

4.3- Recobrimento das nanopartículas magnéticas de carbeto de cobalto com NiCo

O compósito duro-mole, com a escolha do (Co_3C ; Co_2C) como fase dura e NiCo como fase mole, foi preparado através de um método de “electroless plating” modificado [36]. O carbeto de cobalto previamente sintetizado foi desengraxado

utilizando-se uma solução 10% de acetona em água, e ativado em uma solução 0.5 M de hipofosfito de sódio por 10 minutos à uma temperatura de 90 °C. A solução para o banho de revestimento foi constituída de 0,1 M de sulfato de níquel ($\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), 0,05 M de sulfato de cobalto ($\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$), 0,5 M de hipofosfito de sódio ($\text{NaH}_2\text{PO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$), 0,3 M de citrato de sódio ($\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), e 0,1 M de sulfato de amônio ($(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$). O carbeto de cobalto ativado foi colocado na solução de revestimento e o pH mantido em ~10 com o auxílio de hidróxido de potássio. O recobrimento foi feito na temperatura de 80 °C, com agitação magnética constante e o tempo de duração foi variado em 60,120,180 minutos. Após isso lavou-se o compósito repetidas vezes com água deionizada e etanol, centrifugado e seco à temperatura ambiente.

4.4- Sinterização

A sinterização seria realizada em uma mufla da Quimis modelo Q318D24 a 1100 °C por 60 minutos.

4.5 Caracterização Físico-Química

4.5.1 Espectrometria de energia dispersiva de Raios-X (EDX)

Também chamada de microanálise por energia dispersiva – EDS, consiste na incidência de um feixe de elétrons com uma tensão de aceleração de 15kV, sobre a amostra. Os elétrons mais externos dos átomos e os íons constituintes são excitados, mudando de níveis energéticos. Ao retornarem para sua posição inicial, liberam a energia adquirida que é emitida em comprimento de onda no espectro de raios-X. Um detector instalado na câmara de vácuo do MEV mede a energia associada a esse elétron (LIDE, 2006).^[37] O experimento foi realizado no equipamento de microscopia eletrônica de varredura modelo Phenom Prox-X no Laboratório do Ateliê de Conservação e Restauração de Bens Culturais Móveis (ATECOR) (FCC).

4.5.2 Difração de Raios X de Pó (DRX)

Para as análises de difração de raios X de pó (DRX) das amostras foi utilizado um Difratorômetro de raio-X modelo X'Pert PRO Multi-Purpose, PanAnalytical do Laboratório Caracterização Microestrutural do Departamento de Engenharia

Mecânica da UFSC onde existe uma fonte de raios X de radiação $K\alpha$ de Cu ($\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$), e com tensão e corrente máxima, respectivamente de 45 kV e 40 mA com uma taxa de varredura de 2θ na faixa de 0 a 110° com passos de $0,20^\circ$. Para a análise de fases das amostras em reflexão e transmissão, Rietveld, incluindo detector proporcional X'celerator, com monocromador curvo de feixe difratado para radiação de Cu e detector proporcional de Xe com auxílio de software da Philips X'Pert Plus .

4.5.3 Medidas de Magnetização por Amostra Vibrante (VSM)

As medidas de magnetização de saturação (M_s) das amostras (7,5 mg) foram obtidas das nanopartículas do Carbetto de Cobalto e do Compósito, na forma de pó, retidas em um suporte cilíndrico, através de um magnetômetro de amostra vibrante (VSM) Modelo Microsense EV9) do Laboratório Multiusuário de Caracterização Magnética de Materiais do Departamento de Física da UFSC. A varredura dos momentos magnéticos foi feita pela variação do campo magnético de 20,000 Oe (2T) até -20,000 Oe (-2 T) em 300 K, sendo que as análises foram realizadas em triplicata. Efetuou-se a leitura das amostras através da interpretação da curva de histerese com o objetivo de encontrarem-se valores de magnetização de saturação (M_s) em emu/g e Coercividade (H_c) em função do campo magnético aplicado (H).

4.5.4 Microscopia Eletrônica de Varredura (SEM)

As morfologias de cada amostra foram obtidas através de micrografias utilizando um microscópio eletrônico de varredura modelo Phenom Prox-X com aumento entre 5800-10000x.

4.5.5 Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

As curvas de DSC foram determinadas com o auxílio de um aparelho da marca Shimadzu modelo DSC-50 da Central de Análises do Departamento de Química da UFSC, no intervalo de temperatura de 100 à 500 °C, com uma taxa de aquecimento de 5° C por minuto em atmosfera inerte de N_2 .

4.5.6 Voltametria Cíclica (CV)

As voltametrias foram realizadas modificando-se a superfície de um eletrodo de carbono com as nanopartículas de carbeto de cobalto e do compósito, por meio de um aparelho potenciostato da Marca Gamry modelo interface1010E na faixa de -1200 à 1000 mV, à uma taxa de 50 mV/s usando-se uma solução de KCl 0,1 M isenta de O₂.

4.6- Tratamento de resíduos

O sobrenadante obtido da reação de formação do carbeto possui uma quantidade de cobalto que não reagiu, e uma quantidade alta de carbono. O sobrenadante foi lavado e centrifugado para a remoção dos sólidos (carbono). E a solução aquosa foi secada na estufa a 70 °C recuperando-se o cobalto na forma de sal. O carbono foi separado como resíduo sólido e destinado adequadamente. A solução do banho de “electroless plating” foi reutilizada em novas reações e após foi destinada adequadamente como resíduo aquoso.

5- Resultados e discussão

5.1- Microscopia eletrônica de varredura(SEM)

As análises por microscopia eletrônica de varredura (MEV) mostraram ser muito úteis, pois apresentaram a informação morfológica das nanopartículas magnéticas de carbeto de cobalto (Co_3C , Co_2C) e do compósito. Sendo este um fator importante envolvendo o crescimento dessas nanopartículas, devido a sua influência nas propriedades magnéticas, tais como, magnetização de saturação e anisotropia (K.THANH, 2012) ^[16].

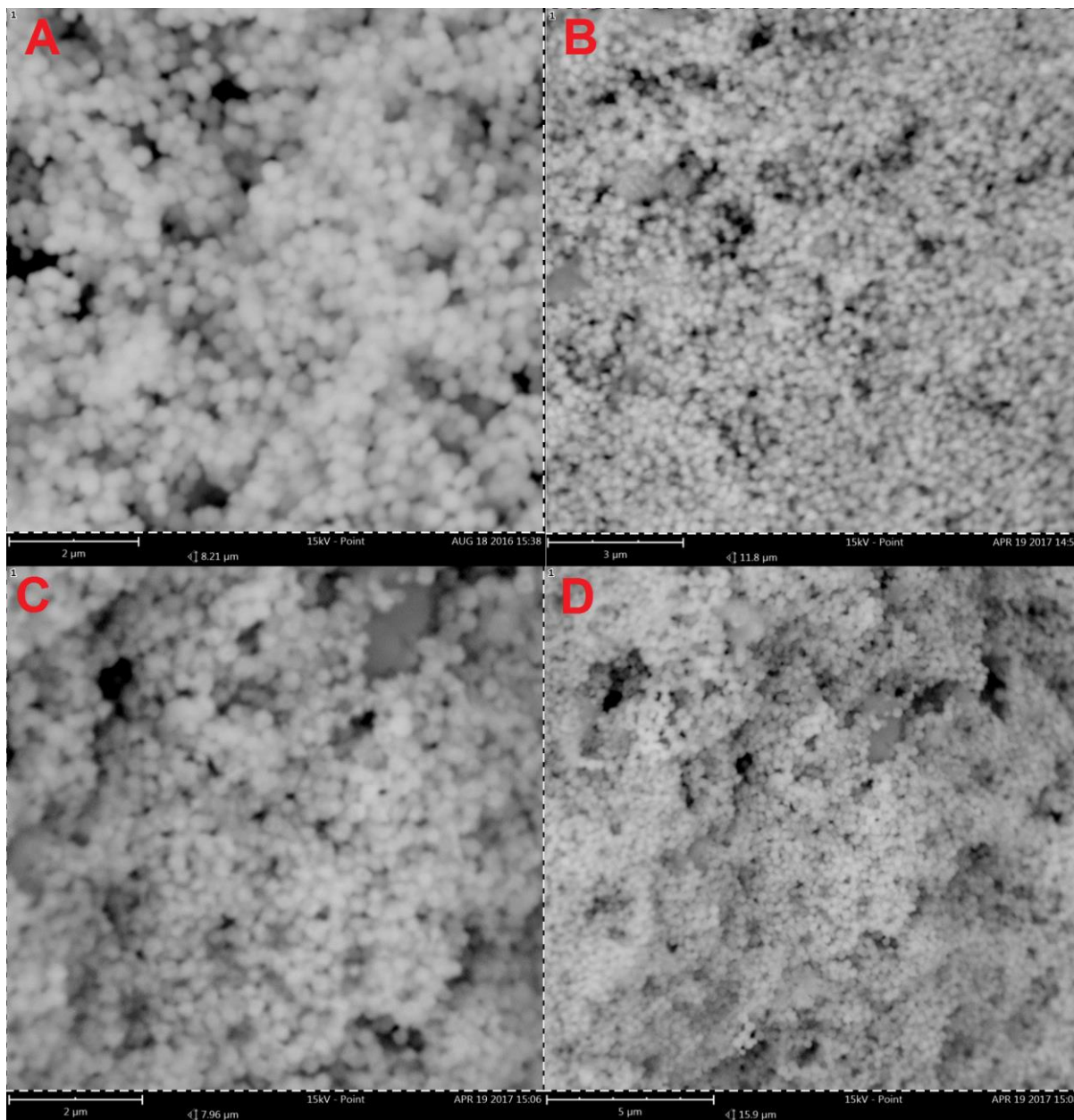


Figura 9. Micrografias de SEM-EDX das amostras: A-Carbeto de Cobalto puro, B-Carbeto de Cobalto com tempo de revestimento de 1h. C-Carbeto de Cobalto com tempo de revestimento de 2h. D-Carbeto de Cobalto com tempo de revestimento de 3h.

Através das micrografias é possível observar que as nanopartículas de carbeto de cobalto apresentam morfologia esférica, e que esta morfologia manteve-se após o processo de recobrimento das nanopartículas, indicando que o processo de recobrimento ocorreu com uma homogeneidade elevada quanto a estrutura das nanopartículas. Os tamanhos foram medidos obtendo-se 50 nm para o carbeto sem revestimento, 75nm para o revestido com o tempo de 1 hora, 100 nm para o revestido com o tempo de 2horas e 150 nm para o revestido com o tempo de 3 horas.

5.2- Magnetometria de amostra vibrante (VSM)

Nas medidas por VSM, as nanopartículas de carbetto de cobalto e do compósito foram deixadas sob oscilação em uma dada frequência (80 Hz), e a bobina de detecção mediu a tensão induzida, fornecendo então uma curva denominada de histerese, apontando valores negativos e positivos do campo magnético aplicado (H) (NIAZI A, 2000) ^[38]. Um parâmetro importante que permite obter informações associadas ao comportamento magnético da amostra pela curva obtida na Figura 10 é a magnetização de saturação (M_s), sendo que a M_s é essencialmente o valor limite no qual a curva de magnetização reverte na região onde o valor de campo magnético é elevado, e essa situação é alcançada quando todos os momentos magnéticos no material estão alinhados com o campo aplicado H.

Este comportamento é o comportamento esperado para um magneto superparamagnético. Sendo a curva de histerese observada devido ao fato do tamanho das nanopartículas serem superiores ao tamanho de um monodomínio magnético, o que acarreta na presença de uma magnetização de remanência. Esta magnetização de remanência é a magnetização restante após o magneto atingir a magnetização de saturação. Sendo assim faz-se necessário uma força extra para retornar ela a posição original. Esta força é a coercividade.

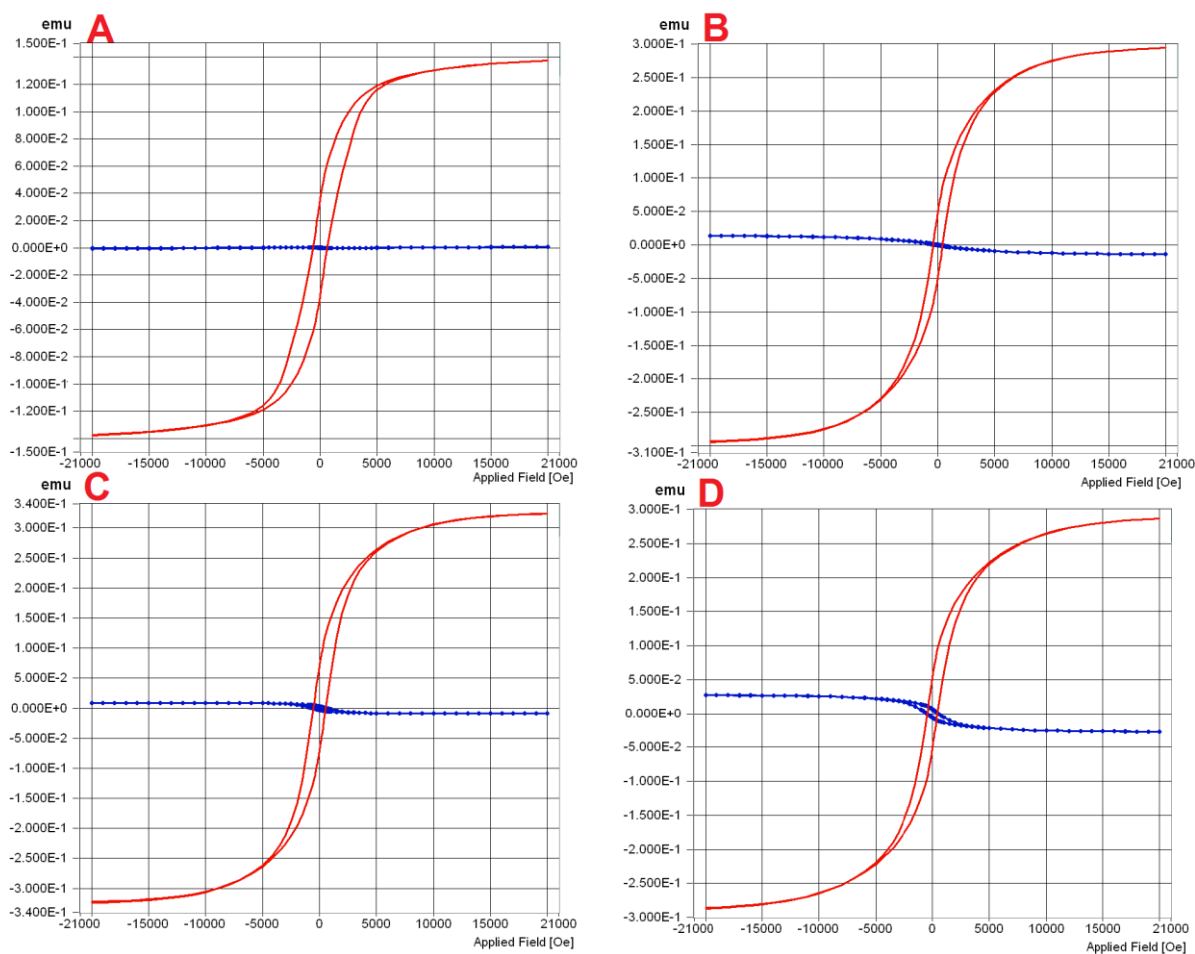


Figura 10. Curvas de Histerese: A-Carbeto de Cobalto puro, B-carbeto de cobalto revestido por 1h, C-carbeto de cobalto revestido por 2h, D-carbeto de cobalto revestido por 3h.

Com as análises por VSM apresentadas na Figura 10, foi possível determinar a magnetização de saturação (M_s) e a coercividade (H_c) das nanopartículas de carbeto de cobalto e do compósito. Onde foi evidenciado um aumento da magnetização de saturação (M_s) e da coercividade (H_c) com o aumento do tempo de revestimento. Que é mostrado na Tabela 1. Um comportamento que segue de acordo com as propriedades de um magneto de “Exchange Spring”. (KNELLER E. F.; HAWIG R.,1991).^[30]

Amostra	Magnetização de Saturação (M_s)(emu/g)	Coercividade (H_c)
Carbeto de Cobalto	18.34	0.74
Carbeto de Cobalto revestido por 1H.	40.00	0.49
Carbeto de Cobalto	45.33	0.47

revestido por 2H.		
Carbeto de Cobalto revestido por 3H.	40.00	0.37

Tabela 1. Valores de Magnetização de Saturação(Ms) e Coercividade(Hc) para as amostras.

5.3- Difração de raio-X de pó (DRX)

A caracterização das estruturas cristalinas das nanopartículas de carbeto de cobalto e do compósito foram obtidas pela análise usando difratometria de raios X de pó (DRX) em que o alargamento dos picos de reflexão de difração de raios X representa a característica de nanocrystalinidade das amostras. As Figuras 11,12,13 e 14 demonstram o perfil de cristalinidade das nanopartículas e do compósito com os tempos de recobrimento de 1 hora, 2 horas e 3 horas respectivamente. É possível associar os picos de difração correspondentes ao carbeto em suas formas (Co_2C e Co_3C), e também os picos referentes ao Níquel e Cobalto em suas formas metálicas, e ainda a presença de um pouco de óxidos destes metais.

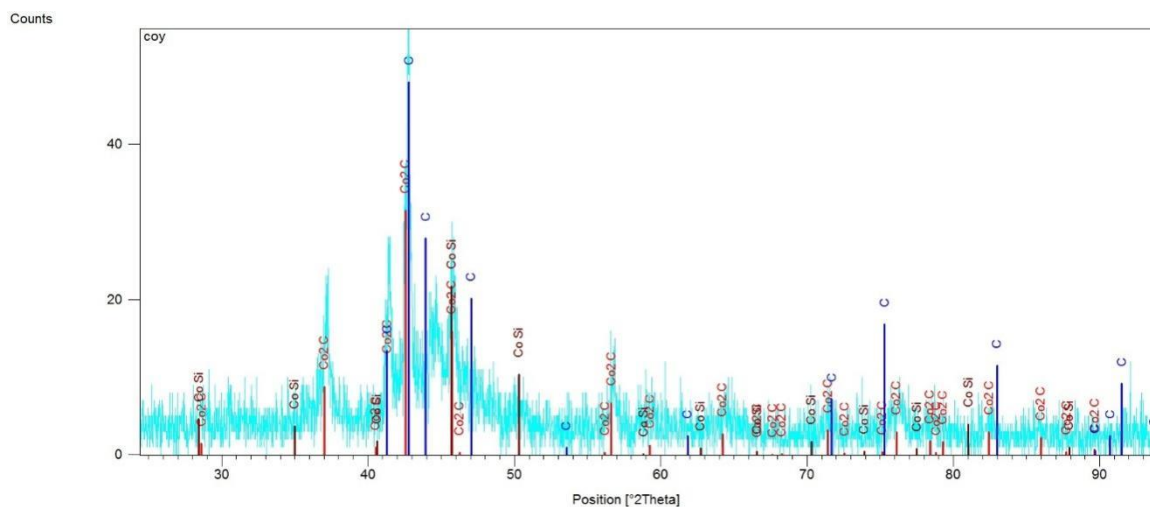


Figura 11. Difratograma de raio-X das nanopartículas de carbeto de cobalto.

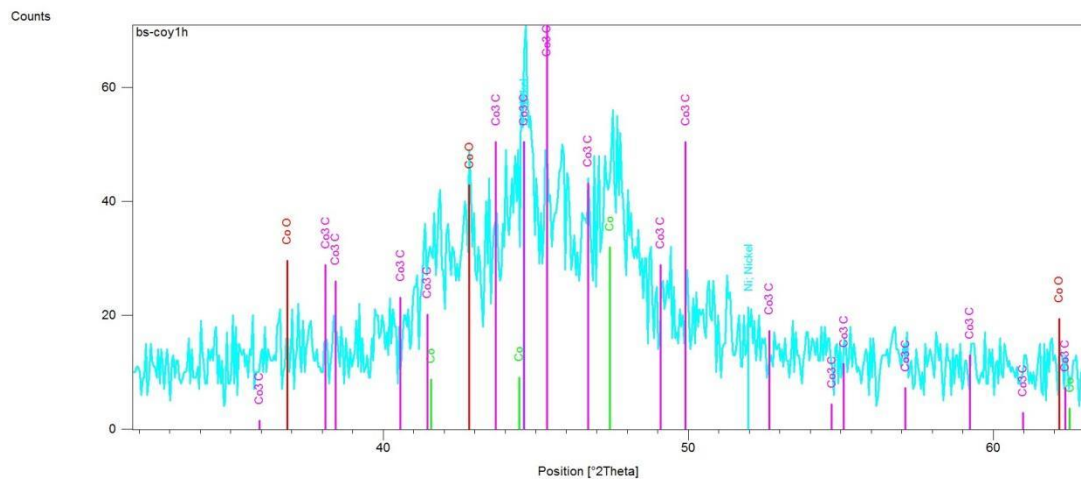


Figura 12. Difratoograma de raio-X do carbeto de cobalto revestido durante 1 Hora.

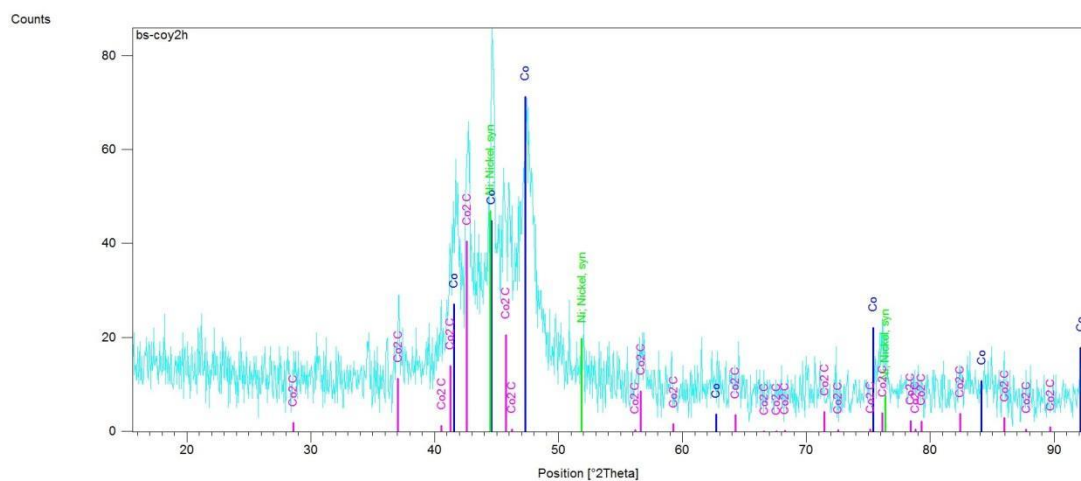


Figura 13. Difratoograma de raio-X do carbeto de cobalto revestido durante 2 Horas.

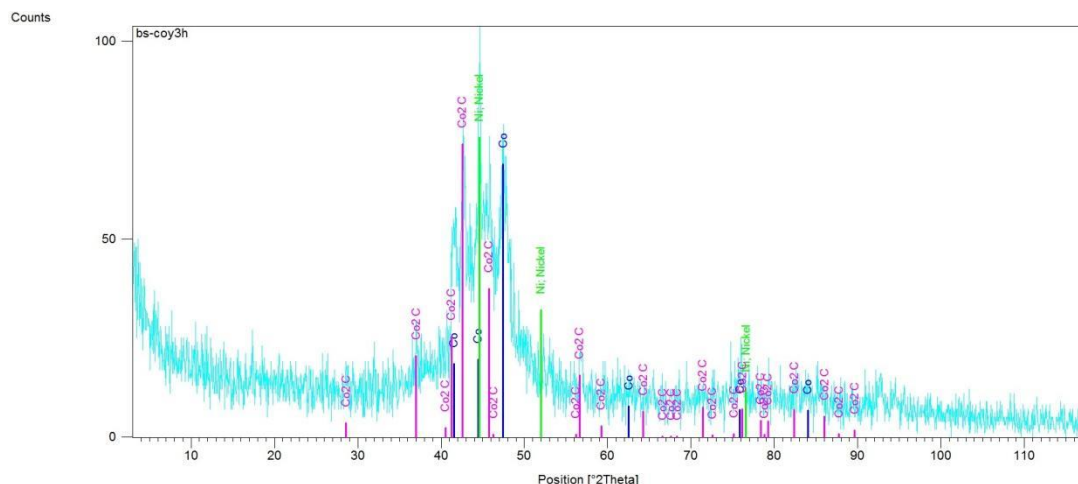


Figura 14. Difratoograma de raio-X do carbeto de cobalto revestido durante 3 horas.

Pelos difratogramas podemos observar que de fato ocorre a presença do carbeto de cobalto nas formas Co_2C e Co_3C . E que após o tempo de revestimento, podemos encontrar ainda picos de Ni e Co. Os difratogramas de 2 e 3 h diferem devido ao fato de que os picos referentes a estrutura do Co_3C somem, resultando apenas em estruturas do tipo Co_2C , o que provocaria uma diminuição na magnetização. Uma vez que as estruturas do tipo Co_3C possuem uma magnetização levemente superior as do tipo Co_2C .

5.4- Espectroscopia por energia dispersiva de raios (EDX)

Os resultados de EDX apresentados na espectroscopia apontam os valores encontrados para o percentual de átomos de cobalto, oxigênio, níquel e fósforo. Sendo possível inferir qualitativamente que os percentuais de níquel e fósforo, e a alteração no percentual do cobalto devem-se ao sucesso do recobrimento das nanopartículas de carbeto de cobalto.

Elemento	Carbeto de Cobalto	Carbeto de Cobalto revestido por 1h	Carbeto de Cobalto Revestido por 2h	Carbeto de Cobalto Revestido por 3h	Confiabilidade de

Cobalto	90,8 %	90,5%	77,5%	62,2%	99,8% (±0.2)
Níquel	-	-	6,9%	29,1%	99,8% (±0.2)
Oxigênio	9,2 %	9,5%	15,5%	4,5%	99,8% (±0.2)
Fósforo	-	-	-	4,4%	99,8% (±0.2)

Tabela 2. Composição percentual das amostras por EDX.

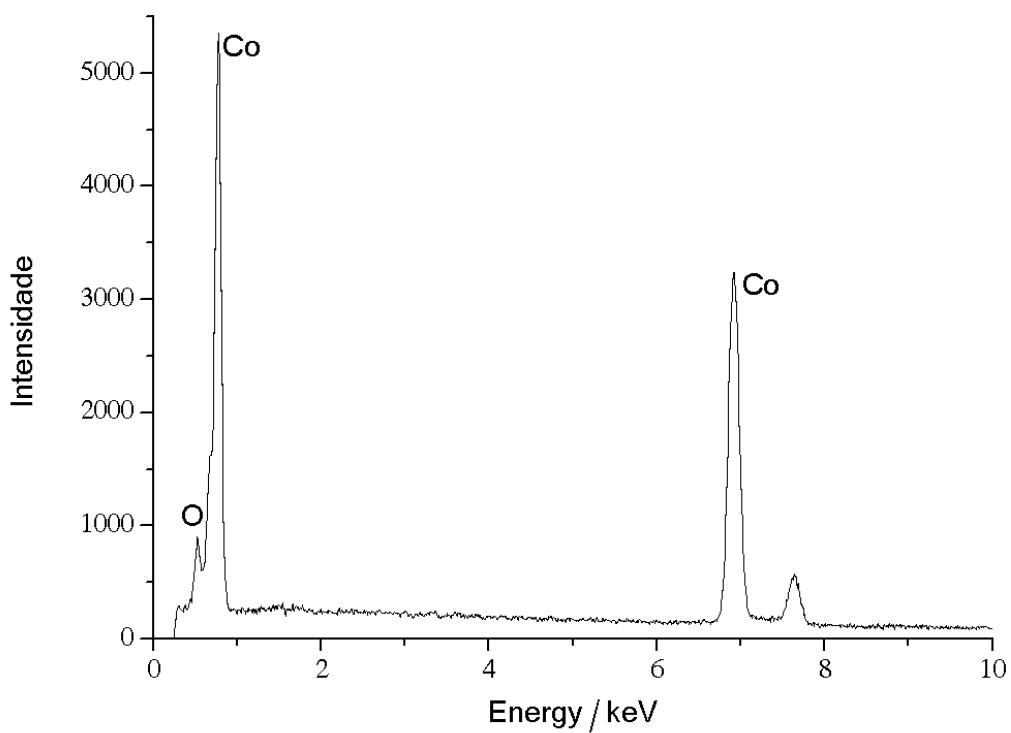


Figura 15. Espectro de EDX do carbeto de cobalto.

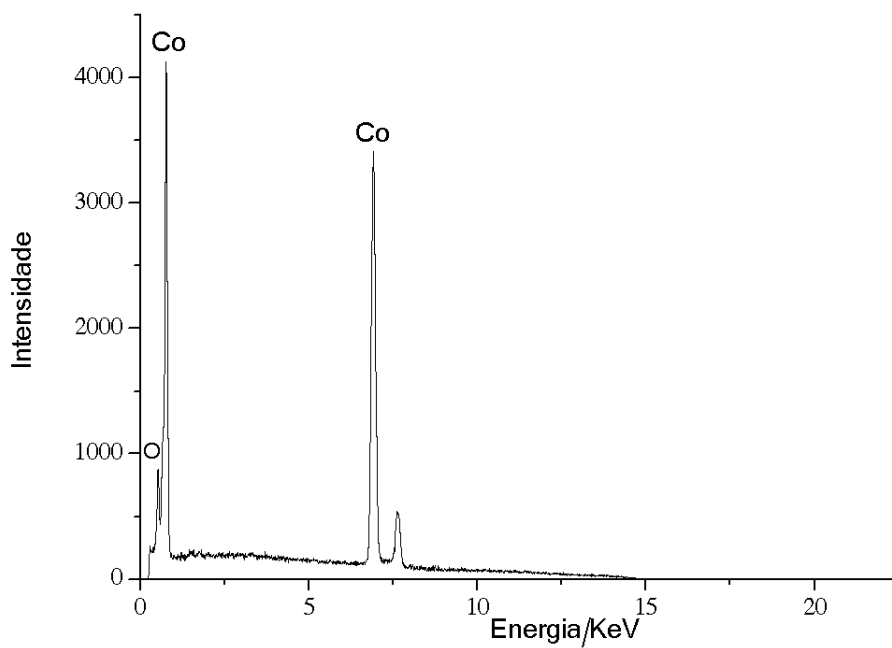


Figura 16. Espectro de EDX do carbeto de cobalto revestido durante 1h.

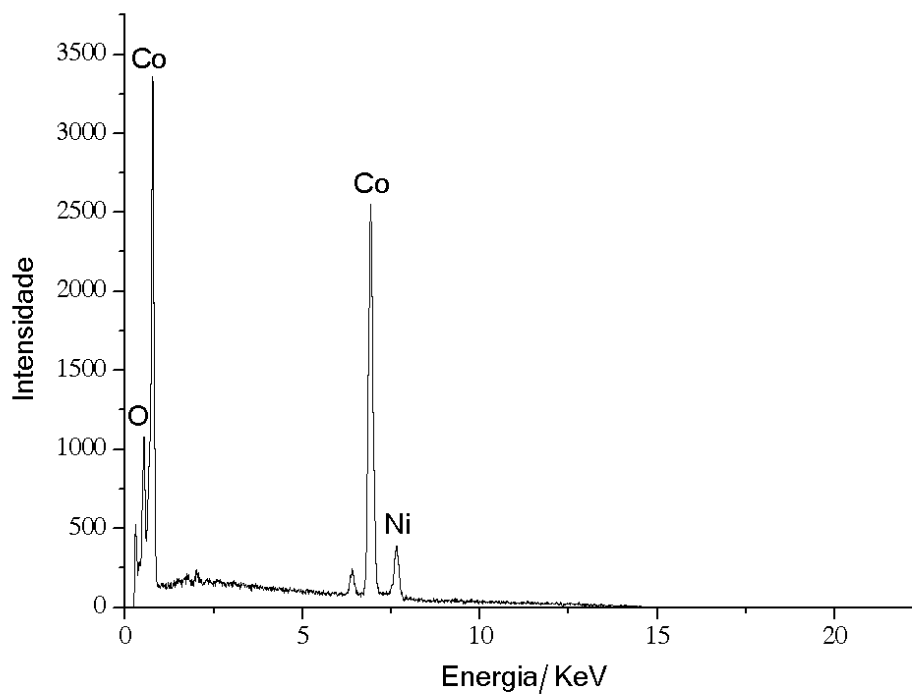


Figura 17. Espectro de EDX do carbeto de cobalto revestido durante 2h.

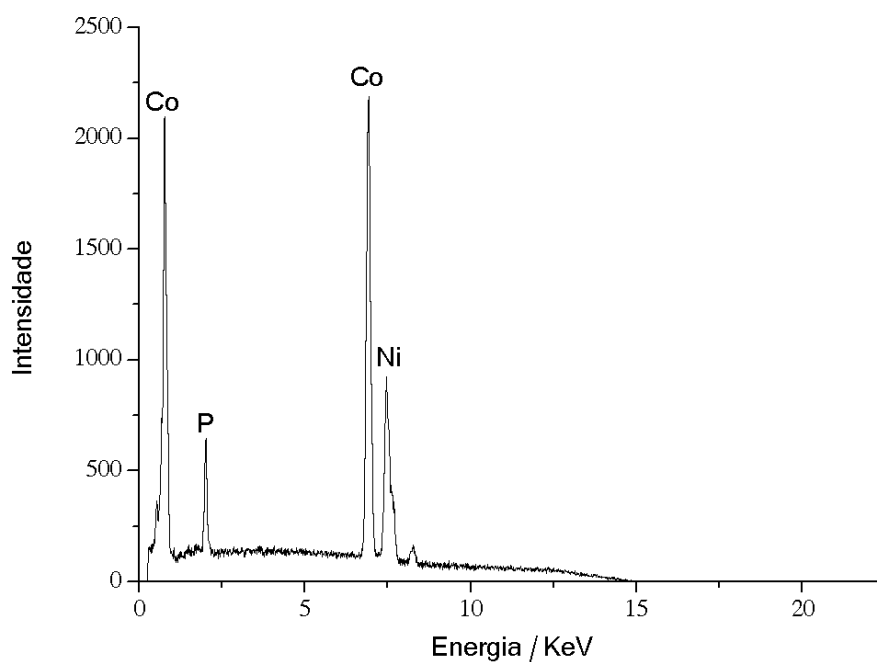


Figura 18. Espectro de EDX do carbeto de cobalto revestido durante 3h.

5.5- Análises de calorimetria exploratória diferencial (DSC)

Através das análises de calorimetria foi possível observar a presença de um pico exotérmico em 384°C, correspondente à transformação martensítica do cobalto na amostra em que o cobalto passa de sua forma Alfa para Épsilon^[39]. O que provoca uma alteração estrutural em um dos eixos do seu retículo cristalino, alongando-o. Observou-se também um pico endotérmico próximo dos 500°C, que refere-se à decomposição do carbeto em grafite e cobalto^[39].

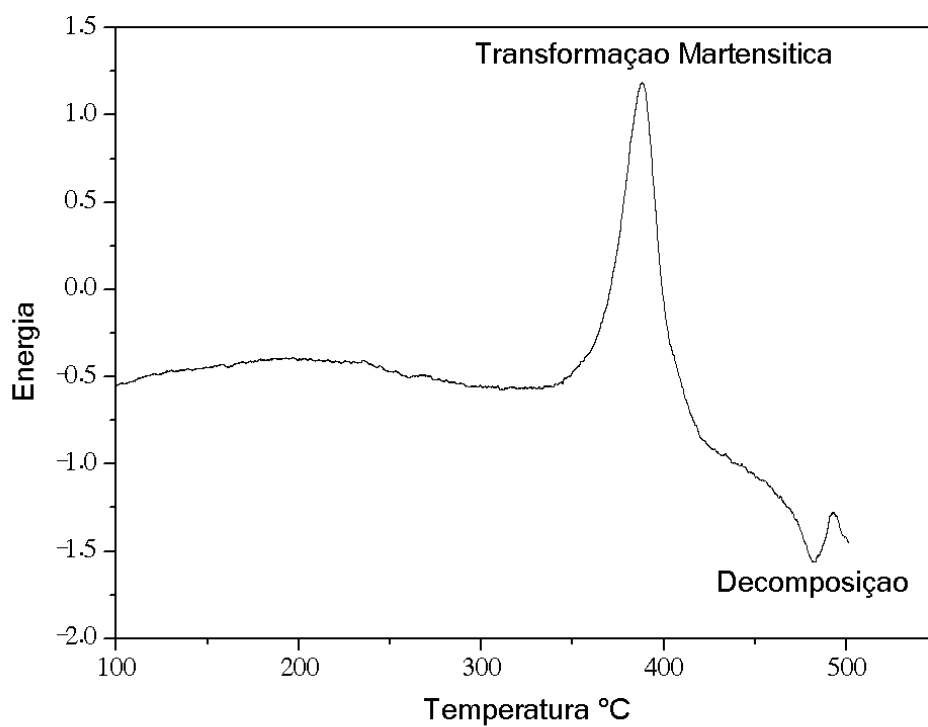


Figura 19. Análise de DSC do carbeto de cobalto.

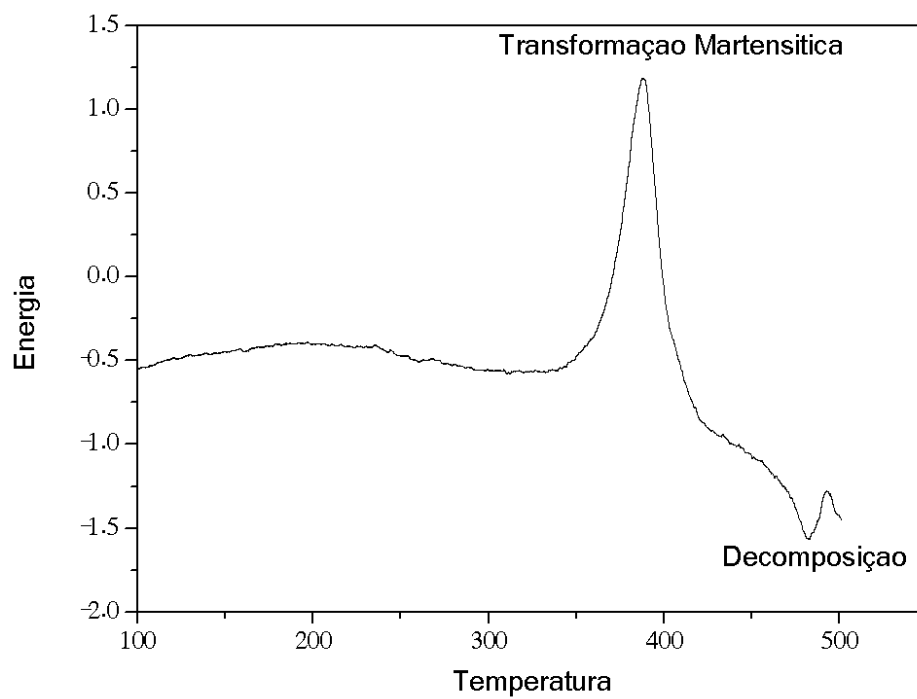


Figura 20. Análise de DSC carbeto de cobalto revestido com NiCo por 2H.

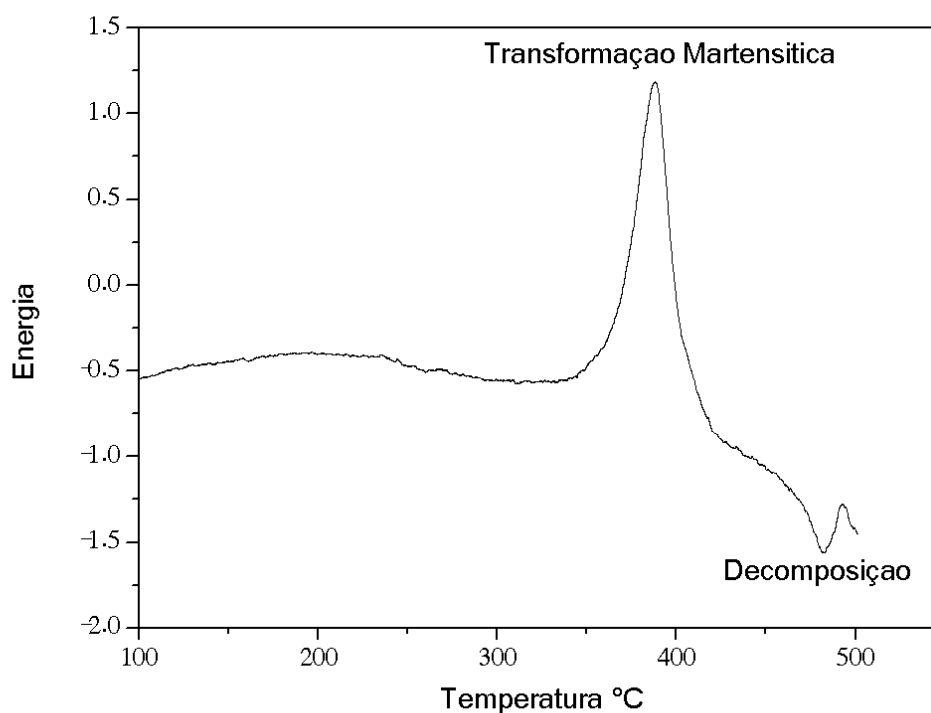


Figura 21. Análise de DSC carbeto de cobalto revestido por 2H após tratamento térmico de 400°C por 1H.

5.6 Voltametria cíclica (CV)

Por meio da voltametria cíclica caracterizou-se o comportamento eletroquímico das nanopartículas, onde se observaram dois comportamentos bem definidos das amostras de carbeto de cobalto, sendo o primeiro a decomposição dele em carbono(C) e cobalto(Co^{2+}) e 6 elétrons no potencial de aproximadamente -150 mV. E o segundo sendo a oxidação do carbeto de cobalto no potencial de aproximadamente -100 mV. Formando o óxido de cobalto (Co_3O_4) e liberando 8 elétrons. Após o recobrimento, este comportamento não foi observado.

Reações Envolvidas nos processos Redox:

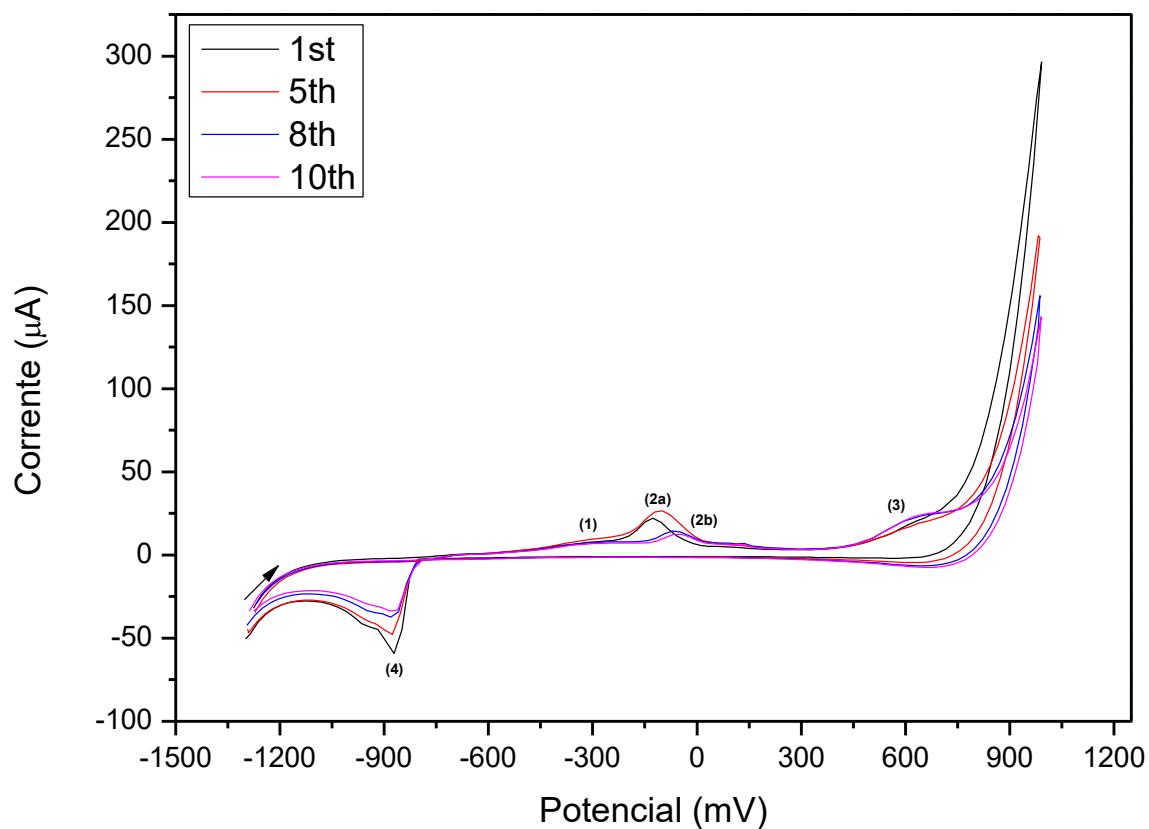
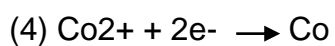
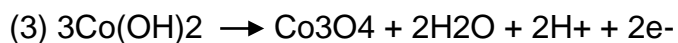
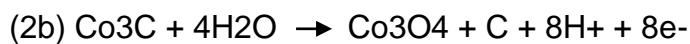
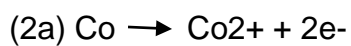
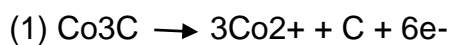


Figura 22. Voltametria Cíclica do carbeto de cobalto em KCl 0,1 M isento de O₂.

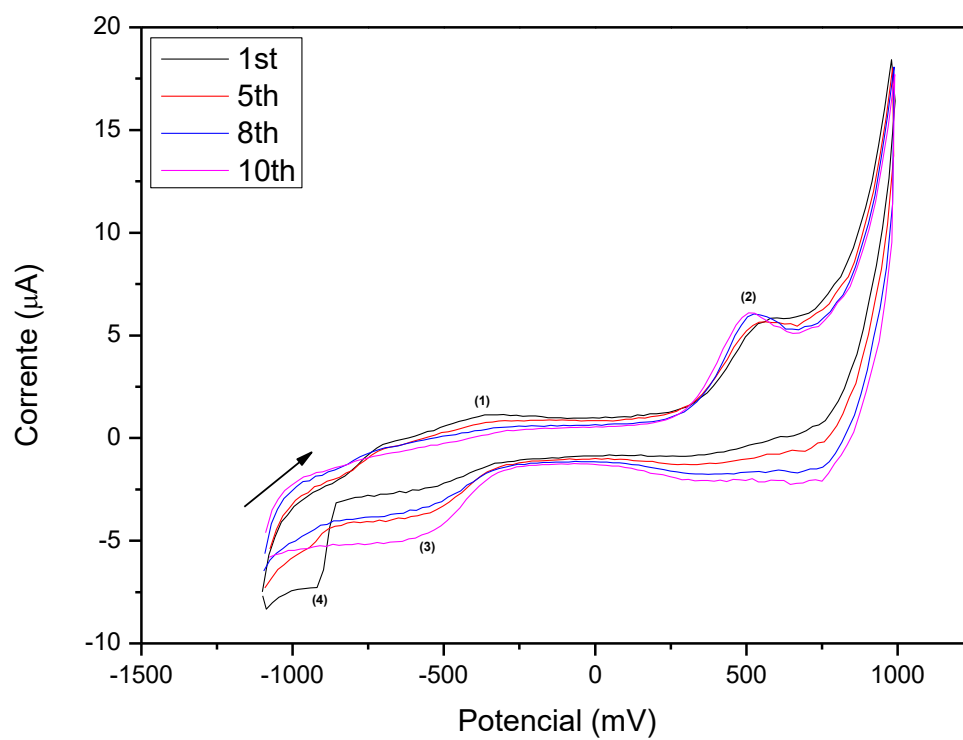


Figura 23. Voltametria Cíclica do carbeto de cobalto revestido com NiCo durante 2H em KCl 0,1 M isento de O_2 .

6-Conclusão

Através do que foi anteriormente exposto, evidencia-se pelas técnicas de DRX e SEM-EDX que as nanopartículas foram sintetizadas e revestidas com sucesso, devido à concordância dos picos existentes no difratograma corresponderem aos picos das cartas cristalográfica do carbeto de cobalto em suas formas Co_3C e Co_2C . E os difratogramas das amostras revestidas tiveram, além destes, a aparição dos picos de Ni e Co metálicos, e picos de menor intensidade de NiO e CoO. As amostras revestidas apresentaram um sinal mais ruidoso no difratograma devido à presença do hipofosfito. Essa informação colabora com as análises de EDX em especial a da amostra com tempo de revestimento de 3 horas, que mostrou uma concentração maior de fósforo. Através da técnica de SEM evidenciou-se que a morfologia das nanopartículas é de formato esférico, sendo que este resultado era esperado, devido ao emprego da polivinilpirrolidona como estabilizante das nanopartículas do carbeto de cobalto.

Ainda foi possível observar a retenção da morfologia das nanopartículas, após o revestimento indicando que este ocorreu de forma uniforme. Nas análises de EDX não foram detectadas quantidades expressivas de carbono, sendo que ele é um elemento muito leve e de difícil detecção por esta técnica. Nas análises de DSC não foram observados os picos endotérmicos referentes à temperatura de Curie e transição de fase do níquel, pois eles ocorrem na região da Transformação Martensítica do cobalto que se apresentou com uma intensidade muito superior, suprimindo-os. Os picos pertencentes à Transformação Martensítica e decomposição do carbeto de cobalto, apresentam-se deslocados dos encontrados nas literatura, devido a possível diferença da concentração percentual de carbono nas amostras e também a presença do níquel e cobalto em suas formas metálicas no caso das amostras com revestimento. ^[39] As amostras revestidas demonstraram pouca alteração em relação à amostra do carbeto sozinho para as análises de DSC. Ainda observou-se que a Transformação Martensítica é uma transformação reversível, isto é comprovado devido ao aparecimento do pico da transformação mesmo após a amostra ter passado por um tratamento térmico a 40°C por 1 hora. Pelas análises de magnetismo constatou-se uma magnetização de 24emu/g e uma coercividade para o

carbeto de cobalto não revestido, e a magnetização dobrou nas amostras revestidas, atingindo 42emu/g, um valor compatível aos atuais magnetos de Nd₂Fe₁₄B utilizados atualmente na produção de energia eólica.

Não foram realizadas a sinterização do material e as caracterizações referentes ao material sinterizado. Seria então necessário o emprego de outra técnica para a preparação dos magnetos, como a técnica de “bonding” que consiste em imobilizar as nanopartículas em um molde polimérico ou cerâmico adequado. Através dos dados aqui expostos, tem-se que o carbeto de cobalto revestido com níquel e cobalto pela técnica de “Electroless Plating” durante 2 horas, apresentou-se como uma alternativa promissora em substituir os atuais magnetos de Nd₂Fe₁₄B empregados por poder trabalhar em temperaturas de até 350°C, enquanto os atuais trabalham até o máximo de 200°C^[3]. O magneto ser livre de terras-raras, ser menos suscetível à oxidação e possuir uma magnetização de saturação e coercividade apropriadas. Entretanto, é necessário investigar-se o impacto da técnica de “bonding” nas propriedades magnéticas e mecânicas do material, com o objetivo de ter um parecer definitivo sobre sua aplicabilidade para este fim.

7- Referências

- ¹PEREIRA, M. G. *et al.* The renewable energy Market in Brazil: Current status and potencial. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, 16, 3786-3802, 2012.
- ²BERNARDES, T. A. **Análise e controle de gerador síncrono a ímã permanente aplicado a sistema de conversão de energia eólica**. 2009. 39 p. Dissertação (Mestrado em engenharia elétrica) – Programa de Pós-Graduação em Engenharia Elétrica, Universidade Federal de Santa Maria, RS.
- ³MAGTEK. Propriedades Magnéticas de magnetos de Nd₂Fe₁₄B Comerciais. Magtek Soluções Magnéticas, 2018.
- ⁴LENGAUR, W. Carbides: Transition Metal Solid-State Chemistry, 2012.
- ⁵YOUNG, R. S. Cobalt. New York: Reinhold Publishing Corp. 1948.
- ⁶ZARBIN, J. G. A química de (nano)Materiais. **Quim. Nova**, 30, 6,1469-1479, 2007.
- ⁷FEYMANN, R. P. There's a Plenty of Room at the Bottom. **Caltech Engineering and Science**, 23, 5, 15, 1960.
- ⁸EFFENBERGER, F. B. **Nanomateriais magnéticos para aplicações em terapia e imagem**. 2012. 153 Programa de Pós Graduação em Química, Universidade de São Paulo.
- ⁹KWAK, G. *et al.* In situ monitoring during the transition of cobalt carbide to metal state and its application as Fischer-Tropsch catalyst slurry phase. **Journal of Catalysis**, 307, 27-36, 2013.
- ¹⁰CLAEYS, M. *et al.* In situ magnetometer study on the formation of cobalto carbide in Fischer-Tropsch synthesis. **Journal of Catalysis**, 318, 193-202, 2014.
- ¹¹GUI, W. *et al.* The investigation of carbides evolution in a cobalt-base superalloy at elevated temperatura. **Journal of Alloys and Compounds**. 695, 1271-1278, 2017.
- ¹²SARR, M. *et al.* Atomic Layer deposition of cobalt carbide films and their magnetic properties using propanol as a reducing agent. **Applied Surface Science**, 379, 523-529, 2016.

- ¹³SUTRADHAR, P. *et al.* Magnetic behaviour of assemblies of interacting cobalt-carbide nanoparticles. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, 469, 128-132, 2019.
- ¹⁴ZAMANPOUR, M. *et al.* Process Optimization and properties of magnetically hard cobalt carbide nanoparticles via modified polyol method, **Journal of Alloys and Compounds**, 625, 138-143, 2015.
- ¹⁵KOSOLAPOVA, T. Y. **Carbides: Properties, Production and Applications**. New York-London: Plenum Press, 1971.
- ¹⁶K.THANH, N. T. **Magnetic Nanoparticles from Fabrication to Clinical Applications**. Taylor & Francis Group, 2012.
- ¹⁷LEE, N.; HYEON, T. Designed synthesis of uniformly sized iron oxide nanoparticles for efficient magnetic resonance imaging contrast agents. **Chemical Society Reviews**, 41, 7, 2575-2589, 2012.
- ¹⁸SERGE YOFFE, T. L., PERRY EVERETT, FRANK GU. Superparamagnetic Iron Oxide Nanoparticles (SPIONs): Synthesis and Surface Modification Techniques for use with MRI and Other Biomedical Applications. **Current Pharmaceutical Design**, 19, 493-509, 2013.
- ¹⁹AMSTAD, E. *et al.* Ultrastable Iron Oxide Nanoparticle Colloidal Suspensions Using Dispersants with Catechol-Derived Anchor Groups. **Nano Letters**, 9, 12, 4042-4048, 2009.
- ²⁰CULLITY, B. D. G., C. D. **Introduction to magnetic materials** 2nd. New Jersey: Wiley John, 2002.
- ²¹KITTEL, C. **Introdução a física do estado sólido**. 5.ed. Rio de Janeiro: Guanabara Dois, 1978.
- ²²MORRISH, A. H. **The physical principles of magnetism**. New York: J. Wiley, 1965.
- ²³CUNHA, S. D. S. **Aplicação de Nanopartículas Magnéticas em Hipertermia**. 2014. Escola Superior de Tecnologia e Gestão Instituto Politécnico de Bragança, Portugal.
- ²⁴LORRAIN, P.; KOUTCHMY, S. Chromospheric heating by electric currents induced by fluctuating magnetic elements. **Solar Physics**, 178, 1, 39-42, 1998.
- ²⁵RIFFLE, J. S. *et al.* Magnetic nanostructured fluids. **Abstracts of Papers of the American Chemical Society**, 223, D38-D39, 2002.
- ²⁶SINNECKER, J. P. *et al.* Giant magnetoimpedance in CoP electrodeposited microtubes. **Journal of Materials Research**, 15, 3, 751-755, 2000.
- ²⁷BHANDARY, V. S.; CULLITY, B. D. Texture and Mechanical Properties of Iron Wire Recrystallized in a Magnetic Field. **Transactions of the Metallurgical Society of Aime**, 224, 6, 1194-&, 1962.

- ²⁸LUIZ C. A. OLIVEIRA, J. D. F., MÁRCIO C. PEREIRA. IRON OXIDES AND THEIR APPLICATIONS IN CATALYTIC PROCESSES: A REVIEW. **Quimica Nova**, 36, 1, 8, 2013.
- ²⁹CHUBUKOV, A. V.; FRENKEL, D. M. Resonant 2-Magnon Raman- Scattering in Parent Compounds of High-T-C Superconductors. **Physical Review B**, 52, 13, 9760-9783, 1995.
- ³⁰KNELLER, E. F.; HAWIG R. The Exchange-Spring Magnet: A new Material Principle for Permanent Magnets. **IEEE Transactions on Magnets**, 27, 4, 1991.
- ³¹FULLERTON, E. E. *et al.* Hard/soft magnetic heterostructures: model exchange-spring magnets, **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, 200, 392-404, 1999.
- ³²VASCONCELOS, B. *et al.* Mechanically robust silver coatings prepared by electroless plating on termoplastic polyurethane. **Applied Surface Science**, 443, 39-47, 2018.
- ³³FAN, L. *et al.* Preparation of nickel coating on ZTA particles by electroless plating, **Ceramis International**, 44, 11013-11021, 2018.
- ³⁴GUO, L. *et al.* Kinetic study of electroless cobalt deposition on WC particles, **Journal of Alloys and Compounds**, 750, 774-780, 2018.
- ³⁵MEHDI, Z. Process optimization and properties of magnetically hard cobalto carbide nanoparticles via modified polyol method. **Journal of Alloys and Compounds**, 625, 138-143, 2015.
- ³⁶LAMICHANNE, M. *et al.* Magnetic Properties Hard-Soft SmCo₅-FeNi and SmCo₅-FeCo Composites Prepared by Electroless Coating Technique, **Open Journal of Composite Materials**, 2, 119-124, 2012.
- ³⁷LIDE, D. R. **CRC Handbook of Chemistry and Physics**. FRANCIS, T. A. Boca Raton, FL, USA 2006.
- ³⁸NIAZI A, P., P. AND RASTOGI, A.K. A precision, low-cost vibrating sample magnetometer. **Current Science**, 79, 1, 12, 2000.
- ³⁹ISHIDA, K.; NISHIZAWA T. The C-Co(Carbon-Cobalt) System, **Journal of Phase Equilibria**, 12, 4, 417-424, 1991.